

一重項基底状態をもつ量子スピン系の中性子散乱

東北大学大学院理学研究科 廣田 和馬

1 はじめに

多くの磁性体は温度を下げていくと、ある温度を境に強磁性や反強磁性のような長距離秩序状態に転移するが、短距離の相互作用をもつ理想的な一次元磁性体では $T = 0$ K でのみ磁気秩序を示す。もちろん、実際の系では完全な 1 次元磁気鎖は存在せず、鎖間と鎖内の相互作用の比 J'/J で決まる有限の転移温度をもつ。このような系を擬一次元系とよび、相互作用の比が一次元性の良さの指標となる。

$S = \frac{1}{2}$ の一次元ハイゼンベルグ反強磁性体では量子ゆらぎのために絶対零度でも長距離秩序をもたないことが理論的に知られている。量子ゆらぎはスピンの大きさ S とともに急速に減衰する。実際の場合、量子ゆらぎは磁気秩序の形成にはほとんど寄与せず、古典的な分子場理論によって基底状態の磁気構造を決めることが出来る。量子ゆらぎの効果はスピンの縮みなどに現れるだけである。

しかし、一次元性のよい反強磁性体でスピンが小さい場合には、量子ゆらぎのために、全く新しい基底状態が出現することがある。その代表的な例が、 $S = \frac{1}{2}$ の場合に現れる spin-Peierls 転移と、 $S = 1$ の系がもつ Haldane 状態である。両者ともに、一重項 (singlet) 基底状態という極めて量子力学的な (つまり、古典的な直感が通用しない!) 状態をもつという点で共通しているが、その成り立ちや性質は多くの点で異なっている。

一重項基底状態を理解するうえで、スピン系の励起スペクトルの状態を波数ベクトル (Q) と励起エネルギー ($\hbar\omega$) の関数として調べることは不可欠である。 $Q = 0$ に限れば、電子スピン共鳴 (ESR) や Raman 散乱などの手法があり、 Q の平均をとるのであれば、核磁気共鳴 (NMR) を利用することが可能で、それぞれ有力な実験手段として利用されている。しかし、広い $Q - \hbar\omega$ 空間での励起スペクトルの状態を実験的に求められる唯一の手法は中性子非弾性散乱によるものである。

本サブゼミでは、まず、一次元磁性体の理論的背景と中性子散乱の実験手法の基礎について学んだのち、spin-Peierls 転移と Haldane 状態が中性子散乱によってどのように研究されてきたかを解説する。

2 一次元磁性体

2.1 古典スピンと量子スピン

スピンは「量子力学的な粒子または系の固有角運動量」と定義される[1]が、多くの場合、磁性を担うスピンは古典的に取り扱われる。このとき、スピンは剛体の自転運動として扱われ、スピン変数 S は自転の速さと自転軸の向きを表わすベクトル量になる。スピン系の問題として最も基本

的な一次元ハイゼンベルグ模型

$$\mathcal{H} = -2J \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \quad (1)$$

を考えると、古典的な取り扱いでは、 $J > 0$ の場合の基底状態はスピンが同じ方向にそろった強磁性状態、 $J < 0$ の場合はスピンが互いに逆の方向を向いた反強磁性 (Néel) 状態であり、 $T = 0$ K で長距離秩序をもっている。

スピンを量子力学的に記述した場合、スピン変数 S は量子力学的な演算子となり、その大きさは $S = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ というたびの値をとるようになる。上述の一次元ハイゼンベルグ模型も、強磁性状態では本質的には古典的な場合と変わらないが、反強磁性状態では演算子の非可換性が「量子ゆらぎ」となって現れ、基底状態の様相を大きく変えてしまう。 $S = \frac{1}{2}$ の場合は Bethe Ansatz[2] の方法によって厳密解が得られ、古典系で見られた長距離秩序が量子ゆらぎによって破壊されてしまうことが分かっている。

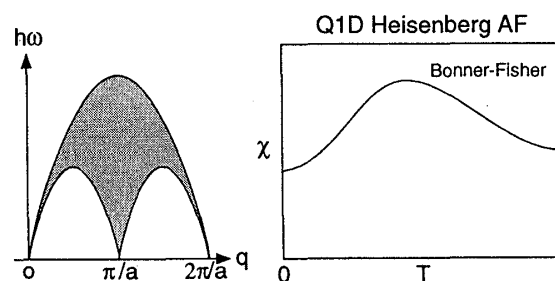


図 1: 一次元 Heisenberg 反強磁性体の励起スペクトルと帯磁率

この様子をスピン系の励起スペクトルから考えてみよう。一次元反強磁性ハイゼンベルグ模型の励起スペクトルを図1に示した。重要な点は、励起状態が $q = 0, \pm\pi/a$ で基底状態と縮退しているということである。この縮退によって、励起状態は基底状態 (Néel 状態も成分の一つ) にいくらかでも近づくことが出来る。そのため、量子スピン系では、量子 (零点) ゆらぎによって $T = 0$ K であっても低いエネルギー励起状態が存在することになる。したがって、Néel 状態はハミルトニアン の真の固有状態ではあり得ず、長距離秩序は破壊され、 $T = 0$ K でも帯磁率は有限の値を示すようになる。

問題 1

- 2つのスピン $S = \frac{1}{2}$ からなる系のハミルトニアン $\mathcal{H} = \pm \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ を考える。複号が正であれば反強磁性、負であれば強磁性である。スピン変数 S_i は 3

つのパウリ行列を成分とする演算子のベクトルである。 S^z の固有状態を基底とした場合、系の基底状態はどのように書き表されるだろうか？

2.2 Spin-Peierls 転移とはなにか

擬一次元系において低温で磁気転移が起きるのは、スピンの固い格子 (rigid lattice) の上に固定された場合である。もし、格子が弾性的な歪みを起こしてもいいとすると新しいタイプの磁気弾性的な転移が出現する。この転移は擬一次元金属における Peierls 転移[3]とよく似ているため、spin-Peierls 転移と呼ばれる。

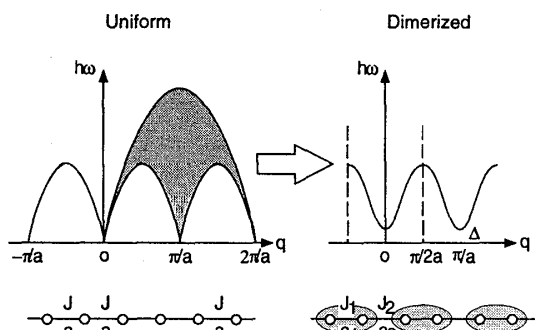


図 2: 磁気励起スペクトルと spin-Peierls 転移

Spin-Peierls 転移とは、 $S = \frac{1}{2}$ の一次元反強磁性スピン系において、転移温度 T_{SP} 以下で格子の自発的な歪みが起こり、スピンが一重項 (singlet) 状態を形成し、全体として非磁性となる転移であると定義できる。このような一次元系では、図2のように格子が歪んで、スピン間の相互作用の大きさ J が一つおきに変わり、スピン系が一重項状態をとってスピンギャップを持つ方が、Néel 状態よりもエネルギー的に安定である。

