

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

Spin Structure at Oblique Antiferromagnetic phase of the Random Mixture  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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: 善明, 和子, 久保, 英範 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001664">http://hdl.handle.net/11478/00001664</a>

# 混晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Oblique 反強磁性相 におけるスピン構造

善 明 和 子 (一般教育物理学教室)  
久 保 英 範 (電子工学科)

## Spin Structure at Oblique Antiferromagnetic phase of the Random Mixture $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kazuko ZENMYO (Department of Physics)

Hidenori KUBO (Department of Electronics)

### Abstract

Proton NMR spectra of random mixture  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with competing anisotropies sharply depend on the Co concentration  $x$ . The line shape at high Co concentration region is very sharp and symmetric with peak frequency of about 18MHz. With decreasing  $x$ , still at Co-type antiferromagnetic (AF) phase, the line shape becomes broad and asymmetric to lower frequencies. With decreasing  $x$ , in oblique antiferromagnetic (OAF) phase the line shape expands to both low and high frequency sides. In Fe-rich region at OAF phase, the another lower spectre appears with peak frequency of about 9.5~11.0MHz. This lower spectra are observed even at Fe-type AF phase. These results suggest that at Co-type AF phase both Fe and Co spins order along the  $b$ -axis in Co-rich concentration region, and only some part of Fe spins tilt from the  $b$ -axis near boundary concentration region. In the OAF phase, both  $a$ -, and  $b$ -components order independently, some part of both Fe and Co spins tilt with more larger magnetic moments than that in the usual antiferromagnets. In Fe- or Co-rich concentration at OAF phase, the another spins order almost parallel to the each easy axis of Fe- or Co-type AF.

Key words : NMR,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , oblique antiferromagnetic phase

### 1. 序 論

異方性が直交して競合するランダムな混晶では、中間濃度領域の低温部に oblique 相という新しい磁性相が生じる。oblique 相とはスピンのそれぞれの純粋

なシステムの容易軸方向から“傾いている”状態の相であり、理論、実験両面から数多くの研究がなされている。<sup>1-7)</sup>

なかでも、絶縁混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は異方性が競合する代表的物質である。純  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、図1の結晶構造および表1の格子定数でも明かなようにほぼ同じ反強磁性体である。<sup>8,9)</sup>  $\text{Co}^{2+}$  または  $\text{Fe}^{2+}$  の磁性イオンは、 $a-c$  面内に4つの

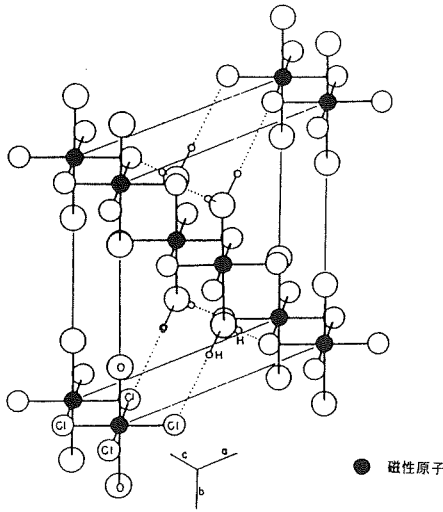


図1:  $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$ ) の結晶構造<sup>8)</sup>

表1.  $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$ ) の格子常数<sup>8,9)</sup>と磁性<sup>16,17)</sup>

Table 1. Lattice constants<sup>8,9)</sup> and magnetism<sup>16,17)</sup> of compound  $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$ )

	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
磁性	3D. Ising AF	3D. Ising AF
$T_N$	17.2K	22.3K
容易軸	$b$ -軸	$\alpha$ -軸 ( $a$ - $c$ 面内 $c$ -軸から $32^\circ$ )
$D/hc$	$-0.13\text{cm}^{-1}$	$9.58\text{cm}^{-1}$
$g$ -因子	$g_{\parallel}=7.3, g_{\perp}=2.9$	$g_{\parallel}=2.4, g_{\perp}=1.9$
スピン	1/2	2
$a$	7.256 Å	7.355 Å
$b$	8.575 Å	8.548 Å
$c$	3.544 Å	3.673 Å
$\beta$	97.55°	98.18°

Cl<sup>-</sup>イオン,そして  $b$ -軸上に  $a$ - $c$ 面をはさんで上下に  $\text{O}^{2-}$ イオンと6つのイオンに囲まれ,ほぼ立方対称な結晶場を受けている。この結晶場により,同じ結晶構造の反強磁性体でありながら基底状態<sup>4F</sup>の  $\text{Co}^{2+}$ と<sup>5D</sup>の  $\text{Fe}^{2+}$ ではその容易軸が異なって来る。図2に示すように,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の容易軸は  $b$ -軸( $\text{Co}$ -型AF),  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は  $\alpha$ -軸( $a$ - $c$ 面内  $c$ -軸から  $32^\circ$ の方向)( $\text{Fe}$ -型AF)であり,  $b$ -軸と  $\alpha$ -軸は直交している。従って,これら2つの化合物の混晶である  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は,異方性が直交して競合することになる。

比熱,帯磁率から得られたこの混晶の濃度-温度磁気相図を図3に示す。<sup>10,11)</sup>低温部の広い濃度領域に oblique 反強磁性相(OAF相)が存在している。この混晶のOAF相におけるスピンの状態に関しては,帯磁率等のマクロな観測結果は“全てのスピンの(あるいはFeスピン,Coスピンがそれぞれ)ある一定の角度で傾いている”という点で平均場近似や繰り込み群の手法を用いた結果と一致している。しかし,もっとミクロな観測方法であるメスバウアーによれば,<sup>12,13)</sup>個々のFeスピンの状態は周囲の隣接するスピンのCoであるかFeであるかの確率によって,つまり濃度に依存した形で,純粋系の容易軸からの傾き角度が違う2種類の状態が存在することが報告されている。

一方,直接的にミクロなスピン状態を観測することができるNMRにより,異方性が競合する混晶  $\text{Cs}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ についてOAF相の研究が行われた。<sup>14,15)</sup>明らかにされたスピン状態は,それぞれの純粋系の容易軸方向に向いた2種類のドメインとその間のドメインウォールがミクロに入り組んだ状態で存在

