

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

Random Spin in Long Range Ordering
Antiferromagnet -Proton NMR in Random
Mixture $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-02-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 久保, 英範, 善明, 和子 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001651

反強磁性長距離秩序スピンの中のランダムスピン

—化合物混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ におけるプロトン NMR—久保英範 (電子工学科)
善明和子 (教養自然系)

Random Spin in Long Range Ordering Antiferromagnet

—Proton NMR in Random Mixture $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —

Hidenori KUBO (Department of Electronics)

Kazuko ZENMYO (Department of Physics)

Abstract

In the reentrant spin glass phase of the mixture $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ long range order spins coexist with random spins. Proton NMR spectra due to the long range order spins show the inhomogeneous broadening. The broadening is well understood by the random mixing of disordered flopping spins in the long range order. The concentration of the random spin depends on both temperature and Mn concentration. When temperature is decreased, the random disordered spins appear at about $0.8T_N$ and increase by decreasing temperature. The concentration of the random flopping spin is maximum at about $x=0.6$. At about 1K, the concentration of disordered spin is about 20%.

Key words : *reentrant spin glass, random flopping, NMR, competing exchange interactions.*

§1. 序 論

リエントラントスピングラス状態においてはスピングラス状態のスピンと(反)強磁性長距離秩序状態のスピンが共存していることが知られている¹⁾。ハイゼンベルグ系ではスピンの縦成分の長距離秩序と横成分のランダムなスピン成分が凍結していると理解されている²⁾。一方、イジング系では横成分が存在しない。従って、イジング系では1つのスピンの長距離秩序とランダムスピンを兼ねることはできない。イジング系のリエントラントスピングラス状態においては、反強磁性長距離秩序のスピンとランダムなスピングラス状

態のスピンがどう共存しているか、また、そもそもスピングラス状態と反強磁性長距離秩序状態のスピンがそれぞれどのようなスピンの状態になっているのか、を明らかにすることはスピングラスそのものの理解だけでなく、(反)強磁性相とリエントラントスピングラス相の間の相転移の理解のためにも重要である。

我々はすでにイジング性を示す混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR によって³⁾、この混晶の反強磁性状態のスピンとランダムなスピンの共存が在ることを示し、プロトン NMR スペクトルにおいて、反強磁性スピン状態の中のプロトンはメインライン、ランダム状態のスピンの中のプロトンはサテライトラインとして観測されることを示してきた。NMR スペクト

ルのメインラインは反強磁性状態のスピンを反映するが、この混晶のメインラインの幅は非常に広い。その上、メインラインは多くの場合に単純な1本のガウス形では近似出来ない、特に Mn 濃度が50%以下では非対称であり、明らかに低周波側に広がっている。このように反強磁性状態を反映するメインラインの幅が非常に広く、形がガウス形からのずれていることは反強磁性長距離秩序のスピンの単純な反強磁性状態にないことを示唆している。

DeFotis *et al*⁴⁾および Deguchi *et al*⁵⁾はこの混晶の高温相である Co 形の反強磁性相においても反強磁性スピンの frustrate していると報告している。frustrate した反強磁性状態とはどのような状態であるかは現段階ではあまり明らかではない。このような frustrate した反強磁性状態に類似した現象はスピングラス状態を示す混晶 $Fe_{1-x}Mn_xTiO_3$ においても Ito *et al*⁶⁾によって見いだされており、高温の反強磁性相では磁化が時間依存性を示すことが知られている。更にこの混晶 $Fe_{1-x}Mn_xTiO_3$ では中性子回折⁷⁾や強磁場での磁化過程^{8, 9)}から、リエントラントスピングラスを示す場合の反強磁性長距離秩序ではスピンの乱れが存在し、長距離秩序と共存していることを明らかにした。

以上の結果は、一般にリエントラントスピングラス状態を示す磁気混晶では反強磁性長距離秩序のスピンは単純な反強磁性状態ではないのではないか、という事を暗示している。反強磁性長距離秩序からの乱れはその内容に応じて NMR スペクトルに直接に反映されるはずである。本論文の目的はリエントラントスピングラス状態を示すイジング系混晶 $Co_{1-x}Mn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ におけるプロトン NMR により、リエントラントスピングラス相の反強磁性長距離秩序のスピンの状態は単純な反強磁性ではなくて、ランダムに反転している disordered spin を含むスピンの状態である事を明らかにすることである。この論文の一部は既に報告済みである¹⁰⁾。

§ 2. 混晶 $Co_{1-x}Mn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ のプロトン NMR 結果

結晶は水溶液法で飽和溶液から、ゆっくり水分を蒸発させることによって作成した。試料の濃度は原子吸光法で測定した。NMR は通常のスピネコー法で、温度の測定は液体ヘリウムの蒸気圧で求めた。試料は1000リットル/分の真空ポンプで減圧した約100ccの

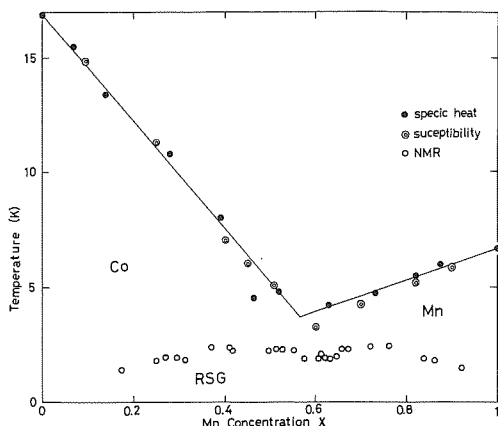


図1 化合物混晶 $Co_{1-x}Mn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ の相図^{4,5,11)}。ネール点は比熱⁵⁾、帯磁率⁴⁾、NMR³⁾による。直線は $T_n = 16.90 - 23.52x (x < 0.57)$ および $T_n = 0.56 + 7.26x (x > 0.57)$ を示す。

液体ヘリウムの中に入れていた。真空系はすべて25 mmφの直径の内系を持つ塩ビパイプで配管している。この結果、約0.1mmHg程度に減圧できる。これは約1 Kの温度に相当する。なお、実験はすべて磁場の無い状態で温度を下げたものである。

帯磁率⁴⁾、比熱⁵⁾、NMR^{3, 11)}によって得られた混晶 $Co_{1-x}Mn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ の磁気相図を図1に示す。リエントラントスピングラス相は約2.4K以下の広い濃度範囲で観測される^{3, 11)}。リエントラントスピングラス相ではスピングラス状態のスピンの反強磁性状態のスピンの共存している。この反強磁性スピンは Mn 濃度 x が0.47以下では $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ のスピンの構造の反強磁性 (Co 形反強磁性) であり¹²⁾、0.73以上では $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ のスピンの構造の反強磁性 (Mn 形反強磁性) である¹³⁾。中間の $0.47 < x < 0.73$ では反強磁性スピンは Co 形と Mn 形の反強磁性が混合している¹¹⁾。

リエントラントスピングラス相におけるプロトン NMR スペクトルの濃度変化を図2に示す。Mn 濃度 x が0.50以下ではメインラインとサテライトラインはよく分離している。 $x=0.315$ や 0.41 ではメインラインのスペクトルの形は周波数に対して明らかに左右対称ではない。ガウス形からずれ、低周波側に広がったラインの形になっている。幅は大変に広く、明らかに不均一な幅である。一方、 $x=0.54$ 以上では、高周波側のサテライトラインの周波数が低くなってメインラインと重なり、サテライトラインは明瞭には分離しない。

