

# 反強磁性体 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ の $g$ 因子の異方性と磁気異方性

田 中 憲 和・望 月 和 子

岡山理科大学理学部応用物理学科

(1998年10月5日 受理)

## 要 旨

イオ的な描象のもとで反強磁性体  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $g$  因子の異方性を説明するために、まず点電荷モデルを用いてこの物質の持つ複雑な構造に基づいて周りのイオンから生じる結晶場を計算し  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの軌道状態のエネルギー分離を求めた。次に Pryce のスピンのハミルトニアンから理論的に結晶場によって分離した軌道状態を用いて  $g$ -テンソルを求め、その異方性を議論した。また、スピンの磁気異方性の起源を磁気双極子-双極子相互作用と異方的交換相互作用を考える事によって考察した。これらの結果を実験結果と比較検討する。

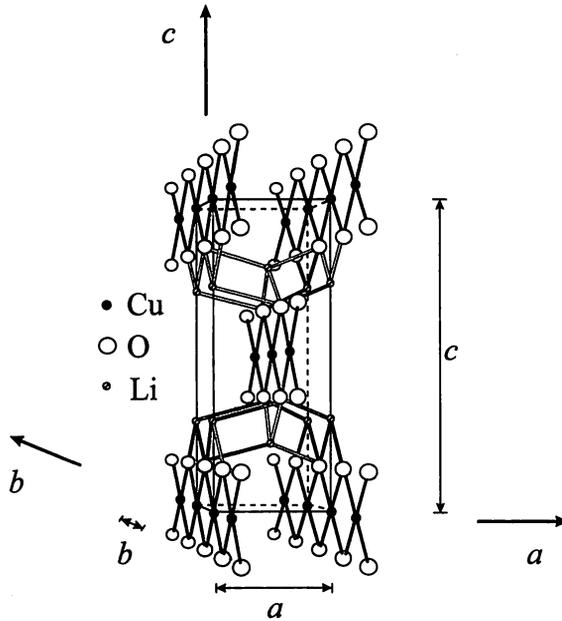
## 1. はじめに

高温超伝導酸化物が発見されて以来さまざまな銅の酸化物に注目が集まっている。それらのなかで  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  や  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  は複雑で面白い結晶構造をもつことが特徴的である。これらは共に銅の周りを4個の酸素が四角形を作って取り囲んでいて、 $\text{CuO}_4$  のユニットを持っている。今回取り上げる  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  では、 $\text{CuO}_4$  のユニットが酸素の作る四角形の1辺を共有して  $b$  軸に沿って連なりチェーンを形成している。これらのチェーンは  $a$  軸に沿って並び、それらを  $\text{Li}$  が繋いでいる。また、銅イオンは体心直方格子を形成しているが、 $T_N = 8.3\text{K}$  以下で体心と角の磁気モーメントが反平行な 2 sublattice antiferro になることが中性子回折によって報告されていて、スピンの容易方向は  $a$  軸で磁氣的性質においても興味深いものがある<sup>1,2)</sup>。 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の粉末試料に対して EPR や AFMR の測定が太田らのグループによってなされている<sup>3)</sup>。その結果  $g$  因子は異方的で  $g_{||}$  ( $a$  軸に平行) は  $g_{\perp}$  より大きい。この論文では、イオ的な描象をもとにして  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の実験で観測された磁氣的特性を理論的に論じる。2 では  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $g$  因子の異方性を議論する。3 では  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の磁気異方性エネルギーの起源について述べる。また、4 にまとめと考察を記す。

## 2. $g$ -因子の異方性

### 2.1 結晶構造

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは orthorhombic type の体心直方格子を形成している ( $a =$

図1  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の結晶構造

3.645Å,  $b = 2.860\text{Å}$ ,  $c = 9.377\text{Å}$ )。全ての銅は  $b$ - $c$  面内で4個の酸素によって囲まれているが、その  $\text{CuO}_4$  のユニットは四角形を作り一辺を共有しながら連なり  $b$  軸に沿ったチェーンを形成している。1つのチェーンは同等な4つのチェーンによって囲まれており、それらをLiが繋いでいるという構造をしている。図1に結晶構造を示す。

## 2.2 結晶場と $\text{Cu}^{2+}$ イオンの軌道状態のエネルギー分離

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  を構成する全ての  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは、周りの酸素やLiや銅による囲まれ方が同等であるため、どの  $\text{Cu}^{2+}$  イオンをとっても周りのイオンから受ける結晶場は変わらない。そのために単位格子の中にある1個の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに着目して、その  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが受ける結晶場を計算すればよい。最隣接のイオンから第14隣接のイオン (1st~14th) まで、すなわち第1, 6, 8, 9, 12隣接の酸素, 第2, 4, 7, 10, 13隣接のLi, 第3, 5, 11, 14隣接の銅を考慮して求めた結晶場は  $\text{Cu}^{2+}$  の価電子の座標  $(r, \theta, \phi)$  の関数として以下のような形に求まった。

$$\begin{aligned}
 V(r, \theta, \phi) = & A_{20}r^2 Y_{20}(\theta, \phi) + A_{22}r^2 Y_{22}(\theta, \phi) + A_{2-2}r^2 Y_{2-2}(\theta, \phi) \\
 & + A_{40}r^4 Y_{40}(\theta, \phi) + A_{42}r^4 Y_{42}(\theta, \phi) + A_{4-2}r^4 Y_{4-2}(\theta, \phi) \\
 & + A_{44}r^4 Y_{44}(\theta, \phi) + A_{4-4}r^4 Y_{4-4}(\theta, \phi)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

