

二次元格子上の磁性と熱測定

竹田和義, 山形一夫*

(平成3年10月17日受理)

Calorimetric Study of Two-Dimensional Magnetic Systems

Kazuyoshi Takeda and Kazuo Yamagata

(Received October 17, 1991)

Thermal and magnetic properties of two-dimensional spin systems have been summarized from the experimental point of view. The contents of this review article are

- (1) The aim of the study of low-dimensional systems.
- (2) Possibility of magnetic phase transition and heat capacity curve of two-dimensional lattices.
- (3) Crossover phenomena induced by temperature and external magnetic field.
- (4) Phase transition in magnetically diluted systems.
- (5) Some remarks of frustrated systems.

The magnetic model systems treated in this article are mainly two-dimensional systems such as $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ($M:\text{Mn, Co}$), except a few one-dimensional compounds like $(\text{CH}_3)_3\text{NCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_3)_4\text{NMnCl}_3$.

1. はじめに

低次元格子, ランダム格子, フラストレーションのある格子等の理論的・実験的導入により相転移一般論は着実な発展をしつつある。その中で二次元格子は相転移の存否の問題も含め基本的な系である。最近では La_2CuO_4 などの高温超伝導体の母体が, 磁気的には二次元ハイゼンベルグ反強磁性体(2-dHAF)であることに関連し, さらに注目を集めている。特にアンダーソンがこれまで

の常識に反し, 2-dHAF量子スピン系($S=1/2$)の基底状態は長距離秩序の存在しないResonating Valence Bond (RVB)状態であろうと指摘して以来, 局在のみならず非局在電子低次元格子に関する研究は夥しい¹⁾。一方, 一次元系においては1-dHAF系で $S=1$ などの整数スピンからなる系の集団励起が, $S=1/2$ の場合のように連続的に立上らず, あるしきい値をもつというハルデンギャップの仮説も統計基礎論に新しい問題を投げている²⁾。

ここでは, このような重要な問題に直接言及するわけではないが, 従来の低次元格子磁性体の研究の流れの中で注目されてきた二次元格子上の磁性を, 熱測定という立場で概観し, 現在の課題に触れてみたい。

2. 二次元格子磁性体の特徴から

この節では二次元格子磁性体の特徴のいくつかを述べ次節で示す実験例を理解する助けとしたい。

2.1 何故低次元か

強磁性体のキュリー点の出現や, 合金における秩序無秩序転移に代表されるような多体問題を正確に取扱うのは一般に難しい。ワイスの分子場理論(1907)やブラッグ

九州大学工学部応用理学教室: 福岡市東区箱崎 6-10-1 〒812

*いわき明星大学物性学科: いわき市中央台飯野 5-5-1 〒970

Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812, Japan.

* College of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, Chuodai-Iino, Iwaki, Fukushima-ken 970, Japan.

・ウィリアムズの近似(1934)は、粒子間の相互作用の中身には立ち入らなかつたが、それらを平均場で置きかえることにより、ある有限温度で相転移を起すことをみごとに説明した。しかし現実には比熱が転移温度直上で尾を引くなどの短距離秩序の効果を定量的に記述するには相互作用の機構をとり入れたより厳密な統計理論が要求された。

磁性体においては、量子力学の完成に伴い、ハイゼンベルグにより交換相互作用(1926)が定式化され、それ以後種々の重要な機構が明らかにされてきた。換言すれば、系のモデルハミルトニアンがきちんと表現出来るようになった。以下、局在スピンの系に基づき話を進めよう。磁気モーメント μ は一般に

$$\mu = -g \mu_B S \tag{1}$$

で表わせ、 i および j 番目の磁気モーメント間の相互作用のハミルトニアンは

$$H_{ij} = -2J_{ij} S_i \cdot S_j \tag{2}$$

で示せる。 S はスピン演算子でその x, y, z 成分は交換関係に従う。 J_{ij} は相互作用の強さを示しその符号は強磁性(正)または反強磁性(負)を決める。また J_{ij} の異方性はそれを通じてスピン成分の平均値に異方性を与える役目も担う。一般には最近接間の J_{ij} で系の性格は決定するが、遠くの格子点まで及ぶ場合にはフラストレーションの原因にもなる。問題は(2)式を結晶全体にわたり寄せ集め物理量を求めることに帰すが、これをまともに解くのは困難である。そこで思考の簡素化、つまり格子およびスピンの対称性まで含めた低次元化が行われた。しかし、そのおかげで疑う余地のない解析的な解が求まり、近似理論では求まらなかった系の本質が顔を出しはじめた。この簡素化がもたらした特記すべき2, 3の例を上げよう。

第1の例は周知のオンサガーの厳密解である³⁾。彼はスピン空間の一次元化を行い(2)式の z 成分 $-2J_{ij} S_i^z S_j^z$ (イジングモデル) を二次元格子上で正確に取扱った。それによると、 $S_i^z = \pm 1/2$ 、 J_{ij} を Fig.1 のようにとった場合の二次元格子の比熱は、 $J_0 = J_1$ では対数発散を伴う相転移を起すが、 J_1 が小さくなるに従いピークは低温側に移行し、 $J_1 = 0$ の極限ではもはや有限温度で転移が起らなくなることを示す (Fig. 2 に J_1/J_0 に対する理論値と、 $J_1/J_0 = 0.02$ に対応する $(\text{CH}_3)_3\text{NHCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の実験例が示してある ($J_0/k_B = -14.2\text{K}$)⁴⁾。彼の理論は単に相転移における相互作用空間における次元数・トポロジーの重要性を指摘したのみならず、解析的であるが故に、その後展開されている多くの相転移論の試金石になっている点に重要な意義がある。

低次元化がもたらした第2の成果は、オンサガーの

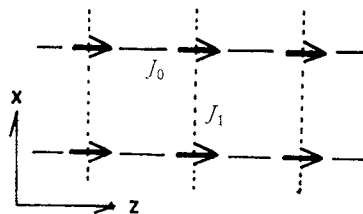


Fig. 1 Anisotropic exchange interactions on a square lattice.

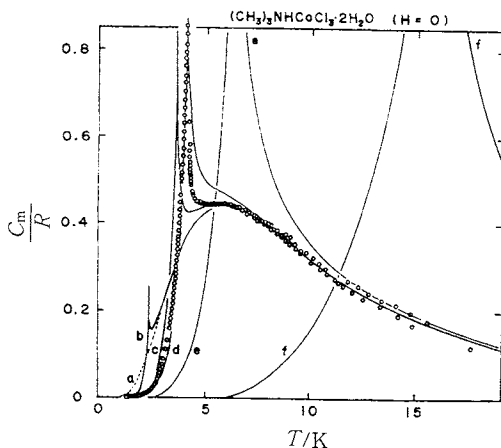


Fig. 2 Magnetic heat capacity for a 2d-Ising net with $J_1/J_0 = 0$ (a), 0.001(b), 0.01(c), 0.02(d), 0.1(e) and 1.0(f). The open circles are the experimental data for $(\text{CH}_3)_3\text{NHCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($J_0/k_B = -14.2\text{K}$)⁴⁾. R is gas constant.