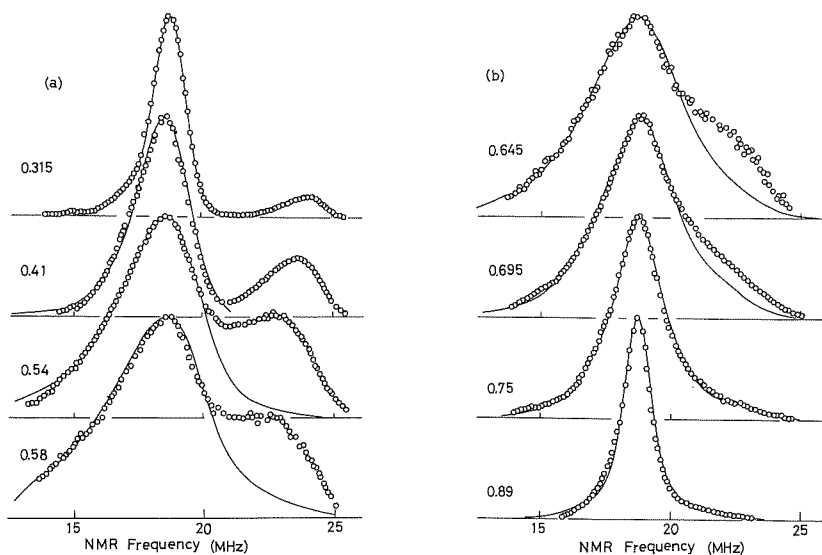


図2 化合物混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の低温のプロトン NMR スペクトルの濃度変化。ただし、温度は $1.0 \pm 0.05\text{K}$ で、外部磁場はゼロである。実線はランダム反転スピンの混ざった場合のスペクトルの計算値である。ランダム反転スピン濃度と NMR 固有の半値幅は x が 0.315 で、1.8%, 1.4MHz, $x = 0.41$ で 4.5%, 2.0MHz, $x = 0.54$ で 12% と 2.0MHz, $x = 0.58$ で 18%, 1.3MHz, $x = 0.645$ で 16%, 2.0MHz, $x = 0.695$ で 14%, 1.3MHz, $x = 0.75$ で 7%, 1.4MHz, および $x = 0.89$ で 2.5%, 1.2MHz である。

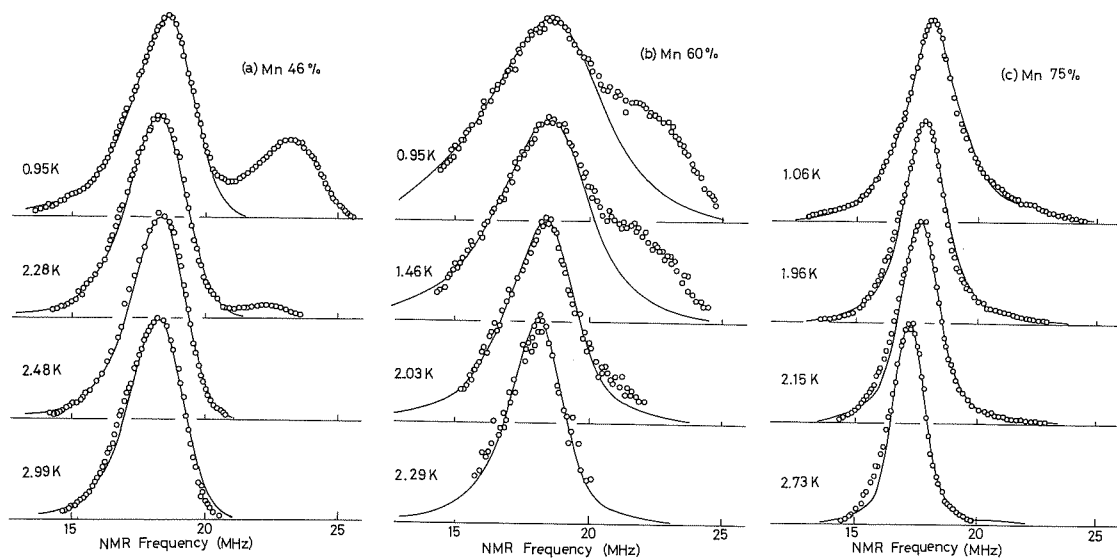


図3 化合物混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR スペクトルの温度変化。Mn 濃度 x は (a) 0.46, (b) 0.60, (c) 0.75 である。実線はランダム反転スピンがある場合のスペクトルの計算値である。図の計算は (a) $x = 0.46$ では反転スピン濃度が低温から順に 6.8, 5.0, 5.0 および 4.0% であり, (b) $x = 0.60$ では 19, 15, 10 および 6.0%, (c) $x = 0.75$ では 7.0, 3.5, 2.5, 1.5% である。

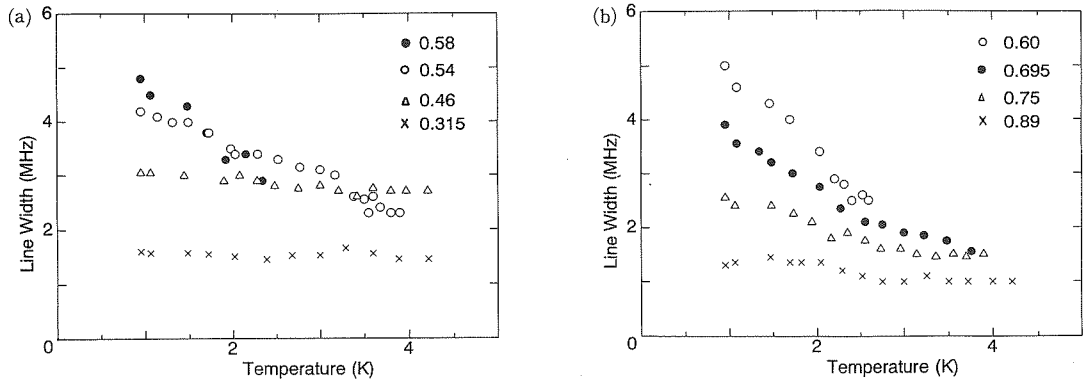


図4 化合物混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR スペクトルのメインラインの半値幅の温度変化. Mn 濃度 x が(a) $x < 0.6$ と (b) $x > 0.6$ の場合に分けて示してある.

また低周波側にもサテライトラインが重なっている.

リエントラントスピングラス相において, Co 形と Mn 形の反強磁性状態のスピンの混ざっているのは $x = 0.47$ から 0.73 の濃度領域である. Co 形のみである 0.46 , Mn 形のみである 0.75 , および両者がほぼ同じ割合で混ざっている 0.60 , の3種類の混晶における典型的なスペクトルの温度変化を図3に示す. メインラインは明らかに高温では半値幅が小さくなる. そこでいくつかの代表的な濃度に関して NMR スペクトルの温度変化を測定した. ピーク強度の半値の周波数差を半値幅として図4に示す. 図2と3に示すように, 60% や 54% ではかなり大きいサテライトラインがメ

インラインに重なっているのではっきりした半値幅を求めるのは容易ではない. このために誤差が大きくなるが, その誤差の範囲を越えて半値幅は大きく温度変化するのは明らかである. また, ネール点で規格化した結果を図5に示す. ネール点は図1に示すように Mn 濃度 x に対して直線的に変化する. そこで本論文では $T_N = 16.9 - 23.52x$ ($x < 0.57$), $T_N = 0.56 + 7.26x$ ($x > 0.57$) のように近似することにする.

図4と5に示すように, 温度を上げると半値幅はいずれの濃度でも減少する. しかし, 例えば $x = 0.315$ や 0.89 では温度変化はかなり小さいのに対して, 0.50 から 0.70 では幅の温度変化が非常に大きい. 約 0.60 の

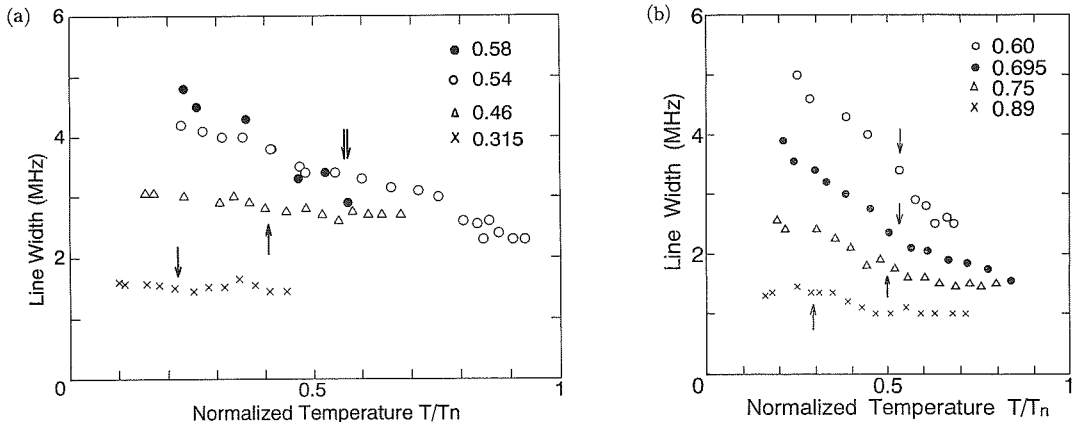


図5 化合物混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR スペクトルのメインラインの半値幅の温度変化. ただし, ネール温度 T_N で規格化している. Mn 濃度 x が(a) $x < 0.6$ と (b) $x > 0.6$ の場合に分けて示してある. ネール点は $x = 0.315$ で 9.5K , 0.46 で 6.2K , 0.54 で 4.2K , 0.58 で 3.65K , 0.60 で 3.8K , 0.695 で 4.5K , 0.75 で 4.9K , 0.89 で 5.9K である.

