Bull. Kagoshima Pref. Jr. College, 35, 19－24 (1984)

一次元XY型反強磁性体Cs_2CoCl_4の比熱

Specific Heat of a 1D XY Antiferromagnet Cs_2CoCl_4

田　中　稔次朗

Toshijiro Tanaka

The magnetic specific heat of a one-dimensional XY antiferromagnet Cs_2CoCl_4 is calculated by using the Feynman inequality method. The theoretical result agrees quite well with the experimental data. It can be concluded that this compound is well approximated by a set of weakly coupled antiferromagnetic XY chains with an Ising anisotropy.

§1　はじめに

近年,低次元磁性体は理論的にも実験的にも非常に興味を持たれ，それらの統計的および動力学的な性質が広範に研究されてきた。とりわけ，磁性イオンが磁気的な鎖の集合として振舞う一次元磁性体は，スピン$S=½$の場合に顕著な量子効果が期待できる体系として注目されている。このような一次元量子系は稀であるが，化合物Cs_2CoCl_4の低温における最近の比熱の測定は[1,2]，この化合物が有効スピン$S=½$をもつ一次元XY型反強磁性体であることを示唆している。このCs_2CoCl_4の結晶構造はかなり複雑であるが，結晶場が磁化容易面を導くことが知られている。すなわち，そのスピン・ハミルトニアンの形は，ハイゼンベルグやイジング型よりもXY型であり，磁気鎖の間の交換相互作用が非常に弱いので一次元的になる訳である。

この論文の目的は，Cs_2CoCl_4の磁気比熱を，弱いイジング異方性をもつスピン½の一次元反強磁性XYハミルトニアンを用いて計算し，その磁性を考察することである。さて，われわれは厳密に解けるXYモデルを非摂動ハミルトニアンとして，Takahashi[3]によるファイマン不等式の方法によりCs_2CoCl_4の自由エネルギーを近似的に求め，比熱を計算する。計算された理論値と実験データーの一致は非常によい。

ところで，一次元XYモデルにおける熱力学量は，Lieb達[4]やKatsura[5]によってフェルミ演算子の方法で厳密に計算されているが，このXYモデルにイジング的な項が少しでも含まれると，演算子について4次の項が現われて正確に解くことはできない。この系については，Blöte[6]が$S=½$の有限個のスピン環について，BonnerとFisherの方法[7]で数値的に厳密に解き，その結果を用いてCs_2CoCl_4の比熱を解析している。

次節でCs_2CoCl_4の自由エネルギーの表式の導出と比熱の数値計算について述べる。

§2　Cs_2CoCl_4の磁気比熱

化合物Cs_2CoCl_4は，格子定数が $a_0=9.74\mathring{A}$，$b_0=7.39\mathring{A}$および$c_0=12.97\mathring{A}$のK_2SO_4型の結晶構造をもち，その中でのCo^{2+}イオンの基底状態は4重のスピン縮退をもつ軌道1重項状態である。そして，その縮退はスピン－軌道相互作用による軸性の歪みによって二つのクラマース2重項に分裂する。Cs_2CoCl_4の磁気的な相互作用は，その2重項の間隔よりも小さいので，この化合物は有効スピン$S=½$モデルで記述される。可能な超交換相互作用に基づいて，Cs_2CoCl_4の磁気構造は，磁気鎖間の相互作用が鎖内のそれに比べて非常に弱いＸＹ型磁気鎖の集合とみなすことができる。この描像は，磁気比熱のデータと一次元ＸＹモデルに対するKatsura[5]の理論的カーブの一致から確認されている。十分低温では，この化合物の磁気的な振舞いは，弱いイジング異方性をもつスピン$S=½$の一次元ＸＹ型反強磁性ハミルトニアンで記述されるであろう。したがって，Cs_2CoCl_4のスピンハミルトニアンは次のように表わされる。

$$\mathscr{H}=2J^{\perp}\sum_{j=1}^{N}[S_j^xS_{j+1}^x+S_j^yS_{j+1}^y]+2J^z\sum_{j=1}^{N}S_j^zS_{j+1}^z-g\mu H\sum_{j=1}^{N}S_j^z \tag{1}$$

