

ハルデンギャップ系磁性体の核磁気共鳴

*京大院人環

藤原直樹

1 序

一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体(1D-HAF)の研究は長い歴史を持ち、多くの理論的実験的成果が挙げられてきた。しかし、スピンの大きさが整数か半整数かにより磁気励起の様相が異なるという観点からこの系が再認識されるようになったのは、1983年のHaldaneの論文¹⁾からである。特に、整数スピン系においては、基底状態と励起状態間に量子多体効果に由来する有限のエネルギーギャップが生じるというHaldaneの予言は、その後数多くの理論的研究(特に $S=1$ 1D-HAF)の端緒になった。 $S=1$ 1D-HAFにおいて交換相互作用を J とすると、一重項である基底状態と、三重項である励起状態の間に、 $0.4J$ のギャップが存在することが知られている。一重項基底状態は、各格子点のスピン $S=1$ が2つのスピン $S=1/2$ から合成されていると考えた時、各々スピン $S=1/2$ が隣の格子点のスピン $S=1/2$ と singlet pairを形成している状態 (Valence-Bond-Solid状態と呼ばれている) ないしそれに近い状態であろうと考えられている。²⁾

実験的には、1987年現実の物質 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ (NENP) においてHaldane gapに相当するエネルギーギャップの存在が明らかになって以来³⁾、現在までにかかなりの数の擬一次元 $S=1$ HAFが合成されている。 $S=1$ 1D-HAFについて実験的に研究する上でNENPは幾つかの理想的な特徴を備えている。一つには、一次元性が極めてよく鎖間と鎖内の交換相互作用の比は 10^{-4} にも達し、10mkに至っても鎖間交換相互作用に起因する三次元的長距離秩序が現われない点である。⁴⁾ また、この物質では交換相互作用の大きさが約50Kであり、ギャップの値が10K~30K程の適当な大きさになるため、ギャップの磁場変化を測定することが比較的容易である。この物質では、純度の高い大きな単結晶が比較的容易に得られることも魅力の一つである。これらの点を考慮すると、NENPは現在に至ってもハルデンギャップ系磁性体を代表する物質であるといえる。

本稿ではNENPの核磁気共鳴法(NMR)による研究成果を中心に、関連する話題について紹介する。

一般によく知られているように、NMRの角周波数 ω_N と磁気回転比 γ_N の比が、静磁場 H と核の位置での電子スピン系が作る局所磁場 h の和に等しい時に、則ち $\omega_N/\gamma_N = |H+h|$ を満たす時に、NMR信号が現れる。NMRスペクトルから h を介して、電子スピンの局所的な磁気モーメント $\langle S_i \rangle$ についての情報を得ることができる。一方、緩和率

T_1^{-1} は動的構造因子 $S(q, \omega)$ を用いて $T_1^{-1} = \sum_{\alpha} A^{\alpha} S^{\alpha}(q, \omega_N)$ ($\alpha = x, y, z$) と表せる。 A^{α} は核と電子系との相互作用の大きさで決まる幾何学的因子である。従って、緩和時間 T_1 の測定から電子スピン系の低エネルギーの磁気励起についての情報を得ることができる。

本実験では、磁場 H を操引して ^1H のNMR信号を観測した。その結果、異なる位置を

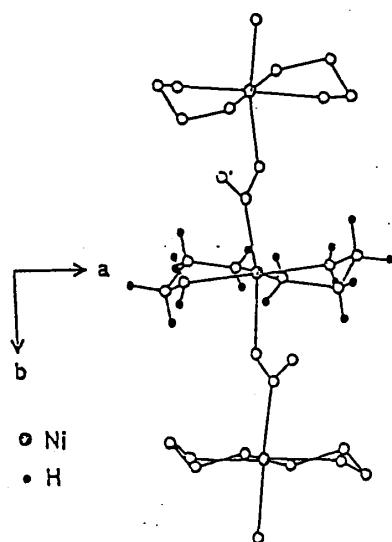
占める水素原子に対応する複数の吸収線がほぼフリーの位置 ($h=0$) を中心に観測された。NMRスペクトルの実験結果及び解析は5章以下に示す。 T_1 については、上記NMR吸収線のうち中央の吸収線に関して測定した。2章以降において、 T_1 の実験結果及びその考察について示す。

NENPの結晶構造は斜方晶系に属し格子定数は $a=15.223\text{\AA}$, $c=8.295\text{\AA}$, $b=101.30\text{\AA}$ である。⁵⁾ 第1図に示すように Ni^{2+} イオンが NO_2^- を介して b 軸にそって $S=1$ の一次元鎖を形成している。各一次元鎖は ClO_4^- によって隔てられている。NMR測定を行った水素(^1H)核はエチレンジアミンに含まれる。この系のハミルトニアンは磁場が b 軸に平行($H \parallel \text{Chain}$)の場合

$$H_0 = \sum_i (JS_iS_{i+1} + D(S_i^z)^2 - g\mu_B H^z S_i^z) \quad (1)$$

で与えられる。 J は交換相互作用で47.5K, D は容易軸異方性で12K, g 因子は2.15である。
3)