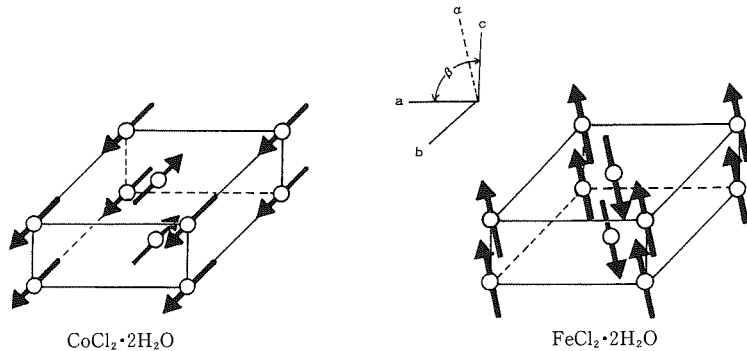


図2:  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造<sup>16,17)</sup>

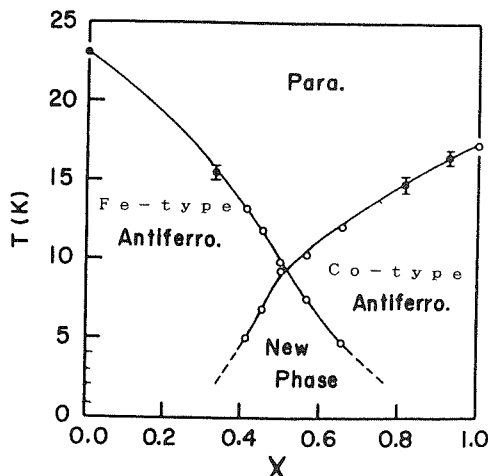


図3：混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の濃度—温度磁気相図。○は比熱，<sup>10)</sup> ●は帯磁率から得られた臨界点。<sup>11)</sup>

すると報告されている。この結果は上述のメスバウアーとは異なる結果となっている。

本研究の目的は、混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のプロトンNMRより、一般に“傾いている”といわれているOAF相におけるミクロな個々のスピン状態を明らかにすることにある。

## 2. 実験結果

### 2.1 試料作成

混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、必要とする濃度に応じて混合された  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液を恒温槽の中で  $85^\circ\text{C}$  に保ちながらゆっくり蒸発させて作成する。このとき、混合水溶液を作る段階での空気中の酸素による溶液中のFeの酸化を防ぐために蒸留水に約1%の塩酸を加えたもので溶かす。なるべく長い時間をかける方が大きい単結晶を得ることができるが、この混晶の場合、水分蒸発の段階でも酸化の恐れがある。従って、長くても3週間くらいで取り出すためには、初めに飽和状態になるよう、加える水の量をなるべく少なくしなければならない。ただし、1週間程度でもゼロ磁場スペクトルの測定に必要なポリクリスタルは十分に作成できる。出来上がった結晶はc-軸に沿って細長い柱状(小さい場合は針状)で、色は濃い赤紫である。表面に水分が付かないよう、すばやく濾紙の上で水気を取り、酸化と水分を防ぐために多めの油でまぶしてサンプル管に密閉して保存する。

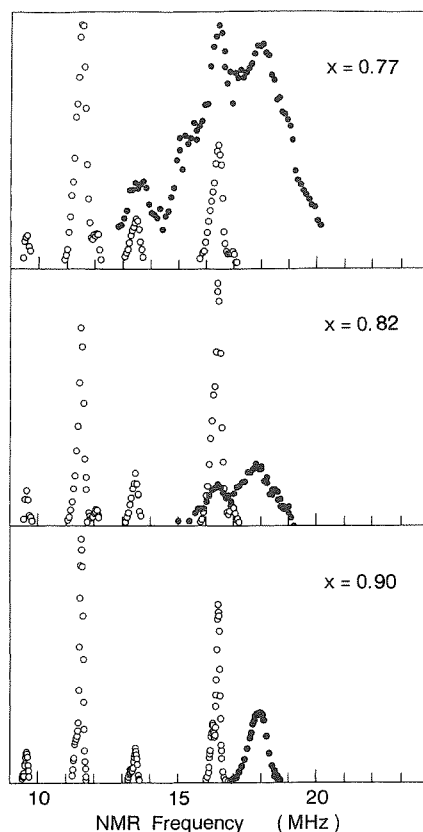


図4：混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のゼロ磁場スペクトル。測定温度は  $1.0 \pm 0.1\text{K}$ 。○は塩素核、●はプロトンによる信号。

### 2.2 NMRスペクトル

NMRは通常のスピネコー法を用いて測定した。測定周波数は約5.5~24.0MHzの範囲である。測定温度は、液体Heを真空ポンプを用いて強制的に蒸発させることにより  $1.0 \pm 0.1\text{K}$  で行った。Co濃度xは仕込濃度、 $x=0.08 \sim 0.98$ の濃度領域で測定を行っている。

混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のNMRの  $1.1 \pm 0.1\text{K}$  における代表的ゼロ磁場スペクトルを図4に示す。表2に示すように純粋な  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のプロトンNMRの共鳴周波数は  $9.23\text{MHz}$ 、<sup>16)</sup> 純  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $17.96\text{MHz}$  である。<sup>17)</sup> 混晶  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のCo-rich濃度  $x=0.04$  でもプロトンNMRの共鳴周波数は  $17.95\text{MHz}$  である。<sup>18)</sup> 一方、この混晶の  $x=0.08$  における共鳴周波数は  $9.4\text{MHz}$ 、 $x=0.97$  では  $17.95\text{MHz}$  と既知の共鳴周波数とそれぞれ一致することより●はプロトンによるものであると判断される。○で

表 2. Co-型 AF または Fe-型 AF 状態の中における第 1 隣接スピンの Fe または Co スピンの場合の共鳴周波数計算値。ただし、計算範囲は  $50 \text{ \AA}$ 。Co-型 AF の場合は  $x=1.0$ , Fe-型 AF の場合は  $x=0.0$  の格子定数を用いている。

Table 2. Calculated NMR frequencies with first nearest neighbored spin of Fe or Co spin surrounding by Co- or Fe-type AF state with calculated radius of  $50 \text{ \AA}$ . Where lattice constants are used in the case of  $x=1.0$  for Fe-type AF and  $x=0.0$  for Fe-type AF states.

第 1 隣接スピン		第 1 隣接スピン以外の周囲のスピン状態	
		Co-型 AF ( $//b$ ) (MHz)	Fe-型 AF ( $//a$ ) (MHz)
Co スピン	スピンの向き $//b$	17.96 <sup>(a)</sup>	9.78 (upper) *
	$//b$		13.87 (lower)
	$//a$		7.90
Fe スピン	$//b$	17.96	
	$//a$	15.01 (upper)	9.23 <sup>(7)</sup>
	$//a$	6.02 (lower)	

\* 全てのスピンの向きが同じ軸に平行でない場合は、 $a-b$  面を境として上部と下部のプロトンの受ける双極子磁場が異なる。

表 3. (a)  $Cl^{35}$ ,  $Cl^{37}$  の核磁気共鳴に関する定数および存在比。

Table 3. (a) NMR constants and natural abundance.

	$\gamma$ (MHz/ $KO_e$ )	$Q$ ( $e \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ )	自然界での存在比 (%)
$Cl^{35}$	0.417	$-7.9 \times 10^{-2}$	75.4
$Cl^{37}$	0.347	$-6.21 \times 10^{-2}$	24.6

表 3. (b) 上記の定数を用いた中心線および四重極相互作用による周波数数比と観測値との比較

Table 3. (b) Comparison with observed and calculated frequency ratios used above NMR constants.

