

Title	2次元空間におけるスピン拡散
Author(s)	上田, 貴洋
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 103, p. 8-12
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/10727">https://hdl.handle.net/11094/10727</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 2次元空間におけるスピン拡散

理学研究科 上田 貴洋 (内線5779)

E-mail : ueda@ch.wani.osaka-u.ac.jp

層内に閉じ込められたスピンの動態は、その場の次元性をどのように反映するであろうか？ 室温付近ではスピンの揺動は一見ランダムに見える。ところが、交換相互作用に代表されるスピン間相互作用は、スピン間にある種の相関を生じさせる。このスピン相関は時間的空間的に揺らいでおり、一般に、その程度や時間発展は2スピン相関関数  $G(t) = \langle S_i^z(t) S_j^z(0) \rangle$  を用いて記述される。特に、非常に長いタイムスケールを有する揺らぎはスピンのおかれた場の次元性、言い換えれば、スピン間相互作用の次元性を反映することが知られている[1]。また、 $G(t)$ は磁化の動的側面、すなわち、自発磁化発現のメカニズムや磁気相転移に深く関係しており、物質の磁性を理解する上で大変重要な情報を与える。

それでは、このようなスピン相関関数をどのような手法で観測すれば良いであろうか？ これまでに中性子散乱、電子スピン共鳴 (ESR) や核磁気共鳴 (NMR) が測定手法として用いられてきた。中性子散乱やESRの場合、スピンの揺らぎを直接観測するため、非常に速いタイムスケールの揺らぎの成分を観測することになる。したがって、スピン間相互作用の次元性に関する情報を得るには不利である。

一方、NMRでは電子スピンの揺らぎを直接観測するわけではなく、NMRが観測可能な核種のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) を通して調べる[2]。常磁性化合物においては、観測可能な核種 (例えば、 $^1\text{H}$ ) の  $T_1$  は電子スピンが核の位置に作る局所場の揺動により支配される。この場合、十分な高温でのスピン相関関数の振る舞いは拡散方程式により記述される。これから、常磁性化合物中でのスピンの振る舞いは“スピン拡散”と呼ばれ、 $G(t)$ は次のように表される。

$$G(t) \sim \sum_{i,j} (4\pi Dt)^{\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{r_{ij}^2}{4Dt}\right] \quad (1)$$

ここで  $r_{ij}$  はスピン  $i$  と  $j$  との間の距離、 $D$  はスピン拡散係数である。スピン拡散係数は、スピン間の相関の程度を表しており、スピン間に働く交換相互作用と直接関係付けられている。 $d$  は拡散の次元を表しており、表1のように  $G(t)$  は  $d$  によって時間依存性が異なる。揺らぎのタイムスケールが長い極限では、 $^1\text{H}$   $T_1$  の逆数は  $G(t)$  のフーリエ変換 (スペクトル密度  $f(\nu)$ ) に比例する。従って、 $^1\text{H}$   $T_1^{-1}$  の周波数依存性は表1に示したとおり、1次元系では  $\nu^{1/2}$  に、2次元系では  $-\ln\nu$  に、そして、3次元系では  $\nu^{1/2}$  に比例する。これより  $^1\text{H}$   $T_1^{-1}$  の周波数依存性の詳細な吟味によりスピンがおかれた空間の次元性がわかる。

表1 各次元におけるスピン拡散の相関関数  $G(t)$  とそのスペクトル密度  $f(\nu)$

Dimensionality	$G(t)$	$f(\nu)$
1 D	$t^{-1/2}$	$\nu^{-1/2}$
2 D	$1/t$	$-\ln\nu$
3 D	$t^{-3/2}$	$\nu^{1/2}$

これまでに1次元系では、NMRを用いて数多くの化合物でスピン拡散が調べられ、系の次元性と物性（光学的、磁氣的、電氣的）との関係について議論されてきた[3]。ところが2次元系ではNMRを用いたスピン拡散、さらにはスピン相関関数を直接観測した例はほとんどない。我々は、2次元スピン系である $[R-NH_3]_2CuCl_4$  ( $R=C_6H_5$ ,  $p$ -Nitro- $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_2CH_2$ ) について、5 MHz から 400 MHz の広い周波数領域において $^1H T_1$  の周波数依存性を調べた。その結果、スピン拡散をこの系において観測することに始めて成功し、層内及び層間でのスピン拡散係数、 $D_{//}$ 、 $D_{\perp}$  を決定した[4]。