ただし極座標  $(r, \theta, \phi)$  の極軸 ( $z$ ) は  $a$  軸に沿ってとり、方位角は  $b$  軸に沿ってとった  $x$  軸から測っている。係数  $A_{20}$  などは以下のように求まった。

$$\begin{aligned}
A_{20} &= - \sum_{j=01st, Li7th, 09th} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{Z_j e}{R_j^3} - \sum_{j=Li2nd, Cu3rd} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Z_j e}{R_j^3} + \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{2e}{R_{Cu5th}^3} \\
&+ \sum_{j=Li4th, 08th, 012th, Li13th, Cu14th} 8\sqrt{\frac{\pi}{5}} (3 \cos^2 \Theta_j - 1) \frac{Z_j e}{R_j^3} \\
&+ \sum_{j=06th, Li10th, Cu11th} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} (3 \cos^2 \Theta_j - 1) \frac{Z_j e}{R_j^3} \\
A_{2\pm 2} &= \sum_{j=01st, Li7th, 09th} \frac{16}{5} \sqrt{\frac{15\pi}{32}} \cos 2\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^3} - \frac{1}{5} \sqrt{30\pi} \frac{e}{R_{Li2nd}^3} + \frac{1}{5} \sqrt{30\pi} \frac{2e}{R_{Cu3rd}^3} \\
&+ \sum_{j=Li4th, 08th, 012th, Li13th, Cu14th} \frac{8}{5} \sqrt{\frac{15\pi}{2}} \sin^2 \Theta_j \cos 2\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^3} \\
&- \sum_{j=06th, Li10th} \frac{2}{5} \sqrt{30\pi} \sin^2 \Theta_j \frac{Z_j e}{R_j^3} + \frac{16}{5} \sqrt{\frac{15\pi}{32}} \sin^2 \Theta_{Cu11th} \frac{2e}{R_{Cu11th}^3} \\
A_{40} &= \sum_{j=01st, Li7th, 09th} \sqrt{\pi} \frac{Z_j e}{R_j^5} + \sum_{j=Li2nd, Cu3rd} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{Z_j e}{R_j^5} \\
&+ \sum_{j=Li4th, 08th, 012th, Li13th, Cu14th} \frac{2}{3} \sqrt{\pi} (35 \cos^4 \Theta_j - 30 \cos^2 \Theta_j + 3) \frac{Z_j e}{R_j^5} \\
&+ \frac{4}{3} \sqrt{\pi} \frac{2e}{R_{Cu5th}^5} + \sum_{j=06th, Li10th, Cu11th} \frac{\pi}{3} (35 \cos^4 \Theta_j - 30 \cos^2 \Theta_j + 3) \frac{Z_j e}{R_j^5} \quad (2.2) \\
A_{4\pm 2} &= - \sum_{j=01st, Li7th, 09th} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \cos 2\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^5} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \frac{e}{R_{Li2nd}^5} - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \frac{2e}{R_{Cu3rd}^5} \\
&+ \sum_{j=Li4th, 08th, 012th, Li13th, Cu14th} \frac{4}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \sin^2 \Theta_j (7 \cos^2 \Theta_j - 1) \cos 2\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^5} \\
&- \sum_{j=06th, Li10th} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \sin^2 \Theta_j (7 \cos^2 \Theta_j - 1) \cos 2\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^5}
\end{aligned}$$

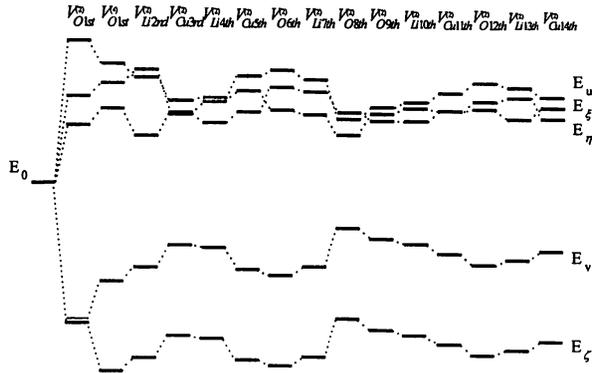


図2  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  における  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの 3d ホールの軌道状態のエネルギー分離

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{5\pi}{2}} \sin^2 \Theta_{Cu11th} (7 \cos^2 \Theta_{Cu11th} - 1) \frac{Z_j e}{R_{Cu11th}^5} \\
A_{4\pm 4} = & \sum_{j=01st, Li7th, 09th} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{35\pi}{2}} \cos 4\Phi_j \frac{Z_j e}{R_j^5} + \sum_{j=Li2nd, Cu3rd} \frac{1}{6} \sqrt{\frac{35\pi}{2}} \frac{Z_j e}{R_j^5} \\
& + \sum_{j=Li4th, 08th, 012th, Li13th, Cu14th} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{35\pi}{2}} \sin^4 \Theta_j \frac{Z_j e}{R_j^5}
\end{aligned}$$

ここでは、いま着目している  $Cu^{2+}$  の原子核の中心を原点にとりそこから  $j$  番目の隣接イオンまでの距離を  $R_j$ 、その  $j$  番目のイオンの電荷を  $Z_j e$  とした。また極座標を用いてあらわしているが、 $\Theta_j$  は  $j$  番目の隣接イオンの位置ベクトル  $\vec{R}_j$  と極軸  $z(//a)$  とがなす角、 $\Phi_j$  は  $x$  軸 ( $//b$ ) から測った方位角をそれぞれ表す。

