

■ 中性子散乱で観る量子スピン系の 励起状態と磁気秩序

スピナー格子相関中性子散乱研究グループ

■ 加倉井和久^{*}、大沢 明^{*1}、長壁豊隆、田中秀数^{*2} ■

Observation of Spin Excitations and Magnetic Order in Quantum Spin System by Means of Neutron Scattering

Kazuhisa KAKURAI, Akira OOSAWA, Toyotaka OSAKABE, Hidekazu TANAKA
Research Group for Neutron Scattering Study on Spin-Lattice Correlations

TiCuCl₃ is a coupled S=1/2 spin dimer system, which has a singlet ground state with an excitation gap of $\Delta/k_B=7.5$ K. TiCuCl₃ exhibits variety of magnetic quantum phase transitions on application of magnetic field, pressure and on doping with non-magnetic ions. We report here neutron scattering investigation on spin excitations and induced magnetic order in TiCuCl₃.

1. はじめに

近年固体の磁性研究において、スピンを古典的ベクトルのように考えたのでは定性的にさえも説明できない、量子効果により引き起こされる磁気的現象を示す量子磁性体(量子スピン系)の実験と理論研究が活発に行なわれている。ハルデン鎖、スピン・パイエルス系、スピン梯子系等で観測される有限の励起ギャップをもった非磁性基底状態がそのような顕著な量子効果の例である。またこのような量子スピン系で観測される磁気量子相転移も近年精力的に研究されている。

相転移は通常、熱揺らぎによって起こり、この熱揺らぎによる相転移は長い研究の歴史がある。これに対して、量子相転移は異なる量子力学的基底状態間の相転移であって、相互作用定数や磁場などの制御変数の連続的变化によって引き起こされる[1]。量子相転移が起こるパラメータや磁場の値は量子臨界点と呼ばれている。量子相転移は基底状態の相転移であるので、絶対

零度での相転移である。量子臨界点近傍の低温領域は、量子臨界領域と呼ばれ、量子揺らぎと温度揺らぎによる新奇な臨界現象が理論的に予言されている。非磁性基底状態を持つ量子スピン系における磁場、圧力、不純物等に依る磁気秩序誘起はその典型的なものと言える。

このような系における磁気励起状態や誘起磁気秩序の研究には中性子磁気散乱の実験が重要な役割を果たして来た。それは固定された格子上に局在したスピンモーメントによる中性子磁気散乱断面積が

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \sum_i \exp(ik \cdot l) \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_0^a(0) S_i^b(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$$

のように記述でき、静的あるいは動的スピン相関を、空間と時間に対してフーリエ変換したものであるが、直接観測できるからである。スピン揺らぎは中性子磁気非弾性散乱のスペクトル中にある波数に対して特別なエネルギーを持つ磁気励起として観測され、その分散関係はこの磁性のダイナミクスをつかさどるハミルトニアンにより決まるために、系の理論的なモ

* kakurai@neutrons.tokai.jaeri.go.jp * 1 現所属：上智大学理工学部物理学科 * 2 東京工業大学極低温物性研究センター

デル・ハミルトニアンの直接的検証となることが明らかである。そして中性子磁気弾性散乱はその量子相転移により起こる磁気秩序を静的スピン相関として直接検証できる。

そこで非磁性基底状態を示す物質の本質を中性子非弾性磁気散乱により解明して、このような磁気量子臨界点で発現する磁気秩序を中性子弾性磁気散乱を用いて検証する研究を原研先端基礎研究センター・スピン格子相関中性子散乱研究グループと東京工業大学極低温物性研究センター・田中秀数教授研究室との協力研究でスピンドイマー系 TlCuCl_3 について行なった。

2. TlCuCl_3 の結晶構造と磁性

TlCuCl_3 は空間群 $P2_1/c$ に属する単斜晶系の結晶構造をもつ物質で、田中研究室で初めて合成された [2]。図 1 は TlCuCl_3 の結晶構造のモデルである。構造の構成単位は板状の形をした化学的ダイマー Cu_2Cl_6 で、これが a 軸方向に積層して Cu^{2+} の 2 重鎖を形成している。この 2 重鎖が bc 面内の単位胞の中心と角に位置している。 TlCuCl_3 の磁気的な基底状態は非磁性のスピン 1 重項状態であり、励起状態との間にギャ