変化が最も大きい。また幅の低温での絶対値が大きいのも0.50から0.70の範囲である。これらの結果はリエントラント相の反強磁性スピンのCo形あるいはMn形のみであるのに対して、0.50~0.70ではCo形とMn形の反強磁性スピンの共存しているという相違を反映していると思われる。これらの結果は図1に示すように、ネール点が低くなる濃度領域とよく一致している。

§3. 反強磁性の中のランダムスピンによるスペクトルの解析

図2と3に示すように、反強磁性状態を表すメインラインはガウス形のラインから外れ、スペクトルは温度変化する。ガウス形からのずれはCo形あるいはMn形の反強磁性状態が均一な完全な長距離秩序ではなくて、なんらかのずれが存在することを表している。この反強磁性状態からのずれの原因について考える。

1. CoとMnモーメントの混合によるスペクトル

NMRラインがガウス形からずれる場合、第1の原因として考えられるのがモーメントの大きさの異なるCoとMnが混ざる点にある。Mn形にCoが混ざって行った場合、またはCo形にMnが混ざって行った場合に、どのようなスペクトルになるかを以下に求め、実験結果と比較する。

プロトン核のNMR周波数は双極子磁場で決まる。双極子磁場は水素原子の周辺のCoあるいはMnモーメントが作る双極子磁場の総和である。従って、モーメントの大きさに比例する。既に示したように低温でのNMR周波数はCo形では17.95MHz、Mn形では17.96MHzである。この実験値を出発点とするために、モーメントの大きさとして $\mu_{Co}=3.39873\mu_B$ および $\mu_{Mn}=4.7118\mu_B$ を仮定した。半径50Å以内のモーメントによる双極子磁場は表Iに示すようにもとまる。

Co形反強磁性状態の中にMnモーメントがランダ

ムに入ると仮定して、0.1MHz以上のNMR周波数の変化を与えるのは水素原子の周辺の17個のモーメントである。これらはすべて半径8Å以内に存在する。一方、Mn形では13個であり、この中で12個が半径8Å以内にある。スペクトルの形の変化を見るためにはモーメント置換による周波数の変化が0.1MHz以上の場合を考慮すれば充分であろう。そこで半径8Å以内にある17個のモーメントのそれぞれがCoであるか、Mnであるかを考慮してスペクトルを計算する。ただし、格子定数の差異によってCo形では8Å以内に19個のモーメントが存在するが距離の遠い2個は考慮しない。要するに、水素原子から近い順に17個のモーメントがCoであるかMnであるかを考慮して、双極子磁場を求めるということである。これらの17モーメントのNMR周波数への寄与をCo形とMn形に関して表IIに示す。

以上のように水素原子の近傍の17個のモーメントがCoであるかMnであるかを考慮してスペクトルを計算する。計算原理や方法は後述のランダムフロップスピンと同じであるので、ここでは詳述しない。

Co形反強磁性におけるスペクトルの計算結果を図6(a)に示す。図6(a)に示すように、Mnで置換しても周波数の変化は小さく、肩になるだけではっきりしたサテライトラインにはならない。スペクトルの変化を分かりやすくするために固有のNMR幅は0.1MHzと、非常に狭いものを仮定している。実際にはもっと固有の幅は広いのでスペクトルはほぼ対称的になり、肩の存在も明瞭ではない。いずれにせよ、Co形反強磁性では高周波側へ広がったスペクトルになる。幅は最も広いMn50%の濃度においても約1.1MHzである。また、第一隣接がMnである場合、周波数は24.00MHzであり、もちろん、これはサテライトラインとして分離観測される。

これらの結果を観測結果と比較すると、図2において、反強磁性がCo形である $x=0.315$ や 0.41 では、観測結果ではスペクトルは低周波側に広がっているが、

表I

化合物 $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ と $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ のプロトン核の双極子磁場。ただし、 H_{dx} , H_{dy} , H_{dz} , H_{d1} は $1\mu_B$ あたりの双極子磁場である。 H_{d2} はCoとMnモーメントが $3.3987\mu_B$ と $4.7118\mu_B$ の場合の双極子磁場であり、FはプロトンのNMR周波数に直したものである。

	H_{dx} (kOe)	H_{dy} (kOe)	H_{dz} (kOe)	H_{d1} (kOe)	H_{d2} (kOe)	F (MHz)
Co	0.1163	1.2228	0.1735	1.2405	4.2161	17.950
Mn	0.3549	0.8187	0.0735	0.8953	4.2184	17.960

表II

Co モーメントと Mn モーメントが置換された場合の NMR 周波数の変化。(a)は $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の中で Mn モーメントに置換された場合である。Mn モーメントは $4.89\mu_B$ と仮定した³⁾。(b)は $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の中で Co モーメントに置換された場合である。Co モーメントは $3.40\mu_B$ である。水素原子から(a)では半径 7.95\AA 以内、(b)では 8.00\AA 以内の17スピンを表す。L, M, N はモーメントの位置, R(A) は水素原子からの距離, F_{dx} , F_{dy} , F_{dz} は $1\mu_B$ あたりの周波数への寄与, F は置換された場合の NMR 周波数, Δf は NMR 周波数の変化を表す。

(a)									
L	M	N		R(A)	F_{dx}	F_{dy}	F_{dz}	F	$\Delta f(\text{MHz})$
-1	0	-1	B	5.654	0.1418	0.1582	0.1257	18.2308	0.2808
-1	0	0	B	4.381	0.5076	0.2537	0.0025	18.4097	0.4597
-1	0	1	B	5.628	0.1450	0.1598	-0.1271	18.1816	0.2316
0	-1	0	B	7.616	0.1003	-0.1282	-0.0309	17.7696	-0.1804
0	0	-1	A	4.818	0.0510	-0.0511	0.4753	17.9955	0.0455
0	0	-1	B	5.783	-0.0993	0.1503	0.1422	18.1890	0.2390
0	0	0	A	2.656	1.0020	3.8251	1.1458	24.0008	6.0508
0	0	0	B	3.727	-0.8937	0.2782	0.2752	18.3471	0.3971
0	0	1	A	4.019	0.1263	0.1393	-0.8884	18.0384	0.0884
0	0	1	B	4.427	-0.3778	0.2502	-0.3083	18.2180	0.2680
0	0	2	A	7.107	0.0073	-0.0668	-0.1111	17.8301	-0.1199
0	0	2	B	7.111	-0.0353	0.0906	-0.0685	18.0648	0.1148
0	1	-1	A	7.255	-0.0154	0.1090	-0.1433	18.0801	0.1301
0	1	0	A	6.039	-0.0385	0.3522	-0.0440	18.4552	0.5052
0	1	1	A	6.750	-0.0220	0.1762	0.1551	18.2400	0.2900
1	0	0	A	7.376	-0.0944	-0.0625	0.0202	17.8495	-0.1005
1	0	1	A	7.531	-0.0850	-0.0601	-0.0265	17.8445	-0.1055