ただし，$J^{\perp}$とJ^zはそれぞれ横方向と縦方向の交換積分（$J^{\perp}>J^z\geqq0$），S_j^x，S_j^yおよびS_j^zはj番目の格子点におけるスピン演算子のそれぞれx，yおよびz成分である。Nはスピンの総数で簡単のため偶数とする。また，外部磁場Hはz軸方向に加えられているものとし，gはg－因子，μはボーア磁子である。上式の第1項は一次元ＸＹモデルのハミルトニアンで，第2項がイジング型の異方性エネルギー，最後の項は外場によるゼーマン・エネルギーを表わす。

この系の磁気的な自由エネルギーを計算するために，励起子のエネルギースペクトルを求める。まず，ハミルトニアン(1)をフェルミ演算子a_jおよびa_j^*で表わし，それらをフーリエ交換すると，次のようになる。

$$\begin{aligned}\mathscr{H}=&\frac{Ng\mu H}{2}-\frac{NJ^z}{2}+2J^{\perp}\sum_k[\cos k-g\mu H/2J^{\perp}]a_k^*a_k\\&-2J^z\sum_k a_k^*a_k+\frac{2J^z}{N}\sum_{k_1}\sum_{k_2}\sum_{k_3}\sum_{k_4}\delta(k_1-k_2+k_3-k_4)e^{i(k_4-k_3)}a_{k_1}^*a_{k_2}a_{k_3}^*a_{k_4}\end{aligned} \tag{2}$$

ただし，kは波数で，励起子の総数が偶数であるか，奇数であるかによって異なる値をとる。a_k，a_k^*は反交換関係を満足する。なお，$\delta(k_1-k_2+k_3-k_4)$はクロネッカーのデルタを表わす。ハミルトニアン(2)は演算子について4次の項を含むので厳密に解くことはできない。同様な困難をもつ一次元ハイゼンベルグモデルの熱力学量は，Bulaevskii,[8] Falk達[9]やKatsura達[10]によって近似的に求められた。

さて，われわれはCs_2CoCl_4の自由エネルギーをTakahashi[3]によって提案されたファイマン不等式の方法を用いて求め，そして比熱を計算する。ファイマン不等式は次のように表わされ

る。

$$-\beta^{-1}\ln(\mathrm{Tr}e^{-\beta\mathscr{H}})\leqq-\beta^{-1}\ln(\mathrm{Tr}e^{-\beta\mathscr{H}_0})+\frac{\mathrm{Tr}e^{-\beta\mathscr{H}_0}(\mathscr{H}-\mathscr{H}_0)}{\mathrm{Tr}e^{-\beta\mathscr{H}_0}} \tag{3}$$

ただし，$\mathscr{H}$ は全系のハミルトニアン，$\mathscr{H}_0$は非摂動ハミルトニアンである。また，$\beta=1/k_BT$, Tは絶対温度でk_Bはボルツマン定数である。(3)の左辺は自由エネルギーの表式であるが，われわれの考察している系(2)では，厳密に計算することができない。一方，右辺の方は，$\mathscr{H}_0$を適当に選ぶことによって容易に計算することができる。そこで，非摂動ハミルトニアン$\mathscr{H}_0$として一次元反強磁性ＸＹモデルのハミルトニアンを採用し，(3)の右辺を計算する。その最小値をこの系の近似的な自由エネルギーとみなす訳である。したがって，一次元ＸＹ型反強磁性体Cs_2CoCl_4の自由エネルギーは近似的に[11]

$$\begin{aligned}F=&\frac{NJ^z}{2}+\frac{Ng\mu H}{2}-\beta^{-1}\frac{N}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\ln(1+e^{-\beta\varepsilon_k})\\&-2J^z\frac{N}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{\pi}dk\int_{-\pi}^{\pi}dq[1-\cos(k-q)]f(\varepsilon_k)f(\varepsilon_q)\end{aligned} \tag{4}$$

ただし，

$$\varepsilon_k=2J^{\perp}\cos k-g\mu H-2J^z+\frac{4J^z}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dq[1-\cos(k-q)]f(\varepsilon_q) \tag{5}$$