2.2.1 Peierls 転移との比較

Peierls[3] は、一次元伝導体において、half-filled の伝導帯は、Fermi 面にギャップを作るような格子の dimerization¹ に対して不安定であることを示した。このとき、図3に示すように、電子のつまった価電子帯と空の伝導帯に分かれて電子系全体のエネルギーが低下するが、これが歪みによる格子の自由エネルギーの増加を上回れば、Peierls 転移とよばれる金属-絶縁体転移が起きる。

2.2.2 なぜ spin-Peierls 転移が起きるのか？

一般に、Spin-Peierls 系は、最近接の反強磁性的相互作用 J のみをもつ $S = \frac{1}{2}$ の Heisenberg ハミルトニアンで記述される量子スピン鎖から成り立っている。鎖間の相互作用は無視する。これらの量子スピン鎖は平行に積み重なり、三次元的な格子 (格子歪み u) と結びついている。し

¹二量体化と和訳されるが、あまり使われない。

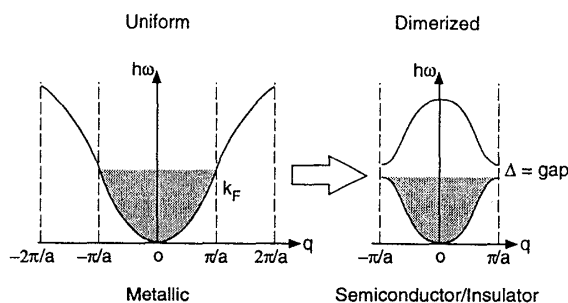


図 3: バンド状態からみた Peierls 転移

たがって、モデルハミルトニアンは次のように記述できる。

$$\mathcal{H} = J \sum_l \left(1 + \lambda \frac{u_l}{a}\right) S_l \cdot S_{l+1} + \frac{K}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2 \quad (2)$$

ここで a , λ , K はそれぞれ格子間隔、スピン格子相互作用、弾性定数である。このハミルトニアンの解を求めることは参考文献[4]にゆずるが、なぜ一次元 Heisenberg 反強磁性体が dimerization を起こすことがエネルギー的に有利なのかをここで考えてみたい。

図1に示したように、一次元 Heisenberg 反強磁性体は、 $q = 0, \pm\pi/a$ で基底状態と励起状態が縮退しているために、量子ゆらぎによって長距離秩序が破壊されてしまう。もし、図2のように格子が dimerization を起こすと、励起エネルギースペクトルにギャップが生じるため、基底状態と励起状態の縮退がとけることになる。その結果、量子 (零点) ゆらぎによる励起状態は存在しなくなるため、スピン系全体のエネルギーは低下することになる。Peierls 転移と同様、もし、格子歪みによるエネルギーの増大よりもスピン系のエネルギーの低下が上回れば、spin-Peierls 状態が出現する。以上のように、一次元 Heisenberg 反強磁性体で spin-Peierls 転移が可能なのは、絶対零度の状態にいろいろなスピン状態が量子ゆらぎによって共存しているためである。

問題 2

1. 一次元 XY 反強磁性体の場合は、spin-Peierls 転移は起きるだろうか？磁気的相互作用が Ising 的や古典的な場合はどうだろうか？

2.2.3 Spin-Peierls 物質の発見

Spin-Peierls 転移が (定性的な) 理論[5]により初めて予測されてから 13 年後の 1975 年に TTF-MBDT²において、発見された。転移温度は TTF-CuBDT で 11 K、TTF-AuBDT で 2 K である。その後も有機錯体においていくつか spin-Peierls 転移を示す物質が報告されているが、その数は極めて少ない。

²TTF は電子供与体 TetraThiaFulvalene の略。M = Cu, Au。BDT は電子受容体 BisDiThiylene の略。スピンは TTF⁺ 上の不対電子 1 つによる $S = \frac{1}{2}$ 。

典型的な帯磁率の温度変化を図4に模式的に示す。帯磁率は転移温度 T_{SP} 以上では1次元反強磁性体の理論値（いわゆる Bonner-Fisher カーブ[6]）とよく一致するが、 T_{SP} 以下では全ての方向の帯磁率が指数関数的に0に近づく。これは、縦帯磁率 $\chi_{\parallel}$ は0になっても横帯磁率 $\chi_{\perp}$ は有限のままとなる反強磁性転移とは質的に異なり、非磁性の一重項基底状態に転移していることを示している。

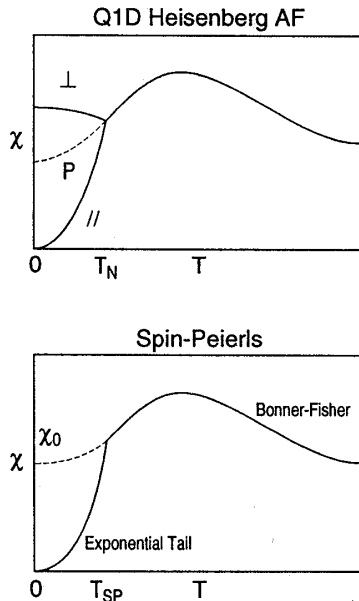


図 4: Spin-Peierls 状態と Néel 状態の帯磁率の温度変化

問題 3

1. 現実の系では spin-Peierls 転移を起こす系は極めて限られているが、なぜか？また、どのような系が spin-Peierls 転移を起こしやすいと考えられるか？

2.2.4 ソフト・フォノンの存在

1977 年に Moncton ら[8]は TTF-CuBDT において、X線散乱にあらわれた散漫散乱からソフト・フォノンが存在することを確認した。 T_{SP} 以下で現れる dimerization に対応する波数ベクトルの位置でフォノンはソフト化し、しかも T_{SP} よりもはるかに高い温度から出現していることが分かった。このソフト・フォノンの存在により格子が（とくに dimerization に対して）軟らかくなって、spin-Peierls 転移が起きやすくなっていると考えられる。

