

サブミリ波 E S R 及び遠赤外分光による
スピンパイエルス物質 CuGeO_3 の研究

神戸大学理学部助教授

太田 仁

サブミリ波ESR及び遠赤外分光によるスピンパイエルス物質CuGeO₃の研究

1 研究の背景と目的

スピンパイエルス転移は、 $S=1/2$ の一次元ハイゼンベルグ量子スピン系が格子系とスピン-フォノン相互作用によってスピンパイエルス転移温度 T_{sp} 以下で格子が倍周期にひずみ、スピン系の基底状態が一重項($S=0$)になる転移である。スピンパイエルス転移の研究は理論実験両面から1980年頃势力的に研究されたが、この時実験的に研究されたモデル物質はTTF-AuBDTやMEM(TCNQ)₂などすべて有機物質であった。当時これは有機物の格子が無機物に比べ柔らかいため、無機物のスピンパイエルス物質を作ることは困難なのではないかと考えられていた。しかし2年前東大の長谷と内野倉らによって無機物質であるCuGeO₃がスピンパイエルス転移を示すことが帯磁率の測定などから指摘された。[1]その後さらにスピンパイエルス転移を特徴づける T_{sp} 以下の温度での格子の倍周期の歪が

CuGeO₃の電子線回折、X線回折及び中性子回折で明らかとなった。またこの系の磁性を特徴づける一次元鎖内の交換相互作用は、中性子散乱や超強磁場磁化測定から5.2~7.9meVと見積もられ、鎖間相互作用はその1/10以下と見積もられた。図1はCuGeO₃の温度磁場相図を示しているが、有機物スピンパイエルス物質TTF-AuBDTやMEM(TCNQ)₂と良くスケールしている。この相図の特徴は、高温で格子に歪のない相(U相)、 T_{sp} 以下の温度領域に格子が倍周期に歪みスピンが基底一重項をとる相(SP相)、そして低温で H_c 以上の強磁場中でまだその物理的描像が明らかとはなっていない磁気相(M相)を持つ点である。我々のサブミリ波ESR測定の特徴は、パルス強磁場とミリ波及びサブミリ波光源を組み合わせる様々な磁場で電子スピン共鳴(ESR)を観測できる点にある。CuGeO₃の場合 $T_{sp}=14$ K、 $H_c\sim 12$ Tであるため、図1のハッチ領域で示したようにSP相とM相のちょうど境界領域を含めて3つの異なる磁場領域でESRを観測することが可能である。我々はすでにpreliminaryな実験からU相、SP相、M相それぞれのESRのg値が異なることを明らかにしていたが[2]、さらに詳細な温度依存性を観測することによって有機物スピンパイエルス系TTF-AuBDTで報告されているようなgシフトがCuGeO₃でも存在するかどうかを明らかにするとともに、周波数依存性などからCuGeO₃のスピンパイエルス状態に関する新たな知見を得ようというのが本研究の目的である。また遠赤外分光の測定もおこなうことによってスピンパイエルス転移において重要な役割をこなう格子系のフォノンの特に転移の前後での振る舞いを明らかにしようとするものである。

2 研究方法・研究内容

16Tまでのパルス強磁場と光源として後進行波管及び本助成金で導入したガン発振器を用いてCuGeO₃単結晶の図1のハッチ領域に相当するミリ波及びサブミリ波領域のESRを1.8Kから300Kの温度範囲で測定した。また計測システムは本助

能を向上させることができ、結果的に吸収線幅が相対的に狭いCuGeO₃のESRとgシフトの観測が可能となった。ESRの温度変化の測定はCuGeO₃単結晶の3軸すべてについておこなった。またCuGeO₃のフォノンを観測するための遠赤外透過測定は、マイケルソン型フーリエ分光器を用いて30から250cm⁻¹のエネルギー領域で、4.2K、77Kおよび300Kの温度で測定した。