Linear chain of NENP



第1図 NENPの一次元鎖

2 緩和時間

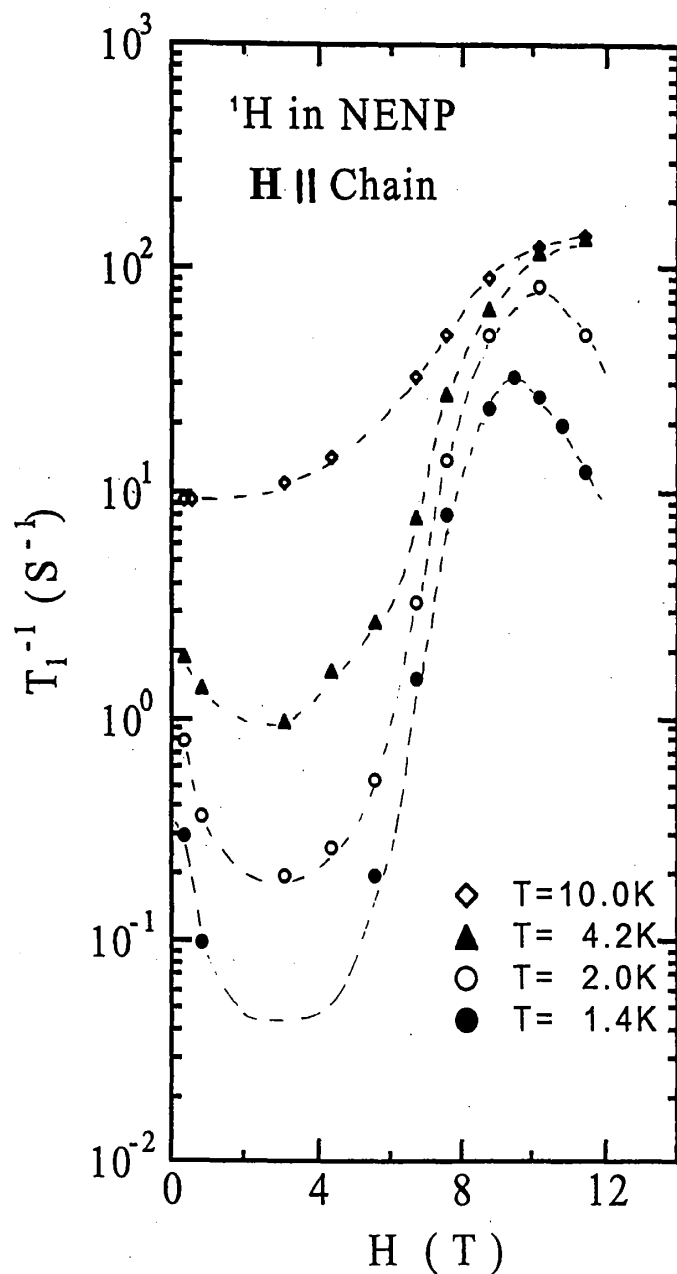
A. 磁場依存性

磁場を一次元鎖に平行にかけたときの T_1^{-1} の磁場依存性を第2図に示す。⁶⁾ 高温域 ($T > 4\text{K}$) では単調な磁場依存性を示し、磁場が大きくなると T_1^{-1} は増大する傾向を示すが、低温域 ($T < 4\text{K}$) では磁場が大きくなると約3Tまでいったん減少し再び大きくなる。3T以上と以下で異なる緩和機構が存在することを示唆している。

ここで最も特徴的なことは約9.5Tで T_1^{-1} が最も大きくなることである。 T_1^{-1} の大きさ

は、4K 以下では4Tから 12Tの間で約 2ケタ変化している。この領域にハルデンギャップ系の磁気励起の特徴が現われている。つまり、この温度、磁場領域の T_1^{-1} の振る舞いは、第一励起状態のエネルギーレベルが磁場の増大とともに下がり 9.5 T で基底状態のエネルギーレベルと交差することを示唆している。この臨界磁場 H_c 以下で T_1^{-1} が磁場とともに大きくなることは、2つのエネルギーレベル間のギャップが小さくなり低エネルギーの磁気揺動が大きくなることから生じる。

一方、3T 以下では磁場が増すと T_1^{-1} は減少する傾向がある。この低磁場領域の緩和機構に不純物の寄与が認められる。非磁性不純物として亜鉛をドーブしたNENPの T_1^{-1} は約 2ケタ大きくなるのが現在知られている。不純物により一次元鎖が切断されると鎖内にフリーな磁気モーメントが現れるが⁷⁾、そのことがこの領域の緩和機構に関与しているかもしれない。