(b)									
L	M	N		R(A)	$F_{dx}(\text{MHz})$	$F_{dy}(\text{MHz})$	$F_{dz}(\text{MHz})$	F(Co)	$\Delta f(\text{MHz})$
-1	0	-1	B	5.744	0.1410	0.1515	0.1116	17.6933	-0.2667
-1	0	0	B	4.460	-0.4099	-0.2299	0.0280	18.4502	0.4902
-1	0	1	B	6.109	0.1036	0.1314	-0.0961	17.7593	-0.2007
0	-1	0	B	7.733	-0.0917	0.1285	0.0249	17.8516	-0.1084
0	0	-1	A	4.813	-0.0773	0.0279	-0.4839	18.0303	0.0703
0	0	-1	B	5.707	-0.1028	0.1537	0.1531	17.8146	-0.1454
0	0	0	A	2.754	1.2607	3.4295	0.5292	13.1354	-4.8246
0	0	0	B	3.586	1.0482	-0.2566	-0.2850	17.8123	-0.1477
0	0	1	A	4.387	-0.1229	-0.0509	0.6658	18.0351	0.0751
0	0	1	B	4.517	-0.3307	0.2393	-0.3129	17.8911	-0.0689
0	0	2	A	7.626	0.0077	-0.0564	-0.0872	18.0334	0.0734
0	0	2	B	7.429	0.0275	-0.0806	0.0595	18.0363	0.0763
0	1	-1	A	7.325	0.0218	-0.1108	0.1363	18.0681	0.1081
0	1	0	A	6.171	-0.0513	0.3298	-0.0215	17.5946	-0.3654
0	1	1	A	7.053	0.0263	-0.1427	-0.1426	18.1341	0.1741
1	0	0	A	7.336	-0.0995	-0.0604	0.0206	18.0823	0.1223
1	0	1	A	7.565	0.0853	0.0572	0.0294	17.8439	-0.1161

計算結果は逆に高周波へ広がる。あるいは固有の幅が広ければ計算されたスペクトルはほぼ対称的である。また、計算結果の半値幅は最大で約1.1MHzで、観測値よりもかなり狭い。これは図2にスペクトルの広がり、CoとMnモーメントの混在によるものではないことを示している。

Mn形について計算した主なスペクトルを図6(b)に示す。Co形の場合と同様に中心周波数から約0.5MHz位高周波に肩が出るが、はっきりしたサテライトラインにはならない。一方、計算結果では低周波側へもスペクトルが広がる。半値幅は最も広い $x=0.5$ で約1.1MHzである。なお、Coを第一隣接とするサテラ

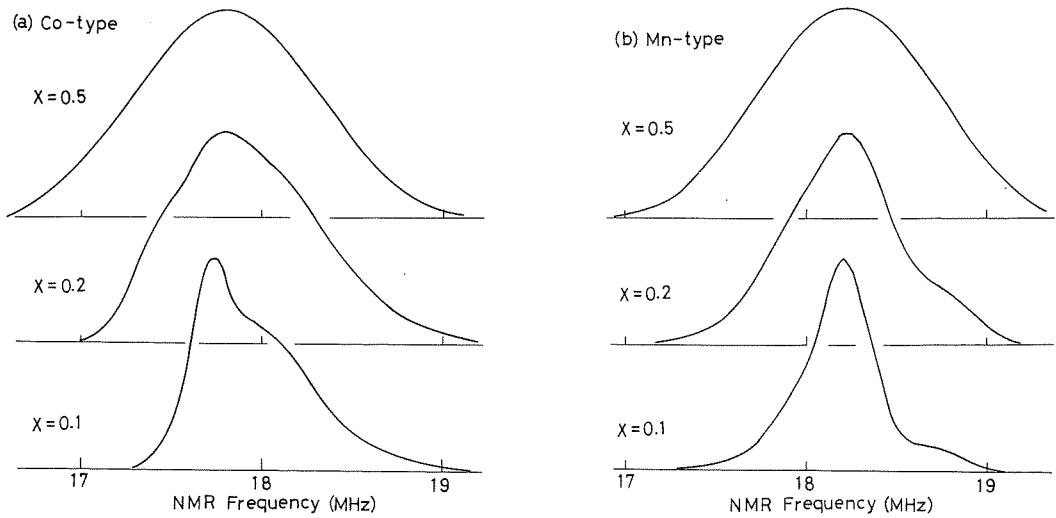


図6 CoモーメントとMnモーメントがランダムに混ざった場合のNMRスペクトルのメインラインの計算値。ただし、スペクトルの変化が分かりやすいように、固有のNMRラインの半値幅は0.1MHzとした。(a) Co形反強磁性にMnモーメントが混ざった場合で、(b) Mn形反強磁性にCoモーメントが混ざった場合である。

イトラインが13MHz付近に出るはずであるが、これは観測されない。Co形の中のMnを第一隣接とするサテライトラインは観測されるが、Mn形の中のCoを第一隣接とするサテライトラインは観測されない理由は现阶段で不明であるが、恐らくスピンスピン緩和時間が短いためであろう。

この結果を図2に示すMn形が反強磁性である $x=0.75$ や 0.89 の結果と比べると、計算結果はほぼ対称的であって、観測結果のように周波数の差異の大きいサテライトラインとは異なる。 $x=0.95$ のスペクトルではサテライトラインは分離していないが0.5MHz高周波側にサテライトラインらしき肩が存在している。これが恐らくCoが混ざったための肩であろう。また観測結果に比べて計算値は幅が狭い。加えて、 $x=0.75$ に見られるようにスペクトルの形は温度変化しているが、計算結果は基本的に温度変化を示さない。

以上の点から、スペクトルが対称からずれるのはCoとMnモーメントがランダムに混合した結果、モーメントの大きさの差異によって生じたものではないと結論される。

2. ランダム反転スピンによる幅の広がり

スペクトルがガウス形からずれる原因として、第2

に、ランダムに反転したdisorderedスピンの存在が考えられる。Ito *et al*⁷⁻⁹⁾ はリエントラントスピングラス状態や高温の反強磁性相でも反強磁性長距離秩序に寄与していないスピンの乱れが存在していることを報告している。このスピンの状態の乱れの微視的な内容は不明であるが、いずれにせよ、長距離秩序からの乱れはサテライトラインや不均一な幅な原因となると期待される。反強磁性長距離秩序の中に生じる乱れとしてはイジング系ではスピスがランダムにfloppingすることが予想される。そこで以下に「反強磁性長距離秩序の中のスピスがランダムに逆向きにflopしている」というモデルでNMRスペクトルを計算し、観測結果と比べてみることにする。

(1) 周辺17スピンのランダムな反転によるスペクトル

周辺のspinが反転した場合、水素核が受ける双極子磁場は変化する。NMR周波数は双極子磁場に比例するから、双極子磁場の変化はNMR周波数の変化となる。確かに、双極子磁場は r^{-3} で減衰する長距離相互作用ではあるが、NMR周波数に目に見える変化を及ぼすのは近傍のスピに限られる⁹⁾。純 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ でも $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ でも水素核のNMR周波数は低温では約18MHzである。上述のように、Coモーメント

が Mn モーメントに置換された場合に、18MHz という NMR 周波数に 0.1MHz 以上の変化を生じさせる周辺のスピンは 17 スピン存在する。これらはすべて半径 8 Å 以内に存在するスピンである。もしもスピンの向きが反転すれば、当然、周波数の変化は 0.1MHz よりもかなり大きく、0.5MHz 以上になる。周波数の変化を呼び起こすスピンは前述のスピンと同じである。従って、ここではこれらの 17 スピンがランダムに取り得るスピン配列のすべての場合について NMR 周波数を計算する。ただし、ここでは Ising スピンを仮定し、モーメントの向きは b 軸方向かその逆向きに限定する。従って、17 個のスピンの配列としては 2^{17} 個の配列がある。これらのスピンの配列が出現する確率はランダムスピンの濃度によって決まる。従って、ランダムスピンの濃度によって、スピンのランダムな反転による NMR スペクトルを求めることが出来るはずである。

ランダムなスピン反転による NMR スペクトルの計算手順を Co 形反強磁性の場合について以下に述べる。

(a) 17 個のスピンの b 軸あるいは逆向きに向いた 2^{17} 個のスピンの配列の各々に関して NMR 周波数を計算する。得られた NMR 周波数を 11MHz から 26MHz までの 0.05MHz の間隔で区切られた 300 の周波数に割り当てる。