解では言及できない量子効果の重要性を一次元格子で明らかにした例である。換言すればスピンの x, y, z 成分の非可換性に基づく状態のまじり(量子的ゆらぎ)と、それによって生じる基底エネルギーの低下である (Fig. 3)。基底状態⁵⁾と励起⁶⁾についてはほぼ厳密に記述されている。現在では、二次元格子での量子効果が非局在電子系も含め重要な問題となっている。

第3に言及すべきことは、これらの解を検証すべき低次元モデル物質の開拓である。長谷田・渡辺・ミーデマによる $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 1-dHAF ($S=1/2$) 系の先がけとなり⁷⁾、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ は量子系の低温励起(比熱・帯磁率⁸⁾、スピン波分散⁹⁾)の定量的検証のモデルシステムとなった。これまで多くの物質が開拓され、高温超伝導体の CuO_2 面の磁性と伝導の問題がひとつの象徴的課題となっている。

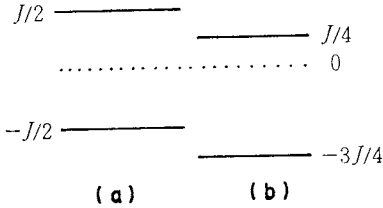


Fig. 3 Eigen value of the two-spin system.
 (a): Ising model $-2JS_1^z S_2^z$.
 (b): Heisenberg model $-2JS_1 \cdot S_2$.

2.2 二次元格子における相転移の存否と比熱の形

イジングスピン系では、比熱に対数発散を伴う相転移が生じ、転移温度 T_C は

$$\sinh\left(\frac{2J_0}{k_B T_C}\right) \sinh\left(\frac{2J_1}{k_B T_C}\right) = 1 \quad (3)$$

で与えられる (Fig. 2)。一方ハイゼンベルグスピン系の場合には、低温で熱的ゆらぎの減少とともに量子的ゆらぎの効果が大きくなってくる。このため有限温度で自発磁化は生じなく¹⁰⁾、スピン相関も絶対零度に向って発散する^{11), 12)}。絶対零度における副格子磁化の大きさなども最近明らかになりつつある^{11), 13)}。さて、比熱はどのような曲線を書いて絶対零度の秩序状態に到るであろうか。結論的には、厳密解はなく、一次元系の比熱のように幅広い山を示すことが予想される。定量的にはこの山の高温側では高温展開¹⁴⁾、低温ではスピン波近似などの低温展開で記述できる。ブロードな山の所は、グリーン関数の方法により発散タイプの異常は示さないことが定性的に明らかにされている^{15), 16(a)}。まず高温展開では、比熱・帯磁率は各々

$$C_V = \frac{2}{3} N k_B z S^2 (S+1)^2 x^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n x^n\right) \quad (4)$$

$$x = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B T} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n x^n\right) \quad (5)$$

$$x = J/k_B T, \quad (z; \text{最近接相互作用の数})$$

で与えられる。一方低温ではスピン波理論から比熱は

$$C_V = \frac{14.424}{\pi} \left(\frac{k_B}{2z|J|S}\right)^2 T^2 \quad (2\text{-dHAF}) \quad (6)$$

$$C_V = \frac{\pi}{24} \left(\frac{k_B}{JS}\right) T \quad (2\text{-dHF}) \quad (7)$$

となる。強磁性と反強磁性では温度依存が各々 T^1, T^2 である。しかし低次元系ではスピ波理論にマグノン発散の問題があり、特に量子スピン系ではこれを解決しなくてはならない。この困難は最近高橋によりその方法が提示され、16)式に対応すべき比熱は

$$C_V \div \frac{3\zeta(3)}{4\pi(2|J|m)^2} T^2 \quad (8)$$

$$m = S + 0.078974$$

となることが明らかにされた ($\zeta(3)$ はリーマン関数)¹¹⁾。この差は T^2 項の係数の差として熱測定から検証し得る重要な課題である。なお、スタンレーとカプランは15)式の6項までの係数を求め

$$k_B T_{SK} = \frac{|J|}{5} (z-1)[2S(S+1)-1] \quad (9)$$

で与えられる温度 T_{SK} で帯磁率が発散する相転移を予想した¹⁷⁾。しかし、山地・近藤は8項までの係数を求め、これに疑問を投じた¹⁸⁾。

イジング系では3)式を満たす T_C で相転移を起し、ハイゼンベルグ系は絶対零度に到って自発磁化が出現する。この中間はどうなるか、二次元面内のスピン異方性の効果(A)と面間の三次元方向からの摂動が効く場合(B)に分けて考えてみよう。各々の場合のハミルトニアンを

$$H^A = -2J \sum_{\text{(面内)}} \{ (1-\eta) (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + S_i^z S_j^z \} \quad (10)$$

$$H^B = -2J \sum_{\text{(面内)}} S_i \cdot S_j - 2\eta J \sum_{\text{(面間)}} S_i \cdot S_j \quad (11)$$

とおき、転移温度 $T_C(\eta)$ の η 依存性を定性的に図示すると Fig. 4 のようになる^{15), 19)-21)}。いずれの場合も $\eta=0$ が二次元ハイゼンベルグ系に対応する。実験的に $\eta \rightarrow 0$ を意識したいくつかの報告があるが、今の所 $\eta \approx 10^{-2} \sim 10^{-5}$ 程度まで追い込んだ系はいずれも明確な T_C が観測され²²⁾、しかも反強磁性体の場合は T_{KT} を与える(9)式近くで比熱に小さいピークを示す(後述)。

2.3 クロスオーバー

一般に転移温度における発散の強さを示す臨界指数は、

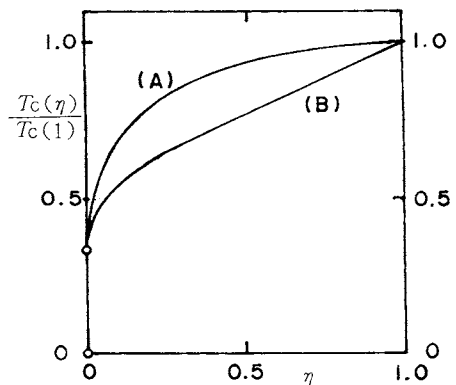


Fig. 4 Dependence of transition temperature $T_C(\eta)$ on spin anisotropy(A) and inter-layer interaction(B)¹⁹⁾⁻²¹⁾.

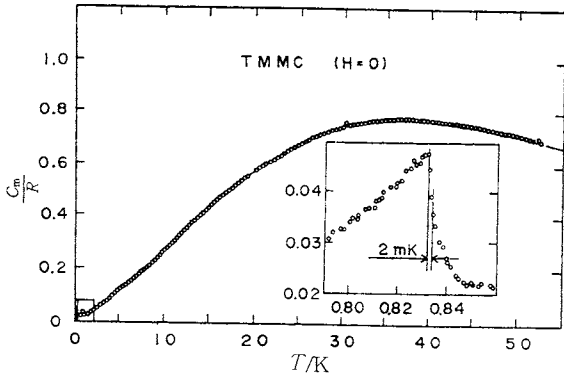


Fig. 5 Magnetic heat capacity of TMMC (open circles). Drown curve corresponds to the theoretical estimate for a 1dHAF with $J_0/k_B = -6.7\text{K}$. R is gas constant.