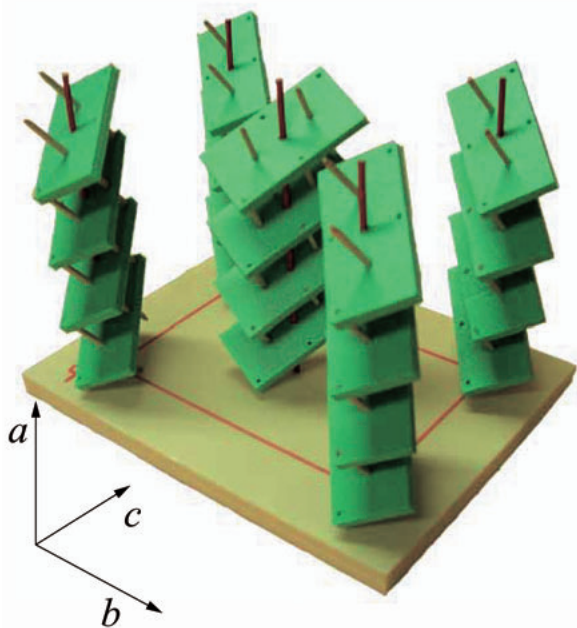


図 1 TlCuCl_3 の結晶構造モデル。

ップ $\Delta/k_B=7.5\text{K}$ があることが磁化率と磁化過程の測定から分かっている [2,3]。この基底状態は上記の構造から当初この物質は 2 重鎖が結合して形成される $S=1/2$ 梯子物質として理解できると推測されていた。

図 2 は中性子非弾性散乱で求めた TlCuCl_3 の磁気励起の分散関係である [4]。図 2 の (a) は a^* 方向 (2 重鎖方向), (b) は c^* 方向の分散関係である。これを見て分かるように、2 重鎖方向とそれに垂直な方向で同程度の分散がある。これからダイマー間の交換相互作用が 3 次元的であることが分かる。分散関係はこの他にも $(h, 0, 2h+1)$ 方向や $(h, 0, -2h+1.4)$ 方向についても調べた。スピンギャップを与える最低エネルギーの励起は $Q=(0, 0, 1)$ と、これに等価な逆格子点で起こることが分かる。得られた分散関係を 6 次までのクラスタ展開法で解析し、個々の交換相互作用の値を求めた