2.3 Haldane 状態とはなにか

1983 年に Haldane[7] は、一次元 Heisenberg 反強磁性体の磁気励起スペクトルはスピン量子数が半奇数 ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) が整数かで定性的に異なり、半奇数の場合は Bethe Ansatz による $S = \frac{1}{2}$ の性質が成立してギャップをもたないが、整数の場合はエネルギーギャップ (Haldane ギャップ) が存在することを予想した。この

ことは主に次の点で、それまでの常識を大きく覆すものであった。

- スピンの大きさは物理現象の本質とは関係ない (universality) という常識に反するだけでなく、 S が半奇数か整数であるかで一つおきに基底状態の性質が定性的に変わってしまう。
- 回転対称で並進対称性なハミルトニアンをもつ無限系では、基底状態をスピン空間で非常に緩やかにねじることで励起状態を作ることができ、しかもその波長を長く（波数を小さく）していけばいくらでも励起エネルギーを低くできるので、系にギャップはないと考えられる。しかし、Haldane ギャップの存在はその直感に矛盾する。

2.3.1 Haldane 状態の実験的検証

1986 年に Renard ら[9]は NENP³ が $S = 1$ の一次元 Heisenberg 反強磁性体の典型物質であることを報告した。さらに、帯磁率が温度の低下とともに（あらゆる方向で、転移を伴わずに）急激に小さくなることと、中性子非弾性散乱による励起スペクトルの観測から、この系が Haldane 物質であることを主張した。帯磁率の温度変化を模式的に示したものを図5に示す。

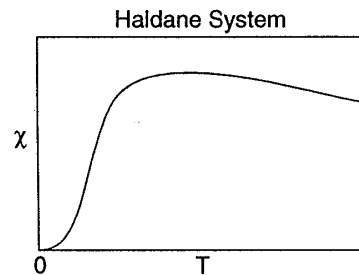


図 5: Haldane 物質の帯磁率の温度変化

問題 4

1. Haldane 系の帯磁率の低温での温度変化はどのように表わせればよいのか？
2. Haldane 系でなくても、全く同じような帯磁率の温度変化を示す系が考えられるが、それは何か？

2.3.2 VBS 状態

1987 年に、Affleck, Kennedy, Lieb, Tasaki[10] は式(1)の一次元反強磁性 Heisenberg ハミルトニアンを変形したモデルを取り扱った。

$$\mathcal{H} = \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{3}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2 \quad (3)$$

³Nickel Ethylenediamine Nitrite Perchlorate
Ni(C₂H₈N₂)₂NO₂(ClO₄) の略。

第2項が付け加わっているが、依然として回転対称で反強磁性的な傾向をもっている。彼らはこの系が Haldane の予想した $S = 1$ の一次元 Heisenberg 反強磁性体の基底状態の性質を満たすことを厳密に証明した。

このモデルの基底状態は VBS (Valence-Bond-Solid) 状態と呼ばれ、式(1)の基底状態のよい近似になっていると考えられている。図6に示すように各原子位置のスピンの $S = 1$ を2つの $S = \frac{1}{2}$ の合成と考えると、このうち片方のスピンの $\frac{1}{2}$ が左隣のサイトのスピンの $\frac{1}{2}$ と singlet 状態を作り、もう片方のスピンの $\frac{1}{2}$ が右隣のサイトのスピンの $\frac{1}{2}$ と singlet 状態を作って、系全体で singlet 基底状態を作ることになる。このときの singlet ペアは結晶に固定されているという点で RVB (Resonating Valence Bond) 状態とは異なっている。



図 6: VBS 状態

3 中性子散乱

3.1 中性子の特徴

研究用原子炉から得られるいわゆる熱中性子は、波長にして $1\text{--}2 \text{ \AA}$ 程度、エネルギーにして $20\text{--}40 \text{ meV}$ 程度である。このような中性子が物質に当たると回折、散乱現象が起きる。とくに結晶の場合、ちょうど波長と同程度の格子間隔をもつため、中性子波に対する回折格子としての役割を果たすことになる。

中性子の特徴を以下にまとめてみる。

- 電荷 0 : 中性子は原子核で散乱される。そのため散乱能は原子番号に依存せず、透過距離も一般に長い。
- スピン $\frac{1}{2}$: 中性子は物質中の磁気モーメントによっても散乱される。そのため、磁気構造の研究が可能である。
- 波長とエネルギー : 中性子散乱に用いられる熱中性子のエネルギーは、物質内のエネルギーの授受と同程度である。そのため、格子振動やスピン波の分散関係などについての情報が得られる。

3.2 中性子散乱の理論的記述

中性子散乱実験では、ある波数ベクトル $\mathbf{Q}$ (運動量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{Q}$) とエネルギー $\hbar\omega$ の変化をもって散乱されてくる中性子の強度 $I(\mathbf{Q}, \omega)$ を測定する。 $I(\mathbf{Q}, \omega)$ は粒子の対相関関数の $G(\mathbf{r}, t)$ の空間時間フーリエ変換である散乱関数 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ と直接結びつけることが出来る。

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int d\mathbf{r} dt \exp\{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} G(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle \delta\{\mathbf{r} + \mathbf{R}_m(0) - \mathbf{r}'\} \delta\{\mathbf{r} + \mathbf{R}_n(t)\} \rangle \quad (5)$$

中性子散乱の特徴を一言でまとめると、以下のようになる。

広い運動量・エネルギー空間で散乱関数 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ を直接観測できる。

$G(\mathbf{r}, t)$ は、時刻 0 で $\mathbf{R}_m(0)$ にいた粒子が時刻 t に $\mathbf{R}_n(t)$ という場所にいる確率を示す。この対相関関数を時間に依存しない平均値 $\overline{G}(\mathbf{r})$ と、そこからのゆらぎ $\delta G(\mathbf{r}, t)$ に分けて考えると、式(4)は

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \delta(\omega) \int d\mathbf{r} dt \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \overline{G}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi\hbar} \int \delta\mathbf{r} dt \times \exp\{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} \delta G(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

と2項にわけることができる。ここで、第1項は物質の平衡状態における密度分布、つまり「物質の構造」に対応し、第2項は平衡状態からのゆらぎの相関に対応する。ゆらぎの相関とは、それに共役な外場に対する応答に他ならないから、第2項は「物質の物性」と直接関連している。とくに、中性子散乱で用いられる熱中性子が、物質中の素励起のエネルギーと同程度であることから、集団励起の性質の研究は最も重要な研究分野となっている。散乱過程では全系のエネルギーと運動量が保存するため、観測された中性子スペクトルはそのまま素励起の分散関係をあたえることになる。