	中心線の周波数数比	四重極相互作用の周波数数比
	$\gamma_{Cl^{35}} / \gamma_{Cl^{37}}$	$Q_{Cl^{35}} / Q_{Cl^{37}}$
観測値	1.20	1.27
計算値	1.21	1.25

表される 4 つの鋭いスペクトルは 11.5, 16.5 MHz をピークとする強い信号と 9.5, 13.5 MHz をピークとする弱い信号からなり、濃度  $x=0.97 \sim 0.65$  までの広い濃度領域にわたって観測される。塩素には、表 3(a) に示すように  $Cl^{35}$  と  $Cl^{37}$  の 2 種類が 3 : 1 の割合で存在する。11.5, 16.5 MHz をピークとする信号と 9.5, 13.5 MHz をピークとする信号の強度比は濃度によって多少違いますがおよそ同程度であり、強い信号が  $Cl^{35}$  核、弱い信号が  $Cl^{37}$  核である可能性を強く示唆している。塩素核はスピン  $3/2$  なので中心周波数の信号の両側に四重極相互作用による信号ができる。中心周波数と四重極相互作用による周波数を  $Cl^{35}$  は 11.5 MHz と 16.5 MHz,  $Cl^{37}$  は 9.5 MHz と 13.5 MHz と仮定して、表 3(a) の定数を用いた場合の  $Cl^{35}$  と  $Cl^{37}$  の周波数比と観測された周波数比を表 3(b) に示す。理論値と観測値の一致はきわめてよい。これらの結果より  $\circ$  は塩素核であると判定できる。

塩素核の共鳴周波数は濃度に依存せず 9.5, 11.5, 13.5, 16.5 MHz であり、その幅は非常に狭い。一方、プロトン NMR は共鳴周波数やスペクトルのかたちが大きく濃度に依存している。従って、今回はプロトン NMR のスペクトルの解析からこの混晶のスピン状態を考察する。

### 2. 3 プロトン NMR

図 5 は各濃度におけるプロトン NMR スペクトルである。ただし、 $x=0.90$  のような Co-rich 領域では塩素核とプロトンの信号は分離して観測できるが、 $x=0.77$  に顕著に示されるように、Co 濃度が低下してスペクトルの幅が広がると 2 種類の信号は重なり合い完全な分離は困難となる。したがって、ここでは  $x \leq 0.80$  のプロトン NMR スペクトルは塩素核の信号の影響を残したままにしている。しかし、幸いなことに塩素核による共鳴周波数は濃度に依存せず 9.5, 11.5, 13.5, 16.5 MHz と一定であり、その幅も非常に狭い。したがって、プロトン NMR のスペクトルから各相のスピン状態を定性的に検討するには支障はないと考える。

通常、仕込濃度と実際の濃度との差は最大でも数%である。図 3 の  $x-T$  相図において確定された境界線を単純に延長すれば、1.0 K における Co-型 AF 相と OAF 相との境界濃度は約  $x=0.80$ , Fe-型 AF 相と OAF 相との境界濃度は  $x=0.30$  前後と予想される。従って、測定温度  $T=1.0 \pm 0.1 \text{ K}$  における測定濃度  $x=0.08 \sim 0.97$  のプロトン NMR スペクトル濃度変化は、

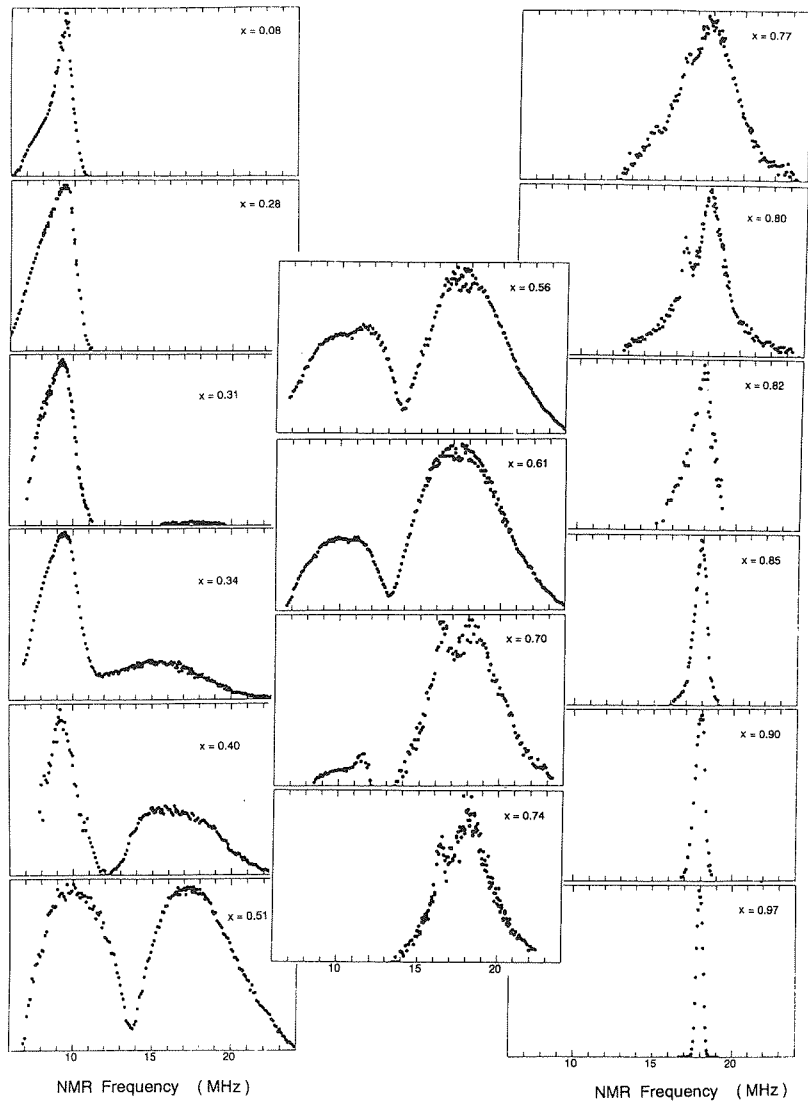


図5：プロトンNMRゼロ磁場スペクトルの濃度依存。ただし、11.5, 13.5, 16.5 MHzの鋭いピークは塩素核信号。

Fe-型AF相→OAF相→Co-型AF相までのスピン状態を反映していることは明らかである。しかし、これだけではどこまでがFe-, Co-型AF相のスペクトルで、どこまでがOAF相であるのかという相境界は明確ではない。

境界濃度を明確にするために、横緩和時間  $T_2$  の濃度変化を測定する。NMRでは通常の相転移であれば転移点において横緩和時間比  $1/T_2$  が発散する。図6は横緩和時間比  $1/T_2$  の濃度変化である。予想される

2つの境界濃度のうち、 $x=0.30$ 付近では発散傾向が見られないが、 $x=0.80$ と $0.82$ の間では  $1/T_2$  の明確な発散が見られる。これはCo-型AF相からOAF相への転移が通常の相転移であることを示しており、比熱にピークが現れる結果<sup>10)</sup>とも一致している。上述したように、仕込濃度と実際の濃度の差は数%程度である。従って、仕込濃度である現時点では厳密な意味での転移濃度は決定できないが、少なくとも仕込濃度上では  $1.0 \pm 0.1\text{K}$  におけるCo-型AF相→OAF相の