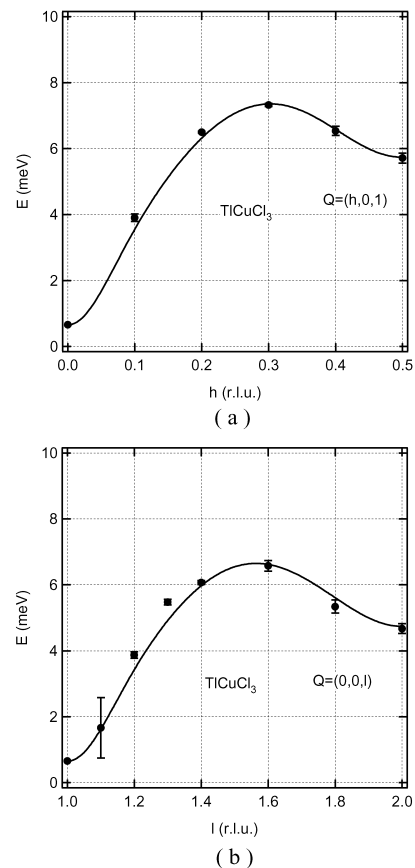


図 2 TlCuCl_3 の (a) a^* 方向 (2 重鎖方向), (b) c^* 方向の分散関係。

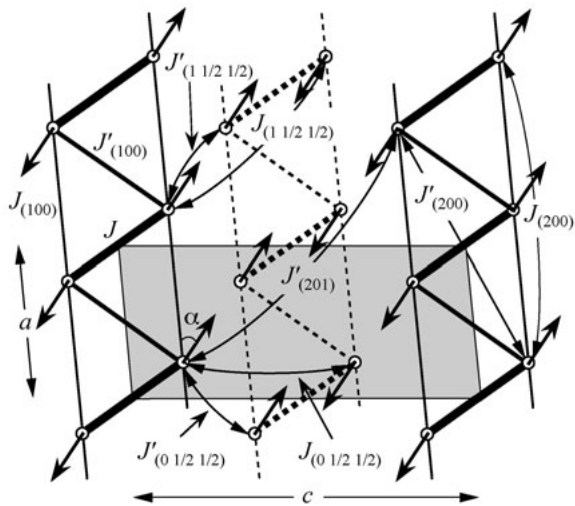


図3 TiCuCl₃の交換相互作用のネットワーク。

[4]。図3にTiCuCl₃の交換相互作用のネットワークを、表1に個々の交換相互作用の値を示した。スピンギャップの起源は化学的ダイマー Cu₂Cl₆内の強い反強磁性的交換相互作用Jである。このためにCu₂Cl₆内の2つのCu²⁺イオンのスピン1/2が反強磁性スピンダイマーを形成する。このスピンダイマーはダイマー間相互作用で2重鎖方向と(1, 0, -2)面内で結合している。(1, 0, -2)面内にはCu²⁺イオンのホール軌道d(x²-y²)が伸びていて、このためにこの面内のダイマー間相互作用が強くなる。ダイマー内の交換相互作用J/k_B=65.9Kに比べてギャップがΔ/k_B=7.5 Kと小さいのはダイマー間相互作用が強いためである。この非弾性中性子散乱の結果は、分散関係の測定とその解析から個々の交換相互作用の値を決定できることを示し、TiCuCl₃が当初構造から予想されていたS=1/2梯子系ではなく、三次元的に弱く結合したS=1/2ダイマー系であることを明らかにした。

表1 分散関係から求められた交換相互作用の値。単位は全てmeV。

$J = 5.68$ (AF)	
$J_{(100)} = 0.34$ (AF)	$J'_{(100)} = 1.70$ (AF)
$J_{(1\frac{1}{2}\frac{1}{2})} = 0.91$ (AF)	$J'_{(1\frac{1}{2}\frac{1}{2})} = -0.57$ (F)
$J'_{(201)} = 2.56$ (AF)	

スピン S=1/2 の2つのスピン S₁ と S₂ が反強磁性的交換相互作用 J S₁ · S₂ で強く結合したスピンダイマーの基底状態は1重項状態 |0,0> で、励起状態は3重縮退した3重項状態 |1,-1>, |1, 0>, |1, 1> である。マグノンと呼ばれるスピン3重項は、ダイマー間相互作用の横成分 (1/2)J_{ij} (S_i⁺S_j⁻ + S_i⁻S_j⁺) のために隣接するダイマーに飛び移ることができるので、マグノンは量子力学的粒子 (ボース粒子) のように結晶中を運動する。このため上記の実験で観測されたように、マグノンの励起エネルギーには分散が生じ、最低励起エネルギー Δ (スピンギャップ) はダイマー内の交換相互作用 J よりも小さくなる。また2つのマグノンが隣接したダイマー上に来ると、ダイマー間相互作用の縦成分 J_{ij}S_i^zS_j^z のために互いに相互作用をする。ダイマー間相互作用が反強磁性的であれば、相互作用は斥力になる。このような訳で、結合ダイマー系は相互作用をするボース粒子系として表すことができる [5]。

3. TiCuCl₃の磁場誘起反強磁性相転移

このような結合ダイマー系に磁場をかけると、スピンギャップが閉じる臨界磁場 H_c=Δ/gμ_B で反強磁性秩序状態への相転移が起こる。この磁場誘起反強磁性相転移はマグノンのボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) として記述でき [6]、TiCuCl₃ で観測された磁場誘起相転移に伴う種々の物理量の変化は、マグノンの BEC の理論によってよく説明される。

