

六方晶フラストレイション磁性体の相転移

東工大 上野陽太郎

1. はじめに

ABX₃型化合物はフラストレイション (FR) をもつ数少ない物質である。実験的には多くのことが調べられていて、¹⁾ その多くは中間相をもち興味ある逐次転移を示す。それらの転移は共に鋭くない等の大雑把な性質は判明しているが、それ以上の、中間相がどんな秩序を持つか、どんな種類の転移であるか等についてはまだはっきりしていない。これらは一次元性の強い物質であるが、目片と網代、足立²⁾は最近イジング型のCsCoCl₃について、ソリトン (磁壁) が低温側の転移に関係していることを実験的に確認した。

このことは理論的見地から考えても非常に大事である。それは次の2点について考えられる。第一は、これまでは多くの人は二次元 (2D) 系から出発して考えていたからである。³⁾ $J_0 < 0$ を鎖上の交換相互作用とすれば、 J_0 を変えることによって図1のように準1D系は2D系から一番遠くにあることが分かる。これらの系を素励起について考えると、大きなちがいがあるように見える。準1D系では、後に示すように、ソリトンの励起が可能であるが、3D的ならばそれは可能でないし、準2Dではvortex型が可能であるかどうかは別にしても、1Dのソリトンのないのは無理であろう。第二は、ソリトンのような非線形励起状態が秩序を壊す働きをするならば、従来の相転移とは異なったものになるだろう。その典型的な例は、2DフェロXYモデルの場合で、vortexという非線形励起を取り出して特別に取り扱う必要があった。⁴⁾ したがって、準1Dと3D間にはクロスオーバーでない明確な境界があり、3Dと準2D間には多分その境界はないだろう。なお、 $J_0 > 0$ の場合は、双極子相互作用が無視できないので、別に扱った方がいいと思われるので、ここでは $J_0 < 0$ の場合に限定して考える。

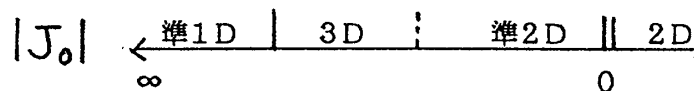


図1. 鎖内の相互作用と次元性の関係。準1Dと3Dの境界はモデルの鎖間相互作用 J_1 あるいは J_2 によって決まる。本文と最後の表参照。

次元性とはべつに (しかし大きく関係していると思われるが)、興味ある側面は、中間相の存在についてである。それは結論から先に言えば、イジング型 (容易軸) ではFRが解消しないために部分格子が非等価になり、それらの段階的転移として (あるいは非等価なソリトンに関する) 逐次転移が存在する。XY型 (困難軸) では、FRが解消し、部分格子は等価になって、1つの転移しかないと言えそう。

上記の観点から有効的次元性の境界と中間相の存在について、種々のモデルについて調べた。かなり推測も含まれるが、問題提起もかねて問題の整理のを行ったものである。以下の結果は今後検討されるべきものである。なお、ここでは2D系については必要以外は触れない。また、ハイゼンベルグ系については⁵⁾まだ考えていないので省略する。

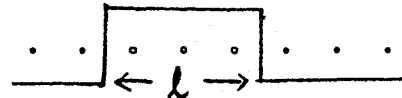
2. イジング型モデル

ここでは、主に準1D的な場合を論じ、最後に3D的な場合に触れる。

$$H = -2J_0 \sum_{\text{鎖内}}^{nn} \{S_i^z S_{i+1}^z + \epsilon (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)\} \\ - 2J_1 \sum_{\text{鎖間}}^{nn} S_i^z S_{i+1}^z - 2J_2 \sum_{\text{鎖間}}^{nnn} S_i^z S_{i+2}^z \quad (2.1)$$

CsCoCl₂等は $\epsilon \ll 1$ なので無視する。また、考え易いように $J_0 > 0$ とする。 $J_1 < 0$, $J_2 > 0$ で、 $J_1, J_2 \ll J_0$ とする。基底状態はフェリ状態で、 α と β 部分格子は下向き、 γ 格子は上向きとする。

素励起状態は鎖上に1対のソリトン
($\mu, \tilde{\mu}$)が生じ(右図)、ソリトン間の距離を l とすれば、エネルギーは



$$E_{\mu\tilde{\mu}} = \begin{cases} a + b l & \mu = \alpha, \beta \\ a + c l & \mu = \gamma \end{cases} \quad (2.2) \quad \begin{aligned} a &= 2J_0, \quad b = 6J_2 \\ c &= 6(|J_1| + J_2) \end{aligned}$$