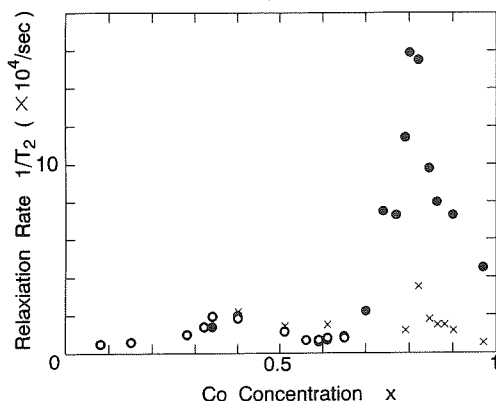


図6：spin-spin 緩和時間比の濃度依存。●は18 MHz, ○は8.5MHz, ×は塩素核による信号。

転移濃度は  $x=0.80$  と  $0.82$  の間にあると考えられる。つまり、 $x \geq 0.82$  のスペクトルは Co-型 A F 相、 $x \leq 0.80$  のスペクトルは O A F 相のスピン状態を反映していることになる。

$x=0.80$  と  $0.82$  の間が通常の相境界であるとすれば、Co-型 A F 相と O A F 相それぞれのスピン状態を

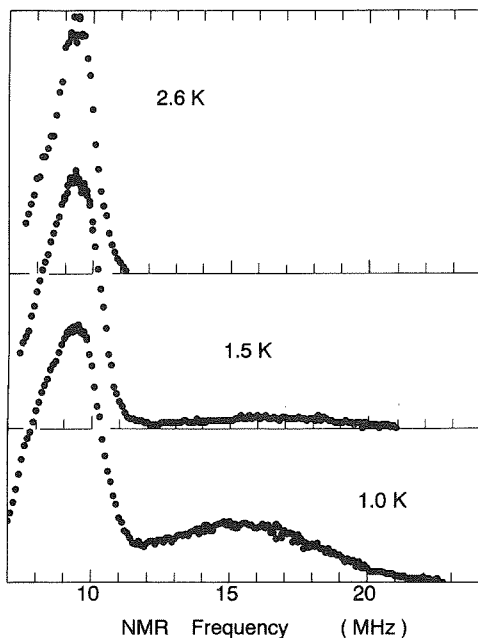


図7：プロトンNMRゼロ磁場スペクトルの温度変化。  $x=0.34$ 。

反映したスペクトルには違いがあるはずである。この違いをよくみるために  $x \geq 0.82$  と  $x \leq 0.80$  のスペクトルを図5で比較してみる。低周波側への広がりが Co 濃度の低下に伴い徐々に大きくなっていくことは  $x \leq 0.80$  も  $x \geq 0.82$  も共通している。しかし、高周波側にも大きく広がっているのは  $x \leq 0.80$  のスペクトルだけである。つまり、O A F 相の大きな特徴として、16~18MHzをピークとする高周波側へ大きく広がったスペクトル ( $S_H$ ) の存在ということが出来る。

$S_H$  の存在が O A F 相の特徴であるとすれば、A F 相ではこの  $S_H$  は消滅するはずである。これを確かめるために1.0Kで  $S_H$  が存在している濃度におけるスペクトルの温度変化をみってみる。図7は  $x=0.34$  の  $T=1.0\text{K}$ ,  $1.5\text{K}$  と  $2.63\text{K}$  におけるNMRスペクトルである。図1の磁気相図によればこの濃度におけるO A F 相と Fe-型 A F 相の境界温度は約2Kである。したがって、 $T=1.0$  と  $1.5\text{K}$  は O A F 相であるが  $2.6\text{K}$  は A F 相である。温度の上昇に伴い約16MHzをピークとする幅の広いスペクトル  $S_H$  は小さくなり、Fe-型 A F 相である  $2.63\text{K}$  においては観測されなかった。これは  $S_H$  の存在が O A F 相の特徴であることを確証している。これより、 $S_H$  が消滅する濃度を O A F 相  $\rightarrow$  Fe-型 A F 相の境界濃度とみなすことは合理的であるといえる。図5において、 $x=0.31$  まではわずかながらも存在している  $S_H$  が  $x=0.28$  では観測されていない。したがって、 $x=0.31 \sim 0.28$  の間に O A F 相  $\rightarrow$  Fe-型 A F 相の相境界があることは確実であると思われる。

以上より、 $T=1\text{K}$  では Co-型 A F 相は  $x \geq 0.82$ , O A F 相は  $0.80 \geq x \geq 0.31$ , Fe-型 A F 相は  $x \leq 0.28$  と結論される。各濃度領域におけるプロトンNMRスペクトルの特徴を図5をもとに以下に簡単に述べる。

(1) Co-型 A F 相 ( $x \geq 0.82$ )

$x=0.97$  では約18MHzを中心としてほぼ対称なスペクトルとなっており、半値幅も約0.2MHzと狭い。 $x=0.90$  も半値幅が約1.0MHzとかなり広がっている以外は  $x=0.97$  と同様の約18MHzを中心とした対称的な線形である。 $x=0.85$  では幅は更に広くなり、半値幅は約1.5MHz、信号は約16.0~19.0MHzの範囲で観測されるが、スペクトルの形には  $x=0.97$  や  $0.90$  と基本的な違いは見られない。しかし、境界濃度に近い  $x=0.82$  では半値幅は約2 MHz、線形もなだらかに低周波側に広がった非対称な形のものとなり、信号は15.0~19.2MHzの範囲で観測される。

(2) O A F 相 ( $0.80 \geq x \geq 0.31$ )

OAF相の大きな特徴は16~18MHzをピークとする高周波側へ大きく広がったスペクトル ( $S_H$ ) の存在であることは既に明らかであるが、この  $S_H$  も全く濃度変化しないわけではない。  $x=0.80$  では半値幅は約3 MHzであるが  $x$  の減少に伴い徐々に幅が広がり、  $x=0.77, 0.74$  では半値幅は約4.5MHz,  $x \leq 0.61$  では約6 MHzとなり  $S_H$  の線形も丸みを帯びたものとなっている。16.5MHzや13.5MHzそして11.5MHzに見られる鋭いピークは上述したように塩素核の信号の影響であるが、それを考慮してもプロトンのスペクトルは約13.5MHzまでなだらかに下がっている。

また、OAF相の濃度領域の中で  $x \geq 0.74$  と  $x \leq 0.71$  のスペクトルで明らかに異なる点は、  $x=0.70$  から低周波側約9.0MHzに全く新しい別のスペクトルが現れることである。単に塩素核によるものであれば11.5MHzと同様9.5MHzに鋭いピークとなるだけであるが、この低周波側のスペクトルはなだらかでしかもCo濃度の低下(Fe濃度の増加)に伴い大きさも形も変化する。従って、この低周波側に新たに現れたスペクトルは塩素核によるものではなく、  $S_H$  とは別のOAF相におけるスピン状態が反映されたプロトンの信号であると考えるのが合理的である。以後簡単のため、9.0~10.0MHzをピークとする低周波側のスペクトルを  $S_L$  と表す。