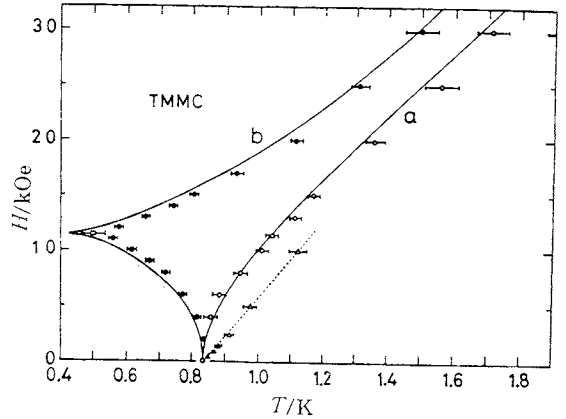


Fig. 6 Magnetic phase diagram of TMMC. Open and closed circles represent, respectively, the experimental phase boundary for the in-plane hard and in-plane easy axes, and a and b and corresponding theoretical curves²⁴⁾.

格子の次元数, 秩序変数の対称性, 相互作用の範囲などで決まり, 物質のこまかい性質によらない普遍的なものである (ユニバーサリティ)。しかし現実の物質では転移点に近づくに従って格子次元数が実効的に高い次元に移ったり, またはスピンの対称性が高いものから低いものへ移ってゆく効果が, 臨界指数や転移温度などに反映されるようになる。換言すれば, 摂動的に存在するスピンの異方性あるいは鎖間または面間の三次元的相互作用が臨界現象に影響を与える。ここでは次元系へのクロスオーバーの典型例を示し, 次節で二次元系の例を概観しよう。

Fig. 5 は鎖内 (J_0) 鎖間 (J_1) の相互作用比 $|J_1/J_0| \approx 10^{-4}$ の $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC) ($T_N = 0.84\text{K}$) の磁気比熱である。 $T) T_N$ の直近までで次元反強磁性体の $S = 5/2$ に対する理論曲線と一致するが T_N で比熱に分子場的立ち上り (温度幅数 mK) を示し三次元秩序に入る^{24), 25)} (この塩のクロスオーバー温度に関しては文献 23) (a) を参照されたい)。

次に磁場で誘起したスピン対称性のクロスオーバーの例をみよう。一般に反強磁性ハイゼンベルグスピン系に磁場をかけると, その方向のゆらぎが押えられ, 磁場に垂直なスピン成分が成長する^{14), 24), 26)}。スピン相関も実効的に XY 型に移ってゆく。その効果はスピン相関距離 ξ_{1d} の伸びとなり, 転移温度 $T_N(H)$ の上昇を伴い, 比熱のピークの移動として観測にかかる: 擬次元系では分子場近似から $T_N(0)$ は

$$T_N(0) = 2S^2 |J_1| z \xi_{1d}(T_N) \quad (12)$$

で与えられる。 $\xi_{1d}(T)$ はハイゼンベルグ, XY, イジン

$$\left. \begin{aligned} \xi_{1d}^H(T) &\approx 2S^2 |J_0| / k_B T \\ \xi_{1d}^{XY}(T) &\approx 4S^2 |J_0| / k_B T \\ \xi_{1d}^I(T) &\approx \frac{1}{2} \exp(|J_0| / k_B T) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

で与えられ²⁷⁾, 同じ温度に対し, $\xi_{1d}^H < \xi_{1d}^{XY} < \xi_{1d}^I$ となる。 Fig. 6 は TMMC における $T_N(H)$ の上昇を示している²⁴⁾。 $T_N(H)$ の最高値は $T_N(0)$ の 3 倍にもなり XY よりもさらにイジング系へ向うクロスオーバーを暗示する。以上は定性的な解釈であるが, より詳しくは文献 24) などを参照されたい。次節でクロスオーバーが比熱の形に及ぼす効果を見る。

2.4 磁気希釈系

これまで述べた議論には格子の周期性・規則性がもとより考慮されていた。一方ランダム性をパラメーターにして相転移・励起の問題を論じることも重要であり, スピングラス, スケーリング則, ランダム磁場効果, パーコレーション等多くの研究がなされている。ここでは最も単純な磁気希釈効果に限って述べる。

一般に磁性イオンを非磁性イオンで置換すると相互作用の径路が切断され, 転移温度 $T_N(X)$ は, 磁性イオン濃度 X とともに下る。ひとつの磁性イオンのまわりに多くの径路がある三次元系の方が切断の効果が鈍く, 逆に擬次元系のような場合は, 不純物は $T_N(X)$ に大きく効いてくる (12式参照)。 Fig. 7 は $T_N(X)$ の格子次元数への依存性を調べた結果である³⁰⁾。第 3 節で次元サイト希釈系の比熱の形, $T_N(X)$, パーコレーション極限

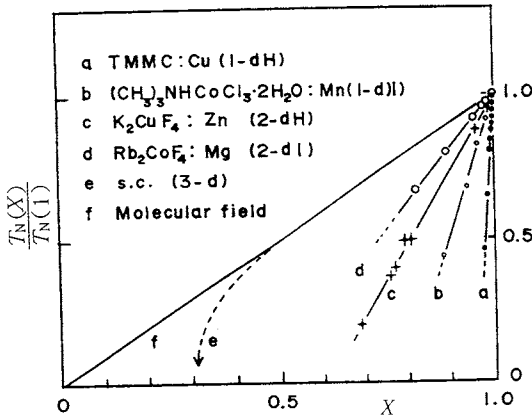


Fig. 7 Dependence of the transition temperature $T_N(X)$ on the magnetic concentration X for some spin systems with different dimensionality.

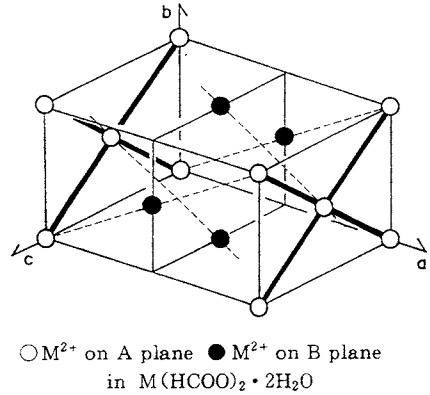


Fig. 8 A schematic crystal structure of $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

の問題などに関し具体例を示そう。

3. 現実物質での実験例

従来研究されてきた代表的な二次元系は $(C_nH_{2n+1}NH_3)MCl_4$ 系, R_2MF_4 系, $BaM(PO_4)_2$ 系, $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 系 ($M: Cu, Co, Mn$ などの遷移金属. $R: K, Rb$ など)等で, 各々に特徴があり, 詳細は総合論文およびその中の参考論文を参照されたい^{14), 22)}. ここでは我々が主に研究してきた蟻酸塩の熱・磁気測定を中心に述べる. この系は転移温度, 相互作用の強さが⁴He温度領域にあり, 格子比熱の寄与が他の系にくらべて差引きやすく定量的な議論ができるのが利点である.