次に、求めた結晶場によって銅の 3d 電子の軌道状態のエネルギーがどのように分離するかを考える。結晶中にない自由な状態の  $Cu^{2+}$  イオンは 9 個の 3d 電子を持つ。d 電子が 10 個で閉殻を作っているときは結晶場の影響を受けないので、 $Cu^{2+}$  イオンは 1 個のホールを持つものとして扱うことが出来る。 $Cu^{2+}$  の最低多重項は  ${}^2D$  で、軌道に関して 5 重に縮退している。3d 軌道の 5 個の独立な波動関数を  $\varphi_u \propto (3z^2 - r^2)$ 、 $\varphi_v \propto (x^2 - y^2)$ 、 $\varphi_\epsilon \propto yz$ 、 $\varphi_\eta \propto zx$ 、 $\varphi_\xi \propto xy$  と表す。結晶場による軌道のエネルギー分離を求めるために上記の 5 個の波動関数を基底として  $V(r, \theta, \phi)$  の行列要素を計算する。非対角要素は  $\varphi_u$  と  $\varphi_v$  の間に生じる。 $V(r, \theta, \phi)$  のうち 2 次の結晶場で非対角要素をもつのは  $A_{22}$  と  $A_{2-2}$  の項、4 次の結晶場で非対角項を出すのは  $A_{42}$  と  $A_{4-2}$  の項である。非対角要素の大きさは、最隣接の酸素から生じる結晶場による効果に加えて、寄与が十分小さく無視できると思われる第 14 隣接の銅による効果まで順次加えていくと最終的に対角項の  $1/3$  になった。この非対角項の影響は  $\varphi_u$  と  $\varphi_v$  のエネルギーの開きを変化させるが ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ )、2 つの状態の混ざりを殆ど起こさせない(混ざりは  $1/100$  以下)。したがって非対角項を考慮して対角化して得られたエネルギーの固有関数は状態間の混ざりが無視できるほど小さいためにはじめに基底に選んだ 5 個の波動関数があるまま対応しているとみなした。図 2 は第 1 隣接から第 14 隣接までのイオンが作る結晶場を近いものから順次加えていって求められたエネルギー分離の様子を示している(但しエネルギーを変化させる効果の小さい 4 次の結晶場の部分は図示していない)。エネルギー準位は  $E_\xi$ 、 $E_v$ 、 $E_\eta$ 、 $E_\epsilon$ 、 $E_u$  の順で高くなっていくのがわかった。即ち 1 個のホールの軌道に関する基底状態の波動関数は  $\varphi_\xi$  である。この波動関数は銅を取り囲む 4 個の酸素の方向に伸びた形をしている。 $r^2$  と  $r^4$  の平均値に Slater 関数を用いて計算した値、a. u. ではかって  $\langle r^2 \rangle = 1.87$  と  $\langle r^4 \rangle = 5.64$ 、を用いると  $E_\xi$  と  $E_v$  の間のエネルギーの開きは  $6360 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられる。

### 2.3 g-テンソル

結晶場中にあるイオンの有効 g-テンソルは次のように与えられる<sup>4)</sup>

$$g_{\mu\nu} = 2(\delta_{\mu\nu} - \lambda\Lambda_{\mu\nu}) \quad (2.3)$$

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{e \neq g} \frac{\langle g | l_\mu | e \rangle \langle e | l_\nu | g \rangle}{E_e - E_g} \quad (2.4)$$

ここで  $\lambda$  はスピン軌道相互作用の係数,  $E_g$  と  $E_e$  はそれぞれ基底状態と励起状態の軌道のエネルギーを表す。  $l_x$  は  $\varphi_\zeta$  と  $\varphi_\nu$  の間,  $l_x$  は  $\varphi_\zeta$  と  $\varphi_\eta$  の間,  $l_y$  は  $\varphi_\zeta$  と  $\varphi_\epsilon$  の間にそれぞれ行列要素を持つので g-テンソルは以下のように対角項だけになる。

$$g_{xx} = 2 - 2\lambda \frac{1}{E_\eta - E_\zeta}, \quad g_{yy} = 2 - 2\lambda \frac{1}{E_\epsilon - E_\zeta}, \quad g_{zz} = 2 - 2\lambda \frac{4}{E_\nu - E_\zeta} \quad (2.5)$$

$\text{Cu}^{2+}$  における  $\lambda$  は負なので  $g_{zz}$ ,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  は 2 より大きくなって実験と一致する。またそれらの大小関係は  $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$  となり実験で得られた  $g_{||} > g_{\perp}$  と矛盾しない。これらの値の 2 からのずれをそれぞれ  $g_{zz} - 2 = \Delta g_{||}$ ,  $g_{xx} - 2 = \Delta g_{\perp x}$ ,  $g_{yy} - 2 = \Delta g_{\perp y}$  と書くと,  $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp x}$  または  $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp y}$  はそれぞれ  $4(E_\eta - E_\zeta) / (E_\nu - E_\zeta)$ ,  $4(E_\epsilon - E_\zeta) / (E_\nu - E_\zeta)$  と書ける。分母に現れるエネルギー差に計算で求めた値  $E_\nu - E_\zeta \cong 6360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_\eta - E_\zeta \cong 14800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_\epsilon - E_\zeta \cong 15600 \text{ cm}^{-1}$  を用いると,  $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp x}$  と  $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp y}$  はそれぞれ 9.3 と 9.8 と見積もることができる。これらの結果を実験で得られた  $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp} = (0.30 \pm 0.01) / (0.01 \pm 0.02)$  と比較すると, 実験の精度を考慮して一致は良いといえる。また実験で求められた  $\Delta g_{||}$  を説明するためには  $\lambda = -240 \text{ cm}^{-1}$  と見積もれる。このようにして見積もった  $\text{Cu}^{2+}$  の  $\lambda$  の値は完全に自由な状態の  $\text{Cu}^{2+}$  の  $\lambda \cong 800 \text{ cm}^{-1}$  に比べて小さい。結晶中にあるためにいくらか  $800 \text{ cm}^{-1}$  から小さくなっていると考えることができる。この論文の取り扱いではイオニックな描像に基づいて g 因子の異方性を説明してきたため, 銅の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成を全く考慮していない。しかし, 最近進めているこの物質のバンド計算の結果では d-p 混成が比較的大きく, 軌道状態のエネルギー分離に対して遍歴電子系の立場からの修正が必要になる。 $\lambda$  に関しても d-p 混成による効果を取り入れた理論面からの評価が必要である。