中性子が観測する事柄を簡単にまとめると以下のようになる。

回折 (Diffraction) : *Where atoms are.*
散乱 (Scattering) : *What atoms do.*

問題 5

1. 研究用原子炉では通常 ^{235}U の核分裂反応によって中性子を発生させるが、このとき得られる中性子は 1 MeV 以上の非常に高いエネルギーをもっており、このままでは中性子散乱には使用できない。どのように減速すればよいだろうか？
2. 中性子散乱と同様な手段として、X線散乱、Raman散乱、電子線回折などがあげられる。それぞれの手段の利点と欠点をあげてみよう。

3.3 3軸分光器

3軸分光器 (Triple-Axis Spectrometer) は、原子炉からの定常線源を利用した中性子散乱実験で最も多く用いられている分光器である。格子振動やスピン波などの集団運動と、熱中性子の運動量・エネルギー範囲がよく一致する

ことを利用して、単結晶を用いた観測を行うために設計された。⁴ その名の示すように、モノクロメーター、試料、アナライザーの3つの結晶を独立に回転させることにより、広い運動量・エネルギー空間の任意の場所での中性子散乱関数 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ を測定することが可能である。

図7に標準的な3軸分光器を示す。 ω_i と $2\theta_i$ ($i \in M, S, A$) は、各軸 (M: モノクロメーター、S: 試料、A: アナライザー) での結晶角と散乱角を表わす。

- $2\theta_M$ ($\omega_M = 2\theta_M/2$): 単色化

原子炉からの中性子は広いエネルギー範囲に分布しているため、モノクロメーター結晶での Bragg 反射を用いて、狭いエネルギー幅の中性子束を取り出す。

- $\omega_S, 2\theta_S$: 試料結晶での散乱

「単色化」された中性子束は、試料結晶によって散乱される。この散乱過程において、中性子はエネルギーを保存する場合 (弾性散乱) もあれば、エネルギーを得たり失ったりする場合 (非弾性散乱) もある。アナライザーは特定の散乱方向 ($2\theta_S$) を選び出す位置に置かれる。

- $2\theta_A$ ($\omega_A = 2\theta_A/2$): エネルギー分解

散乱中性子のエネルギーはアナライザーによって選別され、ディテクターでカウントされる。

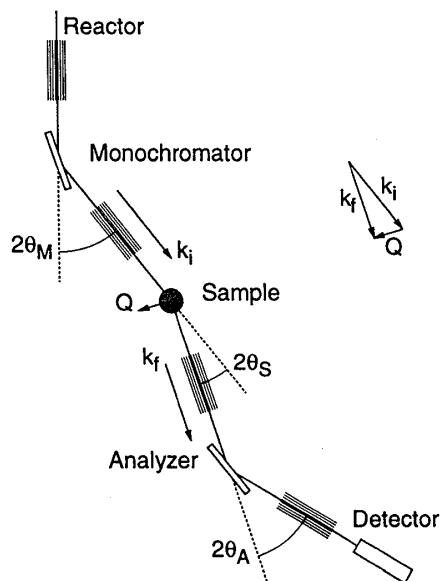


図 7: 3 軸分光器と散乱過程

図7には、3軸分光器での散乱過程の逆格子空間表示も描かれている。入射運動量 $\mathbf{k}_i$ と散乱運動量 $\mathbf{k}_f$ は、モノクロメーターとアナライザーにより決定される。試料における散乱過程でのエネルギーと運動量変化は次のようになる。

$$\hbar\omega = \left(\frac{\hbar^2}{2m_N} \right) (k_i^2 - k_f^2) \quad (7)$$

⁴発明者である B. N. Brockhouse は、中性子回折の創始者である C. G. Shull と、1994年にノーベル賞を受賞した。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (8)$$

$k_i = k_f$ の場合を弾性散乱といい、そうでない場合を非弾性散乱という。 $\omega > 0$ の場合、散乱された中性子は、試料結晶内でフォノンを励起するなどしてエネルギーを失っているため「エネルギーロス」と呼ばれる。逆に $\omega < 0$ の場合は「エネルギーゲイン」と呼ばれる。

3.4 弾性散乱

Bragg 反射の測定は、1. 構造因子の絶対値を決める、2. 格子定数の温度変化などを求める、3. 相転移の秩序変数 (超格子反射、磁気 Bragg 反射) の温度変化などを測る、などのために行う。

3.4.1 核散乱と磁気散乱

中性子は原子の磁気モーメントによって散乱を受ける。Born 近似を用いると磁気散乱振幅は

$$p = \left(\frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) gSf(\mathbf{Q}) \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 $\gamma = -1.913 \mu_N$ は中性子の磁気モーメント、 $gS(\mu_B)$ は原子の磁気モーメント、 $f(\mathbf{Q})$ は磁気形状因子である。

磁性原子を含む結晶の散乱断面積は、核構造因子と磁気構造因子の和 $|F_N|^2 + |F_M|^2$ で定義される。

$$F_N = \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (10)$$

$$F_M = \sum_j p_j \mathbf{S}_{j\perp} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (11)$$

ここで、 $b_j, \mathbf{r}_j$ は、単位胞のなかの j 番目の原子の核散乱振幅と位置を表す。 $\mathbf{S}_{j\perp}$ は磁気モーメントベクトル $\mathbf{S}$ と散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ の単位ベクトル $\hat{\mathbf{S}}$ と $\hat{\mathbf{Q}}$ によって

$$\mathbf{S}_{j\perp} = \hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{Q}}(\hat{\mathbf{Q}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) \quad (12)$$

と定義される。これは、 p の中の磁気モーメント S に作用して $\mathbf{Q}$ に垂直な成分を取り出す演算子であると考えられる。すなわち、磁気モーメントの $\mathbf{Q}$ に垂直な成分だけが磁気散乱に寄与する。

3.5 非弾性散乱

3.5.1 フォノン

フォノンの散乱断面積は $d^2\sigma/dEd\Omega = (k_f/k_i)S(\mathbf{Q}, \omega)$ で与えられる。単位胞あたり1原子として、調和近似を用いると、

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}, \omega) &= C_0 \left(N_j + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) e^{-2W} \frac{|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j|^2}{\hbar\omega_j} \\ &\quad \times \delta[\omega \pm \omega_j(\mathbf{q})] \delta[\mathbf{Q} - (\mathbf{G} + \mathbf{q})] \end{aligned} \quad (13)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{G}$ と $\mathbf{q}$ は逆格子ベクトルとそこからの変位ベクトル、 $\mathbf{e}_j$ は分散関係の j 番目の枝のフォノン偏極ベクトルで $\omega_j(q)$ は対応する振動数（エネルギー）、 W は Debye-Waller 因子、 N_j は Bose 因子 $[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ 、 C_0 は定数である。上側の符号はフォノンの消失（エネルギーゲイン： $\omega < 0$ ）、下側はフォノンの生成（エネルギーロス： $\omega > 0$ ）に対応する。