3 研究結果

図2に各周波数および各結晶軸に磁場をかけた場合におけるCuGeO₃単結晶のESRのg値の温度依存性を示す。[3]まず温度T₃₀以上の常磁性領域においてg値は周波数と温度にはほとんど依存しないことが明らかとなった。この温度に依存しないg値は我々の測定周波数よりずっと低い普通の10GHzのXバンドESRでもいくつかのグループで観測されており、これはCuGeO₃が普通常磁性領域でgシフトを示す一次元磁性体と考えられることからするとかなり異常な振る舞いである。千葉大の山田らはこの原因として一般に信じられている結晶構造からCuGeO₃がわずかに歪んでいるためDzyaloshinsky-Moriya相互作用が生じているためであると主張しているが、この真偽を明らかにするためにはX線回折などによる詳細な構造解析が必要である。またCuGeO₃では中性子回折から格子定数の異常に大きい温度変化が報告されているが、我々は結晶場の解析からその影響を見積もったが、その影響は実験誤差の範囲内であるという我々の測定結果とコンシステントな結果を得た。磁場をかける軸によって常磁性共鳴(EPR)のg値にかなり異方性が見られるが、これはこれまで我々が測定してきた様々な銅酸化物のESRの結果と結晶の対称性から考えて十分妥当なものである。ところが、T₃₀以下の温度になると温度に対してほぼ一定のg値を示していたEPRに対して温度を下げるにしたがって連続的なgシフトが観測された。しかもこのgシフトは周波数および結晶軸依存性が大きい。たとえば、SP相の場合低温にするにつれてg値がb軸は増加するが、aとc軸では減少し、変化の割合はbとc軸が大きくa軸では小さい。周波数依存性は高周波数にいくほどg値の変化は小さくなっている。一方M相ではg値がまったくSP相と逆になっている。これまでSP相やM相でのgシフトはTTF-AuBDTで報告例があるが、このように系統的な周波数および結晶軸依存性がスピンパイエルス系で測定されたのは我々のこのCuGeO₃の測定が初めてである。我々はSP相のgシフトについても結晶場の計算から解析をこころみたが、スピンパイエルス転移による格子歪みは、観測されたgシフトを説明するには小さ過ぎることがわかった。したがって観測されたgシフトを説明するには局所的な電子状態を考えるのではなく、一次元鎖全体の量子効果として記述することが必要なのではないかと考えられる。したがってM相のgシフトがSP相のそれとまったく逆であることはM相の基底状態を理解する上で決定的意味を持つと考えられるが、SP相のgシフトが完全には理解できない現状では、それとM相の基底状態の理解は今後に残された問題であるといえる。

CuGeO₃の遠赤外透過測定からは49, 135, 165, 206 cm⁻¹の4つの吸収が4.2Kで観測されたが、これらの吸収はT₃₀以上の77Kでも観測され我々の測定領域ではス

ピンバイエルス転移による変化は観測されなかった。[4]このことは T_{sp} 以下で5つの新しい散乱が観測されるラマン散乱とは対照的で、さらに低エネルギー領域などより広いエネルギー領域での遠赤外分光が今後の課題である。

4 研究がもたらす効果および波及効果

本研究による CuGeO_3 の T_{sp} 以下における g シフトの観測は初めてのものであり、TTF-AuBDTにおける g シフトをあわせて考えるとこのような g シフトがスピンバイエルス系の普遍的現象であることを示唆しており、しかもこのような g シフトがローカルな格子歪みの結晶場に対する効果では説明できないということは、一次元量子スピン系+格子系の問題として g シフトを捉えるべきことを示唆している。またM相の g シフトがSP相のそれとまったく逆であることは、これまで明らかになっていないM相の磁気状態の理解に新しい手がかりを与えている。したがってこのような結果をもとにスピンバイエルス系に対する新しい理論的展開が期待されるとともに、量子力学的効果が最も大きい $S=1/2$ 量子スピン系の理解が前進するものと期待される。