### 3. 磁気異方性エネルギー

さまざまな物質の磁気異方性エネルギーの原子的な起源は次の 3 つに大別される。第 1 は結晶場による 1 イオン型異方性エネルギー, 第 2 は磁性イオン間の磁気双極子-双極子相互作用, 第 3 は磁性イオン間の異方的交換相互作用である。 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の磁性を担う銅イオンはスピン 1/2 なので結晶場による磁気異方性エネルギーは完全に 0 となる。そのためこの物質に関してはあとの 2 つの起源について考えなければならない。

#### 3.1 磁気双極子-双極子相互作用

$l$  サイトと  $m$  サイトの磁気モーメント  $M_l$  と  $M_m$  の間に働く磁気双極子-双極子相互作用は以下のように書ける。

$$\frac{\mathbf{M}_l \cdot \mathbf{M}_m}{r_{lm}^3} - \frac{3(\mathbf{M}_l \cdot \mathbf{r}_{lm})(\mathbf{M}_m \cdot \mathbf{r}_{lm})}{r_{lm}^5} \quad (3.1)$$

また、磁気モーメントとスピン角運動量の間には以下の関係がある。

$$\mathbf{M}_l = -\mu_B \bar{g}_l \cdot \mathbf{S}_l \quad \mathbf{M}_m = -\mu_B \bar{g}_m \cdot \mathbf{S}_m \quad (3.2)$$

ここで  $\bar{g}_l$  と  $\bar{g}_m$  はそれぞれのサイトの有効 g-テンソルを表す。結晶全体での磁気双極子-双極子相互作用のエネルギーを求めるためにはすべての  $l$  と  $m$  についてたしあわせばよい。今、two sublattice antiferromagnet であることと、どの磁性イオンも等方的な g-テンソルを持つとすると、磁気双極子-双極子相互作用のエネルギーは以下のように書くことができる。

$$E_d = - \sum_{\mu, \nu} [\Phi_{\mu, \nu}^{(+,+)} M_{\mu}^{(+)} M_{\nu}^{(+)} + \Phi_{\mu, \nu}^{(+,-)} M_{\mu}^{(+)} M_{\nu}^{(-)}] \quad (\mu, \nu = x, y, z) \quad (3.3)$$

$M^{(+)}$  と  $M^{(-)}$  はそれぞれ (+) sublattice と (-) sublattice の全磁気モーメントを表す。また、 $\Phi_{\mu, \nu}^{(+,+)}$ 、 $\Phi_{\mu, \nu}^{(+,-)}$  は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu, \nu}^{(+,+)} &= -\frac{2}{N} \sum_m^{(+)} \frac{1}{r_{lm}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{lm}\nu_{lm}) \\ \Phi_{\mu, \nu}^{(+,-)} &= -\frac{2}{N} \sum_m^{(-)} \frac{1}{r_{lm}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{lm}\nu_{lm}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

なお、 $r_{lm}$  の  $\mu$  または  $\nu$  軸に対する方向余弦を  $\mu_{lm}$  または  $\nu_{lm}$  と表す。 $\sum_m^{(+)}$  と  $\sum_m^{(-)}$  はそれぞれ (+) sublattice の全ての磁性イオンに対する和、(-) sublattice の全ての磁性イオンに対する和を表す。 $N$  は単位体積あたりの磁性イオンの数を表す。

実際に  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の磁気双極子-双極子相互作用による異方性エネルギーについて論議する。この物質は  $T_N = 8.3\text{K}$  以下で 2 sublattice antiferromagnet である。銅イオンは orthorhombic type の体心直方格子を形成している ( $c > a > b$ )。磁気モーメントは体心と角の銅で反平行で、スピンの容易方向は  $a$  軸に平行であることなどが中性子回折によって報告されている。今、1 個の銅に着目してその原子核の中心を原点とする座標軸 ( $x//b, y//c, z//a$ ) をとり dipole-sum,  $\Phi_{\mu, \nu}^{(+,+)}$  と  $\Phi_{\mu, \nu}^{(+,-)}$  を計算する。銅イオンは orthorhombic type の体心直方格子を形成していること、結晶の主軸を座標軸に選んでいることにより、 $\Phi_{\mu\nu}$  の非対角要素は 0 になる。