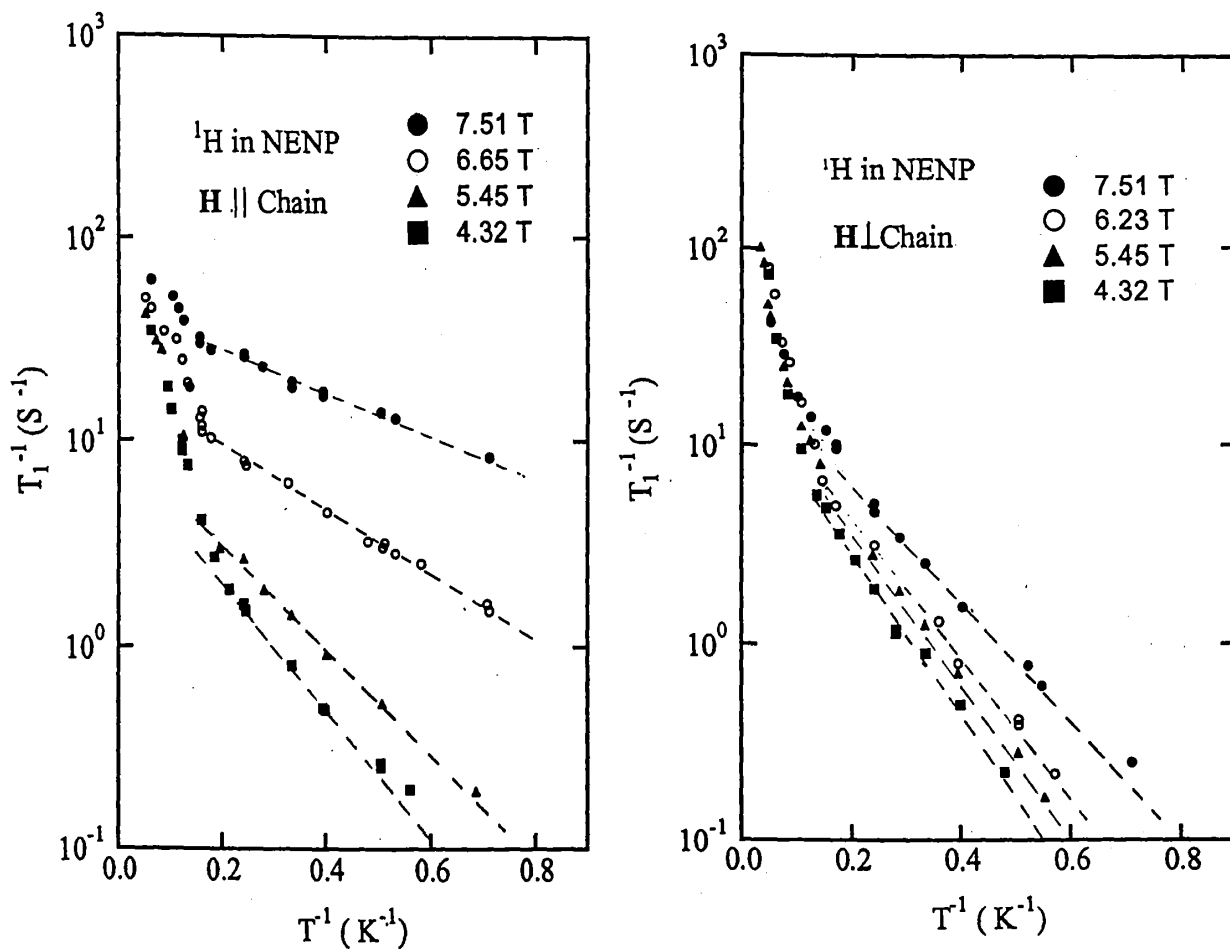
第2図 緩和率の磁場依存性
(文献6)より)

B. 温度依存性

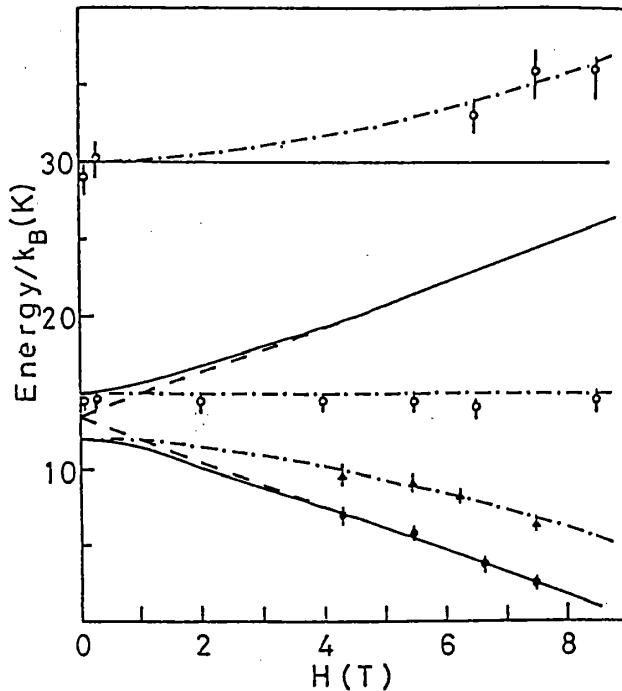
高磁場領域での T_1^{-1} の温度依存性を第3図に示す。^{6),8)} 4K以上では温度の増加とともに急激に変化する。しかし、4K以下では指数関数的に温度変化する。磁場を一次元鎖に垂直 ($H \perp \text{Chain}$) にかけると平行の場合に比べ磁場変化は少ない。4K以下で T_1^{-1} は

$$T_1^{-1} \propto \exp(-E_g/T) \quad (2)$$

のように表現できる。この表式で E_g は基底状態と励起状態間のエネルギーギャップを示唆している。 E_g の値は第3図に示した破線の傾きで与えられる。 E_g の磁場依存性を第4図に、 $H \parallel \text{Chain}$ の場合を●印で、 $H \perp \text{Chain}$ の場合を▲印で示す。 E_g の磁場依存性については次の章で解析する。



第3図 緩和率の温度依存性 (文献6)、8)より)



第4図 本文第(2)式 E_g の磁場依存性 ○印は Renard 等の中性子非弾性散乱実験、実線は $H \parallel \text{Chain}$ 、破線は $H \perp \text{Chain}$ の場合の理論曲線（文献8）より）