$x=0.61 \sim 0.51$  では  $S_L$  の大きさはCo濃度の低下(Fe濃度の増加)に伴い徐々に大きくなっていき、  $x=0.51$  では  $S_L$  と  $S_H$  の大きさはほぼ同程度となる。  $S_H$  の半値幅は約7 MHzと更に大きくなり、  $S_L$  の半値幅も約5 MHzと広い。全体の観測周波数範囲は6.5~24.5MHzとなっている。

$x=0.40 \sim 0.34$  では  $S_L$  が更に大きくなり、相対的には  $S_H$  は小さくなっていく。また  $S_L$  は幅が狭くなり、半値幅は約3 MHzで低周波側に広がった非対称な形となる。

$x=0.31$  では更に  $S_H$  は小さくなり、僅かにその存在が認められる程度となっている。

### (3) Fe型OAF相 ( $x \leq 0.28$ )

$x=0.28$  では  $S_H$  は完全に消滅し、  $S_L$  のみ存在する。  $S_L$  は半値幅が約3 MHz、低周波側に広がった非対称な形であり、  $x=0.31$  とほとんど違いはない。  $x=0.08$  も約9.5MHzをピークとする  $S_L$  のみ存在し、低周波側に広がった非対称な形のスペクトルとなっている。しかし、その半値幅は1.5MHzと  $x=0.28$  に較べてかなり狭くなっている。

以上より、  $x=0.97$  から0.08までのプロトンNMRスペクトルの濃度変化の特徴を要約すると以下の5点となる。

① Co型AF相では、Co-rich領域において約18MHzをピークとした対称で幅の狭いスペクトルがCo濃度の低下に伴い、徐々に幅を広げ、やや非対称な形となる。

②更にCo濃度が低下し、OAF相になると、約18MHzをピークとし幅の広い、高周波側へ大きく広がったスペクトル  $S_H$  となる。

③更にCo濃度が低下すると、低周波側9.5MHz付近に更に幅の広い別のスペクトル  $S_L$  が現れ、高周波側の幅の広いスペクトル  $S_H$  と共存する。

④この  $S_L$  はCo濃度の低下(Fe濃度の増加)に伴い大きくなる。また、徐々に幅は狭く低周波側に広がった非対称な形となる。一方、  $S_H$  は小さくなり、やがて消滅する。

⑤ Fe型AF相にはいっても  $S_L$  は低周波側に広がった非対称な形をしており、Fe-rich領域では幅が狭くなっていく。

これら5つの大きな特徴が混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のCo型AF相→OAF相→Fe型AF相までのスピン状態の変化を反映していると考えられる。以下、これらの特徴を合理的に説明できるようなスピン状態を検討していく。

## 3. 解 析

### 3.1 Co型AF相におけるスピン状態 ( $x \geq 0.82$ )

この濃度領域のスペクトルはCo型AF相のスピン構造を反映している。観測された  $x=0.97$  のスペクトルのピーク周波数は約18MHzである。しかも、観測された半値幅が0.2MHzと非常に狭いということは、  $x=0.97$  においては、Co, Feにかかわらず、ほとんど全てのスピンのCo型、つまりb軸を向いていると考えられる。Co型AF相の、しかもCo濃度の極めて高い  $x=0.97$  においては狭かったスペクトルの幅も、  $x=0.90$  になると1.0MHzと5倍に広がっている。また、  $x=0.82$  では幅は更に広がり約2.0MHzと10倍にもなっている。幅が広がる原因としては主にCo濃度の減少による磁気モーメントの大きさのランダムさおよび全てのスピンの同じ状態(b軸に平行)ではないことの2つが考えられる。そこでまず、Co型AF相で



あるので, Co スピンも Fe スピンも全て Co-型容易軸の b-軸を向いていると仮定した場合の計算スペクトルと観測値が一致するか否かをみている。

計算スペクトルの求め方は以下の通りである。プロトンNMRの共鳴周波数  $\nu$  は  $\nu = \gamma H$  と表される。ここで  $\gamma$  は磁気回転比と呼ばれる定数でプロトンでは 4.258 (MHz/KOe) である。Hはプロトンにかかる磁場であり, 今の場合, Hはプロトンのまわりの磁性イオンがつくる双極子磁場である。したがって, 双極子磁場の大きさを求めれば共鳴周波数を得ることができ

る。双極子相互作用は本来  $1/(\text{距離})^3$  で減衰する長距離相互作用であるが, この結晶の場合集束距離が短く, 最隣接のおよそ 8 個程度のスピン状態が主にスペクトルに反映される。したがって, 双極子磁場の計算は半径 40 Å の範囲で行うが, その中で 8 個の最隣接スピンまではそれぞれに Co または Fe が入るとして全ての場合を考慮し, それ以外の周りのスピンは濃度平均したものをを用いる。また, 格子常数も表 1 に示すように  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  では若干異なるので濃度平均したものをを用いる。得られた共鳴周波数のそれ

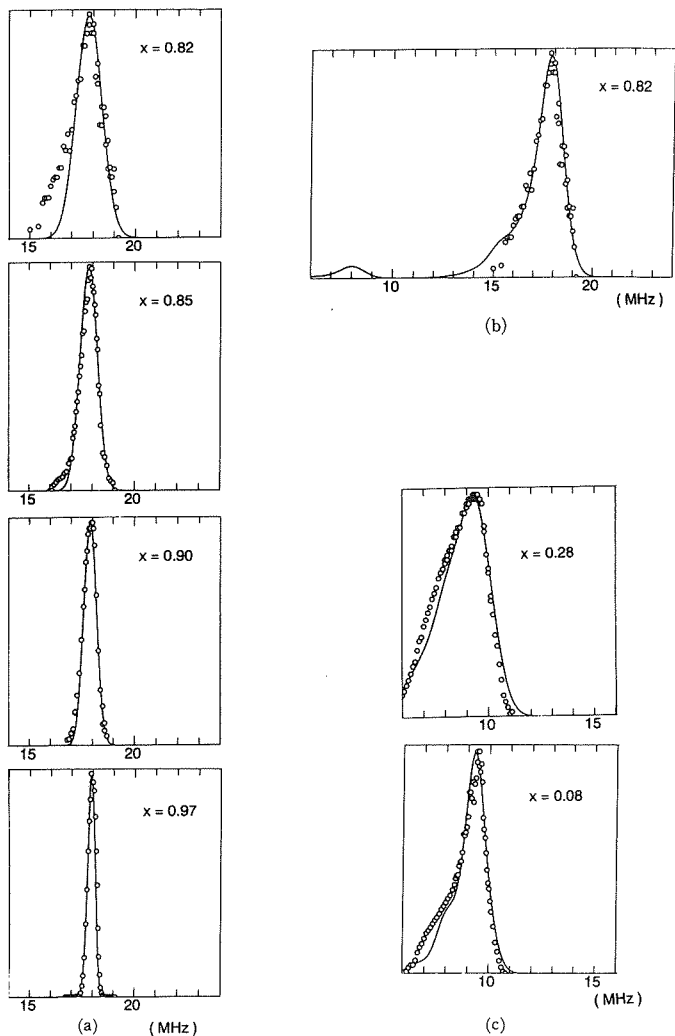


図 8 : Co-型 AF 相(a), Fe-型 AF 相(c)のプロトンNMRの観測スペクトルと計算スペクトルの比較。実線は計算スペクトル。(b)は(a)の場合に Fe スピンの半分が  $\alpha$ -軸から  $15^\circ$  傾いている場合の計算スペクトル。