今、格子定数  $c$  が他の  $a, b$  に比べて非常に大きいので  $ab$  面内の銅からの寄与を先に加えてからおのおのの面の寄与を加えていくことにする。またここで計算を簡単にするために格子定数を  $2a = 3.645\text{\AA}$ ,  $2b = 2.860\text{\AA}$ ,  $2c = 9.377\text{\AA}$  とする。 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  は体積  $8abc$  の中に 2 個の銅イオンを含むので  $\frac{2}{N} \times \frac{1}{8abc} = 1$  の関係がある。inter-sublattice についての  $\Phi_{zz}^{(-)}$ ,  $\Phi_{zz}^{(+)}$ ,  $\Phi_{yy}^{(+)}$  のあらわな表現は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
\Phi_{\mu\mu}^{(+,-)} &= -\frac{2}{N} \cdot \frac{1}{8abc} \cdot \sum_m^{(-)} 8abc \cdot \frac{1}{r_{im}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{im}\nu_{im}) \\
&= -\sum_m^{(-)} 8abc \cdot \frac{1}{r_{im}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{im}\nu_{im}) \\
&= -\{2(\Phi_{\mu\mu(y=c)}^{(+,-)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=c)}^{(+,-)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=c)}^{(+,-)}(t) + \cdots) \\
&\quad + 2(\Phi_{\mu\mu(y=3c)}^{(+,-)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=3c)}^{(+,-)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=3c)}^{(+,-)}(t) + \cdots) \\
&\quad + \cdots \\
&\quad + 2(\Phi_{\mu\mu(y=(2s+1)c)}^{(+,-)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=(2s+1)c)}^{(+,-)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=(2s+1)c)}^{(+,-)}(t) + \cdots) \\
&\quad + \cdots\} \\
&\hspace{15em} (\mu = x, y, z)
\end{aligned} \tag{3.5}$$

ここで、 $\Phi_{\mu\mu(y=(2s+1)c)}^{(+,-)}(t)$  は  $y = (2s+1)c$  ( $s = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 面に乗っている銅イオンのうち  $(0, (2s+1)c, 0)$  からみて第  $t$  番目の四角形 (枠) に位置しているものからの磁気双極子-双極子相互作用への寄与を加え合わせた和を表す。

intra-sublattice についても同様に以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
\Phi_{\mu\mu}^{(++,)} &= -\frac{2}{N} \cdot \frac{1}{8abc} \cdot \sum_m^{(+)} 8abc \cdot \frac{1}{r_{im}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{im}\nu_{im}) \\
&= -\sum_m^{(+)} 8abc \cdot \frac{1}{r_{im}^3} (\delta_{\mu\nu} - 3\mu_{im}\nu_{im}) \\
&= -\{\Phi_{\mu\mu(y=0)}^{(++,)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=0)}^{(++,)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=0)}^{(++,)}(t) + \cdots \\
&\quad + 2(\Phi_{\mu\mu(y=2c)}^{(++,)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=2c)}^{(++,)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=2c)}^{(++,)}(t) + \cdots) \\
&\quad + \cdots \\
&\quad + 2(\Phi_{\mu\mu(y=2sc)}^{(++,)}(1) + \Phi_{\mu\mu(y=2sc)}^{(++,)}(2) + \cdots + \Phi_{\mu\mu(y=2sc)}^{(++,)}(t) + \cdots) \\
&\quad + \cdots\} \\
&\hspace{15em} (\mu = x, y, z)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

ここで、 $\Phi_{\mu\mu(y=2sc)}^{(++,)}(t)$  は  $y = 2sc$  ( $s = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 面に乗っている銅イオンのうち  $(0, 2sc, 0)$  からみて第  $t$  番目の四角形 (枠) に位置しているものからの磁気双極子-双極子相互作用への寄与を加え合わせた和を表す。ただし、 $z = 0$  面についての和以外の  $\Phi_{\mu\mu(y=2sc)}^{(++,)}(1)$  では第 1 番目の四角形 (枠) は  $(0, 2sc, 0)$  の銅 1 個が作っていると考える。

sublattice モーメントを  $M^{(\pm)} = M(\pm\alpha, \pm\beta, \pm\gamma)$  と書くと、磁気双極子-双極子相互作用による異方性エネルギーの合計は以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
E_d &= -M^2[(\Phi_{xx}^{(++)} - \Phi_{xx}^{(+-)} - \Phi_{yy}^{(++)} + \Phi_{yy}^{(+-)})\alpha^2 \\
&\quad + (\Phi_{zz}^{(++)} - \Phi_{zz}^{(+-)} - \Phi_{yy}^{(++)} + \Phi_{yy}^{(+-)})\gamma^2] + const
\end{aligned} \tag{3.7}$$

$\alpha^2$  と  $\gamma^2$  の係数の符号と大小関係によってスピンの容易方向を知ることができる。磁気双極

子一雙極子相互作用による異方性エネルギーを次のように書く。

$$E_d = N(\kappa_1 \gamma^2 + \kappa_2 a^2) \quad (3.8)$$

$N$  は単位体積に含まれるイオンの個数である。 $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  は磁気双極子一雙極子相互作用による 1 イオンあたりの異方性定数で次のようになる。

$$\kappa_1 = -\frac{M^2}{N} [(\Phi_{zz}^{(++)} - \Phi_{zz}^{(+-)}) - (\Phi_{yy}^{(++)} - \Phi_{yy}^{(+-)})] \quad (3.9)$$

$$\kappa_2 = -\frac{M^2}{N} [(\Phi_{xx}^{(++)} - \Phi_{xx}^{(+-)}) - (\Phi_{yy}^{(++)} - \Phi_{yy}^{(+-)})] \quad (3.10)$$

$\Phi_{\mu\mu}^{(\pm)}(z=(2s+1)c)(t)$  や  $\Phi_{\mu\mu}^{(\pm)}(z=2sc)(t)$  ( $\mu = x, y, z$ ) については、枠の番号が大きくなるとすぐに寄与が小さくなり、層の数についても  $y = 3c$  の層より距離の遠い層からの寄与は著しく小さく、すぐに収束することが判った。それぞれの計算値を以下に示す。

$$\begin{aligned} \Phi_{zz}^{(++)} &= 4.38 & \Phi_{xx}^{(++)} &= 15.9 & \Phi_{yy}^{(++)} &= -20.3 \\ \Phi_{zz}^{(+-)} &= -2.58 & \Phi_{xx}^{(+-)} &= -4.87 & \Phi_{yy}^{(+-)} &= 7.45 \end{aligned} \quad (3.11)$$