3.1 ハイゼンベルグ系における高温展開の検討

比熱・帯磁率に対する高温展開の式(4)および(5)を同一物質で確めた例はなかった. $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ においても比熱は $J/k_B = -0.34K$, $S=5/2$ で再現できたが, 帯磁率の方は, 次に述べる常磁性 Mn^{2+} の共存により, 再現はできなかった. この困難は最近筆者の一人(K. Y.)がこの塩の結晶水を尿素で置換し, $Mn(HCOO)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO$ を合成することにより解決した^{32), 33)}. この置換が磁性にどのような変化をもたらしたか見るのは興味ある³⁴⁾.

Fig. 8は水和物の結晶の略図である.(100)面(A面)の Mn^{2+} は反強磁性相互作用をするが,(200)面(B面)内の Mn^{2+} は面間に水分子が介在することもあり常磁性的に振舞う¹⁶⁾. Fig. 9はこの塩の磁気比熱をA面のネール温度(3.68K)で規格化した温度に対して示したものである. 常磁性 Mn^{2+} は低温側にショットキー比熱を現

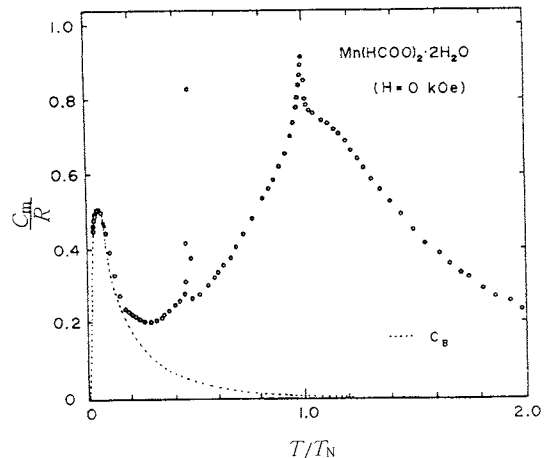


Fig. 9 Magnetic heat capacity of $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Temperature axis is reduced for $T_N=3.68K$. R is gas constant.

わす^{16, b)}. 常磁性 Mn^{2+} の帯磁率は高温でも非常に大きく, A面の値を凌駕し二次元の特徴は帯磁率には現われない^{16, c)}.

一方A面の比熱はブロードな山の上に小さいピークが乗っているような形を示す. Mn^{2+} の電子状態は⁶S-状態にあり, g の異方性もなく($g_{\perp}/g_{\parallel} \approx 1.002 \pm 0.002$ ³⁵⁾) $S=5/2$ のハイゼンベルグスピンのように考えてよい. あとで述べるように, ブロードな山は2-dHAFの特徴であり, ピークの発生は, 2.2, 2.3で述べた異方性によるクロスオーバーの効果による.

2水和物の結晶水を尿素で置換することにより, 熱・

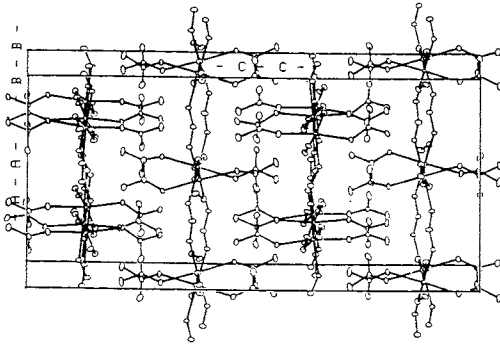


Fig. 10 Crystal structure of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ³⁶.

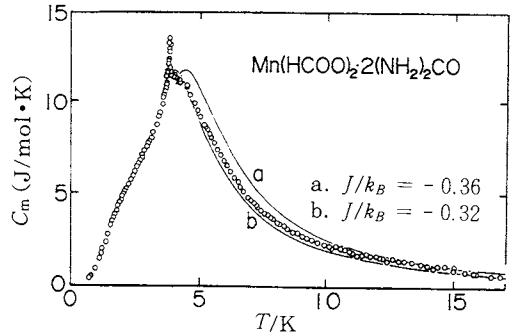


Fig. 13 Magnetic heat capacity of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. The curves correspond to the values for eq. (4).

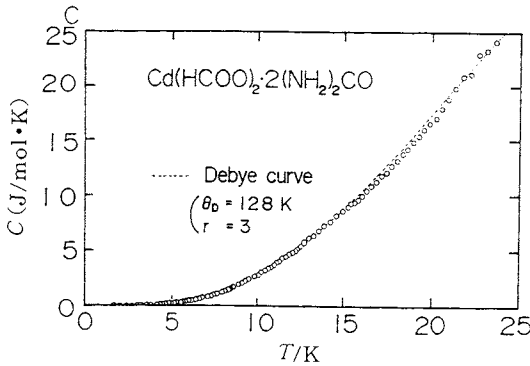


Fig. 11 Heat capacity of $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

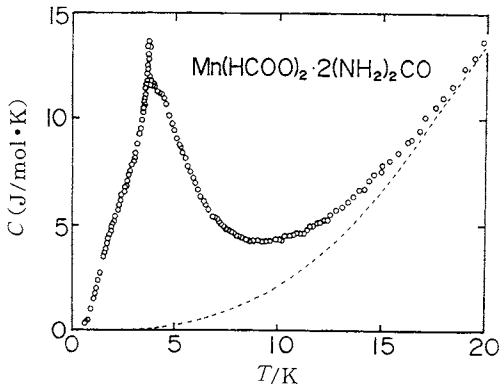


Fig. 12 Heat capacity of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. The dotted curve corresponds to the estimated lattice contribution.

磁気的性質はどのように変わるのであろうか。Fig.10は最近、結晶学的興味からも精力的に解析が進んでいる一連の尿素化物のうち、Mn塩の結晶構造を示したものである ($P4_12_12$ または $P4_34_22$ ($z=16$))³⁶。水和物に比べ、複雑に見えるが磁気的二次元面内の構造は殆んど変化なく、面間は尿素で隔てられている。面間交換磁場が実効的に消失するスピン構造を組むと考えられ(後述)、二次元性は、2水塩の場合より良いと思われる。Fig.11は同一結晶構造を持つ非磁性のCd塩の比熱である。Fig.12がMn塩の比熱で、これからFig.11を参考にして磁気比熱を求めたのがFig.13である。ネール温度 $T_N=3.77\text{K}$ は水和物の $T_N=3.68\text{K}$ と殆んど変わっていないのに対し、比熱の絶対値は T_N 近傍を除く温度域で水和物の値のほぼ2倍に等しく、全磁気エントロピーも $S=5/2$ に期待される値に一致する。水和物に出現した低温のショットキー比熱も出現しない。これらのことは、常磁性 Mn^{2+} は、尿素塩では存在しないことを示す。 $T > 4\text{K}$ の磁気比熱は $J/k_B = -0.34\text{K}$, $S=5/2$ とした高温展開の(4)式で再現できる。一方、SQUIDを用いて測定した帯磁率も、Fig.14に示すごとく同じ J の値を用いて(5)式で再現できた。同一物質を用いて高温展開の比熱・帯磁率の値の妥当性が検討できたことになる(なお、 J の値は磁化測定からも同じ値が得られている)。この J の値を(9)式に代入すると $T_{SK}=3.37\text{K}$ となる。異方性があまり効かない高温からは、この T_{SK} をめがけて秩序状態に近づくのであろうか。この塩の場合 $T_N/T_{SK}=1.12$ となり、他の代表的2-dHAF系 K_2MnF_4 (1.08), Rb_2MnF_4 (1.09) に極めて近い。