3 エネルギーギャップ

励起状態については、数値解析のほか、粒子描像に基づいた考察もされている。Affleck は磁気励起をフリーボゾンで取り扱いエネルギーレベルの磁場依存性や帯磁率の温度変化を求めている。⁹⁾ 一方、Tsvetlik はフリーフェルミオンの取り扱いで、エネルギーレベルの磁場依存性や磁化曲線を求めている。¹⁰⁾ 両者ともに、零磁場でのエネルギーギャップをあらかじめ導入してから、諸物理量を求めているという意味では現象論であるが、この系の励起状態に対して直観的に理解し易い描像を与えている。

フリーフェルミオンモデルから得られる波数 $k = \pi$ でのエネルギーレベルの磁場依存性を、 $H \parallel \text{Chain}$ の場合を第4図実線で、 $H \perp \text{Chain}$ の場合を破線で示す。¹¹⁾ NENPでは零磁場において三重項はD項[第(1)式]により一重項と二重項に分かれ二重項は更にE項、 $\sum_i (S_i^x - S_i^y)^2$ で分かれる。エネルギーの低い二つのレベルに対するギャップの値として $\Delta_1 = 12\text{K}$ 、 $\Delta_2 = 15\text{K}$ が得られた。ただし、一重項に対しては中性子回折から得られている値 $\Delta_3 = 30\text{K}$ を用いた。 $H \parallel \text{Chain}$ の場合、磁場が十分大きくE項の効果が無視できる領域ではエネルギーレベルは各々 $\varepsilon_{1,2}(H^z) = \Delta \pm g\mu_B H^z$ ($\Delta = 13.5\text{K}$)、 $\varepsilon_3(H^z) = \Delta_3$ で与えられる。 $H \perp \text{Chain}$ の場合は下記の式で与えられる。

$$\varepsilon_{1,3}(H^x) = (g\mu_B H^x)^2 \pm (\Delta_1 + \Delta_3) \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_3}{2}\right)^2 + (g\mu_B H^x)^2}$$

$$\varepsilon_2(H^x) = \Delta_2 \quad (3)$$

第4図にはRenard等の中性子回折のデータも示してある。¹²⁾ ここで第一励起状態が基底状態と交差する磁場 H_c は、 $H \parallel \text{Chain}$ の場合 9.3T となり、第2図において T_1^{-1} が最大値をとる磁場とはほぼ一致する。

NENPのエネルギーギャップの磁場依存性は最近では高磁場までかなり詳細に中性子散乱や遠赤外放射等で測定されている。^{13),14)} 零磁場でのエネルギーギャップの値を表1に示した。表1からもわかるようにNMRから得た結果はこれらの実験と良い一致を示している。尚最近、粒子描像に基づいて第(2)式が理論的に導かれることが示されている。¹⁵⁾

	$\Delta_1(\text{K})$	Δ_2	Δ_3
T_1	12.0	15.0	-
NIS	13.0	15.5	30
FIR	11.5	13.0	26

表1 NENPのエネルギーギャップ、NIS は中性子回折、FIRは遠赤外放射
(文献8)、13)、14)より)

4 ハルデンギャップ系の低エネルギー磁気励起

ハルデン系の H_c 以下でのスピン揺動については数値解析等によりかなり研究されているが、 H_c 以上でのスピン揺動についてはまだ十分とはいえない。この章ではフリーフェルミオンによる描像^{10),16)}に基づいて H_c 以上の低エネルギー磁気励起についても考察する。

今、 $H \parallel \text{Chain}$ の場合を考えると最も低いエネルギーをもつモードは、 $k = \pi$ 近傍で

$$\epsilon_k(H^2) = \sqrt{v^2(k-\pi)^2 + \Delta^2} - g\mu_B H^2 \quad (4)$$

で与えられている。^{9),10)} ここで $v = 2JS$ であり、粒子描像にたつとギャップ Δ は質量に相当し、 $g\mu_B H^2$ は化学ポテンシャルに相当している。(4)式の第二項は、Zeeman相互作用 $g\mu_B H^2 \sum_i S_i^z$ から生じている。したがて、 $\sum_i S_i^z$ は粒子数に対応している。 H_c 以下では基底状態は粒子が一つも存在しない状態に対応し、第一励起状態は一つ存在する状態に対応している。分散曲線 $E_q(H^2)$ は $q = \pi$ 近傍では $\epsilon_q(H^2)$ で与えられる。

H_c 以上では基底状態は第5図(a)に示すように $\epsilon_k(H^2) < 0$ を満たす領域がすべて粒子で占有されている状態に対応している。磁化は粒子数に対応するので

$$M(H)/g\mu_B = \sqrt{(g\mu_B H)^2 - \Delta^2} / \pi v \quad (5)$$

で与えられる。この磁場依存性は第5図(b)に示されている。第一励起状態は基底状態から一つの粒子が取り除かれた状態か、正のエネルギーをもつ粒子が一つ付け加わった状態のいずれかであると考えられる。もし、波数 q をもつ粒子が基底状態から一つ付け加わったり除かれた場合に、系全体の波数 Σk の変化が粒子の波数の変化分 q だけであると仮定すれば、分散曲線は $E_q(H) = |\epsilon_q(H)|$ になると考えられる。[第5図(c)] このモデルでは、 $q = \pi$ 近傍では磁場が臨界磁場をこえて大きくなると、ギャップも大きくなる。