$\hbar\omega \ll k_B T$ が成り立つ場合、Debye-Waller 因子を考慮しなければフォノンの強度は以下のように近似される。

$$I \propto \frac{k_B T}{\hbar^2 \omega_j^2} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j|^2 \quad (14)$$

すなわち、フォノンの強度は温度に比例し、振動数の二乗に反比例することが分かる。

フォノンの分散関係は、伝搬方向と偏極方向によって指定される。 $|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j|^2$ より、中性子散乱では散乱ベクトルに平行なフォノンの成分が観測されるため、伝搬方向は散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ を変化させる（すなわち逆格子空間でのスキヤンの）方向、偏極方向は散乱ベクトルの向きで決まる。例えば、 $(h\ 0\ l)$ ゾーンで a^* 方向に伝搬する縦（longitudinal）モードを測定するときは、 $(2+q\ 0\ 0)$ の様な点でエネルギースキヤンを行う。 a^* 方向に伝搬する横（transverse）モードを測定するときは、 $(0+q\ 0\ 2)$ などで行う。

フォノンは Q^2 に比例するため、一般に高い Q で測定を行う。ただし、Lorentz 因子による高角での強度の低下も考慮に入れるようにする。

3.5.2 磁気非弾性散乱

磁気散乱断面積はベクトルの成分表示を用いて、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{\gamma e^2 g}{2mc^2} \right)^2 \quad (15)$$

$$\times \sum_{\alpha, \beta} |f(\mathbf{Q})|^2 (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \quad (16)$$

$$\times \int d\mathbf{r} \int dt e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \langle S_{m\perp\alpha}(0) S_{n\perp\beta}(t) \rangle$$

と書ける。 $\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta$ は演算子 $\mathbf{S}_\perp$ の成分表示に対応する。また、 $\mathbf{r}$ はスピン $\mathbf{S}_n$ と $\mathbf{S}_m$ の距離に相当する。さらに、 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ は動的帯磁率の虚数部分と揺動散逸定理

$$\chi''(\mathbf{Q}, \omega) = g^2 \mu^2 \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (17)$$

によって結びついている。

磁気散乱は磁気形状因子 $|f(\mathbf{Q})|^2$ のために高い Q では強度が低下する。この特徴は、フォノンによる散乱との区別をするとき重要である。

4 Spin-Peierls 転移

4.1 CuGeO_3 における spin-Peierls 転移

1992年末に、長谷正司⁵らによって CuGeO_3 が無機物として初めて spin-Peierls 転移を示すことが帯磁率の結果⁶から示唆された。[11]その後、東京大学物性研究所の西らの中性子非弾性散乱実験によって、スピングャップの存在および磁気励起の分散関係が明らかにされた。[12]

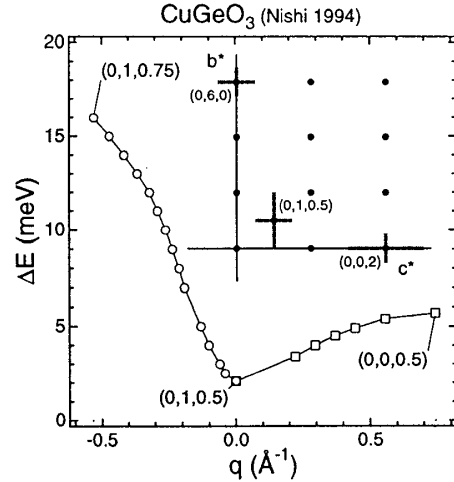


図 8: CuGeO_3 の磁気励起

スピン・パイエルズ転移の条件は「スピングャップ」と「格子の自発的な歪み（dimerization）」であるが、後者は長谷らによる最初の発見から1年以上たってから、電子線回折[13]およびX線回折（フィルム）[14]によって超格子反射として確認された。その直後に Hirota ら[15]による中性子回折実験によって spin-Peierls 相での原子位置が決定された。

問題 6

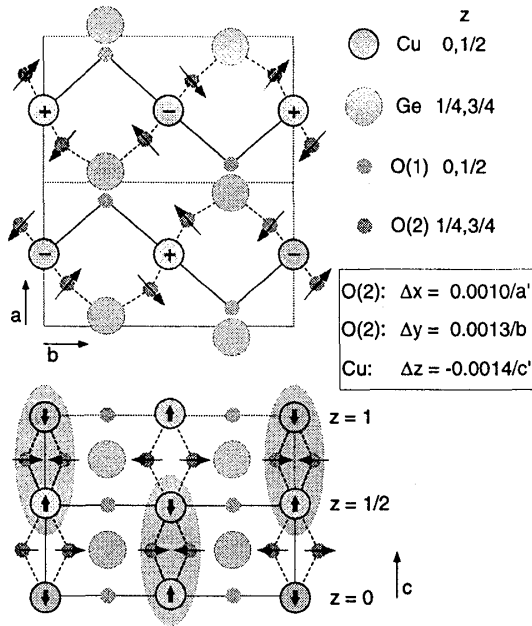
1. CuGeO_3 の磁気励起には spin-Peierls 物質としてはいくつかの奇妙な点が存在するが、なにか？

4.2 CuGeO_3 のソフト・フォノン

構造相転移はおおまかに2つに分類することができる。ひとつは *displacive* 型で、もうひとつは *order-disorder* 型である。[18]前者では、あるフォノンモードの特性周波数が0に向かって減少し、そのモードの運動が凍結して、格子の歪んだ低温相が出現する。*displacive* 型の典型物質としては SrTiO_3 がある。[19, 20]後者は、特定のトンネルモードと格子振動のモードが結合するために起きる。この場合、格子変形に関連する波数ベクトルのフォノンのエネルギー幅は、転移点に近づくにつれて広がるがソフト化は起こさない、そのかわりにエネルギー0の場所にはい

⁵当時東京大学大学院工学系研究科博士課程2年に在籍していた。

⁶ T_{SP} 以上の帯磁率の温度変化は Bonner-Fisher カーブから大きくはずれており、この物質がよい擬一次元系物質でないことを示唆している。

図 9: CuGeO_3 の spin-Peierls 相での原子配置

いわゆるセントラル・ピークが出現する。order-disorder 型の代表例としては ND_4Br がある。[21]

有機 spin-Peierls 物質においては T_{SP} 以下での dimerization に対応するソフト・フォノンがかなり高温から存在し、それが格子歪みによるエネルギーの上昇を抑えて、spin-Peierls 転移を実現させると信じられてきた。しかし、 CuGeO_3 では中性子散乱実験の結果から、構造相転移は displacive 的であるにもかかわらず、ソフト・フォノンが存在しないことが示された。[22, 23] このことは当然のことながら、 CuGeO_3 の spin-Peierls 転移を説明するには、従来の理論[24]では不十分であるとする見方につながった。⁷