双極子磁場はその水素原子の最隣接のモーメントが Co であるか Mn であるかに著しく依存する。Co モーメントの大きさ μ_{Co} は $3.40\mu_B$ とし、Mn モーメント μ_{Mn} は $4.89 - 0.181x$ のように Mn 濃度に依存して変化することを仮定した³⁾。第 2 隣接以上の磁気モーメントの大きさは Mn 濃度 x に応じて $(1-x)\mu_{Co} + x\mu_{Mn}$ のように平均化したモーメントを用いた。また、格子定数も Mn 濃度によって変化するが、ここでは濃度に対して直線的と仮定した。

(b) スピンはランダムに反転すると仮定する。ランダム反転スピンの濃度あるいは割合を C とすれば、あるスピンの反転している確率は C であり、反転していない確率は $1 - C$ である。従って、17 個の Co 形の反強磁性状態のスピンの中で n 個のスピンの反転しているとすれば、そのスピン配列が生じる確率は $(1 - C)^{17-n} \cdot C^n$ である。この確率がその周波数の NMR 強度に比例することになる。 2^{17} 個のすべてのスピン配列のそれぞれについて、確率を積算する。そうすると、結局、0.05MHz ごとに区切った周波数に応じて積算された確

率の和が得られる。これがその周波数を中心とする NMR ラインの相対的な強度になる。

(c) 300 個に区切られたそれぞれの周波数に中心を持ち、積算された確率に比例する NMR 強度を持つ 300 本のガウス形 NMR ラインをすべて加えると、全体の NMR スペクトルとなる。従って、スピンのランダムな反転確率 C と、ガウス形の NMR ラインの固有の幅をパラメータとして適当に与えることによってスペクトルを計算できる。

(2) スペクトルの計算結果

ランダム反転スピンによってプロトン NMR スペクトルが変化する様子を図 7 に示す。ただし、格子定数などのパラメータは $x = 0.50$ のものを用いた。Co 形では低周波側へ広がる点の特徴である。ランダムに反転すればスペクトルの形は高周波と低周波の両側へ広がるように思えるが、低周波へ広がる理由は次の点による。Co 形のスピンの構造では近傍のモーメントによるプロトンへの双極子磁場への寄与がほとんど加算される。従って、もしもこれらのスピンの反転すれば双極子磁場全体が減少することになる。Co 形反強磁性でランダムスピンにより低周波側へスペクトルが広がるのはこのためである。図 5(a) に示すように、ランダムスピンの濃度が増すとピーク周波数は低周波へシフトする。一方、Mn 形では低周波と高周波の両側へ広がる。ランダムスピンが増すと半値幅が広がると同時に、ピークはわずかに高周波へシフトする。

(3) 実験結果との比較

観測されたスペクトルとの比較のためにパラメータとなるのはランダムスピンの濃度、 C と固有の NMR ライン幅、 δf である。ランダムスピンの濃度として任意の濃度をパラメータとして計算することは可能であるが、パソコンでは時間がかかり過ぎる。そこでランダムスピン濃度 C が 0%、5%、10%、15%、20% の 5 つの場合についてスペクトルを計算し、中間濃度の場合には比例配分して両端のスペクトルを合成した。例えば、 $C = 4\%$ であれば、0% のスペクトルと 5% のスペクトルを 1 : 4 の重みで重ね合わせたものとした。一方、固有の NMR ライン幅は 17 スピン以外の全スピンのランダムさが作用と考えられるので、ランダムスピンの濃度と固有の幅は関係がある。固有の幅は実験結果に合うようにパラメータとしたが、1.2—2.0 MHz で観測結果との一致が得られた。

(a) 低温におけるランダムスピン

ランダムスピンの濃度と固有の幅をパラメータとし

て計算したスペクトルを、実験で得られた低温でのスペクトルと比較した結果を図2に示す。計算した中心周波数は観測値とは少しずれる。これは磁気モーメントの大きさが温度変化することだけでなく、格子定数などの濃度変化にもよる。そこで、比較のために中心周波数はシフトさせた。Mn濃度 x が0.47以下の0.315, 0.41ではランダムスピンのモデルで計算したスペクトルと観測結果の一致はきわめて満足すべきものである。従って、1 K付近の低温ではメインラインのスペクトルの非対称性はランダムに反転したスピンのよると結論される。なお、 x が0.315のスペクトルにおける約14MHzの弱いピークはMnモーメントが3/2の場合のサテライトラインであり、スピンの5/2の場合の24MHzのサテライトラインに対応している¹⁴⁾。

次に、反強磁性スピンのMn形のみと考えられる $x=0.75$ では、全体のスペクトルがほぼランダムスピンの観測されたスペクトルと一致する。この一致はか

なり満足すべきものである。すなわち、全スペクトルはランダムスピンを含むMn形反強磁性であると結論できる。一方 $x=0.89$ では全体のスペクトルとかなり一致するが、多少のずれがあり、0.75の場合に比べると一致はよくない。

Mn濃度で $x=0.47$ から0.73では反強磁性スピンはCo形とMn形が共存している。この濃度領域では計算したスペクトルと観測スペクトルを次の手順で比較した。同じ濃度のランダムフロップスピンの存在する場合のスペクトルをCo形とMn形の反強磁性の割合に応じて重ね合わせる。Co形とMn形の反強磁性の割合はすでに報告したように、 $0.47 < x < 0.73$ の濃度領域ではほぼ濃度に対して直線的であり、 $(x-0.47)/(0.73-x)$ で与えられる¹¹⁾。従って、この比に応じて、Co形とMn形のスペクトルを重ね合わせたスペクトルを実験と比較すればよい。図7(a)に示すCo形のスペクトルのNMR強度、 $I_{Co}(f)$ 、と図7(b)に示すMn形のスペクトル強度、 $I_{Mn}(f)$ 、をCo形とMn形と反

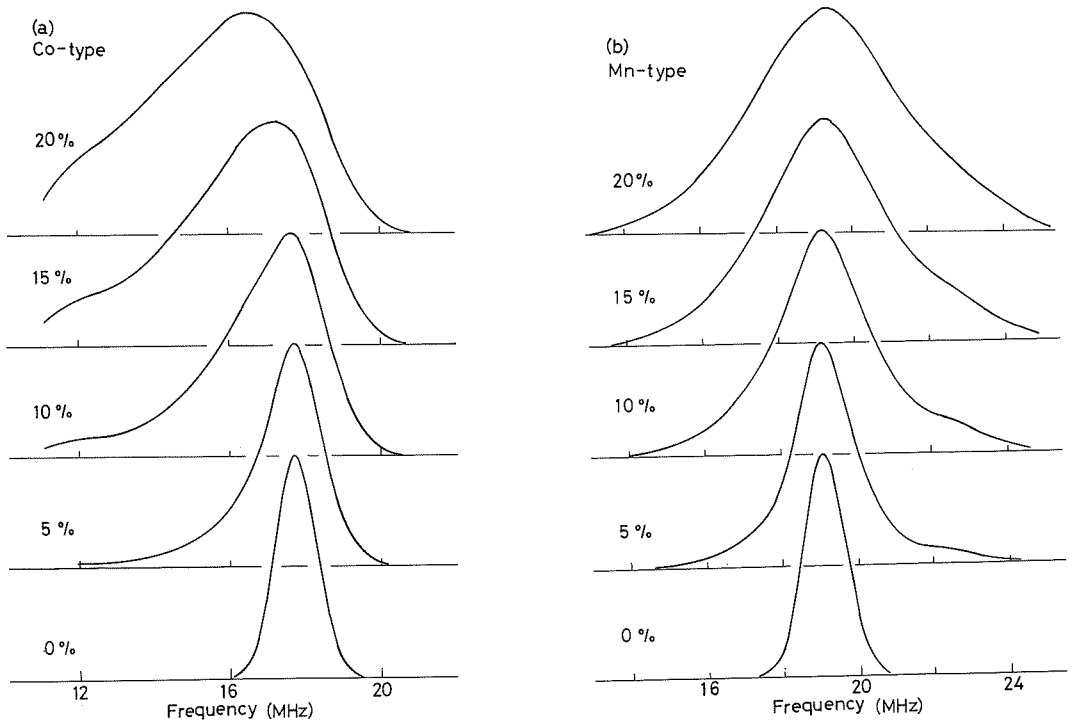


図7 ランダム反転スピンの混ざった場合のNMRスペクトルの変化。ただし、図の中の数字はランダム反転スピンの割合である。格子定数などは $x=0.5$ の場合を用いた。また固有のNMR幅は1.3MHzを仮定した。(a) Co形反強磁性、(b) Mn形反強磁性。