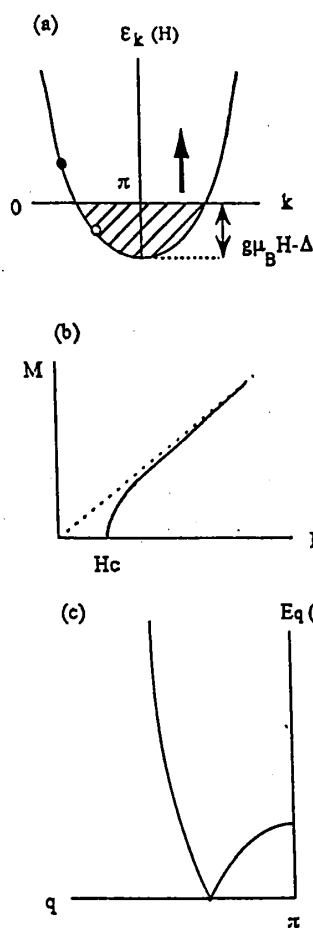
T_1^{-1} は粒子描像の立場から解釈すると、熱的に励起されている粒子の消滅や生成に伴う低エネルギーのスピン揺動により決まると考えられる。Hc以下では、 T_1^{-1} は $q = \pi$ 近傍の粒子数の熱平均に比例すると考えられる。第3図において T_1^{-1} が指数関数的温度依存性を示すのはフェルミオンの粒子数の熱平均がこの温度領域で指数関数で近似できるためである。Hcで T_1^{-1} に異常が現れず低温でHcに対してほぼ対称的な磁場依存性を示すのは、磁気励起がフェルミオンのでHc以下と以上で同一の緩和機構が働いているためであると考えられる。Hc以上で T_1^{-1} が磁場増加とともに減少していくのは、高磁場でも $q = \pi$ 近傍の揺らぎの寄与が大きいと仮定すれば、エネルギーギャップが磁場増加とともに増加し、熱的に励起される粒子数が少なくなるためである。

フェルミオンによる磁気励起の記述は $S=1/2$ の系についてはよく知られており、Bulaevskii は1963年にすでにHartree-Fock近似のもとで諸物理量を求めている。¹⁷⁾ $S=1$ の系との比較の為にここで少しふれておく。Bulaevskiiによると、粒子のエネルギー $\epsilon_k(H)$ と磁化 $M(H)$ は以下のように与えられる。

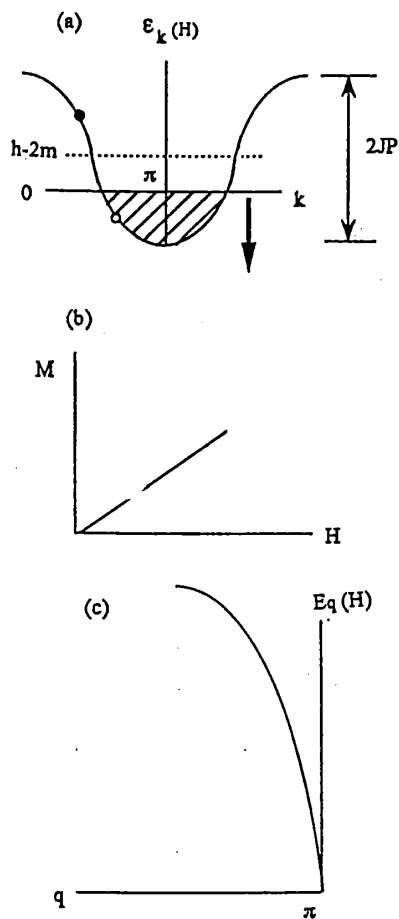
$$\epsilon_k(H) = -2m + h + Jp \cos k \quad (6)$$

$$\begin{aligned} M(H) &= g\mu_B m \\ &= g\mu_B (1/2 - 1/N \sum_k n_k) \end{aligned} \quad (7)$$

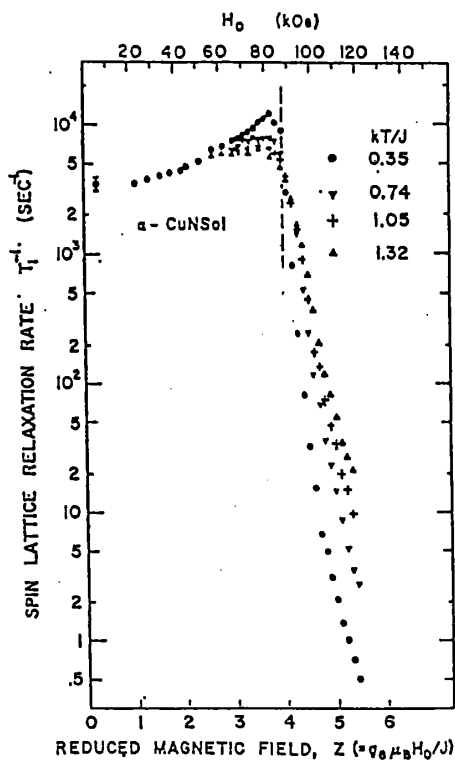
ここで n_k は粒子の個数の熱平均で $p = 1 - 2/N \sum_k n_k \cos k$ 、 $h = g\mu_B H/J$ である。第6図(a)に示すように、 $\epsilon_k(H) < 0$ の領域のすべてが粒子で占有されている状態が基底状態に対応している。第一励起状態はそのうちのひとつが占有されていない状態か、正のエネルギーをもつ粒子が一つ付け加わった状態のいずれかであると考えられる。基底状態から粒子が一つ付け加わったり除かれたりすると系全体の波数 Σk は粒子の波数 q の他 $\pi/2$ だけ変化するので分散曲線は $E_q(H) = Jp \sin q$ になる。特に零磁場では基底状態は $M(H)=0$ であり $E_q(0) = J(1+2/\pi) \sin q$ となり Des Cloizeaux and Pearson 曲線と良く一致している。分散曲線は磁場中でも $\sin q$ に比例し $q = 0, \pi$ でギャップは零になる。 $S=1/2$ の系の T_1^{-1} は、このことを反映してほとんど磁場依存性がないと考えられる。実際に第7図に示すように、擬一次元 $S=1/2$ HAFである α -CuNSal において T_1^{-1} はあまり大きな磁場依存性を示していない。¹⁸⁾ (高磁場で緩和率が減少していくのは、モーメントの値が飽和して $S=1/2$ となり、ギャップが生じているためである。)