図 1

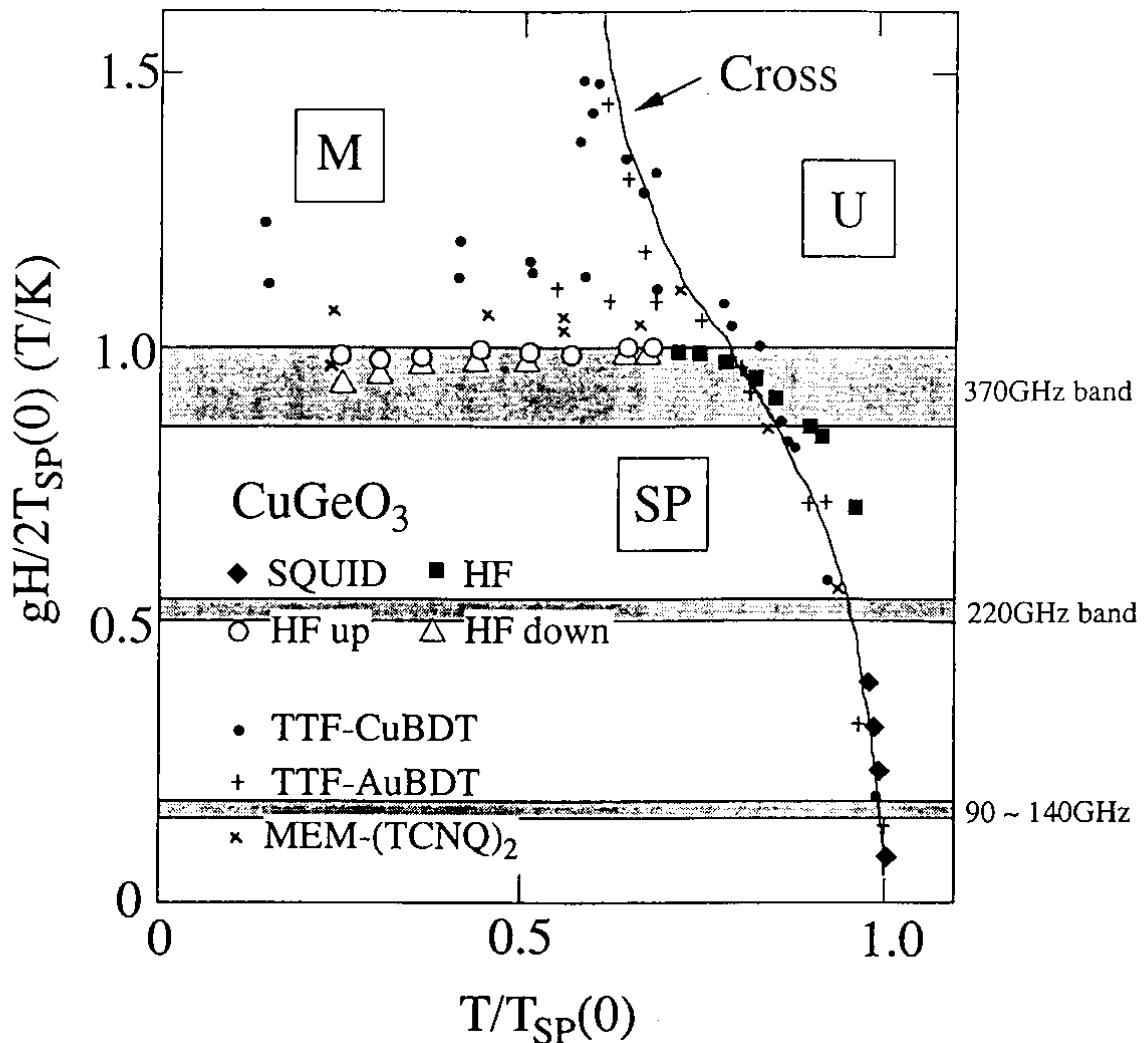
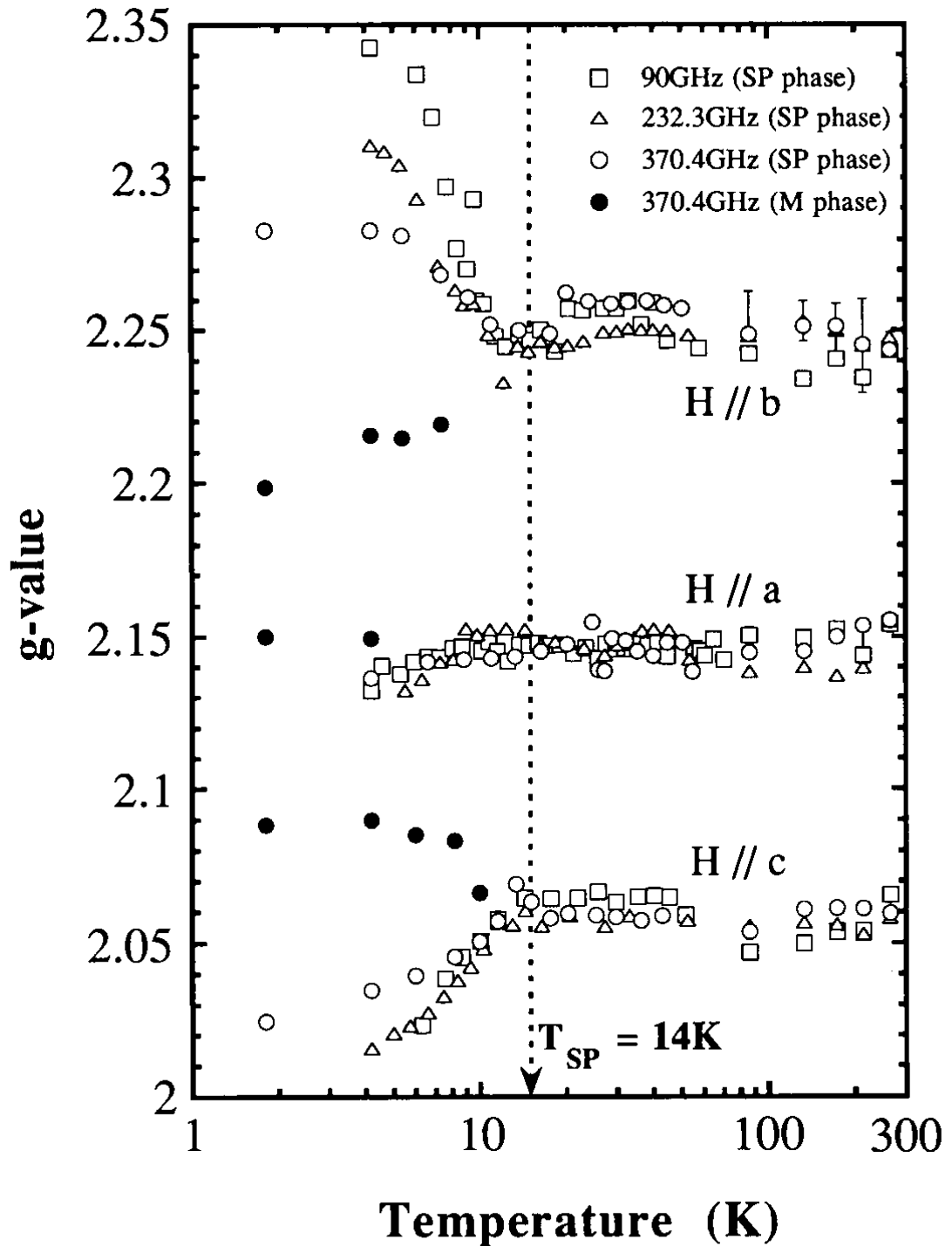


図 2



References

- [1] M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3651.
- [2] H. Ohta, S. Imagawa, H. Ushiroyama, M. Motokawa, O. Fujita and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 2870.
- [3] Y. Yamamoto, H. Ohta, M. Motokawa, O. Fujita and J. Akimitsu: To be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- [4] H. Ohta, Y. Yamamoto, S. Imagawa, T. Nanba, K. Watanabe, M. Arai, M. Motokawa, O. Fujita and J. Akimitsu: Int. J. Infrared & MMW 16 (1995) 501.