3.2 クロスオーバー

4K以上では比熱は高温展開で再現できたが、4K以下の温度では $T_N=3.77\text{K}$ に向って鋭いピークを示すようになる。先ずこの塩におけるクロスオーバーについて述

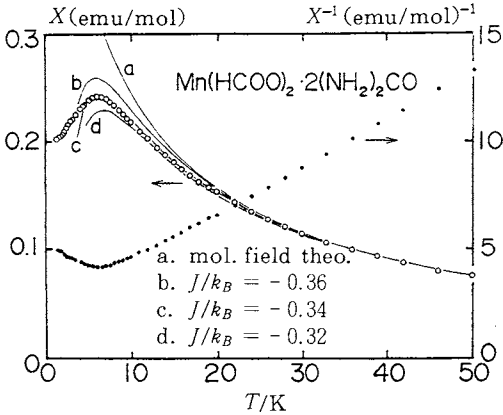


Fig. 14 Magnetic susceptibility of Mn(HCOO)₂·2(NH₂)₂CO. The curves correspond to the values for eq. (5).

べ、次に Co(HCOO)₂·2(NH₂)₂CO の場合について言及する。

Mn 塩のクロスオーバーの原因には、面内のイジング的な異方性と面間の三次元的相互作用が考えられる。前者の効果は、イジング的異方性を磁場値に換算して H_A で示すと、規格化温度 $\epsilon = (T/T_N - 1)$ が

$$\delta = g \mu_B H_A / k_B T_N \quad (14)$$

に等しくなる程度の所で生じはじめる。比熱が 2-dHAF 系から外れはじめる温度を 3.95K とすると $\epsilon \approx 0.05 \approx \delta$ となる。水和物の場合 $\delta \approx 0.2$ であったが ($H_A \geq 5kOe$; 交換磁場(面内) $H_B \approx 105kOe$)、尿素塩の H_A は、これより小さいことが予想される(現時点で $H_A \geq 2kOe$ を確認している)。

次に三次元的な弱い面間相互作用 J' の効果を考えよう。分子場近似では三次元転移は

$$T_N \approx 2z J' S^2 (\epsilon_{2d}(J, T_N))^2 \quad (15)$$

で与えられる ($\epsilon_{2d}(J, T)$ は面内の相関距離)、水和物、尿素塩で J の値はともに $J/k_B = -0.34K$ であるので、 $\epsilon_{2d}(J, T)$ は両者でほとんど同じである。したがって J' の差がそのまま T_N の差になるわけであるが、現実には T_N の差が両者でほとんどない。結晶水を尿素で置換することにより、面間の距離は約30%も短くなったにもかかわらず J' にそれほどの変化が認められないという疑問が残る。これは、J' が有限の値をもっている、実効的に面間の相互作用を消し去るスピン構造が実現していると考えると解消する。実際、尿素塩は立方晶の構造になっていて面間分子場が相殺する反強磁性であることが充分予想される。したがって T_N = 3.77K の相転移の引き金を引くのは、面内のイジング的異方性の方が、面間相互作用より優先すると考えられる。

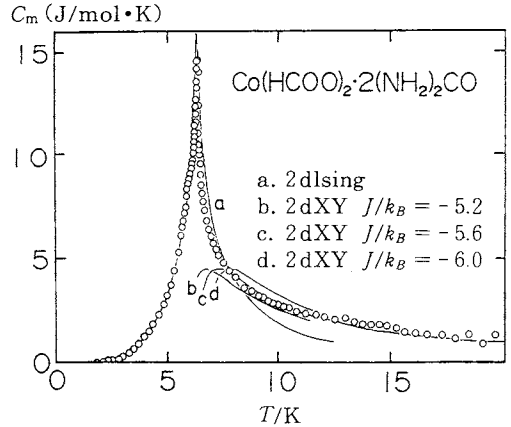


Fig. 15 Magnetic heat capacity of Co(HCOO)₂·2(NH₂)₂CO. The curve a corresponds to the theoretical value for 2d-Ising model. Curves b, c and d indicate the theory for 2d-XY model.

次に面内の異方性が極めて大きい Co 塩 (T_N = 6.30K) の磁気比熱を見よう (Fig.15)⁴³⁾。一般に Co 塩の電子状態は結晶場効果を受け易く、ハミルトニアンもフイクシャスピン S = 1/2 を用いた異方的相互作用を用いて示される。図を見ると約 7K 以上では 2-dXY 型の高温展開で、またそれ以下の T_N 近傍では 2-d イジング系に対する対数発散で再現できる印象を与える。尿素塩では Co²⁺ の g 値は未知であるが、水和物 (T_N = 5.10K) では、3つの主軸に対し 6.68, 3.50, 2.03 が報告されている³⁸⁾。比熱にも 2-dXY → 2-d イジング系へのクロスオーバーが報告されている³⁹⁾ が、より詳細な g 値の解析と比熱の測定値との対応が問われている。

ここでは面内のスピンの対称性のクロスオーバーが、面間の三次元系へのクロスオーバーより先行する例を示したが、後者については他の解説を参照されたい¹⁴⁾。

3.3 磁場誘起によるクロスオーバーと二次元 XY 系の比熱

2.3 でハイゼンベルグ系に外場をかけるとスピン相関が実効的に XY に近づき、擬一次元系では転移温度が上昇する例を示した。このことは原理的に二次元系でも同様である。一方二次元 XY 型ではコストリッツ・ザウレス転移が起り、比熱の形も数値計算からある程度予想されている。ここでは、磁場で誘起した二次元 XY 系の比熱と、数値計算との関連をみてみよう²⁶⁾。

Fig.16 は Mn(HCOO)₂·2H₂O のスピン困難軸に磁場をかけたときの温度-磁場相図である。磁場の増加とともにハイゼンベルグ系から XY 型へのクロスオーバー

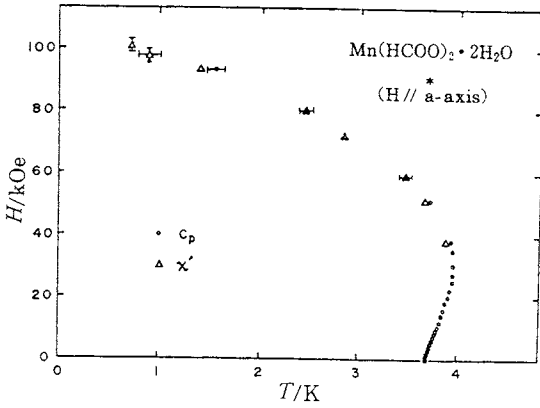


Fig. 16 Magnetic phase diagram of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the field applied along the spin hard axis²⁶⁾.