それをピークとし, Co の場合は  $x$ , Fe の場合は  $1-x$  の確率の組合せで決まる強度をもった 2<sup>°</sup>個の Gaussian 型 line を重ね合わせたものが計算スペクトルである。以下, 計算スペクトルの手順はどの場合も基本的に同じである。ここで各  $g$ -因子は表 1 に示す様に容易軸方向で最大, それに垂直な方向で最小となっている。この  $g$ -因子の値を用いれば, Co スピンの磁気モーメントの大きさは  $b$ -軸で  $3.65$ ,  $a$ -,  $c$ -軸で  $1.45\mu_B$  となる。しかし, 実際の純  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピーク周波数  $17.96\text{MHz}$ <sup>17)</sup> と双極子磁場の計算値との比較から  $b$ -軸における磁気モーメントの大きさは  $3.41\mu_B$  が適切である。したがって, スペクトルの解析に用いる Co の磁気モーメントは  $b$ -軸で  $3.41$ ,  $a$ -,  $c$ -軸で  $1.36\mu_B$  とする。同様にして, Fe スピンの磁気モーメントの大きさも表 1 の  $g$ -因子の値を用いれば  $a$ -軸で  $4.8\mu_B$ ,  $b$ -軸で  $3.8\mu_B$  となるが, 実際の純  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピーク周波数  $9.23\text{MHz}$ <sup>16)</sup> と双極子磁場の計算値との比較から,  $a$ -軸で  $4.47\mu_B$  とする。また, Fe スピンの  $b$ -軸における大きさは,  $x=0.97$  におけるスペクトルの幅が約  $0.2\text{MHz}$  と極めて狭く, かつ, きれいな Gaussian 型のスペクトルであったことを考慮し, Co スピ

ンと同じ  $3.41\mu_B$  であると仮定する。これらの計算の基本的方法は以下の色々なモデルについても共通である。

全てのスピンの  $b$ -軸に平行である場合のスペクトルの計算値を図 8(a) に示す。  $x=0.97$  はもとより,  $0.90$  も観測値とよく一致している。このことは, Co-型 AF 相の Co-rich 領域では全てのスピンの容易軸である  $b$ -軸方向に平行であることを示している。  $x=0.85$  になると観測値の一致は低周波部分では必ずしもよいとはいえないが, 塩素核信号の影響が僅かに残っているためかもしれない, また, その不一致部分も少ないため, ここまではまず Fe スピンも Co スピンも全て,  $b$ -軸方向であると結論される。

しかし,  $x=0.82$  になると不一致部分は大きくなって来る。これは単純に全てのスピンの  $b$ -軸方向に平行な状態ではなくなったことを示唆している。 Ito 等はメスヴァアーの測定から, Co-型 AF 相においてさえ, Co スピンは全て  $b$ -軸を向いているが, Fe スピンの方は半分が  $b$ -軸, 残り半分が  $b$ -軸から  $77^\circ$ , つまり Fe の容易軸である  $a$ -軸から  $13^\circ$  傾いていると述べている。<sup>12,13)</sup> 通常 NMR では, 一部のスピンの傾けばスペクトルの幅は広がる。そこで Fe スピンが傾いた場合

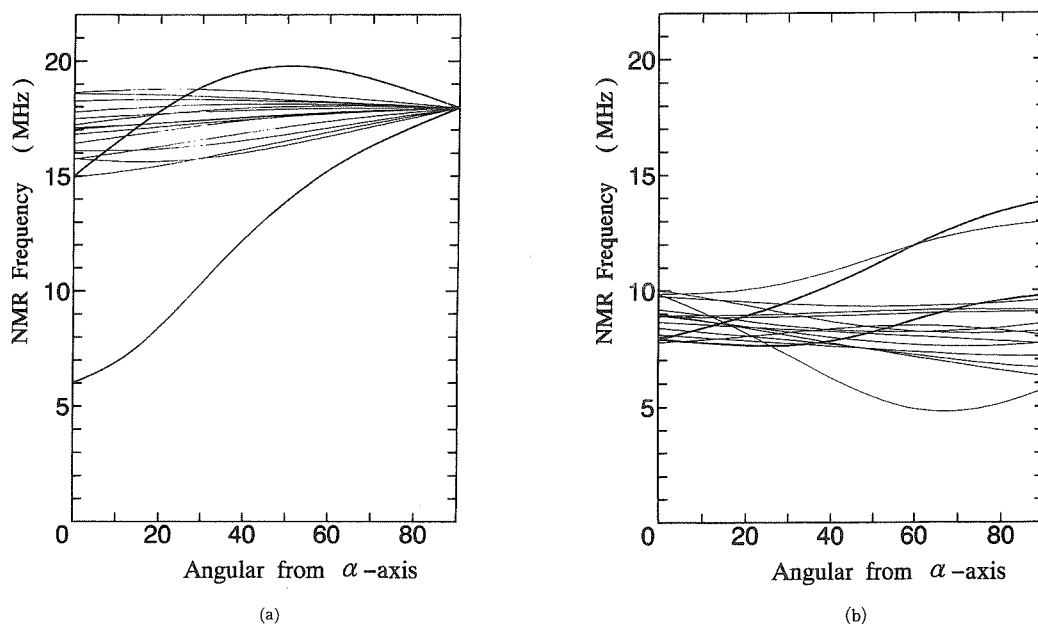


図 9 : プロトン NMR 共鳴周波数の角度依存の計算値。ただし, 計算範囲は半径  $50\text{\AA}$ 。(a) は  $x=1.0$  の Co-型 AF の中で, 最隣接 8 個のスピンの中のどれか 1 つに, 角度変化する Fe スピンが入る場合, (b) は  $x=0.0$  の Fe-型 AF の中で, 最隣接 8 個のスピンの中のどれか 1 つに, 角度変化する Co スピンが入る場合。

の双極子磁場を計算し、NMRの共鳴周波数にどの程度の幅ができるかをみている。

図9(a)は最隣接8このスピンのうちどれか1つにFeスピンが入り、Feだけは $\alpha$ - $b$ 面上を角度変化すると仮定したときの共鳴周波数の角度依存である。その中で第1隣接スピンについての $\parallel b$ と $\parallel \alpha$ についての周波数は表2に示している。角度は $\alpha$ -軸を $0^\circ$ 、 $b$ -軸を $90^\circ$ としている。ただし、残り7つのCoスピンおよび第9隣接以上のスピンは全てCo型である $b$ -軸を向いているとした。また磁気モーメントの大きさを決める $g$ -因子の値は容易軸とスピンのなす角度を $\theta$ とするとき、

$$g = \sqrt{(g_{\parallel} \cos \theta)^2 + (g_{\perp} \sin \theta)^2} \quad (1)$$