異なった鎖上にあるソリトン対間の相互作用は、そのエネルギーは反転した部分の重なりに比例し、同じ部分格子上的ソリトン同士、($\mu, \tilde{\mu}$)と($\mu', \tilde{\mu}'$)ならば、 $J_2 > 0$ だから引力となりnnnのみに働く。異なった部分格子上的相互作用は J_1 と重なりに比例しnnのみに働く。それは、($\alpha, \tilde{\alpha}$)と($\beta, \tilde{\beta}$)ならば、斥力であり、 γ 対と α 対や γ 対と β 対の組み合わせならば、引力となる。素励起のソリトン対が最隣接に来たときを化学ポテンシャルとすれば、 $2\zeta_\alpha = 2\zeta_\beta = a + b$, $2\zeta_\gamma = a + c$ 。したがって $T \ll 6|J_1|$ なら、 γ ソリトンは無視できる。以下 γ ソリトンは無視して論じ、その後それを考慮する。すると2種類のソリトン系の問題となる。相互作用は同種間には引力、異種間には斥力となる。そのハミルトニアンは、 τ を格子間隔として

$$H/T = x_\alpha \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} [r_{\alpha\alpha'}(\alpha) - r_{\alpha\alpha'}(\alpha') - \tau] / \tau + (x_\beta \text{ に対する同様の式})$$

$$- y_\alpha \sum_{(\alpha\alpha')} \sum_{l,k} L_{\alpha\alpha'}(l; k) / \tau + (y_\beta \text{ に対する同様の式})$$

$$+ z \sum_{(\alpha\beta)l,k} \sum L_{\alpha\beta}(l; k) / \tau \quad (2.3)$$

$L_{\mu\nu}(l; k)$ は ソリトン対間の重なりを表わす。これとソリトンの相対的確率密度を表わす $w_{\mu} = \exp(-\beta \zeta_{\mu})$ を使って大分配関数 $\Xi \{ \tau, H, w_{\mu} \}$ を作ることができる。これにKosterlitzのくりこみ群の方法⁴⁾を適用する。考えている温度はいでは $w_{\mu} \ll 1$ だから、連続体近似が使える。 $\tau \rightarrow \tau' = \tau + d\tau$ にスケール変換し、 $0 \leq t = d\tau / \tau$ まで求めて、くりこみの方程式を導くと、 $\mu = \alpha, \beta, \bar{\mu} = \beta, \alpha$ に対し

$$dx_{\mu} / dt = x_{\mu} - 6 (y_{\mu} w_{\mu}^2 - z w_{\bar{\mu}}^2)$$

$$dy_{\mu} / dt = y_{\mu} + y_{\mu}^2 w_{\mu}^2 + z^2 w_{\bar{\mu}}^2 \quad (2.4)$$

$$dz / dt = z + 2 \sum y_{\mu} w_{\mu}^2$$

$$dw_{\mu} / dt = - (x_{\mu} - 2) w_{\mu} / 2 + 6 (y_{\mu} w_{\mu}^2 - z w_{\bar{\mu}}^2) w_{\mu}$$

$t=0$ では、 $x_{\mu}^0 = 6J_2 / T$, $y_{\mu}^0 = 2J_2 / T$, $z^0 = 2 |J_1| / T$ 。なお、これらの方程式の成立範囲は少なくとも $x > 0$, $1 > w > 0$ 。これらの解は

i) 低温側で ($x_{\alpha}^0 = x_{\beta}^0 > x$, ($=2$)), $x_{\mu}^* = \infty$, $w_{\mu}^* = 0$ となり、 $T=0$ と同じ振舞を示す。即ちソリトン対は束縛されている。

ii) 中間温度領域では ($x_{\alpha}^0 = x_{\beta}^0 < 2$, $x_{\gamma}^0 > 2$), α と β が等価であれば、 $x_{\mu} \rightarrow 0$, $w_{\mu} \rightarrow 0$ に向かう。これは束縛力はゼロにも拘わらず、ソリトンの密度はゼロという不合理な結果となる。したがって、 α と β の非対称性を破る必要がある。今、局所的にゆらいで α ソリトンが集り、 β ソリトンが少なくなったとする。即ち、 $x_{\alpha}^0 \ll x_{\beta}^0$, $w_{\alpha}^0 \gg w_{\beta}^0$, $y_{\alpha}^0 \gg y_{\beta}^0$ 。この初期条件から出発すると、くりこみの方程式は $x_{\alpha} \rightarrow 0$, $w_{\alpha} \rightarrow 1$, $x_{\beta} \rightarrow \infty$, $w_{\beta} \rightarrow 0$ に向かう解をもつ。したがってこれは局所的なゆらぎが維持かつ助長されることを示す。したがって、場所によって、 α ソリトンが集った α 分域や β ソリトンの β 分域が生じて反発し合って存在する分域構造が作られている。これらは格子に固定されているのではなく、大きさも位置もゆらいでいる。大きさ等の詳細は今後の問題である。全体がどちらかの状態になるのは上の状態の安定性から実現し難いと考ええる。

