

らせん型スピン配列

竹原敏夫

(昭和36年11月1日受理)

Toshio TAKEHARA : Helical Spin Configurations

1. 緒言

磁性体における磁気モーメント(簡単のために以下スピンと呼ぶ)の秩序配列の新しい型として最近スピンのらせん構造が見出された。現在は人によって helical, spiral, screw などの名で呼んでおり一定していないが、結晶格子を、ある結晶面に平行な層状の構造と考えたとき、各面内のスピンはすべて平行に並び、隣り合った面内のスピンは一定の角度をなして次々に回転しているのがらせん構造である。こういう配列をなす結晶で中性子線回折を行なうと、通常の Bragg 反射 (hkl) のほかに、らせん軸に対応する方向の前後に、面間の回転角に相当する距離だけずれた satellite (hkl) \pm が現われるので、その解析かららせん配列の構造が決定できる。

Yoshimori¹⁾ は、 MnO_2 (rutile 構造) の磁氣的性質および Erickson の中性子線回折のデータを説明するために、 c 軸を回転軸としたらせん構造を理論的に導びいたが、Herpin, Mériel, Villain²⁾ は中性子線回折によって $MnAu_2$ (tetragonal) のらせん構造を見出し、その他多くの物質にらせん構造が見出されたが、特に注目されているのは、Oak Ridge の Wilkinson, Koehler, Wollan, Cable³⁾ らの中性子線回折グループによって明らかにされた稀土類金属の Gd からあとの Tb, Dy, Ho, Er, Tm の単結晶のスピン配列のらせん構造またはそれに類似した構造である。これらの金属はいずれも六方最密格子をもち、多結晶についての磁氣的性質や比熱の測定⁴⁾ から、低温では強磁性で温度が上昇すると反強磁性から常磁性へと転移を示すと考えられていたが、単結晶による中性子線回折の結果は、反強磁性と見なされていた温度領域で hexagonal の c 軸を軸とするらせん構造をもつと思われる。このような六方結晶におけるスピンのらせん構造の可能性や異方性エネルギー、磁場による変化を考える。

2. らせん構造の可能性

稀土類金属において存在する微視的相互作用がらせん構造を可能にし、Gd—Tm の不完全 $4f$ 殻の ($4f$) ^{n} 電子配置がスピンの配列や転移に元素によって異なる変化を生ずることは明らかである。微視的相互作用の主なものは

1. 交換相互作用 稀土類金属では伝導電子の媒介によっておこると考えられるから、かなり遠方まで及ぶものと考えられる。
2. 結晶電場 イオンの電荷によって生ずるもので六回対称である。
3. イオン間の複雑な双極子相互作用，四極子相互作用。

これらを厳密に計算することは困難であるから，スピン系のエネルギーとして現象論的に次の形にあらわす：

$$E = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i S_{iz}^2 \quad (1)$$

第1項は交換相互作用，第2項は単軸性結晶の異方性エネルギーである。簡単のためにc軸をz軸にえらんだ。稀土類金属では軌道角運動量は quench されていないから，異方性エネルギーは大きく，Dy, Ho の場合は $D > 0$ でスピンの容易軸はc軸に垂直なxy平面内にある。すなわち $D > 0$ ならば異方性エネルギーはスピンをxy平面内に安定化する。

いまスピン系がc軸をらせん軸とするらせん構造をとるものと仮定し，i番目のスピンとx軸とのなす角を φ_i とし，スピンを古典的に取扱うと

$$S_{ix} = S \cos \varphi_i, \quad S_{iy} = S \sin \varphi_i, \quad S_{iz} = 0$$

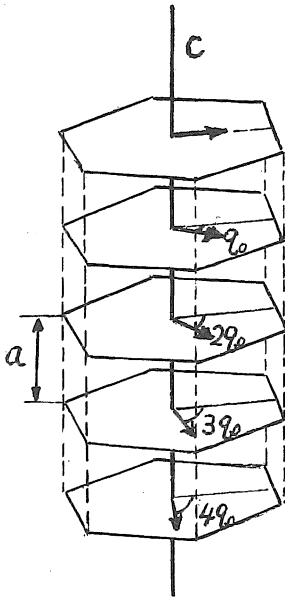
であるから， \mathbf{R}_i をi番目のスピンの位置として，交換相互作用のエネルギーは

$$\begin{aligned} -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j &= -2 \sum J(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_i \\ &= -NS^2 \frac{1}{2} [J(\mathbf{K}) + J(-\mathbf{K})] = -NS^2 J(\mathbf{K}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$J(\mathbf{K}) = \sum_j J(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \exp[i\mathbf{K}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \quad (3)$$