4.3 不純物ドーブ系での spin-Peierls 状態と反強磁性状態の共存

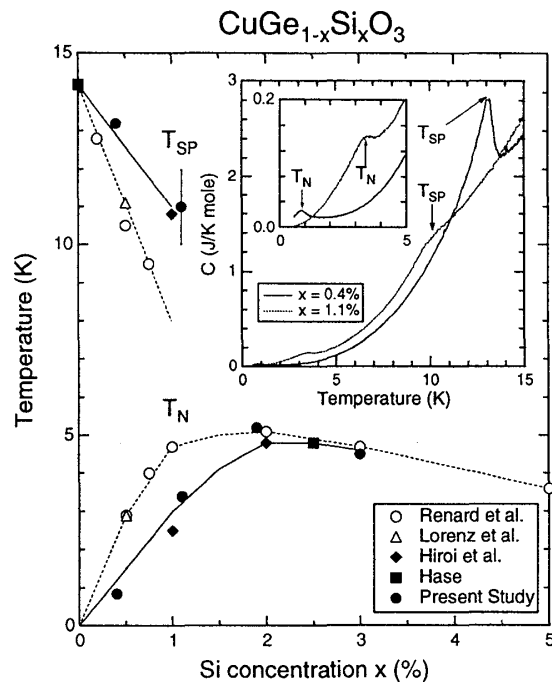
4.3.1 磁気相図

CuGeO_3 の重要性の一つは、有機物では行うことが困難であった spin-Peierls 状態への不純物効果の研究を可能にしたことである。非磁性不純物 Zn で Cu サイトを置換（磁気鎖の切断）したり、イオン半径の異なる Si で Ge を置換（結合ボンドに対する摂動）する研究はごく初期から行われ、不純物の量とともに T_{SP} が低下し、それより低温の T_N 以下で反強磁性秩序相が出現していることが明らかになってきた。

4.3.2 中性子回折実験による検証

1995 年後半に Regnault ら[16]が $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ ($x = 0.007$) の中性子回折実験の結果から、反強磁性相において

⁷ソフト・フォノンがなくても別にいいのだとする見解もある。例えば、C. Gros and R. Werner: cond-mat/9804092

図 10: $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ の磁気相図

spin-Peierls 状態 (Dimerization) が共存し、さらにそれぞれの相に対応する 2 つの超格子反射は “resolution limited” であることを報告した。従来は spin-Peierls 状態と反強磁性が均一な系において共存するとは考えられていなかったため、重要な意味を持つ実験である。この結果は、Martin ら[17]によって $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ 系でも確認された。この実験では、Zn の濃度が $x = 0.0042$ と非常に微量であっても反強磁性長距離秩序相が出現すること、Zn の濃度が $x = 0.03$ 以上では反強磁性に対応する磁気 Bragg 反射に線幅のわずかな増大が起きることが確認された。また、誘起される磁気モーメントの大きさが x ではなく T_N にスケールされることを報告している。 $T_N = 2 \text{ K}$ で $\mu_{eff} = 0.1 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ 、 $T_N = 4 \text{ K}$ で $\mu_{eff} = 0.2 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ である。

問題 7

1. 不純物ドーブ系では試料の不均一性の問題が常に付きまとうが、実験的に直接または間接的に均一であることを示すためには、どのような実験や議論をおこなえばよいか。
2. 不純物ドーブ系の現象としてパーコレーション (percolation) があるが、ドーブした CuGeO_3 での反強磁性相がパーコレーションではないことを最も端的に示す実験結果はなにか。
3. 中性子散乱という “resolution limit” とはどの程度の相関距離をしめすのか。

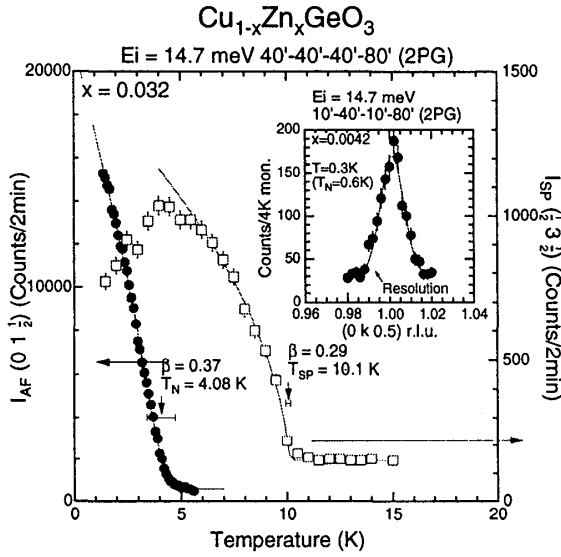


図 11: $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ の秩序変数

4.4 理論的展開 – Fukuyama-Tanimoto-Saito Theory

1996年に入り、福山、谷本、斎藤[25]は、式(2)の $S = \frac{1}{2}$ 1次元反強磁性 Heisenberg モデルに Jordan-Wigner 変換とフェルミ場のボゾン化を施す、位相ハミルトニアンと呼ばれる手法を用いて、不純物をドーピングした CuGeO_3 の反強磁性相と spin-Peierls 相が共存する基底状態を研究した。計算の詳細は参考文献[25]にゆずり、ここでは結果だけを簡単に述べる。

磁化の期待値（反強磁性なので副格子）を位相変数 $\theta(x)^8$ であらわすと

$$\langle S_l^z \rangle = (-1)^l e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \cos \theta_{cl}(x) \equiv (-1)^l S(x) \quad (18)$$

となる。ここで、 a は格子間隔で、 $x = la$ は連続的な変数として扱っている。

Spin-Peierls 状態は格子歪みをもった非磁性状態であるから、 $S(x) = 0$ かつ位置 x での格子歪み $u(x) = u_0 \neq 0$ であり、 $\theta_{cl}(x) = \pi/2, 3\pi/2$ に対応する。また、Néel 状態は $S(x) \neq 0$ かつ $u(x) = 0$ であるので、 $\theta_{cl}(x) = 0, \pi$ に対応する。

図12にも示されているように、位相ハミルトニアンを用いると Néel 状態と spin-Peierls 状態を同じ枠組みの中で議論することが可能である。

$\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ の場合を考える。不純物である Si 原子のサイトの格子歪み $u(x)$ が抑制されて u_{imp} となったと仮定する。 u_{imp} は 0 から u_0 の範囲にあり、それぞれの不純物系に特有のパラメータであるとして扱う。2つの Si 原子が $x = 0$ と $x = L_0$ にある場合の境界条件は $u_{imp} = u(0) = u(L_0)$ となる。この境界条件の場合