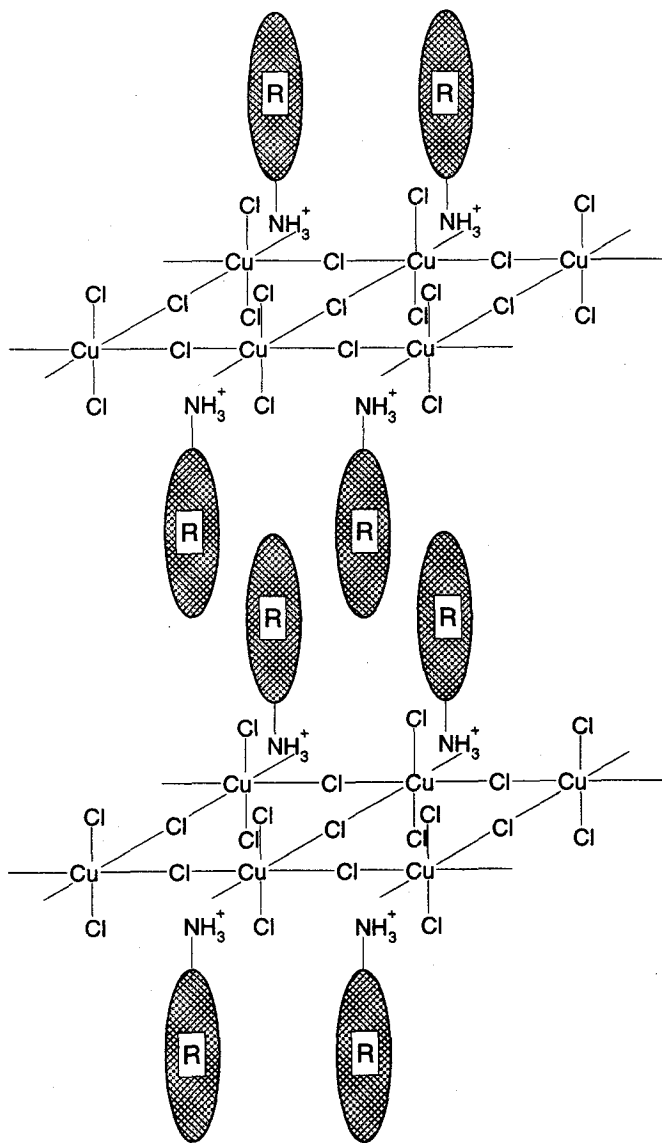


図1 2次元層状ペロブスカイト型化合物  $[R-NH_3]_2CuCl_4$  の結晶構造模式図。

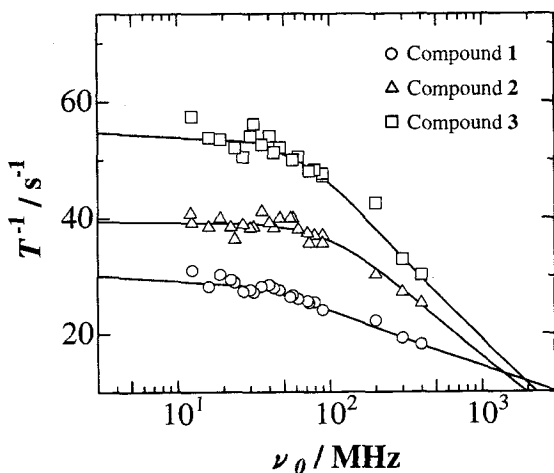
図1にこの化合物の構造を模式的に示す。 $[R-NH_3]_2CuCl_4$ は代表的な2次元系化合物である有機・無機複合層状ペロブスカイトの一種であり、構造の特異性と材料設計及び合成が容易であることから新しい物性探索のモデル化合物として注目されている。無機層(A)内では、 $CuCl_4^{2-}$ 八面体が隣接する八面体とClを介してつながった2次元ネットワークを形成している。一方、有機層(B)は、置換基Rを互いに向かい合わせて2次的に配列した有機アンモニウムイオンからなり、無機層と有機層とが交互に積層した層構造を有している。これらの物質では、無機層内において $Cu^{2+}$ イオン由来のスピン ( $S = 1/2$ ) を持つ。今回測定に用いた試料 $[C_6H_5NH_3]_2CuCl_4$ (化合物1)、 $[p\text{-Nitro-C}_6H_5NH_3]_2CuCl_4$ (化合物2)、 $[C_6H_5CH_2CH_2NH_3]_2CuCl_4$ (化合物3)では、磁化率測定により交換相互作用 ( $J/k_B$ ) がそれぞれ18K、17K、19Kと求められている[5,6,7]。