と書ける。Nはスピンの総数， $J(\mathbf{K})$ は交換積分 $J(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ の Fourier 変換である。 \mathbf{K} はいまの場合らせん軸の方向にあり，らせん構造のピッチをあらわし

$$\varphi_i = \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i$$



六方結晶におけるc軸に垂直な面内のスピンのらせん配列

である。六方軸の方向の格子距離（層間距離）を a とすると， \mathbf{K} は $-\pi/a$ から π/a まで変化し， $\mathbf{K}=0$ は強磁性状態， $\mathbf{K}=\pi/a$ は反強磁性状態に対応している。(2)式からわかるように， $J(\mathbf{K})$ が最大値をとる \mathbf{K} の値 \mathbf{K}_0 が最低のエネルギーの状態に対応するピッチを与え，このピッチ \mathbf{K}_0 でらせん構造が安定になる。いまxy面内のスピンは平行に並んでいるとすると，面内のスピン間の交換相互作用は強磁性的で J_0 とする。隣接する面内のスピンが回転するのは，面間の相互作用の大小による。交換相互作用は稀土類金属では相当遠方まで及ぶものとして，軸方向の交換相互作用を1次元のモデルで取扱うことにし，隣接面間の交換積分を J_1 ，第2，第3隣接面間のそれを J_2 ， J_3 とすれば，(3)は

$$J(\mathbf{K}) = J_0 + 2J_1 \cos Ka + 2J_2 \cos 2Ka + 2J_3 \cos 3Ka \quad (4)$$

となる。 $J(\mathbf{K})$ は

$$\sin Ka = 0 \quad \text{または} \quad \cos Ka = \frac{-J_2 \pm \sqrt{J_2^2 - 3J_3(J_1 - 3J_3)}}{6J_3}$$

で極値をとる。後者より $-1 < \cos Ka < 1$ として

$$J_1 < 4|J_2|, \quad J_1 < 9|J_3|$$

であればらせん構造が安定になる。

さて稀土類金属では、低温で強磁性であるから $J(K)$ は $K=0$ 極大であるが、温度が上昇する
とらせん構造へ転移するから、 $K=K_0$ で再び極大をとると考えられる。 $T=0$ が安定、 $K=K_0$
は準安定で $J(0) > J(K_0)$ であるとする。温度が上昇してスピン波が励起されると、波数 K_0
の波の方が0の波よりみだれが大きくなり、従ってエントロピーが大きくなり、自由エネルギーが
下るので、ある温度 T_c で強磁性配列から K_0 なるらせん配列へ1次の相転移がおこる。いま c
軸方向の異方性 DS_z^2 ($D > 0$) だけを考慮して、面内の異方性を無視すると、 K に対応するスピン
波の角振動数は Yosida, Miwa⁵⁾ に従って次のように計算される：

$$\hbar\omega_k = 2S \{ [D - J(k) + J(K)] [J(K) - \frac{1}{2}J(K+k) - \frac{1}{2}J(K-k)] \}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

ここに k はスピン波の波数ベクトルである。 ω_k が Brillouin 域のすべての k に対して実数で正
であることが、スピン波が励起されらせん配列が生ずるための必要条件である。(5) から

$$D - J(k) + J(K) > 0, \quad J(K) - \frac{1}{2}J(K+k) - \frac{1}{2}J(K-k) > 0 \quad (6)$$

$k=0$ に対しては

$$D > J(0) - J(K), \quad (d^2J/dk^2)_{k=K} < 0 \quad (7)$$

となる。第1の条件は異方性 D が大きければ満足されるが、Gd の場合は D が小さいから $K=0$
以外はおこらない。

次に Er の中性子線回折の結果、低温領域では c 軸に垂直な成分は c 面内でらせん的になって
いるが、 c 軸方向の成分は一定で、強磁性的らせん構造であって、スピンは円錐面上にある。
このようなスピン配列は、交換相互作用のほかに、Dy の場合とは異なる、 c 軸に向ける異方性
エネルギーが強く、これに高次の異方性エネルギーがあるとして

$$E = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2 \sum_{i,j} D_{ij} S_{iz} S_{jz} + F \sum_i S_{iz}^4 \quad (8)$$

なるエネルギーを考えると理解される。前の場合と同様に、 J_{ij} の Fourier 変換 $J(K)$ が $K=$
 K_0 で極大になるとし、 D_{ij} の Fourier 変換を $D(K)$ とすると、 E を極小にする必要条件是、
 z 軸 (c 軸) とスピンのなす角を θ とすると

$$\cos^2 \theta_0 = [D(K) - J(K_0) + J(0)] / FS^2 \quad (9)$$

$0 < \cos^2 \theta_0 < 1$, $F > 0$ とすれば

$$D(0) > J(K_0) - J(0) \quad (10)$$

が得られる。異方性エネルギーの2次の項は c 軸方向のスピンの容易軸を、4次の項は c 軸に
垂直な成分の容易面を与える。

Er の高温領域では c 軸方向のスピンの成分が sine 的に振動していて、 c 軸に垂直な成分は完
全に無秩序であると思われる。この場合

$$S_{iz} = S \sin(pz_i + \delta) \quad (11)$$

ととり、Bragg-Williams 近似を用いる。エントロピーは

$$\sigma = N\kappa \log 2 - k \sum_i \{ (1+S_{iz}) \log (1+S_{iz}) + (1-S_{iz}) \log (1-S_{iz}) \}$$