である。ここで，ε_kは励起子のエネルギー・スペクトルで，(5)を自己無撞着に解くことによって得られる。$f(\varepsilon_k)$はフェルミ分布関数である。ε_kの表式は，$J^{\perp}=J^z=J$とおくとBulaevskii[8]やFalk達[9]の結果に一致する。
この系の内部エネルギーは，

$$\begin{aligned}E=\frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta}=&\frac{NJ^z}{2}+\frac{Ng\mu H}{2}+\frac{N}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\varepsilon_k f(\varepsilon_k)\\&-2J^z\frac{N}{(2\pi)^2}\int_{-\pi}^{\pi}dk\int_{-\pi}^{\pi}dq[1-\cos(k-q)]f(\varepsilon_k)f(\varepsilon_q)\end{aligned} \tag{6}$$

となる。したがって，比熱は，

$$C=-k_B\beta^2\frac{\partial E}{\partial\beta} \tag{7}$$

で与えられる。Algra達[2]は，イジング異方性$J^z/J^{\perp}=0.25$を含むスピン$S=½$の一次元反強磁性ＸＹモデルで計算した比熱の値と実験データがよく一致することを報告している。しかし,彼等

の計算は11個のスピン環について行なわれたものである。彼等はまた，$T_N = 0.222 \pm 0.005$Kで3次元長距離秩序の始まることを観測した。これは比熱における低温でのλタイプの異常として現われる。さらに，Duxbury達[12]は，c軸方向の帯磁率とハミルトニアン(1)の横帯磁率が対応し，比熱と同様にイジング異方性を考慮すると，その一致が改良されることを示した。上記のことから，Cs_2CoCl_4についてはイジング的異方性を考慮しなければならない。

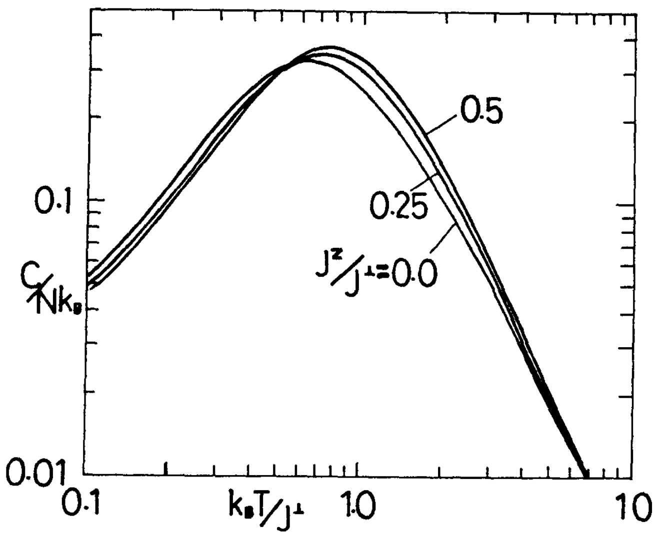

図1　一次元XY型反強磁性体の比熱に対するイジング異方性J^zの効果。[11]　$J^z = 0$はXYモデルの厳密な値。

Cs_2CoCl_4の磁性を調べるために，ハミルトニアン(1)で外部磁場が零の場合にいくつかの異方性パラメータ$J^z/J^\perp$の値について，(7)から比熱を計算し，Algra達[2]によって測定された比熱の実験データと比較する。ところで内部エネルギー(6)を計算するためには，エネルギー・スペクトルε_kを各温度について自己無撞着に求め，kについての積分を実行しなければならない。そして，比熱を求めるために，さらに温度微分しなければならない困難さがある。そこで，われわれは(7)を数値微分することによって，Cs_2CoCl_4の磁気比熱を計算する。一次元反強磁性XYモデル（$J^z = 0$）にイジング異方性（$J^z/J^\perp = 0.25$, 0.5）が加わった場合のスピン当りの比熱を図1に示す。これはすでに報告されたように，[11]イジング異方性が大きくなるに従って励起スペクトルが変化するので，比熱のピークを与える温度が高温側にずれ，ピークも高くなる訳である。