磁場誘起反強磁性相のスピン構造を H ∥ b について中性子弾性散乱で調べた [7]。磁気ブラッグ散乱が最低磁気励起を与える逆格子点 (h を整数, l を奇数として Q=(h, 0, l) の点) で観測された。図4は様々な温度で測定した Q(1, 0, -3) の磁気ブラッグ散乱強度の磁場変化である。ブラッグ散乱強度は転移磁場 H_N(T) までは殆どゼロであるが、H_N(T) で急速に増加する。この測定からも磁場誘起反強磁性相転移が起こっていることが確認できる。様々な磁気ブラッグ散乱の強度を測定して、図3に示されたような磁場に垂直なスピン成分の秩序化を確かめた。このスピン構造は表1の交換相互作用と矛盾しない。図3のスピンが a 軸となす角度 α の値は α = 39° である。このように α の値が決まるのは弱い異方性のためであると考えられる。

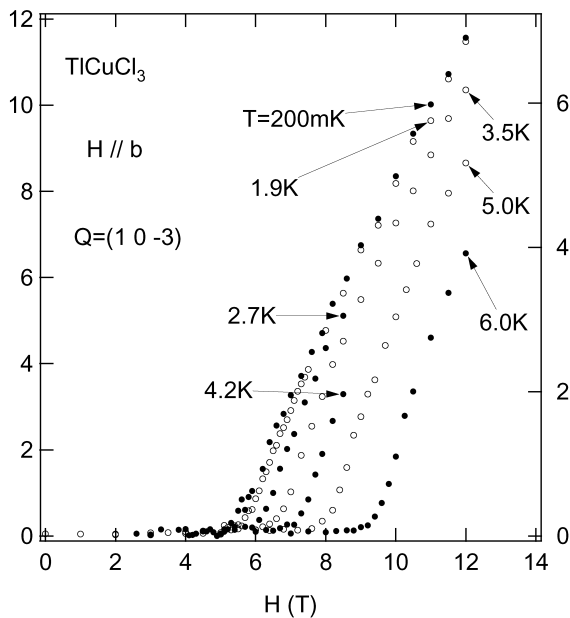


図4 $Q=(1, 0, -3)$ の磁気ブラッグ散乱強度の磁場依存性。

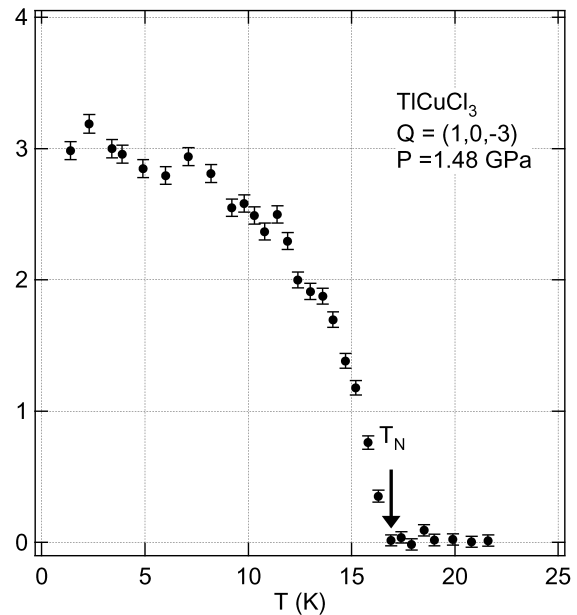


図5 $P=1.48$ GPa における $Q=(1, 0, -3)$ 磁気ブラッグ反射の温度依存性。

4. TiCuCl_3 の圧力誘起反強磁性相転移

ダイマー間の交換相互作用 J_{ij} を大きくするとマグノン励起の分散の幅が大きくなるので、スピングャップ Δ は減少する。ダイマー間相互作用はダイマー間の距離が縮むと一般に大きくなると考えられるので、静水圧を加えるとスピングャップが減少し、ある臨界圧力 P_c で反強磁性状態へ相転移が起こる可能性がある。実際に TiCuCl_3 の静水圧下での磁化測定に依り、臨界圧力 $P_c \sim 0.04$ GPa 以上の圧力でこのような反強磁性秩序が存在することが後藤等[8]により示された。この磁気秩序の実態を調べる為に TiCuCl_3 の圧力下の中性子弾性散乱実験を行なった[9]。