が起り、転移温度 $T_N(H)$ は上昇し、最終的には、面内交換磁場値 ($H_E \approx 105 \text{ kOe}$) で常磁性へ移る (スピン容易軸に磁場をかけた場合も、スピントロップしたあと ($H \geq 5 \text{ kOe}$) ではほぼ Fig.16 と同じ曲線を描く)。

このクロスオーバーに伴い比熱の形はどのように変わるであろうか。零磁場下では Fig. 9 のように T_N 直上に見られた二次元ハイゼンベルグ系の特徴である丸い肩は、磁場の増加とともに成長し、 $H=20 \text{ kOe}$ では Fig.17 のように $T_N(H)$ の両側ではほぼ対称的な形になる ($H \geq 40 \text{ kOe}$ の磁場ではカスパ状になりつつ、低温側に移行する)。図には 2-dXY 系に対する計算値⁴⁰⁾ も示しており $k_B T / J^{XY} > 1$ ($J^{XY} = 2|J|S(S+1)$) では実験と理論値の対応が成立している (実験値から常磁性 Mn^{2+} の寄与は差引いてある)。臨界点近くで実験値が発散する印象を与えるのは 2-dXY 系からさらに他の系へのクロスオーバーに関連している。因に臨界点近くでは 2-d イジング系も 3-dXY 系も比熱は対数発散を示す。低温で理論値が一定値に向うのは、平面連続体モデルに起因するためであろう。この実験は尿素塩を用いて検討中である。

3.4 二次元希釈系

希釈系での比熱の形の変化、転移温度 $T_N(X)$ の濃度 X 依存性、および臨界濃度近傍の比熱について述べる。

Fig.18 は 庄司・宮島による希釈イジング系に対する比熱曲線であり、はじめての解析的な解である点が意義深い⁴¹⁾。その後、サイトまたはボンド希釈、アニールまたはクエンチ系に対する多くの理論が活発に展開されている。イジング系では Fig.18 のように希釈とともに、 $T_N(X)$ は下降し、短距離秩序の山がピークの高温側に残り、臨界濃度では J の大ききで決まる温度に一次元系に似た山だけが現われている。この曲線を具現するイ

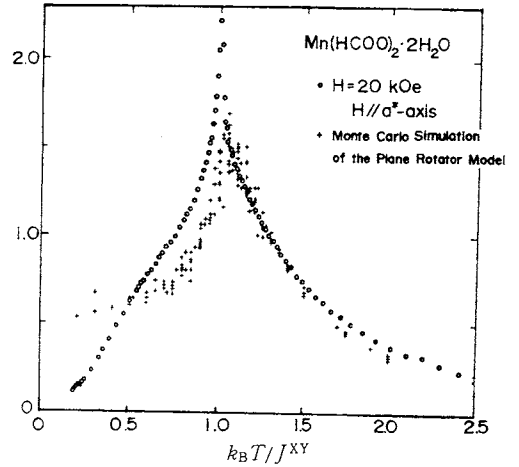


Fig. 17 Magnetic heat capacity of $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the field (20 kOe) applied along the spin hard axis²⁶⁾.

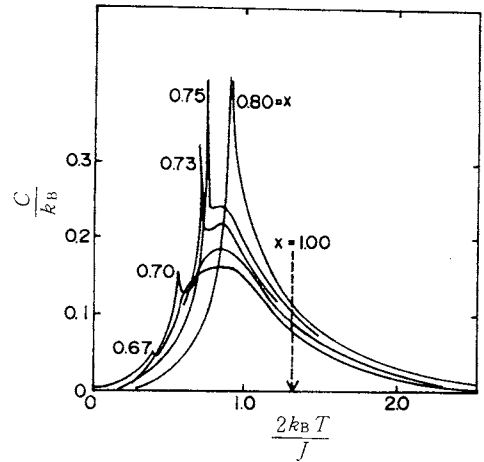


Fig. 18 Heat capacity curves for a diluted Ising spin system (decorated square lattice)⁴¹⁾.

ジング希釈系の実験例は報告されていない。我々はハイゼンベルグ系 $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を Mg で希釈することで定性的な特徴をとらえたが⁴²⁾、前述した常磁性 Mn^{2+} の存在で濃度決定に不確定さが残っていた。現在、尿素塩を母体とする試料で改めて実験を行っているので、その一部を述べよう。

Fig.19 は、 $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ を非磁性の Mg^{2+} で希釈したときの比熱曲線である。2水和物の場合⁴²⁾と同様な傾向を示しているが、濃度に対する信頼性は尿素塩の方が高い。Fig.20 は非磁性イオンとして Mg^{2+} の他に Cd^{2+} 、 Zn^{2+} を用いたときの $T_N(X)$ を示

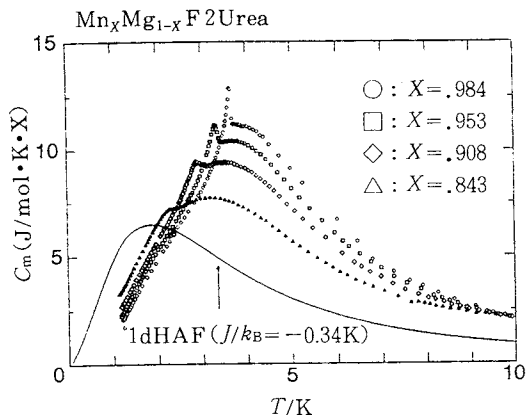


Fig. 19 Magnetic heat capacity of a diluted Heisenberg spin system $Mn_xMg_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO$.

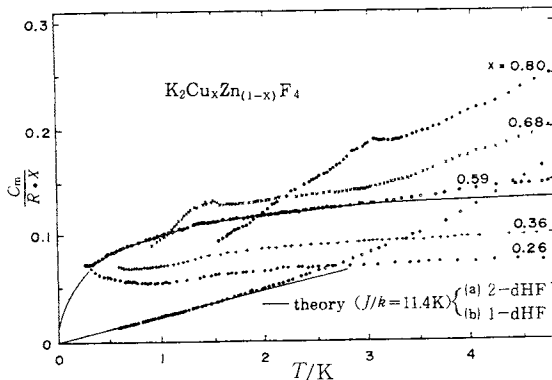


Fig. 21 Magnetic heat capacity of the diluted system $K_2Cu_xZn_{1-x}F_4$ ($S=1/2$).