iii) 高温領域 ($x_{\gamma}^0 < 2$)。この場合を論ずるには γ ソリトンが必要となる。詳細は省略するが、中温度領域で束縛されていた γ ソリトンは、この領域で自由になる ($x_{\gamma} \rightarrow 0$, $w_{\gamma} \rightarrow 1$)。

転移点は $T_{N2} = 3J_2 \cong 9\text{ K}$ (実験値)、 $T_{N1} = 3(|J_1| + J_2) \cong 21\text{ K}$ 。

これから、 $|J_1| = 4\text{ K}$, $J_2 = 3\text{ K}$ となる。横成分によるソリトンの伝播を考慮すると、ソリトンは格子定数の2つおきにしか存在できないので、したがって、 $|J_1| = 2\text{ K}$,

$J_2 = 1.5\text{ K}$ 。実験値は 0.4 K , $0(?)$ であるが、上の計算はいくつかの近似を

含むので仕方ない。しかしながら、以上の結果はこれまでの不可解だった以下の実験結果^{1, 2)}を定性的に説明する。イ) 中間相で (1 1 1) 等の B r a g g 反射の存在。ロ) 電気磁気効果が生じないこと。ハ) T_{N2} での NMR のシグナルの異常。ニ) T_{N2} での比熱に異常がないこと。

中間相の α 分域と β 分域の間には、元の状態が存在する。また、 α 分域や β 分域の中では、 γ ソリトンは発生しやすくなり、発生するが、それはその分域から外に出ることはない。その結果、中間相での部分磁化は一般に $M_\gamma > |M_\alpha| \cong |M_\beta|$ となる。分域の出来具合により、 $M_\alpha \cong M_\beta \cong 0$ の場合も存在しよう。注意することは $\sum M_{\mu\lambda} = 0$ になる要請はなにもない。何故ならば、もし 2 次元のように系全体に広がる (ブリルアンゾーンの K 点に属する) K モードの生成が有利ならば、⁶⁾ その可能性があるが、この系では優先するのは 1 D のソリトンだからである。結局、中間相の対称性はフェリと同じとなる。フェリは K モードとフェロモードに分解されるので、中間相でも両方の B r a g g 反射が存在するし、また電気磁気効果もない。 T_{N2} では、ソリトン対の束縛 $\rightleftharpoons$ 自由のトポロジカルな転移だから、それが NMR に反映しているといえる。また、対称性の変化がないことから比熱に異常はないであろう。

準 1 D 的であることの条件は、上の議論から $J_1 < 0$ ならばその値に関係せず、 $J_0 \gg J_2$ だけとなる。

松原らは⁷⁾ $J_0 \gg |J_1|$ ではないが、上の準 1 D の条件を満たす場合にモンテカルロによる研究を行った。サイズ依存性によるゆらぎが大きく、はっきりした比較はできないが、先に述べた M_α , M_β に相当するものは $T = T_1$ からゆらぎが急に強くなるが、一方 M_γ は $T > T_1$ でもゆらぎは小さく、大きさも M_α , M_β より大きい。また一様磁化も T_{N1} まで残る。したがって、 $T_1 = T_{N2}$ とすれば、支柱になる部分格子が存在し、他の部分格子はソリトンができるためにゆらぎが大きくなる等、これらの結果は我々の上の説明と良く一致する。

(2) 3 D 的な場合 ($J_0 \leq J_2$)

この場合には、三角格子のハミルトニアンを使うと⁶⁾

$$H = -L_1 \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) - L_2 \sum_{\langle ij \rangle} \cos 3(\theta_i - \theta_j) \quad (2.5)$$

となる。c 軸方向も簡単のために面内の L_1 と L_2 に等くおいた。3 D では、vortex 型の励起が困難であり、また 2 D 系で解析したように $L_2 > 0$ だからイジング性が回復して、⁶⁾ 結局、中間相のない、イジング・クラスのフェリへの相転移が期待される。