⁸ $\theta(x) = \theta_{cl}(x) + \hat{\theta}(x)$ として古典的な部分 $\theta_{cl}(x)$ とその周りでの量子揺らぎ $\hat{\theta}(x)$ とにわけて考えられるとする。

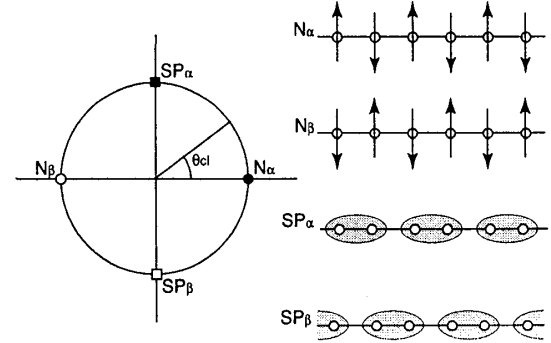


図 12: 位相空間でみた Néel 状態と spin-Peierls 状態

の x_0 を x_{imp} とすると、格子歪みと磁化の空間依存性は、以下のように書くことができる。

$$u(x) = u_0 \sin \theta_{cl}(x) = u_0 k \text{sn} \left(\frac{x + x_{imp}}{\xi}, k \right) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} S(x) &= e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \cos \theta_{cl}(x) \\ &= e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \text{dn} \left(\frac{x + x_{imp}}{\xi}, k \right) \end{aligned} \quad (20)$$

このとき、 $s_0 \equiv e^{-(\hat{\theta}^2)/2}$ は量子揺らぎによる磁気モーメントの大きさの減少に対応する。

図13は $L_0/a = 70$ で $u_{imp}/u_0 = 0.4$ とした場合の位相変数 $\theta_{cl}(x)$ 、磁気モーメント $\langle S_l^z \rangle$ 、格子歪み u_l/u_0 の空間依存性を示している。 $\langle S_l^z \rangle$ 、 u_l/u_0 は x とともに大きさを変えているが $(-1)^l$ の振動の周期は一定で、2つの Si 不純物の間に反強磁性長距離秩序のコヒーレンスが保たれていることが分かる。

共存相での中性子回折実験では Néel 状態と spin-Peierls 状態に対応した2つの Bragg 反射が観測される。それぞれの秩序が完全にある場合の強度に対して規格化した、反強磁性秩序による反射強度 I_{ag} と格子歪みによる反射強度 I_d は次のようになる。

$$I_{af} = \left| \frac{1}{N} \sum_l (-1)^l \frac{\langle S_l^z \rangle}{s_0} \right|^2 = \left| \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \cos \theta_{cl}(x) dx \right|^2 \quad (21)$$

$$I_d = \left| \frac{1}{N} \sum_l (-1)^l \frac{\langle u_l \rangle}{u_0} \right|^2 = \left| \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} \sin \theta_{cl}(x) dx \right|^2 \quad (22)$$

4.5 CuGeO_3 はなぜ spin-Peierls 転移を起こすのか？

理論的には $S = \frac{1}{2}$ 一次元 Heisenberg 反強磁性体は、格子の弾性的変型を許容すれば、必ず spin-Peierls 転移を起こす。しかし、現実には一次元性の非常によい物質は少なく、また dimerization を起こしやすくするように格子

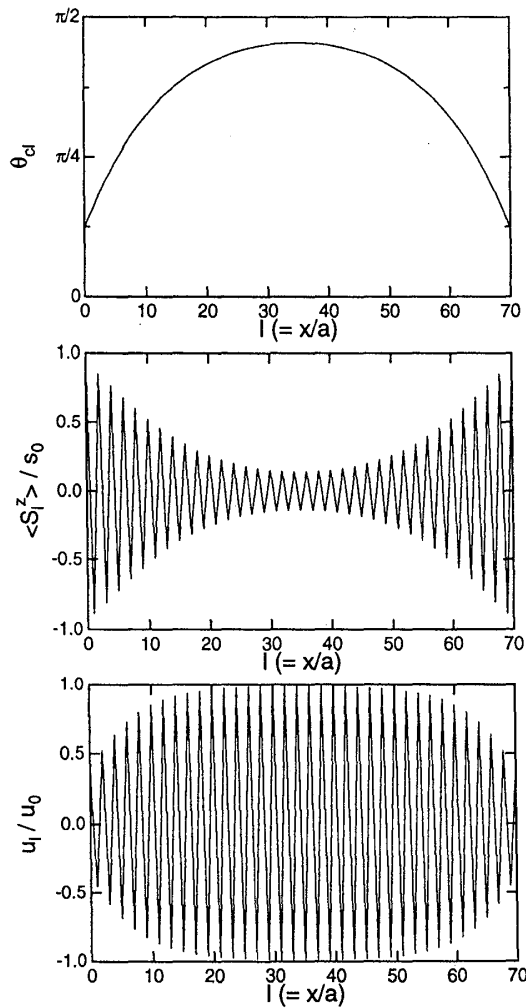


図 13: 位相変数、磁気モーメント、格子歪みの空間依存性

振動のソフト化が伴うとも限らない。そのことは、これまでに発見された spin-Peierls 物質の少なさにつながっている。

CuGeO₃ が spin-Peierls 転移を起こすというのはよく考えると実に不思議である。まず、CuGeO₃ は決してよい擬一次元磁性体ではない。⁹さらに、ソフト・フォノンも存在しない。では、一体何が CuGeO₃ の spin-Peierls 転移を起こす原因となっているのだろうか。

それを考える上で重要な概念が、最近接相互作用 J と第二近接相互作用 J' の反強磁性相関の競合である。 $\alpha \equiv J'/J$ とすると、 $\alpha = \frac{1}{2}$ では一重項基底状態が出現するという厳密解が得られている。[26] また、数値計算により $\alpha > \alpha_c = 0.24 \sim 0.30$ では同様の基底状態が出現すると考えられている。CuGeO₃ のスピンギャップは反強磁性相関の競合によって作られたものでないことは実験によって確認されている[27]ため、Castilla ら[28]は α が α_c よりわずかに小さい場合を考え、 T_{SP} 以上の帯磁率の温度変化や spin-Peierls 状態での磁気励起などをよ