Cs_2CoCl_4の磁気比熱を説明するために，弱いイジング異方性($J^z/J^\perp = 0.25$)をもつ一次元XY型反強磁体の比熱を(7)から計算して，実験データと比較したものを図2に示す。理論値と実験データとの一致は非常によい。プロットされた比熱の低温におけるピークは，T_Nにおけるλタイプの異常である。

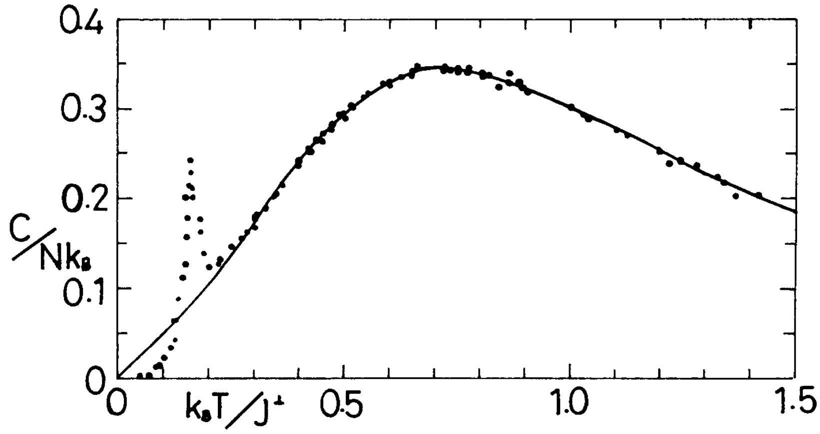

図2　Cs_2CoCl_4の磁気比熱。実線はイジング異方性 $J^z/J^{\perp}=0.25$の場合の理論曲線である。

§3　議論と結論

Cs_2CoCl_4 の磁気比熱を，弱いイジング異方性をもつ一次元反強磁性XYモデルのハミルトニアンによって，ファイマン不等式の方法で計算した。理論値と実験値の一致は非常によい。したがって，秩序温度 T_Nより上でのCs_2CoCl_4 の磁気的な振舞いは，これまで指摘されたように，弱いイジング型異方性（$J^z/J^{\perp}=0.25$）をもつスピン $S=½$の一次元XY型反強磁性鎖としてよく記述されることがわかった。この化合物の比熱はAlgra達[2]によって詳しく測定され，その磁性が，一次元異方的交換相互作用ハミルトニアンで記述される有限個のスピン環についての結果を用いて解析された。彼等の方法は，非現実的な11個のスピン系を数値的に厳密に解いたものであるが，実験値との一致はよい。しかしながら，われわれの取り扱いは，現実のスピン系($N\to\infty$)に対するもので，近似的であるが自由エネルギーの解析的な表式を求めることができ，その磁性を明らかにする上で有用であると思われる。

最後に，この研究について議論して頂いた鹿児島大学工学部の広岡繁先生と数値計算を手伝って頂いた助手の小幡房美氏に感謝致します。

文　献

1）J.N.McElearney, S. Merchant, G. E. Shankle, and R. L. Carlin, J. Chem. Phys. **66** (1977) 450.
2）H. A. Algra, L. J. de Jongh, H. W. J. Blöte, W. J. Huiskamp, and R. L. Carlin, Physica(Utrecht) **82B** (1976) 239.
3）M. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1854.
4）E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, Ann. Phys. **16** (1961) 407.
5）S. Katsura, Phys. Rev. **127** (1962) 1508.
6）H. W. J. Blöte, Physica **79B** (1975) 427.
7）J. C. Bonner and M. E. Fisher, Phys. Rev. **135** (1964) A640.

8）L. N. Bulaevskii, Soviet Phys. –JETP **16** (1963) 685.
9）H. Falk and T. W. Ruigigrok, Phys. Rev. **139** (1965) A1203.
10) S. Katsura and S. Inawashiro, J. Math. Phys. **5** (1964) 1091.
11) 田中稔次朗，鹿児島県立短期大学紙要，**34** (1983) 33.
12) P. M. Duxbury, J. Oitmaa, M. N. Barber, A. Van der Bilt, K. O. Joung, and R. L. Carlin, Phys. Rev. **B24** (1981) 5149.