強磁性の割合に応じてその割合で重ね合わせた。すなわち

$$I_{\text{total}}(f) = (1-k)I_{\text{Co}}(f) + kI_{\text{Mn}}(f)$$

ただし、 k は全体の反強磁性スピンの中で Mn 形スピンの占める割合であり、

$$k = (x - 0.47) / 0.26$$

で与えられる。これらを用いてスペクトルを計算した。

その際、図 5(a)(b)に示すように Co 形と Mn 形で計算された中心周波数が異なることが問題となる。Mn 濃度 x が 0.50 では Co 形は 17.85MHz, Mn 形では 19.15MHz である。その差異は 1.30MHz ある。これだけの周波数差があれば実験的には 2 ピークが観測されると予想される。しかし、実験ではちょうど等しい割合で Co 形と Mn 形が共存している $x=0.60$ でも 2 ピークになる様子はない。従って、Co 形と Mn 形の計算したスペクトルのピークは重なり合うように、両者のピーク周波数の差異 1.30MHz はシフトさせて、両者のラインを重ね合わせた。ランダムスピンの割合が 10% の場合について、計算したスペクトルの濃度変化を図 8 に示す。

このようにして求めたスペクトルを図 2 の $x=0.47$ から 0.73 の場合のスペクトルと比較した。図 2 に示すように、この濃度領域では高周波側のサテライトラインがメインラインと重なるために高周波側ははっきりしない。しかし、そのほかの部分では実験結果との合致は満足すべきものである。従って、Co 形と Mn 形が混合している濃度領域でもランダムフロップスピンの混ざっていると結論できる。

以上のように実験と比較して得られたランダムスピンの濃度変化を図 9 に示す。ランダムスピンは Mn 濃

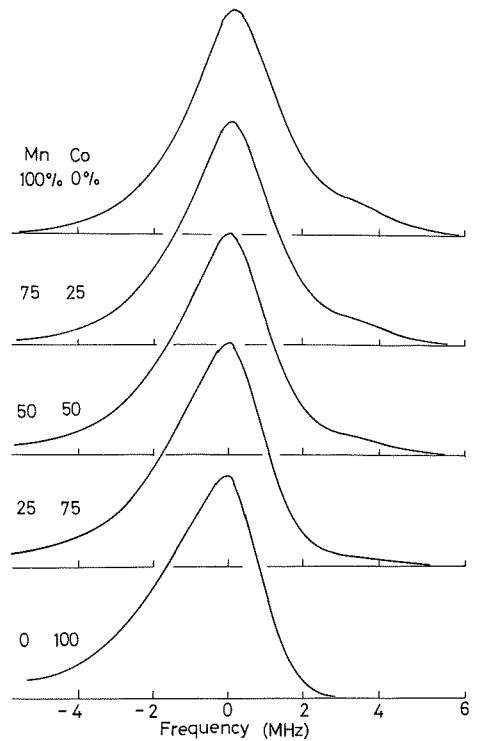


図 8 Co 形反強磁性と Mn 形反強磁性が混在する場合のランダムスピンによる NMR スペクトルの変化。ただし、ランダムスピンの割合は 10% とし、Mn 形反強磁性のスペクトルを 1.35MHz シフトさせてある。

度が約 0.60 で最も多く、0.60 からずれると少なくなる。 $x=0.60$ に対してほぼ対称的な濃度変化を示す。最

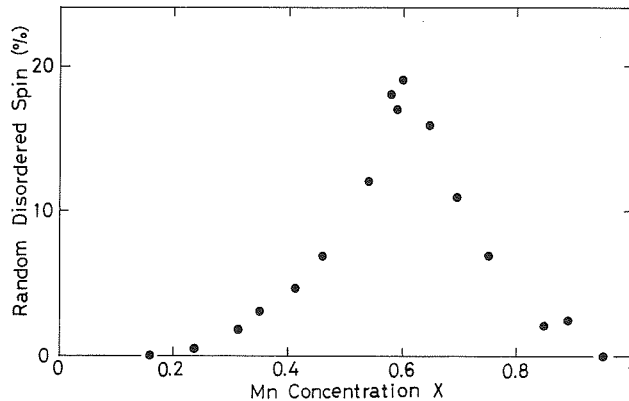


図 9 ランダム反転スピン濃度の Mn 濃度による変化。ただし、 $T=0.1 \pm 0.05\text{K}$ 。

大のランダムスピンの割合は20%弱である。これはかなり多い。また、ランダムスピンの割合は Mn 濃度 x に対して緩やかに変化し、 $x=0.2$ と 0.95 位で消滅する。このランダムスピンの生成消滅は急激な変化でなく、その微分係数は小さい。このように転移する際の物理量の変化を表す微分係数が小さいのはこの混晶系に共通する現象である。

(b) スペクトルの温度変化

次にスペクトルの温度変化をランダムスピンのモデルで比較する。図3に示すスペクトルの温度変化を、

ランダム濃度 C をパラメータとして同様に計算結果と比較した。反強磁性が Co 形である $x=0.46$, Mn 形である 0.75 , 両者がほぼ同じ割合で混合している 0.60 の3種類の濃度について、計算結果との比較を図3に示す。

Mn 濃度 x が 0.46 では低温でも高温でもかなり良い一致を示す。温度の上昇と共にランダムスピンの割合はゆっくり減少する。 0.75 では低温で計算値は観測値とほぼ一致するが、高温では低周波側で多少の不一致がある。また 0.60 では温度が上昇すると急激に NMR

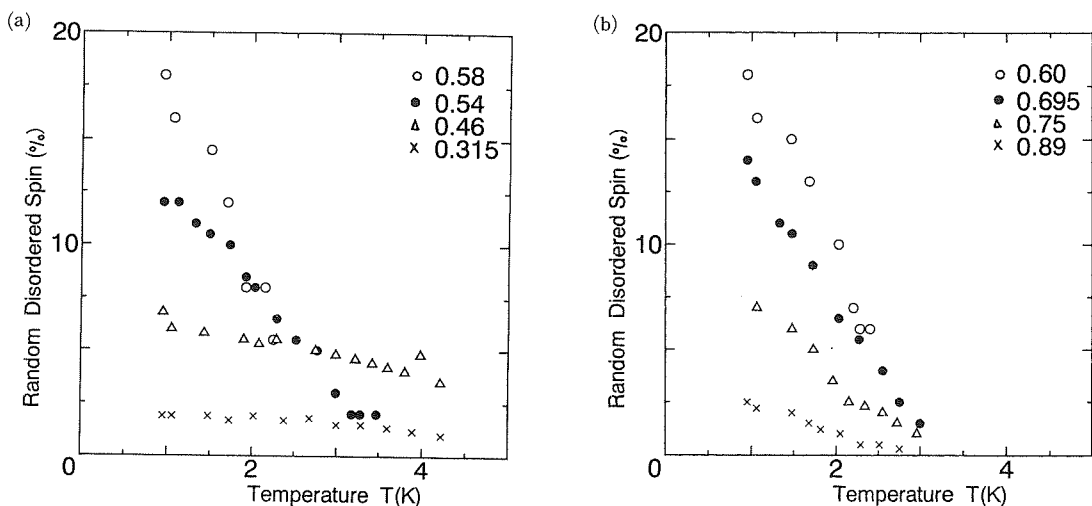


図10 ランダム反転スピン濃度の温度変化。(a) $x < 0.60$, (b) $x > 0.60$.