であるから、 $2 \sum_{ij} J_{ij} S_{iz} S_{jz}$ なる層間の相互作用のあるとき、自由エネルギーを極小にすると、

$$S = 2 [(1 - \kappa T/J) (\kappa T/J)]^{1/2} \quad (12)$$

この相の Néel 温度は

$$kT_N = J = J_0 + 2J_1 \cos Ka + 2J_2 \cos 2Ka \quad (13)$$

である。

3. 磁場による変化

強磁性かららせん構造への転移がおこるとき、もし外部磁場が面内かけられると、強磁性状態は $-\mu H$ (μ は面内の磁化) だけエネルギーが下がるから転移温度は上昇し、この上昇は H に比例する。

らせん構造のスピン系に外部磁場 H が作用するとき、 0°K でらせん構造が安定であるとすれば、 0°K での自由エネルギーは

$$E(K) = -NS^2 J(K) - \frac{1}{2} \mu H^2 \quad (14)$$

磁場が c 軸に沿って作用するときは $dJ(K)/dK = 0$ であるから、ピッチの変化はおこらない。

外部磁場が面内に作用する場合について考えよう。やはり 0°K の場合とする。交換相互作用を (たとえば c 軸に平行な 1 列の原子について)

$$J(K) = 2J_1 \cos Ka + 2J_2 \cos 2Ka + \dots \quad (15)$$

とする。 n 番目の層の磁化ベクトルと外部磁場との間の角を φ_n 、各層の磁気モーメント (たとえば 1 原子あたり) を μ とすれば、スピン系のエネルギーは次のようにあらわされる:

$$E = -J_1 \sum_n \cos(\varphi_{n+1} - \varphi_n) - J_2 \sum_n \cos(\varphi_{n+2} - \varphi_n) - \dots - \mu H \sum_n \cos \varphi_n \quad (16)$$

磁場が弱いときは、 $\varphi_n = nKa + \alpha + \varepsilon_n$ とおき ε_n は小さいとする。エネルギー E を ε_n のべきに展開し、 ε_n をさらに Fourier 級数

$$\varepsilon_n = \sum_k \gamma_k e^{inka} \quad (\gamma_{-k} = \gamma_k^*) \quad (17)$$

であらわすと、エネルギーの 1 次の項は $\gamma_k e^{-i\alpha}$ なる複素数で 2 次の項は

$$\sum_{k>0} [J(K) - \frac{1}{2} J(K+k) - \frac{1}{2} J(K-k)] |\gamma_k|^2$$

である。 $|\gamma_k|^2$ の係数は K が K_0 に近いときは正である。ここに K_0 は $J(K_0) = \max$. からきまり、(15) の第 2 項までとれば $\cos K_0 a = -J_1/4J_2$ で与えられる。エネルギーを極小にすると、 $k=K$ 以外の k はすべて 0 となり、また $\gamma_k e^{-i\alpha}$ の実数部分も消え

$$|\gamma_k| = -i \gamma_k e^{-i\alpha} = \mu H / [2J(K) - J(2K) - J(0)]$$

従ってエネルギーは

$$E = -NJ(K) - \frac{1}{2} N \mu^2 H^2 / [2J(K) - J(2K) - J(0)]$$

磁化 (たとえば 1 原子あたり) は $-E/N$ を H で微分してえられ、初期帯磁率は

$$\mu^2 / [2J(K_0) - J(2K_0) - J(0)]$$

となる。 $J(K)$ として (15) の第 2 項までとれば

$$x_0 = \mu^2 / [-8J_2 (1 - \cos K_0 a)^2 (1 + 2\cos K_0 a + J_2 \cos 2K_0 a)]$$

となる。

φ_n の変化は

$$\varphi_n = nKa + \alpha - 2|\gamma_k| \sin(nKa + \alpha)$$

となり、らせん配列をなすスピンの回転角が周期的にずれたものとなる。

文 献

- 1) A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan **14**, (1959) 807
- 2) A. Herpin, P. Mériel et J. Villain, Comptes Rendus **249**, (1959) 1334
- 3) M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. C. Koehler, J. W. Cable, and E. O. Wollan, International Conference on Magnetism and Crystallography at Kyoto (1961) における報告 (to be published in J. Phys. Soc. Japan **17** Supplement)
- 4) F. H. Spedding, S. Legvold, A. H. Daane, and L. D. Jennings, Progress in Low Temperature Physics, edited by C. J. Gorter (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957) Vol II, p. 398. (多結晶についての熱的, 磁氣的測定の綜合報告)
- 5) K. Yosida and H. Miwa, J. Appl Phys. **32**, (1961) 85

Summary

The helical and related spin configurations have been found experimentally in a number of materials. The magnetic ordering in the heavy rare earth metals takes several magnetic phases, and the phase which appears at the highest T shows a helical spin structure or longitudinal spin wave. In this paper, the possibilities of helical and modulated spin configurations in such hexagonal close-packed structures are discussed, assuming the anisotropy energy and the exchange interaction to the third-nearest-neighbor layer atoms for the linear chain model. The field dependence of the helical structure are also calculated in weak field case.