図2にそれぞれの化合物における室温における ${}^1H T_1^{-1}$ の周波数依存性を示す。図は $T_1^{-1}$ を $\ln\nu_0$ に対してプロットしたものである。いずれの化合物においても高周波数領域 ( $\nu_0 > 100\text{MHz}$ ) では $T_1^{-1}$ が $\ln\nu_0$ の増加に対し直線的に減少するのがわかる。これは2次的に相互作用しているスピンの揺らぎを観測しているに他ならない。すなわち、この周波数領域においては、 ${}^1H T_1^{-1}$ が2次元スピン拡散により支配されているといえる。 $\nu_0$ が100MHz以下の低周波数領域においては、 $T_1^{-1}$ の周波数依存性が見られなくなり、3つの化合物においてそれぞれ一定の値をとることが判った。この現象は、1次元スピン系においてもしばしば観測されているのもで、スピン相関のカットオフ効果として知られている[2]。これは、層内における相互作用の揺らぎの周波数成分が、低周波数領域では層間に働く相互作用の揺らぎの周波数成分より少なくなり、もはや $T_1$ に寄与しなくなるために起こる。したがって、相関関数にカットオフを生じる周波数は、層間の相互作用の大きさを反映しているといえる。理想的な2次元Heisenberg spin系では磁気秩序は現れない。ところが、3次的な相互作用が働くことによって磁気秩序が発現する。すなわち、2次元系では、層間の相互作用の大きさを反映するカットオフ周波数が磁気秩序の発現の可能性や磁気相転移のメカニズムを解明する上で非常に重要な情報を提供してくれる。

さて、図2のデータからスピン相関関数の揺らぎの大きさ、すなわち、スピン拡散に対するより定量的な議論を行うには、 $G(t)$ のカットオフを考慮した次の ${}^1H T_1^{-1}$ の周波数依存性を用いる。

$$T_1^{-1} = -\frac{1}{4\pi^2 D_{//}} \ln \left[ \frac{\nu_c + \sqrt{\nu_0^2 + \nu_c^2}}{\nu_0^2 + \nu_c^2} \right] + \text{Const.} \quad (2)$$

ここで、 $\nu_0$ は ${}^1H$ のLarmor周波数、 $\nu_c$ はカットオフ周波数、 $D_{//}$ が層内におけるスピン拡散係数である。式(2)から、 ${}^1H T_1^{-1}$ の $\ln\nu_0$ に対する傾きが $D_{//}$ を与えることがわかる。図2の結果を式(2)を用いて解析することにより、層内におけるスピン拡散係数 $D_{//}$ 並びに $G(t)$ のカットオフ周波数 $\nu_c$ を表2のように決定した。2次元



元的なスピン間相互作用を有する系においては、図2 [R-NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>における ${}^1H T_1^{-1}$ の周波数依存性(室温)。実線は式(1)を用いて各データに対し最適化を行った結果である。

表2 各化合物に対して得られたスピン拡散係数( $D_{||}$ )、カットオフ周波数( $\nu_c$ )、スピン拡散の異方性( $D_{||}/D_{\perp}$ )及び層間距離( $L_{\text{layer}}$ )