く説明できることを示した。このことは、CuGeO₃ では J と J' の競合のために一重項基底状態が出現しやすい環境が整えられていることを示唆している。

$\alpha_c = 0.24$ というのは絶対零度の場合であるから、有限温度を考えると実際にはそれより大きな α であっても、反強磁性相関の競合によるスピンギャップは開かないと考えられる。Riera ら[29]は $\alpha = 0.36$ としたほうが実験結果をよりよく説明できることを指摘している。

実験的に第二近接相互作用の重要性を証明することは困難であるが、注目すべきアプローチとしては西ら[30]による圧力効果の実験と藤田ら[31]によるスピンの動的構造因子の研究がある。いずれも中性子散乱実験を主体としている。

5 Haldane 状態

$S = 1$ の一次元 Heisenberg 反強磁性体は一重項基底状態をもち、磁気励起スペクトルに singlet-triplet の励起に対応する Haldane ギャップをもつ。この状態は比較的丈夫 (robust) で、弱い一イオン異方性が存在しても triplet 励起状態がスピンの縦モードの doublet と横モードの singlet に分離するが一重項基底状態はそのまま保たれる。Spin-Peierls 状態のように転移温度以下でギャップが形成されるのではないため、ギャップの大きさによってはかなり高い温度でも観測することができる。この丈夫さ (robustness) のため、実際多くの物質で Haldane 状態は発見され、研究されている。

5.1 L₂BaNiO₅ (L = Y, Pr, Nd,... Er, Tm) の Haldane 状態

ここでは、L₂BaNiO₅ (L = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) と表わせる Ni²⁺ の $S = 1$ 擬一次元系化合物グループをとりあげる。鎖内の反強磁性相関は比較的強く ($|J| \approx 250$ K)、非磁性の Y の場合、鎖間の相互作用は無視できるほど小さい。Y₂BaNiO₅ は Haldane 物質の典型で、中性子散乱により singlet-triplet 励起が確認され、また、1.2 K までで磁気転移は見つかっていない。[32]しかし、L を Y 以外のものに置き換えると鎖間の相互作用が増加するため、24–50 K の範囲で反強磁性長距離秩序を起こす。[33]低温で三次元的な磁気秩序が起きることが必ずしも Haldane 的な性質を消し去るものでないことは指摘されている[34]が、L ≠ Y の系は一次元磁性体としてはあまり関心を持たれてこなかった。

Zheludev ら[35]は Pr₂BaNiO₅ ($T_N = 24$ K) において、 $T > T_N$ で明確な Haldane ギャップを確認しただけでなく、反強磁性長距離秩序相でも存在することを明らかにした。また、これらの励起が Ni 鎖のスピンのゆらぎに対応し、希土サイトからの影響をほとんど受けていないことを示した。

これは、 T_N に近づくにしたがってギャップがソフト化する CsNiCl₃ ($T_N = 4.8$ K) とは大きく異なっている。CsNiCl₃ の場合は、Ni 鎖そのものが反強磁性長距離秩序を起こすのに対し、Pr₂BaNiO₅ では Pr イオンによる鎖

⁹鎖間の交換相互作用は、鎖内の 1/10 もある。

間の相互作用の増大が秩序状態を作りだす原因となっているという違いを反映していると考えられる。

参考文献

- [1] 物理学辞典編集委員会編：「物理学辞典」（培風館，1986）
- [2] H. Bethe: *Z. Phys.* **25** (1931) 205.
- [3] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London (1955) 108.
- [4] 稲垣 睿、福山 秀敏：固体物理 **20** (1985) 369.
- [5] H. M. McConnell and R. J. Lynden-Bell: *J. Chem. Phys.* **36** (1963) 2393; D. D. Thomas, H. Keller, and H. M. McConnell, *ibid.* **39** (1962) 2321.
- [6] J. C. Bonner and M. E. Fisher: *Phys. Rev.* **135** (1964) A640.
- [7] F. D. M. Haldane: *Phys. Lett.* **93A** (1983) 464, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1153.
- [8] D. E. Moncton, R. J. Birgeneau, L. V. Interrante, and F. Wudl: *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 507.
- [9] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, and W. G. Stirling: *Europhys. Lett.* **3** (1987) 945.
- [10] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki: *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 799.
- [11] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3651.
- [12] M. Nishi, O. Fujita and J. Akimitsu: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 6508.
- [13] O. Kamimura, M. Terauchi, M. Tanaka, O. Fujita and J. Akimitsu: *J. Phys. Soc. Japan* **63** (1994) 2467.
- [14] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, J. P. Regnault, P. Veillet, G. Dhalenne and A. Revcolevschi: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 4037.
- [15] K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya and I. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 736.
- [16] L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhalenne and A. Revcolevschi: *Europhys. Lett.* **32** (1995) 579.
- [17] M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **54** (1996) R6835.
- [18] G. Shirane: *Rev. Mod. Phys.* **46**, 437 (1974).
- [19] H. Unoki and T. Sakudo: *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1967) 546.
- [20] G. Shirane and Y. Yamada: *Phys. Rev.* **177** (1969) 858; R. A. Cowley, W. J. L. Buyers, and G. Dolling, *Solid State Commun.* **7** (1969) 181.
- [21] Y. Yamada, H. Takatera, and D. L. Huber: *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 641 (1974).
- [22] K. Hirota, G. Shirane, Q. J. Harris, Q. Feng, R. J. Birgeneau, M. Hase, and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15412.
- [23] M. Braden, B. Hennion, W. Reichardt, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3634.
- [24] M. C. Cross and D. S. Fisher: *Phys. Rev. B* **19** (1979) 402.
- [25] H. Fukuyama, T. Tanimoto and M. Saito: *J. Phys. Soc. Japan* **65** (1996) 1182.
- [26] C. K. Majumdar and D. K. Ghosh: *J. Math. Phys.* **10** (1969) 1388, 1399, *J. Phys. C* **3** (1970) 911.
- [27] Q. J. Harris, Q. Feng, R. J. Birgeneau, K. Hirota, K. Kakurai, J. E. Lorenzo, G. Shirane, H. Kojima, I. Tanaka, and Y. Shibuya: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12606.
- [28] G. Castilla, S. Chakravarty, and V. J. Emery: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1823.
- [29] J. Riera and A. Dorby: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16098; J. Riera and S. Koval: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 770.
- [30] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu, K. Kakurai, and Y. Fujii: *Phys. Rev. B* **52** (1995) R6959.
- [31] 藤田 全基：神戸大学大学院自然科学研究科 1997 年度博士学位論文
- [32] Darriet and Regnault: *Solid State Commun.* **86** (1993) 409.
- [33] V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, and G. Shirane: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9658.
- [34] Buyers *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1996) 371.
- [35] A. Zheludev, J. M. Tranquada, T. Vogt, and D. J. Buttrey, *Phys. Rev. B*