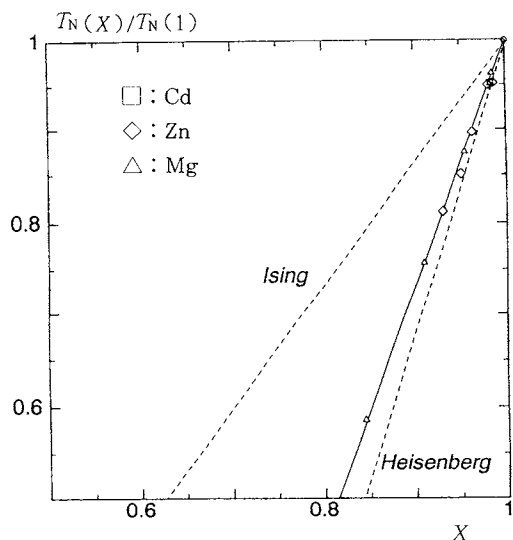


Fig. 20 Dependence of $T_N(X)$ of $Mn(HCOO)_2 \cdot 2(NH_2)_2CO$ on the non-magnetic ions Mg^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} .

したものである。これらのイオンの最外殻電子構造は各々 $2p^6$, $3d^{10}$, $4d^{10}$ であり、イオン半径も異なる。さらに結晶構造は、Cd 塩は Mn 塩と同一であるが、Zn 塩と Mg 塩は、面間の尿素の配位がわずかに異なるため単斜晶系 ($C2/c$ ($Z=16$)) である³⁶⁾。したがって希釈効果もこれらの不純物の種類、特に 3d 電子の存否、およびイオン半径のちがいによる相互作用切断効果の差を反映して異なる $T_N(X)$ を与えることが予想されるのであるが、得られた結果は図で見ると共通の直線に従って濃度と

ともに下がっている。このことは、面内相互作用はほぼ完全に最近接だけで決まり、不純物の種類に依存しないことを示している。

一方、 $T_N(X)$ の X 依存性を $X=1$ の近くで

$$\frac{1}{T_N(1)} \frac{dT_N(X)}{dX} = A \quad (16)$$

とおくと、Fig.20 は $A=3.0$ を与える。 A の値は次元、異方性により異なり、多くの理論的報告もある^{29), 44), 45)}。二次元ハイゼンベルグ系に近い系では、McGrun の理論が、他の K_2MF_4 などの $T_N(X)$ も含めて実験をよく再現している⁴⁵⁾。2.2 で述べたように二次元ハイゼンベルグ系は、無限小の異方性 η で相転移を起すことを述べた。McGrun の理論では (16) 式の表示にすると η は表に現われず、ハイゼンベルグの極限で $A=\pi$ を与える。一方イジング系は $A=1.57$ である。我々の結果は他の Mn^{2+} , Cu^{2+} を含む二次元系の場合と一致している⁴⁶⁾。

次に臨界濃度 X_P での比熱曲線と一次元系の比熱曲線との関連をみよう。Fig.19 では、まだ X_P まで追い込んでいないが、Fig.21 には $X_P=0.59$ の場合を含む K_2CuF_4 : Zn 系の例を示した⁴⁶⁾。 $X=1$ では比熱のピークは 6.3K に出現するが、 $X \leq 1$ では $A=3.0$ を与えつつ低温に移行する。 $X \approx X_P$ では比熱曲線は母体が持っている J と同一の値を持つ一次元量子スピン系の理論値に良く合う (図中の直線は $X=1$ の系に対するスピン波理論式 (7) である ($J/k_B=11.4K$))。パーコレーション濃度の物性が一次元系に対するものと全て一致するわけではないが、スピン相関距離・帯磁率・比熱など深く関連する量もありそうで、どのような対応がつかのか今後の問題として興味がある。

3.5 フラストレート系の比熱および今後の課題

フラストレーションがランダムに分布する問題はスピ

ングラスの対象であって、ここでは相互作用の競合が周期的に分布する三角格子反強磁性体に話を限ろう⁴⁷⁾。

イジング系で最近接相互作用だけが存在する場合は、周知のように有限温度では相転移せず、絶対零度でもマクロな縮退 ($2^{0.49N}$) が残る。ところが第二近接まで効く系では、部分無秩序を含む複数の相が出現したり、逐次相転移が生じたりする。しかし現実の物質では、CsCoCl₃系に代表されるように、一次元方向の相関が強くなり、二次元フラストレート系としての特徴は熱測定にはかき難い。良い二次元性をもつモデルシステムの開拓が望まれる。

一方、ハイゼンベルグ三角格子系は最近再び注目されている。量子スピン系の場合、アンダーソン・ファゼイカスが、基底状態が $S=0$ のシングレット状態 (スピン液体状態: RVB) であると指摘して以来、統計基礎論上重要な課題となっていることは冒頭にも述べた。特に低温励起を追究するには熱測定がひとつの決め手になるが、実験に問うべき量子系のモデルシステムはほとんど開拓されていない。

さらに、連続スピン系から成る XY またはハイゼンベルグ三角格子に関しては、新しいユニバーサリティクラスを形成する相転移の問題がある⁴⁸⁾。一般の (反) 強磁性体では副格子磁化 ($g\mu_B \langle S \rangle$) が秩序変数となるが、フラストレート系では $\langle S \rangle$ は値をもたなくても複数個のスピン構造が新しい秩序変数となり、臨界指数もそれを反映するようになる。例えば、2-d XY 系ではスピンの 120° 構造に因んで、カイラリティベクトル

$$K = \frac{2}{3\sqrt{3}} (S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_3 \times S_1) \quad (17)$$

が秩序変数 (120° 構造で $|K|=1$) となり、比熱の対数発散も含め 2-d イジング系に対応する臨界指数群を与える⁴⁹⁾。これもまだ実験的に確立していない。一方、これらの競合した二次元面間に三次元的摂動を導入すると、また新しいユニバーサリティクラスを形成することが系統的に調べられている⁴⁸⁾。ハイゼンベルグ系に対応する実験例は VCl₂, VBr₂ などで報告されている^{50), 51)}。この例では α の値が三次元イジング系のものより数倍も大きいことが特徴になっている。これら新しい臨界指数群の一般的な検証を行ってゆくことも重要な実験課題であろう。

4. おわりに

二次元格子の磁性の問題は、局在電子系に限っても非常に多岐にわたっている。ここでは熱測定に問える課題のいくつかを紹介した。格子の低次元化とともに、量子効果、フラストレーションの効果が理論的にかなり厳密

に見えてきた。場合によっては典型物質で実験的に検証できる物理量もある。例えば、任意のスピン値に対するスピン相関距離、または(8)式の低温励起は、本稿で言及した物質を用いて中性子実験あるいは低温熱測定から確かめ得るであろう。特に量子スピン系、フラストレート系を具現する典型物質を開拓することは、単に磁性からの興味にとどまらず、他の物性にもかかわる重要な課題であろう。