(3.11) 式を (3.10) 式に代入することにより、 $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  は以下のように求まった。

$$\kappa_1 = -34.7 \times \frac{M^2}{N} \quad (3.12)$$

$$\kappa_2 = -48.5 \times \frac{M^2}{N} \quad (3.13)$$

$M^2/N$  は次のように書く事ができる。

$$\frac{M^2}{N} = \left(\frac{M}{M_0}\right)^2 \times \left(\frac{M_0^2}{N}\right), \quad (3.14)$$

ここで  $M_0$  は 0K における単位体積あたりの 1 つの sublattice の飽和磁気モーメントで、 $M_0 = \frac{N}{2} \mu_B$  と表す事ができる。 $N = \frac{2}{8abc}$  と、十分な低温では  $M/M_0 \approx 1$  となることを用いて  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  を見積ると以下ようになる。

$$\kappa_1 = -0.077 \text{cm}^{-1} \quad (3.15)$$

$$\kappa_2 = -0.107 \text{cm}^{-1} \quad (3.16)$$

$\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  の両方の値は負なので  $y(\parallel c)$  軸がスピンの困難軸である。また  $|\kappa_2| > |\kappa_1|$  より、 $x(\parallel b)$  軸がスピンの容易方向であることがわかった。しかし、この結果は実験による  $a$  軸が容易方向であるという結果に反する。そのためにもう 1 つの異方性エネルギーの起源である異方的交換相互作用に、スピンの容易方向を  $z(\parallel a)$  軸にしている原因があると考えられる。

### 3.2 異方的交換相互作用

異方的交換相互作用<sup>4)</sup>はスピン軌道相互作用と 2 個の磁性イオン間の励起状態を介した等

方的な交換相互作用の効果により生じる相互作用で、3次の摂動計算によって以下のよう  
に導出される。

まずはじめに  $i$  と  $j$  という2個のイオンからなる系を考える。それぞれのイオンのスピン  
軌道相互作用と2個のイオン間の等方的な交換相互作用  $V_{ex}$  を摂動項とした摂動計算によ  
りこの2イオン系の摂動エネルギーを計算する。2イオン系の軌道に関する基底状態を、  
2個のイオンが共に軌道に関する基底状態にあるということで  $|00\rangle$  と書く。また、この  
ような2イオン系の励起状態を、どちらか一方のイオンが軌道に関する  $n$  番目または  $m$  番  
目の励起状態にあり他方が軌道に関する基底状態に残っている状態と考えると  $|n0\rangle$  または  
 $|0m\rangle$  と表わす。そうすると3次摂動のエネルギーは以下のように求まる：

$$\begin{aligned} \dot{E}_3 = & \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 00 | \lambda \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | n0 \rangle \langle n0 | V_{ex} | n0 \rangle \langle n0 | \lambda \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i | 00 \rangle}{(E_{in} - E_{i0})^2} \\ & + \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 00 | \lambda \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j | 0m \rangle \langle 0m | V_{ex} | 0m \rangle \langle 0m | \lambda \mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_j | 00 \rangle}{(E_{jm} - E_{j0})^2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

ただし、 $V_{ex}$  の非対角要素は簡単化のために無視した。 $\langle n0 | V_{ex} | n0 \rangle$  や  $\langle 0m | V_{ex} | 0m \rangle$   
は  $-\frac{1}{2}J_e(1+4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$  に置き換える事が出来る。しかし、ここで用いる  $J_e$  は一方が軌道に関  
する励起状態  $n$  又は  $m$  にあり他方が軌道に関する基底状態に残っているという2個のイオ  
ン間の交換積分である。その結果  $E_3$  は以下のように書くことが出来る。

$$E_3 = -2\lambda^2 \sum_{\mu, \nu} [\Gamma_i^{\mu\nu} S_i^\mu (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) S_i^\nu + \Gamma_j^{\mu\nu} S_j^\mu (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) S_j^\nu], \quad (\mu, \nu = x, y, z) \quad (3.18)$$

ここでは以下の式で表わされる  $\Gamma_i^{\mu\nu}$ ,  $\Gamma_j^{\mu\nu}$  を用いた。

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{\mu\nu} &= \sum_{n \neq 0} \frac{J_e(n0, n0) \langle 00 | L_i^\mu | n0 \rangle \langle n0 | L_i^\nu | 00 \rangle}{(E_{in} - E_{i0})^2} \\ \Gamma_j^{\mu\nu} &= \sum_{m \neq 0} \frac{J_e(0m, 0m) \langle 00 | L_j^\mu | 0m \rangle \langle 0m | L_j^\nu | 00 \rangle}{(E_{jm} - E_{j0})^2} \end{aligned} \quad (3.19)$$

(3.18) 式にはスピン  $S_i$  と  $S_j$  の間の4次の項が現れている。銅の2価イオンのようにス  
ピンの大きさが  $1/2$  の時には次の関係がある：

$$\begin{aligned} S_i^\mu (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) S_i^\mu &= \frac{1}{2} S_i^\mu S_j^\mu - \frac{1}{4} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (\mu = x, y, z) \\ S_i^x (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) S_i^y &= \frac{1}{4} (S_i^x S_j^y + S_i^y S_j^x) - \frac{i}{8} S_j^z \\ S_i^y (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) S_i^x &= \frac{1}{4} (S_i^x S_j^y + S_i^y S_j^x) + \frac{i}{8} S_j^z \end{aligned} \quad (3.20)$$