3. 容易軸型ハイゼンベルグモデル

$$H = -2J_0 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (3.1)$$

$J_0 < 0$, $J_1 < 0$, $D > 0$ とし、異方性が弱い場合のみを考える。 $D < 4|J_1|$ のとき、基底状態は a 面内の三角構造をとる。イジングモデルの場合のように γ 鎖を上向きとすれば、 α と β 鎖は下向きより $\theta = \cos^{-1}(3|J_1|/(6|J_1| - D))$ だけ傾いている。 $J_0 \gg |J_1|$ の準1D的な場合を考えれば、素励起状態はソリトンで、それに対するハミルトニアンは、 α (あるいは β) 鎖上では

$$H_\alpha = 2J_0 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - D \sum_i (S_i^z)^2 - H_x \sum_i S_i^x - H_z \sum_i S_i^z \quad (3.2)$$

H_x , H_z ($\propto J_1$) は周囲の鎖からの平均場。上式は古典的に扱い、 $\vec{S}_i \rightarrow (-1)^i \vec{S}_i$ の変換を施し得たものである。これは一様場中のフェロ鎖に等しい。 D は平均場の程度だろうが、その場合にどんなソリトンが近似的にも存在するかどうか明らかではない。可能性としては、 $H_x = 0$ の場合に存在する z 成分が変化した π パルスの解⁹⁾に近いものと、横成分が 2π 回転する 2π ウォールの解⁹⁾に近いものの2種類か、あるいは、それらが結合した新しいものかであろう。しかし、いずれにせよ、ソリトンの非線型励起が、エネルギー的に有利な α と β 鎖上に生じやすい。それらには常にスピンの変化の方向が異なった2つの解が予想される(S と $\tilde{S}$)。それらの nn 鎖上での相互作用は同種間(S と S' , $\tilde{S}$ と $\tilde{S}'$)では引力、異種間(S と $\tilde{S}'$)では斥力となる。従って、基本的には2.のイジング型と類似の振舞をするを期待される。即ち、 T_{N2} でこれらのソリトン系の転移が生じ、中間相では分域構造をもつ。 $T > T_{N2}$ で横成分のソリトンによって分域ができれば、 γ 鎖上のスピンは横成分の磁化を持たないので、横成分の平均磁化は消える。したがって、対称性は T_{N2} で変化する。故に比熱もピークをもつだろう。

$J_0 \lesssim |J_1|$ となれば、ソリトンは安定ではなくなるだろうから、この場合には3D的となる。有効ハミルトニアンはまだ明らかではないが、後に触れるように2.の場合と同様に3Dのイジングクラスに属するだろう。

4. 容易面型ハイゼンベルグモデル

ハミルトニアンは(3.1)と同じで、 $D < 0$ の場合である。基底状態は a 面内120°構造である。

(1) 準1D的な場合 ($|J_0| \gg |J_1|$)

この場合には3つの部分格子は等価なので、等価なソリトンが各鎖上に存在する。そのハミルトニアンは(3.2)で $H_z = 0$ としたものだから、容易面に磁場のかかったフェロの鎖に等くなる。 $|D| \gg H_x$ の場合、 2π ウォールの解が2つある。⁹⁾ 実際の物質でも D は H_x の程度以上はありそうだから、ソリトンが存在しうだろう。異なった nn の鎖上の同種のソリトン間には引力が働くので、高温でそれらは集りドメインを作ることにより、秩序を壊す。この場合、支柱になる部分格子がないので、1つの転移となるだろう。3D的な場合と異なり、ソリトンによる秩序の破壊だから、新しいユニバーサル・クラスの相転移になる可能性がある。

(2) 3D的な場合 ($|J_0| < |J_1|$)

3D系はMCによれば、¹⁰⁾ その臨界指数は明らかに3DXYのクラスとは異なった値をもつ。3Dでは、スピン波が重要な寄与をすると予想されるが、元のハミルトニアンから出発することは困難であろう。2D系でも見てきたように120°構造をもつ相対的スピンの配列(カイラリティ)は、励起状態でも一体となって、イジング的性質をもった振舞をする。これは明らかに非線型的なものだから、これを充分に取り入れた有効ハミルトニアン^{6, 11)}

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) (1 + \sigma_i \sigma_j) \quad (4.1)$$