最後に本研究の蟻酸塩尿素化合物に関する協同実験者である九大工学部出口博之博士および大学院生の樋口由浩君に深く感謝致します。

文 献

- 1) 例えば、夏目雄平, 日本物理学会誌 **45**, 241 (1990), およびその中の参考文献.
- 2) F.D.M. Haldane, *Phys. Lett.* **93A**, 464 (1983). 川上則雄, 梁 成吉, 固体物理 **26**, 109 (1991).
- 3) L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- 4) K. Takeda and M. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3603 (1981).
- 5) L. Halthen, *Arkiv Mat. Astr. Fys.* **26A**, 1 (1988).
- 6) J. des Cloizeaux and J.J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962).
- 7) T. Watanabe and T. Haseda, *J. Chem. Phys.* **28**, 323 (1958). T. Haseda and R.A. Miedema, *Physica* **27**, 1102 (1961).
- 8) K. Takeda, S. Matsukawa and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1330 (1971).
- 9) Y. Endo, G. Shirane, R.J. Birgeneau, P.M. Richards and S.L. Holt, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 170 (1974).
- 10) N.D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- 11) M. Takahashi, *Phys. Rev.* **B40**, 2494 (1989). 高橋実, 固体物理 **24**, 527 (1989).
- 12) S. Chakravarty, B.I. Halperin and D.R. Nelson, *Phys. Rev.* **B39**, 2344 (1989).
- 13) 例えば、久保健・岸達也, 固体物理 **26**, 31 (1991).
- 14) 例えば、L.J. de Jongh. 'Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds', Kluwer Academic Publishers (1990).
- 15) K.W. Dalton and W. Wood, *Proc. Phys. Soc.*

- 90, 459 (1967).
- 16) (a) K. Takeda and K. Kawasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 1096 (1971).
 (b) M. Matsuura, H.W.J. Blöte and W.J. Huiskamp, *Physica* **50**, 444 (1970).
 (c) M. Matsuura, Y. Ajiro and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 665 (1969).
- 17) H.E. Stanley and T.A. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 913 (1966).
- 18) K. Yamaji, and J. Kondo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 25 (1973).
- 19) M.E. Lines, *Phys. Rev.* **133A**, 841 (1967).
- 20) 小口武彦, 固体物理 **4**, 697 (1968).
- 21) R.B. Stinchcombe, *J. Phys. C* **14**, 397 (1981).
- 22) 例えば, L.J. de Jongh and R.A. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- 23) 例えば, (a) L.L. Liu and H.E. Stanley, *Phys. Rev.* **B8**, 2279 (1973). (b) P. Pfeuty, D. Jasnew and M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **B10**, 2088 (1974). (c) 八田一郎, 日本物理学会誌 **35**, 929 (1980).
- 24) K. Takeda, T. Koike, T. Tonegawa and H. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1115 (1980).
- 25) W.J.M. de Jonge, C.H.W. Swüste, K. Kopinga and K. Takeda, *Phys. Rev.* **B12**, 5858 (1975).
- 26) K. Takeda and K. Koyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 648, 636 (1983).
- 27) M. Steiner, J. Villain and C.G. Windsor, *Adv. Phys.* **25**, 87 (1976).
- 28) 例えば, 日本物理学会編, 「ランダム系の物理学」培風館 (1981).
- 29) 例えば, R.B. Stinchcombe, "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 7 (C. Domb and J.L. Liebowitz, ed.) Academic Press (1983), Chap. 3.
- 30) K. Takeda and J.C. Schouten, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2554 (1981).
- 31) Y. Yamato, M. Matsuura and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1550 (1977).
- 32) K. Yamagata, Y. Saito and T. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 752 (1989).
- 33) K. Yamagata, Y. Saito, T. Abe and M. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3865 (1989).
- 34) K. Takeda, H. Deguchi, T. Hoshiko and K. Yamagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3489 (1989).
- 35) H. Morigaki and H. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 462 (1967).
- 36) M. Fujino, N. Achiwa, N. Kayano, I. Shibuya, Rindwan and K. Yamagata, Proc. Inter'n Conf. Magnetism (Edinburgh), (1991), to be published in *J. Magn. Magn. Mater.*, 渋谷 巖, 岩田 豊, 小谷野信光, 福井 進, Rindwan, 京都大学原子炉実験所学術講演会予稿集, 26 (1991).
- 37) M.B. Salamon and H. Ikeda, *Phys. Rev.* **B7**, 2017 (1973).
- 38) 阿部英太郎, 日本物理学会講演予稿集(春), 97 (1970).
- 39) 山本雄二, 学位論文(大阪大学) (1976).
- 40) S. Miyashita, H. Nishimori, A. Kuroda and M. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **60**, 1669 (1978).
- 41) I. Shoji and S. Miyazima, *Prog. Theor. Phys.* **36**, 1083 (1966).
- 42) K. Takeda, M. Matsuura and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 29 (1970).
- 43) 出口博之, 樋口由浩, 小西健介, 竹田和義, 山形一夫, 熱測定計論会講演要旨集, 1110B (1990). H. Deguchi, T. Hoshiko, K. Takeda and K. Yamagata, *J. Magn. Magn. Mater.* **90 & 91**, 303 (1990).
- 44) 例えば, R.B. Stinchcombe, *J. Phys. C* **14**, 397 (1981).
- 45) A.R. McGrun, *J. Phys. C* **12**, 3523 (1979).
- 46) K. Takeda, Y. Okuda, I. Yamada and T. Haseda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 162 (1980).
- 47) 例えば, 長谷田泰一郎・目片 守, 物理最前線 26, 共立出版 (1990), 日本物理学会誌 **41**, 966 (1986).
- 48) 例えば, H. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 584 (1989).
- 49) S. Miyashita and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1145 (1984).
- 50) H. Kadowaki, K. Ubukoshi, K. Hirakawa, J.L. Maroimez and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4027 (1987).
- 51) K. Takeda, N. Uryu, K. Ubukoshi and K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 727 (1986).

要 旨

二次元スピンの熱・磁気的な性質を実験的立場から要約した。この総説の内容は

- (1) 低次元格子の研究目的
- (2) 二次元格子における磁気相転移の存否と比熱曲線
- (3) 温度および磁場誘起によるクロスオーバー現象

(4) 磁気希釈系の相転移

(5) フラストレーションのある系の特徴

この論文で取扱っているモデル物質は、主に $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ($M: \text{Mn}, \text{Co}$) 等の二次元系であるが、 $(\text{CH}_3)_3\text{NHCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ 等の一次元系についても一部述べる。

第10回熱測定ワークショップ ITS-90と熱測定 資料頒布のお知らせ

1. 温度標準の歴史とITS-90 桜井弘久(計量研)
2. 熱量測定と温度計測 阿竹 徹(東工大工材研)
3. 熱力学温度の測定 大塚美枝子(東工大極低温エネセンタ)
4. 熱力学データベースとITS-90 横川晴美(化技研), 山内 繁(国立リハセンタ)
5. ITS-90に対応するためのソフトウェア 齋藤一弥(都立大理)
6. ITS-90と熱分析 神本正行(電総研)

1990年11月30日開催の上記ワークショップテキスト(B5版 67頁 1部 1,000円 消費税込, 送料210円)の残部がございますので, ご希望の方は, 書名, 申込者名, 所属, 送付先住所, 電話番号を明記の上, 学会事務局まで書面にてお申込下さい。折り返し現品に納品書・請求書を添え発送いたします。

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島2-16-13 齊藤ビル