図5は $P=1.48$ GPa における $Q=(1, 0, -3)$ 磁気ブラッグ反射の温度依存性である。 $T_N=16.9$ K で磁場誘起相転移に対応するブラッグ反射の位置と同じ位置に磁気ブラッグ反射が観測され、散乱強度は温度を下げると増大する。以上の結果から、静水圧を加えると $Q=(0, 0, 1)$ に位置するギャップは閉じ、1重項状態から反強磁性状態に量子相転移が起こることが分かる。またこの反強磁性秩序状態は転移点直下では $H \parallel b$ の

磁場誘起相転移で観測したものと同一であるが、10K でモーメントの向きが a - c 面内から立ち上がり、 b 軸方向に傾いたコリニアアな構造をとることが偏極中性子散乱実験により明らかになった[10]。これは磁化と格子が強く相関しており、磁化の発達と共にこの磁気弾性結合に依り、 b 軸異方性が加わってくることで発現すると推測される。

5. $\text{TiCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}$ における不純物誘起反強磁性相転移

スピングャップ系の磁性イオンを少量の非磁性イオンで置換すると、基底状態が反強磁性状態になる不純物誘起反強磁性相転移がスピルパイエルス系 CuGeO_3 を初めとして様々な擬1次元系で観測されている[11]。この相転移は不純物のために1重項状態をつくることができなくなった不対スピン同士が、その間に位置する1重項スピン対の励起状態を介して交換相互作用をすることによって起こる[12]。この不純物誘起反強磁性相転移は「湖に小石を投げ入れると水面に薄く氷が張る」ことに例えることができる興味深い量子

多体现象である。不純物誘起反強磁性相転移は $\text{Tl}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cl}_3$ においても観測された[13]。その不純物誘起反強磁性秩序構造を明らかにする為に $\text{TlCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ の中性子弾性散乱を行なった。反強磁性秩序を表す磁気ブラッグ反射が、磁場誘起反強磁性相でのブラッグ反射の位置と同じ $Q=(h, 0, 1)$ (h は整数, l は奇数) で観測される[14]。図6は $x \sim 0.03$ の試料での $Q=(1,0,-3)$ 磁気ブラッグ反射の温度依存性である。このように TlCuCl_3 , $\text{TlCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ における磁場誘起, 圧力誘起, 及び不純物誘起反強磁性秩序は全て同じ秩序ベクトル $Q=(0, 0, 1)$ で与えられる。

$\text{TlCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_3$ では母体であるホストのダイマーの3重項マグノン励起が存在するはずであるので, これを中性子非弾性散乱で調べた[14]。図7は $x \sim 0.03$ の試料における $Q=(0, 0, 1)$ の励起エネルギーの温度依存性である。 $T_N=3.4$ K以上の常磁性相での励起エネルギーは $E \sim 1.25$ meVで純粋な TlCuCl_3 における励起エネルギー $E \sim 0.65$ meVの約2倍である。興味深いことは, T_N 以下でブラッグ散乱強度に比例するかのように励起エネルギーが増加することである。これは不純物間に位置するスピンドイマーの3重項励起に不純物誘起反強磁性秩序が大きく影響することを示すものである。

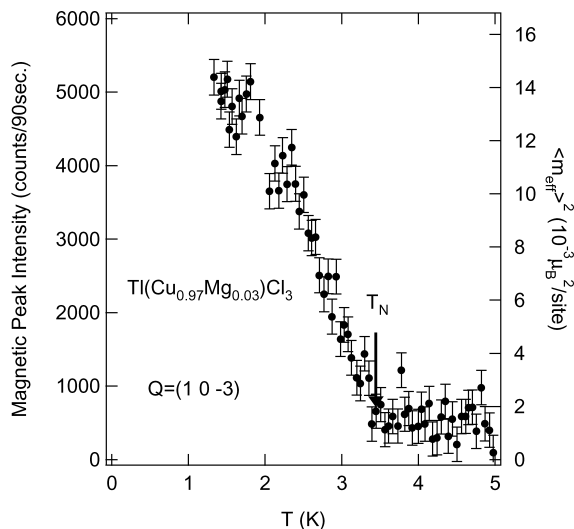


図6 $\text{Tl}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cl}_3$ の $Q=(1,0,-3)$ 磁気ブラッグ反射の温度依存性。