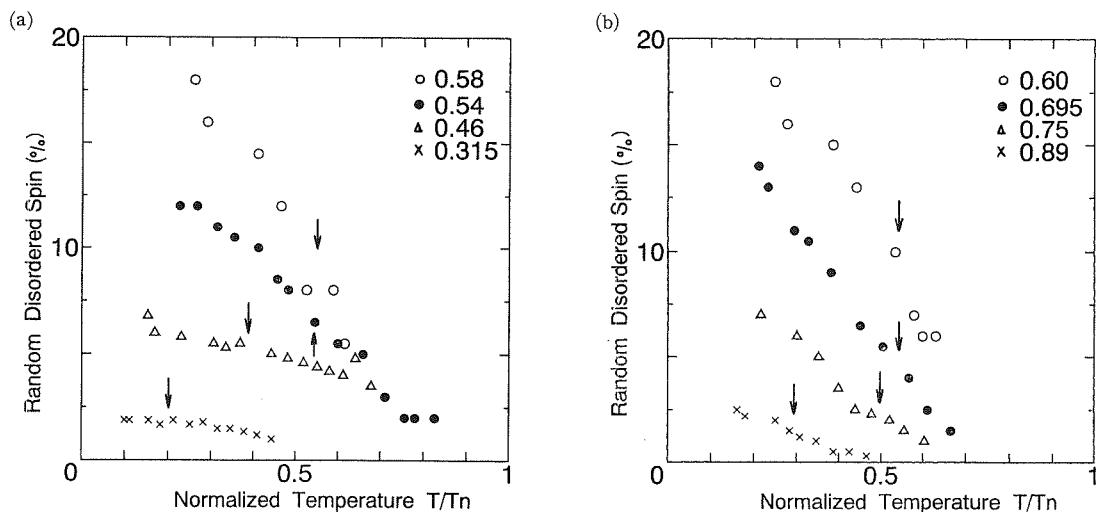


図11 ランダム反転スピン濃度の温度変化。ただし、ネール点で規格化してある。(a) $x < 0.60$, (b) $x > 0.60$, ネール点は図5の場合と同じである。

強度が小さくなるのではっきりしないが、2.3K 位まではランダムスピンの減少として理解できると言える。いずれにせよ、高温では計算値とのずれが多少認められるが、全体としてランダムスピン濃度が温度の上昇と共に減少することで理解できる。

観測スペクトルとの比較に依って得られたランダム反転スピン濃度の温度変化を図10に、ネール点で規格化したものを図11に示す。温度が上昇するとランダムスピンの濃度は減少する。Mn 濃度が0.50~0.70の領域では低温でのランダムスピンの割合が高く、かつ、温度変化も大きい。しかし、0.315や0.89ではランダムスピン濃度の温度変化は小さい。これらの結果は半値幅の温度変化から当然予想されることである。

ネール点で規格化した図11に示したように、観測されたスペクトルは T/T_N が0.7以下ではランダムスピンによるスペクトルとして理解できる。しかし、それ以上の高温ではスペクトルのガウス形からのずれる主要な理由がランダムスピンによるかどうかははっきりしない。従って、どの温度でランダムスピンの発生するのかははっきりしない。しかし、図11の結果からみれば、ランダム反転スピンが生じるのは T_N にかかなり近い温度であることが分かる。常磁性状態から温度を下げて行くとネール点で反強磁性長距離秩序が生じる。その際に、ランダム反転スピンはネール点にかかなり近い温度でその反強磁性スピンの中に生じることが分かる。いずれにせよ、図11によれば、ネール点とランダム反転スピンの発生する温度はそれほど変わらないことは確かである。

§ 4. 議 論

1. 高温の反強磁性状態

(1) ランダムスピンによるスペクトル

Mn 濃度 $x=0.75$ のメインラインの温度変化をランダムスピンのモデルと比較した場合、図3(c)に示すように、低温では計算値との一致は良く、全体のスペクトルがランダムスピンでほぼ説明できる。しかし、温度の上昇と共にスペクトルの一致は悪くなる。図3(c)には約2.7K までしか示していないが、更に高温ではスペクトルをランダムスピンによる広がりとして理解するのは無理がある。そうではなくて、メインラインに加えて約1 MHz 低周波側に別のサテライトラインが重なっていると理解する方が妥当である。

このもっとはっきりした結果がランダムスピン濃度

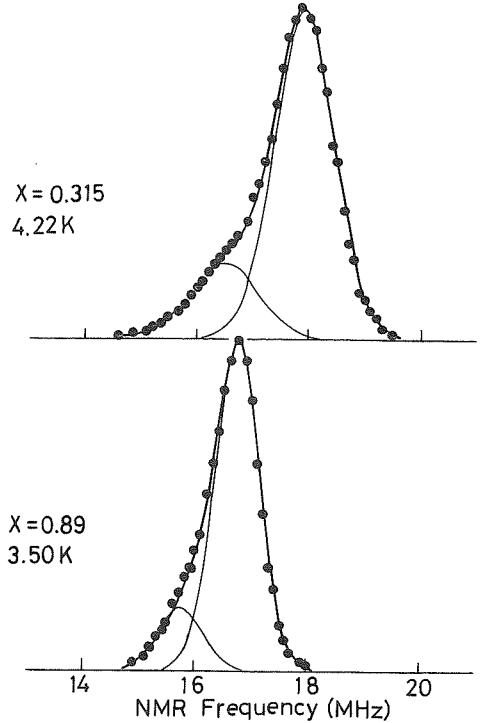


図12 高温のスペクトル。実線は計算値である。ただし、Mn 濃度が(a)0.315の場合には17.90MHzと16.50MHzに、(b)0.89の場合には16.75MHzと15.75MHzにピークの中心周波数が在る。

の低い $Mnx=0.89$ における高温のスペクトルである。典型的なスペクトルを図12に示した。スペクトルは単に2本のラインの重なりとして理解でき、ランダムスピンによる低周波と高周波の両側への広がりはみられない。また同様な結果はCo形反強磁性である濃度領域でも観測される。Mn, $x=0.315$ の場合についても図12に示す。0.89と同様にランダムスピンではなくて単に2本のラインの重なりとして理解できる。このように単純な反強磁性とみられる高温領域ではランダムスピンは少なくなり、NMR ラインが1本のガウス形のラインからずれる主要な理由ではなくなることは明らかである。

(2) サテライトラインの原因

このサテライトラインの原因について考える。メインラインのNMR周波数はスピンの熱平均値の減少のために温度の上昇と共に低周波へずれて行く。低周波側のサテライトラインはメインラインと同様の温度変化をし、常にメインラインの約1MHz 低周波側にあ

る。その半値幅も 1.4~1.5MHz と一定である。メインラインに対する相対強度は低温ではメインラインに比較して10%以下で小さいが、高温では約30%位にかなり大きくなる。もっとも NMR 強度はスピンスピン緩和時間 T_2 の効果の補正をしていないので、正確ではない。

原因の第1に、サテライトラインが Co スピンと Mn スピンの大きさの違いから生じる可能性がある。しかし、既に示したように Co と Mn モーメントの差異はサテライトラインを生じるほどには大きくない。単にスペクトルの幅を広げるだけで、スペクトルはほぼ対称的なままである。故に、これはサテライトラインの原因ではない。

第2に、Co 形とも Mn 形とも異なる別のスピン構造が混ざる場合である。Co と Mn を混ぜて行く場合、交換相互作用がランダムに競合してスピングラス状態になる。この混晶では c -軸方向の交換相互作用 J_0 は強磁性 (Co) と反強磁性 (Mn) と競合しているが、 c -一面内の J_1 は反強磁性で競合していない^{12,13)}。ところが、何故か Mn でも J_1 は負であるから交換相互作用からみれば Mn は面内で反強磁性であるはずであるが、実際には強磁性的に結合している。その理由は现阶段では明らかではない。

Mn 形反強磁性に Co を混ぜて行く場合、Mn-Mn の場合の J_1 の値に比べて Co-Mn の場合の J_1 が大きいとすれば、Co 濃度が多い部分では c -一面内でのスピン配列が部分的に強磁性から反強磁性になる可能性がある。すなわち、この c -一面内は強磁性であるようなスピン構造が部分的に実現されている可能性は充分あり得る。

そこで c -軸方向に沿って Mn 形で反強磁性であるが、面内は Co のように強磁性であるようなスピン構造における NMR 周波数を計算した。この結果を Mn 形の場合と比較すると表IIIのようなになる。 c -一面が強磁性であるスピン構造の NMR 周波数は Mn 形の場合の 1.0MHz 低周波側である。この計算値は観測