上記の関係を用いると、(3.18)式で表された2イオン間の異方的交換相互作用を次のよう  
に書き換えることが出来る。

$$-\lambda^2 \sum_{\mu\nu} \left[ \left( \Gamma_i^{\mu\nu} - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} \sum_{\gamma} \Gamma_i^{\gamma\gamma} \right) + \left( \Gamma_j^{\mu\nu} - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} \sum_{\gamma} \Gamma_j^{\gamma\gamma} \right) \right] S_i^{\mu} S_j^{\nu} \quad (3.21)$$

(3.21) 式で与えられる相互作用による異方性定数を求めるために、(+)sublattice のスピンの各成分をスピンの大きさを  $S_0$  として  $\alpha S_0$ ,  $\beta S_0$ ,  $\gamma S_0$  と表し、(-)sublattice のスピンの各成分を  $-\alpha S_0$ ,  $-\beta S_0$ ,  $-\gamma S_0$  と表す。ここで用いた  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  は (+)sublattice のスピンの各軸に対する方向余弦を表す。

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の場合、結晶場によって  $\text{Cu}^{2+}$  イオン ( $^2D$ -state) の軌道状態のエネルギー分離の仕方は 2 で求まっており、 $E_{\xi}$ ,  $E_{\nu}$ ,  $E_{\eta}$ ,  $E_{\epsilon}$ ,  $E_u$  の順でエネルギーが高くなる。この結果を用いると  $\Gamma_i^{\mu\nu}$  や  $\Gamma_j^{\mu\nu}$  は  $\mu$  や  $\nu$  に対して対角要素のみをもつ。 $\Gamma_i^{zz}$  や  $\Gamma_i^{xx}$ ,  $\Gamma_i^{yy}$  をあらわに書き下すと以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{zz} &= \frac{J_e(v\xi, v\xi)}{(E_{iv} - E_{it})^2} \langle \zeta \xi | l_i^z | v \xi \rangle \langle v \xi | l_i^z | \zeta \xi \rangle \\ &= \frac{J_e(v\xi, v\xi)}{(E_{iv} - E_{it})^2} |l_i^z(v, \xi)|^2 \end{aligned} \quad (3.22a)$$

$$\Gamma_i^{xx} = \frac{J_e(\eta\xi, \eta\xi)}{(E_{i\eta} - E_{it})^2} |l_i^x(\eta, \xi)|^2 \quad (3.22b)$$

$$\Gamma_i^{yy} = \frac{J_e(\xi\xi, \xi\xi)}{(E_{i\epsilon} - E_{it})^2} |l_i^y(\xi, \xi)|^2 \quad (3.22c)$$

従って、1 イオンあたりの異方性エネルギーは次のように求まる。

$$\begin{aligned} -S_0^2 \times 2 \left[ \left\{ \left( \sum_{\uparrow\uparrow} J_e^{++}(\eta\xi, \eta\xi) - \sum_{\uparrow\downarrow} J_e^{+-}(\eta\xi, \eta\xi) \right) \frac{\lambda^2 |l_i^x(\eta, \xi)|^2}{(E_{i\eta} - E_{it})^2} \right. \right. \\ \left. \left. - \left( \sum_{\uparrow\uparrow} J_e^{++}(\xi\xi, \xi\xi) - \sum_{\uparrow\downarrow} J_e^{+-}(\xi\xi, \xi\xi) \right) \frac{\lambda^2 |l_i^y(\xi, \xi)|^2}{(E_{i\epsilon} - E_{it})^2} \right\} \alpha^2 \right. \\ \left. + \left\{ \left( \sum_{\uparrow\uparrow} J_e^{++}(v\xi, v\xi) - \sum_{\uparrow\downarrow} J_e^{+-}(v\xi, v\xi) \right) \frac{\lambda^2 |l_i^z(v, \xi)|^2}{(E_{iv} - E_{it})^2} \right. \right. \\ \left. \left. - \left( \sum_{\uparrow\uparrow} J_e^{++}(\xi\xi, \xi\xi) - \sum_{\uparrow\downarrow} J_e^{+-}(\xi\xi, \xi\xi) \right) \frac{\lambda^2 |l_i^x(\xi, \xi)|^2}{(E_{i\epsilon} - E_{it})^2} \right\} \gamma^2 \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

ここで  $J_e^{++}(v\xi, v\xi)$  は、(+)sublattice に属する励起状態  $v$  を占める 1 個のイオンと隣接する (+)sublattice に属する基底状態  $\xi$  を占める 1 個のイオンとの間の交換積分を表す。同様に  $J_e^{+-}(v\xi, v\xi)$  は (+)sublattice の励起状態  $v$  を占める 1 個のイオンと隣接する (-)sublattice に属する基底状態  $\xi$  を占める 1 個のイオンとの間の交換積分を表す。 $\sum_{\uparrow\uparrow}$  は同じ sublattice 内の全てのイオンについて足し合わせることを意味し、 $\sum_{\uparrow\downarrow}$  は異なる sublattice 内の全てのイオンについて足し合わせることを意味する。

(3.23) 式を見ると結晶場によって軌道状態のエネルギーが分離した後の各軌道状態間

のエネルギー差のうち、この式の各項に現れるもので最も小さいものが分母にきているのは  $|I_i^z(v, \zeta)|^2 / (E_{iv} - E_{i\zeta})^2$  である。また分子の  $|I_i^z(v, \zeta)|$  も他のものの4倍あるので、 $|I_i^z(v, \zeta)|^2 / (E_{iv} - E_{i\zeta})^2$  は他の2つ、 $|I_i^z(\eta, \zeta)|^2 / (E_{i\eta} - E_{i\zeta})^2$  と、 $|I_i^z(\xi, \zeta)|^2 / (E_{i\xi} - E_{i\zeta})^2$  に比べて圧倒的に大きい。その結果 (3.23) 式の  $\gamma^2$  の係数の第1項が異方性エネルギーに主として寄与する。