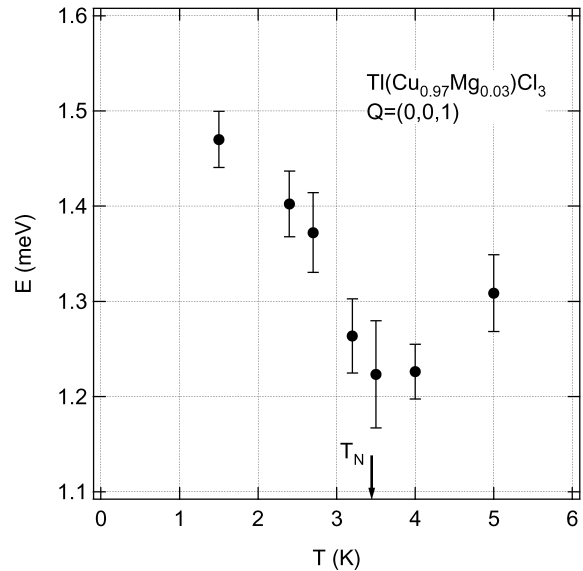


図7 $\text{Tl}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Cl}_3$ における $Q=(0, 0, 1)$ の励起エネルギーの温度依存性。

6. おわりに

我々はスピンギャップを持つ TlCuCl_3 の磁氣的性質、磁場、圧力、不純物誘起反強磁性量子相転移を中性子非弾性、弾性散乱を用いて研究した。その結果この系が典型的な $S=1/2$ 結合ダイマー系であることを明らかにし、この量子スピン系における様々な量子相転移の反強磁性磁気秩序を初めて決定した。このように一つの系で磁場、圧力、不純物誘起磁気秩序を観測できる量子スピン系は珍しく、この様々な誘起磁気秩序がほぼ同じ磁気構造を示すことが初めて明らかにされた。さらにその誘起モーメントが十分に大きくなる圧力誘起秩序では、スピン-格子相関に起因すると思われる再配列が初めて観測された。また不純物誘起反強磁性相のスピンドイナミックスの研究で対スピンの秩序がホストのダイマーに staggered order を生じさせるために起こるとされる不純物誘起反強磁性相転移温度 T_N 以下における3重項励起ギャップの増大を観測した。この一連の TlCuCl_3 の中性子散乱実験が結合ダイマー系の量子相転移を明らかにすると共に、さらにこのような量子スピン系におけるスピン-格子相関の重要性等の新しい観点を指摘したと言えるであろう。

参考文献

- [1] S. Sachdev, in *Quantum Phase Transition* (Cambridge University press, Cambridge, 1999) p. 3.
- [2] K. Takatsu, W. Shiramura and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1611(1997).
- [3] W. Shiramura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1900 (1997).
A. Oosawa, M. Ishii and H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 265(1999).
- [4] A. Oosawa et al., *Phys. Rev. B* **65**, 094426 (2002).
- [5] T. M. Rice, *Science* **298**, 760 (2002).
- [6] T. Giamarchi and A. M. Tsvelik, *Phys. Rev. B* **59**, 11398(1999); T. Nikuni et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5868(2000); S. Wessel and S. Haas, *Phys. Rev. B* **62**, 316(2000).
- [7] H. Tanaka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 939(2001).
- [8] K. Goto et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3254(2004).
- [9] A. Oosawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1026(2003).
- [10] A. Oosawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1446(2004).
- [11] M. Hase et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4059(1993); T. Masuda et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4566(1998); M. Azuma et al., *Phys. Rev. B* **55**, R8658(1997); Y. Uchiyama et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 632(1999).
- [12] H. Fukuyama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2377(1996); C. Yasuda et al., *Phys. Rev. B* **64**, 092405(2001); H. -J. Mikeska et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217204(2004).
- [13] A. Oosawa, T. Ono and H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **66**, 020405(2002).
- [14] A. Oosawa et al., *Phys. Rev. B* **67**, 184424 (2003).