第5図 a) $H > H_c$ でのハルデン系の基底状態（斜線部分）と励起状態、○印はホール ●印はフェルミオン、矢印は磁場増加に対するエネルギー零レベル[本文(3)式]の移動方向 b) $H > H_c$ での磁化曲線 c) $H > H_c$ での $q = \pi$ 近傍での分散曲線モデル



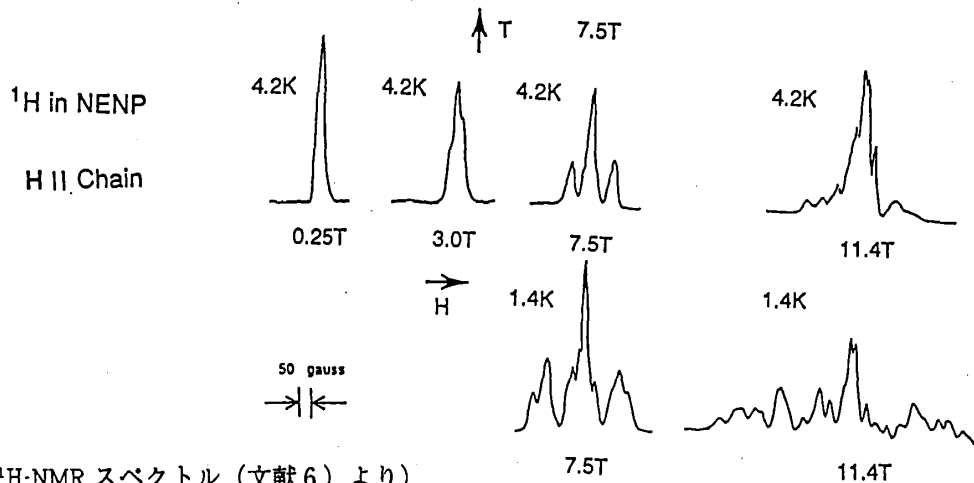
第6図 a) $S=1/2$ 1D-HAFの基底状態（斜線部分）と励起状態、○印はホール ●印はフェルミオン、矢印は磁場増加に対するエネルギー零レベル[本文(5)式]の移動方向 b) 磁化曲線 c) $q = \pi$ 近傍での分散曲線



第7図 $S=1/2$ quasi 1D-HAF, Cu-NSalの緩和率（文献18）より）

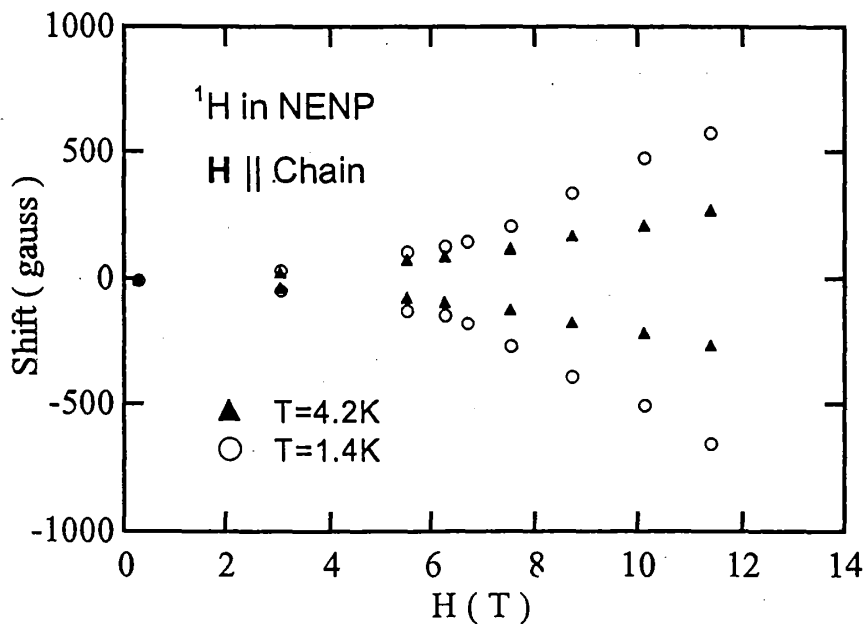
5 NMRスペクトル

^1H のNMRスペクトルについての実験結果を第8図に示す。低磁場ではほぼ $h = 0$ の位置（フリープロトンの位置）に一本のNMR吸収線が現われる。0.5Kに至ってもスペクトルに変化は現われない。しかし、高磁場では複数の吸収線がほぼ $h = 0$ の位置を中心に対称的に現われた。