と角度変化化している。本来、この混晶では1つの磁性イオンには4つのプロトンが配置されているが、対称な位置に在るため、全てのスピンの $\alpha$ -や $b$ -軸等、軸に平行な場合にプロトンに及ぼす双極子磁場の大きさは同じとなり、共鳴周波数は1つだけである。しかし、スピンの軸から傾くと対称性が壊れ、 $\alpha$ - $b$ 面を境として上面と下面のプロトンで共鳴周波数が分かれてくる。 $b$ -軸( $90^\circ$ )で17.96MHzであったものが、角度の減少と共に2つに大きく分かれ、 $\alpha$ -軸( $0^\circ$ )で6.02と15.01MHzになる太い実線で表された曲線はFeが第1隣接に入った場合である。残りの広がりが少なく帯状になっている曲線群は第1隣接がCoで、第2から第8隣接までのどれかにFeスピンが入った場合のそれぞれの周波数である。

もしメスヴァアールで述べられたように、Feスピンの $\alpha$ -軸から $13^\circ$ 傾いている場合、共鳴周波数の計算値は15.0から18.5MHzまでの広い分布となっている。一方、 $x=0.82$ のNMRスペクトルは15.0~19.0MHzの範囲で観測されており、メスヴァアールの結果と一致するように見える。そこで、上述と同様の手順で計算スペクトルを求め観測値と比較してみる。但し、今の場合Coスピンは $b$ -軸に平行、Feスピンは半分はCoと同じ $b$ -軸、残り半分は $\alpha$ -軸から $15^\circ$ 傾いているものとする。図8(b)に実線で示される計算値と観測値との一致は極めてよい。ただし、低周波側9MHz付近に現れるはずの小さいスペクトルはここでは観測されていない。もともとこの濃度はOAF相との境界濃度に近く、 $T_2$ がきわめて短いため観測はきわめて困難である。したがって、それだけでなくも小さい信号は観測に

掛からなかったのではないかと考えられる。

以上より、Co型A F相のスピン状態は、co-rich領域ではFe、Coスピン共にほとんど全てのスピンのCo型A Fの容易軸である $b$ -軸に平行であり、Co濃度が減少して境界濃度近くになると、一部のFeスピンは $b$ -軸から大きく傾くと結論される。

### 3.2 Fe型A F相のスピン状態 ( $0 \leq x \leq 0.28$ )

図8(c)はすべてのスピンの $\alpha$ -軸を向いていると仮定した場合の計算スペクトルである。Fe濃度がきわめて高い $x=0.08$ のみならず、転移点に近い $x=0.28$ の場合も計算スペクトルと観測値との一致はきわめてよい。低周波側8MHz付近に見えるサテライトのような膨らみはCoを第1隣接とするプロトンによるものである。Co濃度の増加により低周波側の広がりが大きくなるのはFeに較べて磁気モーメントの大きさの小さいCoが増加するからであり、きわめて合理的な結果である。つまり、Fe型A F相においてはFe濃度のいかに関わらず全てのスピンの容易軸である $\alpha$ -軸方向に揃っていると結論される。

### 3.3 OAF相のスピン状態 ( $0.80 \geq x \geq 0.31$ )

Co型A F相からOAF相にはいるとスペクトルのピーク周波数は約18MHzから大きく変化しないが、観測範囲は約13~24MHzと幅は急激に広がる。この幅の広いスペクトル $S_H$ の存在こそがOAF相の大きな特徴であることは既に述べた通りである。また、 $x=0.70$ になると低周波側に約9~10MHzをピークとしたスペクトル $S_L$ が現れる。OAF相のスピン状態を明らかにするには、これら $S_H$ と $S_L$ に反映されるスピン状態を明かにしなければならない。そこでまず、OAF相にしか存在しない $S_H$ についていろいろなモデルをたて、観測値と比較してみる。

#### 3.3.1 FeまたはCoスピンのみ傾く場合

Coスピンは $b$ -軸を向いていて、Feスピンだけが傾くと考えると、図9(a)から明らかなように約15~18.5MHzが周波数の範囲であり、OAF相にみられる20MHz以上の観測値は出ない。また全体の幅も観測値9.5~23.5MHzに較べて非常に狭い。また、逆にFe-スピンは $\alpha$ -軸を向いていてCoスピンだけが傾くと考えると、図9(b)のように観測範囲は5~14MHzとなるはずであり $S_H$ に較べて低すぎる。つまり、Feスピン、またはCoスピンの一方だけが傾いている

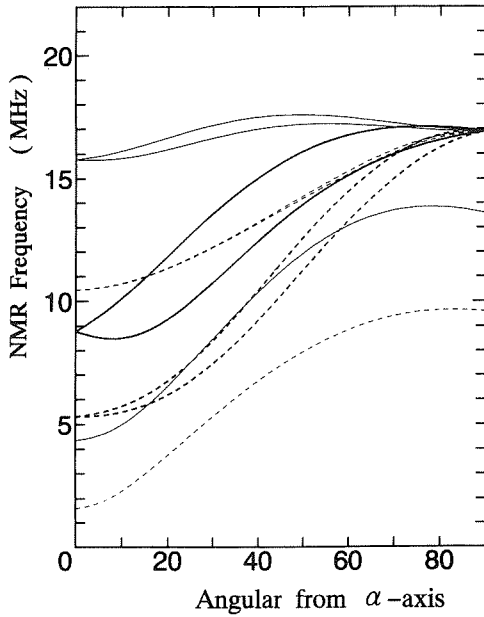


図10: プロトンNMR共鳴周波数の角度依存の計算値。ただし,  $x=0.50$ 。半径  $50\text{\AA}$  内の全てのスピンの同じ角度で傾く場合。実線は第1隣接が Fe, 破線は Co の場合。太い実線と破線は  $\alpha$ - $b$  面上, 細い線は  $a$ - $c$ ,  $c$ - $b$  面上の角度変化。