Compound	$\frac{D_{  }}{\text{GHz}}$	$\frac{\nu_c}{\text{MHz}}$	$D_{  }/D_{\perp}$	$\frac{L_{\text{layer}}}{\text{nm}}$
1	270	120	$2.0 \times 10^3$	1.479
2	240	68	$3.1 \times 10^3$	1.623
3	500	32	$1.4 \times 10^3$	1.935

$$D_{||} = \left(\frac{1}{3}\right)(2\pi)^{1/2} \left(\frac{J}{k_B}\right) [S(S+1)]^{1/2} \quad (3)$$

のように関係付けられている。各試料の $J/k_B$ を、この関係式に代入することにより $D_{||}$ に対してそれぞれ、230、220、550 GHzという値を得る。これらはNMRの測定から得た実測値と非常によく一致を示している。したがって、 $[\text{R-NH}_3]_2\text{CuCl}_4$ では、無機層内に存在するスピン間に働く2次元交換相互作用の揺らぎが $^1\text{HT}_1$ を支配しているといえる。

一方、層内に働くスピン間相互作用に対するカットオフ周波数 $\nu_c$ は層間に働くスピン相互作用の揺らぎを反映している。層間のスピン拡散係数 $D_{\perp}$ は $\nu_c$ と密接に関係しており、 $D_{\perp} \approx 1.15 \nu_c$ で表される。表2に示すように、 $D_{\perp}$ は $[\text{R-NH}_3]_2\text{CuCl}_4$ の層間距離の増加とともに減少する。これから、 $D_{\perp}$ 、すなわち、カットオフ機構は層間距離に敏感な相互作用により支配されているといえる。層内及び層間に対するスピン拡散係数の比( $D_{||}/D_{\perp}$ )は $[\text{R-NH}_3]_2\text{CuCl}_4$ の磁氣的相互作用の異方性を表す。各試料について得られた異方性は、当然のことながら層間距離の増加とともに急激に大きくなる。これは、 $[\text{R-NH}_3]_2\text{CuCl}_4$ のスピン系が2次元であることを示しているとともに、層間に働くスピン相互作用が磁氣的秩序を形成する際に重要な役割を果たすことも示唆している。今回の研究では十分ではないが、 $D_{\perp}$ の層間距離に対する依存性を詳細に検討れば3次元的な磁氣的秩序形成を支配する層間スピン相互作用の素性が明らかになると期待される。

今回の研究では、2次元スピン系におけるスピン拡散をNMR法を用いて観測することに始めて成功した点で、今後の2次元スピン系の研究において、NMR法の有用性を改めて示したといえる。今後、新規物性の探求や新材料の開発の分野において、次元性をキーワードにしたスピン制御技術の研究がさかんに行われるであろう。その際、本研究で得られた系の次元性やスピン間相互作用の情報は、物質の機能や構造を理解する上で非常に重要なファクターとなる。今後、このような有益な情報の提供が行えるようデータの蓄積を行っていくとともに、よりミクロスコピックな情報としてスピン拡散係数の温度依存性を通して結晶場のスピン状態に及ぼす影響を明らかにしていきたい。

## 参考文献

- [1] R. A. Tahir-Kheli, D. G. McFadden, *Phys. Rev.*, **182**, 604(1969).  
 [2] J-P. Boucher, M. A. Bakheit, M. Nechtschein, M. Villa, G. Bonera, F. Borsa, *Phys. Rev.* **B13**, 4098(1976).

- [3] F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli, M. Corti, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8410(1991).
- [4] T. Ueda, S. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 55(1997).
- [5] T. Sakine, T. Okuno, K. Agawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **279**, 65(1996).
- [6] R. D. Willett, F. Waldner, *J. Appl. Phys.*, **53**, 2680(1982).
- [7] W. E. Estes, D. B. Losee, W. E. Hatfield, *J. Chem. Phys.*, **72**, 630(1980).
- [8] P. M. Richards, M. B. Salamon, *Phys. Rev.* **B9**, 32, (1974).