実験で観測されているスピンの容易方向 ( $a$  軸に平行) を与えるためには  $\gamma^2$  の係数が負であれば良い。即ち、実験で観測されているスピンの容易方向を説明するためには以下の条件が満たされることが必要である。

$$\sum_{++} J_e^{++}(v\zeta, v\zeta) - \sum_{+-} J_e^{+-}(v\zeta, v\zeta) > 0 \quad (3.24)$$

この条件に現れる  $J_e^{++}(v\zeta, v\zeta)$  と  $J_e^{+-}(v\zeta, v\zeta)$  の値を見積もるのは困難だが、2個のイオンが共に軌道に関する基底状態にある場合のそれらの間の交換積分  $J_e^{++}(\zeta\zeta, \zeta\zeta)$  と  $J_e^{+-}(\zeta\zeta, \zeta\zeta)$  に置き換えて考えることにする。ここで取り扱っているような two sublattice antiferromagnet が実現するためには  $\sum_{++} J_e^{++}(\zeta\zeta, \zeta\zeta) - \sum_{+-} J_e^{+-}(\zeta\zeta, \zeta\zeta)$  は正でなければならないので  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  では (3.24) 式で示される条件は満たされる可能性が高いといえる。しかし条件 (3.24) 式に関しては、より正確な論議が必要で最終的な結論は将来の問題として残っている。

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の磁気異方性の起源についてまとめると、まず磁気双極子-双極子相互作用によってスピンは  $b$  軸方向に向き、 $c$  軸は困難軸である。さらに、異方的交換相互作用によってスピンを  $b$  軸から  $a$  軸に向けている可能性が高いといえる。

#### 4. まとめと考察

この論文で我々はイオンの描像から出発して反強磁性体  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の実験で観測された g-因子の異方性をどこまで説明できるかを調べた。即ち点電荷モデルを用いて結晶場を計算し、その結果から銅イオンの 3d 電子の軌道状態のエネルギー分離を求めた。その結果、基底状態の波動関数は4個の最隣接の酸素の方向に伸びた軌道 ( $\varphi_\zeta$ ) であることがわかり、励起状態は  $\varphi_v, \varphi_\eta, \varphi_e, \varphi_u$  の順でエネルギーが高くなっていることがわかった。求めた軌道状態に基づいて Pryce のスピン・ハミルトニアンを用いて g-因子の異方性を計算した。計算結果は EPR の実験で観測された g-因子の大きさの順序 ( $g_{||} > g_{\perp}$ ) を良く説明している。しかし  $g_{||}$  と  $g_{\perp}$  の比については実験の精度以内に収まっているものの、実験結果の最大30倍という値ほど大きくなかった (~10倍)。

さらに、局在スピンモデルを用いてこの物質のスピンの磁気異方性の原子的な起源についても議論した。まず磁気双極子-双極子相互作用による磁気異方性エネルギーを考えるとスピンの容易方向が  $b$  軸で  $c$  軸が困難軸であることがわかった。次に異方的交換相互作用による磁気異方性エネルギーについて考察した。この異方性エネルギーによってスピンの容易方向は実験で観測されているように  $a$  軸となる可能性が高いといえる。しかし異方

的交換相互作用に関する定量的な議論は将来の問題として残った。

銅酸化物の磁性を理論的に研究するに際して、極めて重要で困難な問題は銅の 3d 電子の局在性と遍歴性をどのように取り入れていくかという点である。一般に、銅の 3d 状態は周りの酸素の 2p 状態と混成を起こしているはずである。そのため本論文のように  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の銅の 3d 電子を局在モデルで扱うことの妥当性を検討する必要がある。現在、この物質のバンド計算を進めているので、電子の遍歴性によって本論文で得られた結果がどのように修正されるかを考察することが今後の課題である。

#### References

- 1) F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán and D. Beltrán 1990 Solid State Commun. **74** 779.
- 2) K. Okuda, S. Noguchi, K. Konishi, H. Deguchi and K. Takeda 1992 J. Magn. & Magn. Matter. **104** -107 817.
- 3) H. Ohta, N. Yamauchi, T. Nanba, M. Motokawa, S. Kawamata and K. Okuda 1993 J. Phys. Soc. Japan **62** 785.
- 4) M. H. L. Pryce : Proc. Phys. Soc. **63** (1950 a) 25, Phys. Rev. **80** (1950 b).
- 5) T. Nagamiya, K. Yoshida and R. Kubo : Advances in Phys. **4** (1955) 1.

## Anisotropy of g-factor and Magnetic Anisotropy of Antiferromagnetic $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

Norikazu TANAKA and Kazuko MOTIZUKI

*Department of Applied Physics*

*Faculty of Science*

*Okayama University of Science*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan*

(Received October 5, 1998)

Magnetic properties of the antiferromagnetic  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , which has an interesting crystal structure, are investigated on the basis of the ionic picture. To study the anisotropy of  $\text{Cu}^{2+}$  ion, we calculate the crystalline electric field at Cu site arising from the neighboring oxygen, Cu, Li ions and determine the orbital level splitting of  $\text{Cu}^{2+}$  ion. According to Pryce's spin Hamiltonian theory we evaluate g-factor of  $\text{Cu}^{2+}$  ion. We also study the magnetic anisotropy energy caused by the magnetic dipole-dipole interaction and the anisotropic exchange interaction. The results are discussed in connection with observations.