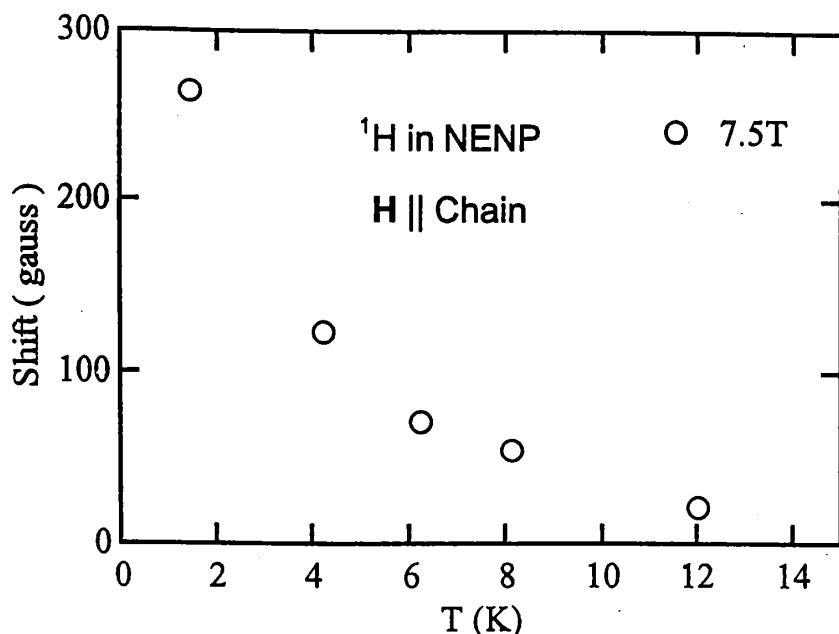


第8図 NENPの ^1H -NMR スペクトル（文献6）より）

吸収線間隔は第9図に示すように磁場にほぼ比例して広がっていく。臨界磁場近傍で吸収線間隔に異常がないことは、千葉等によってすでに4.2Kで詳細に測定されている。¹⁹⁾ 第10図に示すように吸収線間隔は温度が下がるにつれて広がっていく。これは磁化測定から得られている誘導磁化の温度依存性とは逆の傾向を示している。²⁰⁾

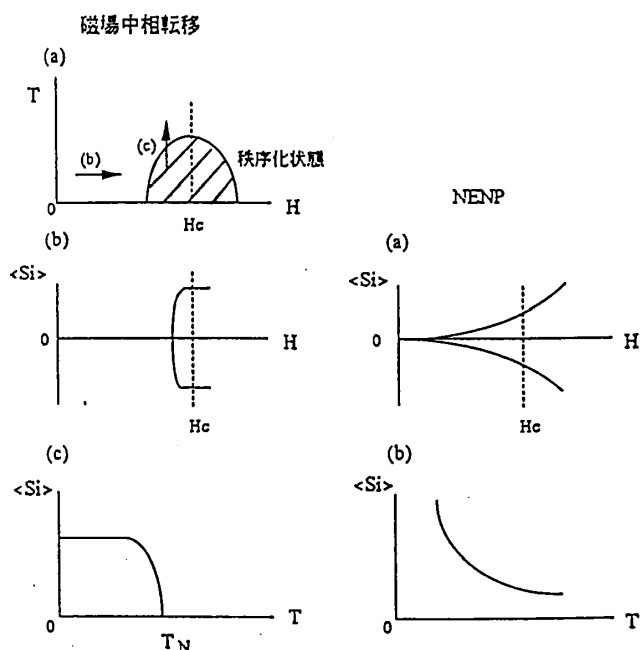


第9図 NENPの ^1H -NMR
吸収線間隔磁場
依存性

第10図 NENPの ^1H -NMR吸収線間隔温度依存性

この依存性とフリープロトンの位置を中心に対称的に現われることから、スタガードモーメントが現れていると考えられる。しかし、鎖間交換相互作用により相転移が起き三次元的長距離秩序が現われたのではない。吸収線間隔の温度依存性は Brillouin 関数で表わされるような温度依存性を示さず、温度に反比例するような依存性を示している。第11図に磁場中相転移による反強磁性磁気モーメントの磁場温度依存性を示す。このような磁場温度依存性は CsFeCl_3 や $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ で観測されている。

NENP で見られる温度磁場依存性はハルデン系に普遍的な特徴というよりも、物質固有の個性を反映している。TMNINはハルデン系物質として比較的良好に知られているが、²¹⁾ 粉末結晶の ^1H 吸収線に関する限り高磁場においてさえ線中に磁場温度依存性は殆ど現われな。最近、別のハルデン系物質である NDMAZ において、複数の ^1H の吸収線が測定されている。しかし、吸収線間隔は温度上昇とともに広がり、NENP とは逆の温度依存性を示していることが報告されている。²²⁾ これは、むしろ誘導磁化に起因して現われる可能性が高い。



第11図磁場中相転移とNENPの場合のスタガードモーメントの磁場温度依存性(a) 磁場中相転移の相図 (b) 磁場依存性 (c) 温度依存性

スタガードモーメントが NENP に現われる原因として、第 12 図のように g 因子が一次元鎖の方向から互い違いに少し傾いているために、誘導磁化がスタガード的に現われるという指摘がされている。¹⁹⁾ この場合には摂動項として第(1)式に $V \propto \sum_i (-1)^i S_i^x H^x$ がつけ加わることになる。