されたサテライトラインとの周波差 1.1MHz にほぼ一致する。また、この c -一面強磁性は Co と Mn の静的な混ざり方によってどれだけがこのようなスピン構造になるかが決まるので、Mn 形とこのようなスピン構造の割合は基本的には温度変化はしないと期待される。従って、低温でも高温でも約 1.0MHz だけ低周波側にサテライトラインとして観測されることになる。また、Co 形反強磁性でも NMR 周波数は Mn 形とほぼ同じで約 18MHz であるから、 $x=0.315$ においても同様に約 1MHz 低周波にサテライトラインが期待される。これらの結果は図12の高温のスペクトルを見るとよく一致している。従って、約 1MHz 低周波側のサテライトラインは Co と Mn が混ざることによって、その周辺が部分的に c -一面内強磁性のスピン構造になっているのが原因であると考えられる。

2. 高周波のサテライトラインの起源

図2におけるスペクトルとランダムスピンを含む反強磁性スピンで計算したスペクトルを比較した場合、 $x=0.54$ では約 23MHz にかなり強いサテライトラインがある。しかし、Mn 濃度の増加と共に次第に小さくなり、0.75 以上ではサテライトラインはほぼ消滅している。これらの結果はサテライトラインは Co 形の反強磁性にともなうものであることを示している。Mn 濃度が薄い 0.315 では、18MHz 付近のメインラインは Co、24MHz 付近のサテライトラインは Mn モーメントを第一隣接とするプロトンによることは明らかである。従って、サテライトラインは Co 形反強磁性の場合の Mn を第一隣接とするスペクトルであると言える。

この結果をもとに以前の結果³⁾を議論する。以前の報告では①メインラインは反強磁性スピン、サテライトラインはランダムスピンを反映しており、②ランダムスピンは全濃度領域で観測されており、0.75、0.89 の高周波側の広がりも低濃度からの連続したサテライトラインの変化と理解した。このサテライトラインの変化は、ランダムスピンの完全なランダムではなくて

表III

Mn 形反強磁性と Mn 形で c -一面内で強磁性であるスピン構造の場合のプロトンの双極子磁場。ただし、半径は 30Å で格子定数などは Mn と同じパラメータを用いた。

	H_{dx} (kOe)	H_{dy} (kOe)	H_{dz} (kOe)	H_d (kOe)	F_d (MHz)
Mn 形	1.67	3.86	0.35	4.218	17.96
c -一面強磁性	0.67	3.75	1.17	3.990	16.97

強磁性結合と反強磁性結合が濃度に依存して凍結していると考えた。サテライトラインが Co 形だけに伴うものであるという上の結果を考慮すると、以前の解釈は不十分な理解である。メインラインが反強磁性スピンの、サテライトラインがランダムスピンであるというように単純に言えるのか疑問である。

サテライトラインは Co 形反強磁性のみに伴うものである。しかし、その差異が第一隣接モーメントが Co であるのがメインラインであり、Mn であるのがサテライトラインであるだけであるとは簡単には言えない。もしもそれだけの差異ならば 2 つのラインはほぼ同じ振舞いをするはずである。しかし、サテライトラインの中心周波数は温度の上昇と共にメインラインよりもはるかに急速に減少する。また、スペクトルの形の温度変化も異なる。更に、サテライトラインはメインラインよりかなり低温の 2.1~2.5 K で消滅してしまう。これらのことを統一的に理解するために今後の研究が必要である。

3. スピン凍結のイメージ

この結晶の中性子回折によれば、リエントラントスピングラス状態を含む全濃度領域で反強磁性状態のスピンは長距離秩序である^{1,2,7)}。従って、この反強磁性長距離秩序のあちこちにランダムにスピスが長距離秩序から外れて flop していると考えられる。

この結果はリエントラントスピングラス相におけるスピングラス状態のスピンの存在形態に示唆を与える。高温の反強磁性状態から温度を下げてきた場合、最初は反強磁性長距離秩序の中にランダムスピスがすこしずつ生じて来る。このランダムスピンの数が増えると共に、ランダムスピスが固まっている部分が生じ、さらにそのクラスタの大きさが次第に大きくなると考えるのが自然である。これらのランダムスピンのクラスタはあくまでも反強磁性長距離秩序の中に生じるのであるから、ランダムスピンの大きなクラスタにも関わらず反強磁性の長距離秩序そのものは残ることになる。

スピングラス状態として反強磁性中のただ 1 つのランダムスピンの間、少なくとも 10 個以上のランダムスピンの間に本質的な差異があるとは考えにくい。むしろ、反強磁性状態とリエントラントスピングラス状態の間の“相転移”は完全な反強磁性長距離秩序の中にただ 1 個のランダムスピンの生成あるいは消滅する温度で定義されるべきではなからうか。すなわち、正確

な転移点は長距離秩序の中にただ 1 個のスピスが反転した場合である。その場合、当然の事ながら、この転移の検出はきわめて難しい。この点では前の報告^{3,11)}でサテライトラインの生成消滅の温度である T_{sg} をリエントラントスピングラス相と反強磁性相の転移点と定義したが、 T_{sg} は大きいスピングラスクラスタの生成消滅を表す目安であり、反強磁性相とリエントラントスピングラス相との転移点ではない事になる。

Ito など⁶⁾は Ising 混晶 $Fe_{1-x}Mn_xTiO_3$ において、反強磁性長距離秩序とリエントラントスピングラス状態の転移を FC と ZFC の差異が生じる温度にとっている。しかし、この差異はある温度でいきなり不連続に差異が生じるのではない。両者の差は温度と共に緩やかに変化している。従って、転移温度は明瞭ではなくなる。この結果は上の描像とよく一致する。また、DeFotis 等⁴⁾及び Deguchi 等⁵⁾は Co 形あるいは Mn 形の反強磁性状態でも ZC と ZFC の帯磁率に差があるなど、frustrate した反強磁性状態であると述べている。この結果は上のモデルからみれば容易に説明可能である。すなわち、低温ではランダムスピン状態がかなり大きくなって観測にかかりやすいが、今まで反強磁性相と考えられていた高温相でもランダムスピンの存在しているからである。

§ 5. 結 論

化合物混晶 $Co_{1-x}Mn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ のプロトン NMR により、リエントラントスピングラス相の反強磁性長距離秩序にランダムに反転したスピスが混ざっていることが結論された。

- (1) ランダム反転スピンは Mn 濃度約 60% で最大で、約 1 K の低温では 20% 弱のスピスが反転している。
- (2) 温度の上昇と共に反転スピンの割合は減少する。

謝 辞

福岡工大、加藤彦彦博士の有益な議論に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. Gabay and G. Toulouse : Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 201.
- 2) C.R. Huang : J. Magn. Magn. Mater. 51

- (1985) 1.
- 3) K. Zenmyo and H. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1025.
- 4) G.C. DeFotis, D.S. Mantus, E.M. McGhee, K.R. Echols and R.S. Wiese : Phys. Rev. **B38** (1988) 11486.
- 5) H. Deguchi, K. Takahashi, H. Kubo and K. Takeda : J. Phys. Soc. Jpn, **59** (1990) 1071.
- 6) A Ito, H. Aruga, M. Kikuchi, Y. Syono and H. Takei : Solid State Commun. **66** (1988) 475.
- 7) H. Yoshizawa, S. Mitsuda, H. Aruga and A. Ito : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1416.
- 8) A. Ito, S. Edii, H.A. Katori and T. Goto : J. Magn. & Magn. Mater **104-107** (1992) 1635.
- 9) H.A. Katori, T. Goto, S. Ebii and A. Ito : Proc. RHMF (Amsterdam 1991)
- 10) H. Kubo and K. Zenmyo : J. Cond. Matter **5** (1993) 3453.
- 11) K. Zenmyo and H. Kubo : J. Phys Soc. Jpn. **62** (1993) 1025.
- 12) A. Narath : Phys. Rev. **136** (1964) A766.
- 13) R.D. Spence and K.V.S. Rama Rao : J. Chem. Phys. **52** (1970) 2740.
- 14) H. Kubo, T. Hamasaki and K. Takeda : J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3568.