から出発する必要がある。なお上式で、c軸も簡単のために面内の有効相互作用 $J > 0$ と等しく置いた。これを ϵ 展開のくりこみ群により、 $O(\epsilon)$ まで計算した。安定な固定点は2つある。2つの安定点が存在するのは、異なった成分をもつスピン間の結合系のためである。臨界指数の値の比較からその一方を採った。カイラリティ(σ)とスピン(θ)に対する指数を各々 $\nu_1, \nu_2, \dots$ とすれば、 $\nu_1 = 0.52, \nu_2 = 0.65, \eta = 0, \alpha = 2 - d\nu_1 = 0.42, \beta_1 = 0.26, \beta_2 = 0.31, \gamma_1 = 2\nu_1, \gamma_2 = 2\nu_2$ を得た。これは通常の3DXY系 ($\alpha = -0.01, \beta = 0.35, \gamma = 0.67, \eta = 0.03$) と異なり、定性的にMCの値 ($\alpha \approx 0.6, \beta_1 \approx 0.42, \beta_2 \approx 0.20, \gamma_1 \approx 1.10, \gamma_2 \approx 1.07$) に近づいている。モデル(4.1)の極限をとる前の2重層モデルは^{6, 11)} 二つの2成分系 (θ と ϕ) が $h \cos(\theta_i - \phi_i)$ 型で結合しているものである ($h \rightarrow \infty$ でカイラリティが生じ、(4.1)になる)。これに対するくりこみ群の適用は合理的結果に結びつかないようである。¹⁰⁾ それは非線型性(カイラリティ)がそのモデルではまともに入っていないためであろう。この例も、非線型性励起の相転移に果たす重要性を示している。なお、研究会で報告した中で、このモデルがm結合—nベクトルモデルに等価であることは正しくない事が判明したので訂正する。

CsMnBr₃ は準1D的なc面無いで120°構造をもつ物質であるが、比熱は複屈折の測定から弱いピークを一つもつ。¹²⁾ 他方、VCl₂等の物質は準2D的で弱い容易軸異方性をもつハイゼンベルグ系である。実験によれば臨界指数は2DH→3DH→3DIとクロスオーバーする。¹³⁾ また、MCによれば3DHは3DXYに近い臨界指数をもつ。⁵⁾ したがって、3DXYも多分MCの結果と同じように比熱は α が大きい強い異常を示すだろう。したがって、3Dと準1D間に明確な境界があると言える。また、3DIが強い発散を示すこと¹³⁾ から、イジング系でも同じことが言える。

5. まとめ

2DのイジングやXY型のFR系で、局所的構造と相転移の関係が明らかにされたが、¹⁴⁾ ここで考えた3DFR系でも局所構造が大事と言える。即ち、それを反映して非線型の素励起が存在する。それが相転移に効く場合には、それを充分に取り入れた扱いが必要

となる。3D的であっても4. で見てきたように一般にはそれは考慮されなければならない。準1D的ならば、ソリトンの励起のために、従来の範ちゅうに入れられない相転移が現れそうである。特に、容易軸をもつ系では著しい。下の表は以上の結果をまとめたものである。

(参考文献)

- 1) 目方守、足立公夫：固体物理 17 (1982) 491.
- 2) 目方守、網代芳民、足立公夫：科研費報告書 (1985年 3月)、物理学会等の講演
- 3) 例えば、M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn. 42(1977) 76.
- 4) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: J. Phys. C 6(1973) 1181; J. M. Kosterlitz: J. Phys. C 7(1974) 1046.
- 5) H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985) 3220.
- 6) Y. Ueno: J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985) 1005.
- 7) F. Matsubara and S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984) 4373. と今研究会発表.
- 8) K. A. Long and A. R. Bishop: J. Phy. A 12(1979) 1325.
- 9) H. J. Mikeska: J. Phys. C 11(1978) L29.
- 10) 川村光：1985 年秋季学会発表 と 今研究会発表.
- 11) M. Yosefin and E. Domany: Phys. Rev. B 32(1985) 1778.
- 12) 飯尾勝矩：私信
- 13) 門脇広明、生越浩二、平川金四郎等：研究会報告 (物性研究 44-4 (1985)).
- 14) Y. Ueno: J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中； 上野陽太郎：フィジクス 7 (1986) 93.

	準1D	3D
イジング	縦成分ソリトン 中間相 CsCoCl ₃	$ J_0 \lesssim J_2$ {3Dイジングクラス}
ハイゼンベルグ (容易軸)	{横成分ソリトン} 中間相 CsNiCl ₃	$ J_0 \lesssim J_1 $ {同上のクラス}, Vcl ₂
ハイゼンベルグ (容易面)	横成分ソリトン CsMnBr ₃	$ J_0 \lesssim J_1 $ 新しいクラス

不等式は3Dの条件。中間相と記した所以外は中間相はない。{ }内は推測を表わし、物質は代表的なものだけを示す。