本来第(1)式の交換相互作用と D 項は Zeeman 項と可換であるから基底状態と励起状態は、磁場によって混ざり合うことはないが、上述のような摂動項 V が存在すれば混ざり合う。二準位系を考えるならば第(1)式の基底状態を $|0\rangle$ 、励起状態を $|1\rangle$ とすれば、磁場により各々



第 12 図 g テンソルの傾き

$$\begin{aligned} |gr\rangle &= \cos(\psi/2) |0\rangle + \sin(\psi/2) |1\rangle \\ |fs\rangle &= -\sin(\psi/2) |0\rangle + \cos(\psi/2) |1\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ここで $\psi = \tan^{-1} [-2\langle 1|V|0\rangle / \epsilon(H^2)]$ で磁場依存性がある。ギャップは $\epsilon(H^2)$ から $\sqrt{\epsilon(H^2)^2 + V^2}$ と修正される。局所的な磁気モーメント $\langle S_i \rangle$ は誘導磁化とスタガードモーメントの和として現れる。スタガードモーメントに関しては

$$\langle S_i^x \rangle = \tanh \{ \epsilon(H^2)/2T \} \operatorname{Re}(\sin \psi \langle 0 | S_i^x | 1 \rangle) \quad (9)$$

が導かれる。この温度依存性は $\tanh\{\epsilon(H^2)/2T\}$ であり、NMR スペクトルの実験結果を定性的に説明することができる。⁶⁾ NENP では、ハルデン系で現われる三重項励起に対応する磁気励起が存在する一方で、基底状態がもはや非磁性的状態から磁場増加とともに次第にずれた状態になっていくことが、実際の測定で観測されるのは、興味深いことかもしれない。

6 おわりに

本研究は筆者が京都大学在籍中に、人間環境研究科後藤研究室において行ったものである。後藤喬雄先生をはじめ、前川覚先生、河本敏郎先生（現神戸大学）に感謝の意を表します。8T 以上の NMR 測定は大阪大学朝山研究室において北岡良雄先生と石田憲二博士の協力のもとで行なったものであり、両氏に感謝の意を表します。また、常日頃有益な助言を下さっている大阪大学の宮下精二先生、山本昌司博士に感謝の意を表します。

*平成7年より東京大学物性研究所安岡研究室

参考文献

- 1) F.D.M. Haldane, Phys.Rev.Lett. 50(1983)11532)
- 2) I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb, H. Tasaki, Phys.Rev.Lett. 59(1987)799
田崎晴明：固体物理、27(1992)1
- 3) 勝又紘一：固体物理、27(1992)9
- 4) O. Avenel, et. al., Phys.Rev. B46(1992)8655
- 5) A. Meyer, A. Gleizes, J.J. Girerd, M. Verdaguer, and O. Kahn, Inorg.Chem.21(1982)1729
- 6) N. Fujiwara, T. Goto, S. Maegawa, and T. Kohmoto, Phys. Rev. B47(1993)11860
- 7) 銅不純物を含むNENPのESR磁化については文献3)参照
非磁性不純物を含むNENPについては
S.H. Glarum, et.al., Phys. Rev. Lett. 67(1991)1615
N. Fujiwara, et. al., J. Magn. Magn. Mater. 140-144(1995) 1663
- 8) N. Fujiwara, T. Goto, S. Maegawa, and T. Kohmoto, Phys. RevB. 45(1992)7837
- 9) I. Affleck, Phys.Rev. B41(1990)6697
- 10) A.M. Tsvelik, Phys.Rev.B42(1990)10499
- 11) 結晶場理論による取り扱い[文献3)]はフリーフェルミオンモデルと同じ磁場依存性を示す。フリーボゾンモデルは $H \perp b$ -axis の場合 H_c 近傍の高磁場で少し異なる依存性を示す。
- 12) J.P. Renard, et. al., Europhys. Lett. 3 (1987)945 : J. Appl. Phys.63 (1988)3538
- 13) L.P. Regnault, C. Vettier, J. Rossat-Mignod, and J.P. Renard, Physica B180&181(1992)188
- 14) W. Lu, J. Tuchendler, M. von Ortenberg, and J.P. Renard, Phys.Rev.Lett.67(1991)3716
- 15) Th. Jolicœur, and O. Golinelli, Phys.Rev. B50(1994)9265
- 16) M. Takahashi and T. Sakai, J.Phys.Soc Jpn 60 (1991)760
I. Affleck, Phys.RevB 43(1991)3215
- 17) L.N. Bulaevskii, Soviet Phys. JETP 16(1963)685
- 18) L.J. Azevedo, A. Narath, P.M. Richards, and G. Soos, Phys.Rev.Lett. 43(1979)875
- 19) M. Chiba, Y. Ajiro, H. Kikuchi, T. Kubo, and T. Morimoto, Phys.Rev.B44(1991)2838
- 20) Y. Ajiro, T. Goto, H. Kikuchi, T. Sakakibara, and T. Inami, Phys. Rev.Lett.63(1989)1424
- 21) V. Gadet, et.al., Phys.Rev.B44(1991)705
- 22) 佐藤修一、他：日本物理学会第50回年会予稿集 p95