というモデルではこの幅の広さは説明できず, Feのみならず Co も傾いていることを示唆している。

### 3.3.2 全てのスピンの同じ角度で傾く場合

この混晶のスピン状態を Matsubara 等が平均場近似を用いて導いた結果では, 例えば  $x=0.65$  なら Fe スピンは  $\alpha$ -軸から  $15^\circ$ , Co スピンは  $b$ -軸から  $30^\circ$  傾いているという結果が得られている。<sup>19)</sup> また, メスヴェアーの結果からも Fe スピンはある特定の角度で傾いていることが示されている。そこで, 特定の角度で Fe スピンも Co スピンも傾いている場合, NMR の共鳴周波数にどのように反映されるかをみている。図10における太い実線と点線は全てのスピンの同じ傾きで傾いていると仮定した場合の共鳴周波数の  $\alpha$ - $b$  面上での角度依存の計算結果である。ただし, ここでの Fe, Co スピンそれぞれの  $g$ -値の角度変化も式(1)に従うとしている。このモデルでも  $20\text{MHz}$  以上の周波数は出ない。念のために,  $\alpha$ - $b$  面上だけでなく,  $a$ - $b$ ,  $a$ - $c$  面上での共鳴周波数の角度依存も求めてみたが  $20\text{MHz}$  以上の周波数を得ることはできない。また, もし全てのスピンがある特定の角度で傾いているとすれば, はっきりした4つのピークができるはずである。しかし, 観測されたスペクトルは塩素核による影響を取り除いて考えればならぬ曲線であり, しかも非常に幅が広い。単純に4つのピークの重ねあわせだけではこのような広がりにはできない。幅の広がりだけならば, スピンの傾きが分布していることでも説明できるが, どちらにせよ  $20\text{MHz}$  以上の周波数は出ない。つまり,

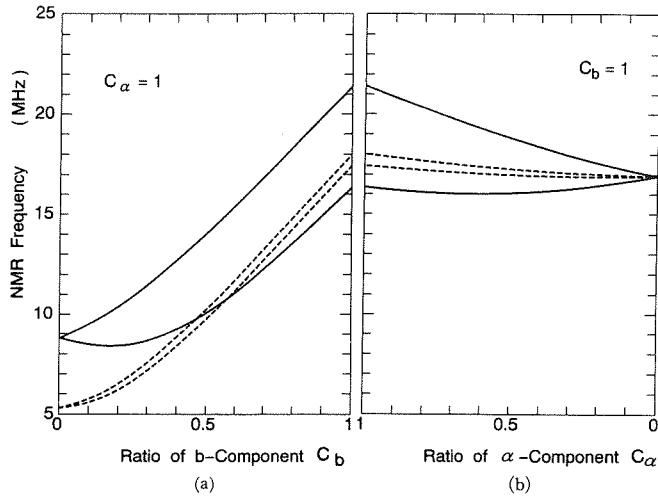


図11: プロトンNMR共鳴周波数の成分依存の計算値。(a)は  $b$ -軸成分, (b)は  $\alpha$ -軸成分の変化。ただし,  $x=0.50$ 。半径  $40\text{\AA}$  内の全てのスピンの同じ成分の割合で傾く場合。実線は第1隣接が Fe, 破線は Co の場合。

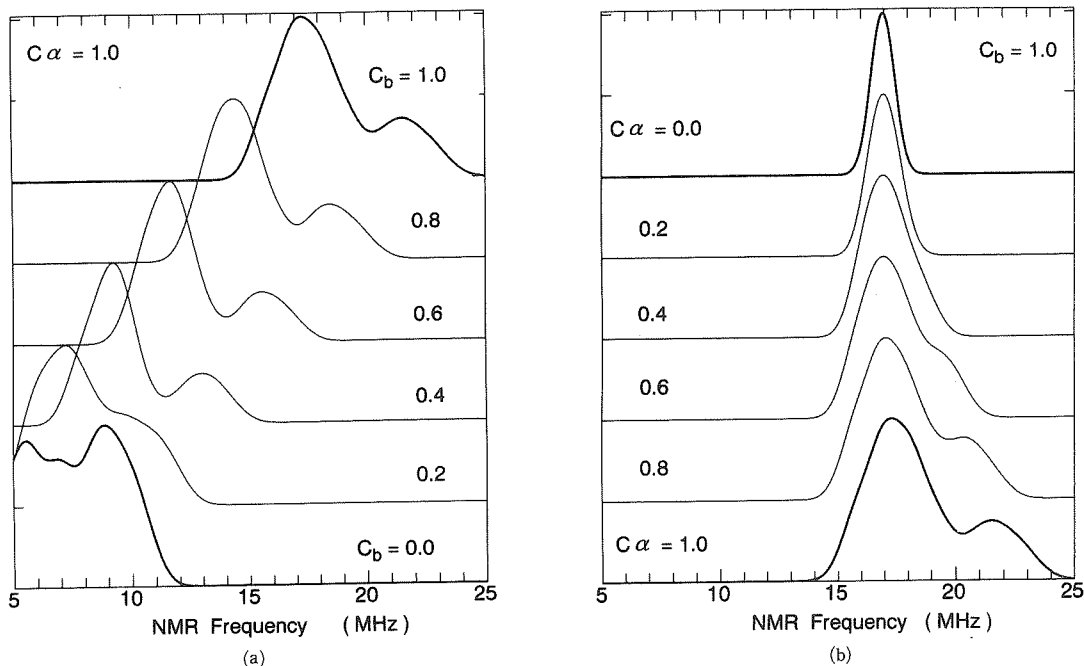


図12：計算スペクトルの成分依存。(a)は  $C_\alpha=1$  で  $C_b$  を変化させたもの、(b)は  $C_b=1$  で  $C_\alpha$  を変化させたもの。

全てのスピンの揃ってどの方向に傾いていようと、傾きに分布があろうと、20MHz以上の周波数を得ることはできずOAF相のスピン構造のモデルとしては不適切であることがわかる。

### 3.3.3 decoupled system

プロトンの共鳴周波数はプロトンの周りの磁気モーメントによる双極子磁場の大きさによって決まる。磁気モーメント  $1 \mu_B$  当りの双極子磁場は位置と向きだけで決まるので、20MHz以上の共鳴周波数が出るためには磁気モーメントの大きさ自身をもっと大きくなる必要がある。磁気モーメントの大きさはスピンを  $S$  とすると  $g\mu_B S$  であり、 $g$ -値の大きさが磁気モーメントの大きさが決まる。式(1)で定義された  $g$ -値からは磁気モーメントは容易軸方向で最大となるがそれでは20MHz以上の共鳴周波数はでない。したがって、式(1)の定義よりもっと  $g$ -値が大きくなるモデルを考える。

Aharony-Fishman は繰り込みの手法を用い、異方向性が直交して競合する decoupled system の場合、縦成分と横成分は独自に order し、中間領域は縦、横どちらの成分も order しているという結果を得ている。<sup>2)</sup> また、Katsumata 等は中性子散乱の結果からこ

の混晶が decoupled system であることを示している。<sup>20,21)</sup> そこで、この混晶では縦 ( $\alpha$ ) 成分と横 ( $b$ ) 成分は独自に order するとして、 $g$ -因子の大きさを、

$$g = \sqrt{(C_\alpha g_\alpha)^2 + (C_b g_b)^2} \quad (2)$$

と定義する。ただし、 $C_\alpha$  は  $\alpha$ -成分、 $C_b$  は  $b$ -成分の order の割合であり、スピンの  $\parallel a$  なら  $C_\alpha=1$ 、 $C_b=0$ 、 $\parallel b$  なら  $C_\alpha=0$ 、 $C_b=1$  とする。

式(2)を用いて縦成分または横成分の割合が全てのスピンの同じであると仮定した場合の共鳴周波数の成分割合依存を図11に示す。この計算では、 $x=0.5$  の場合の半径  $40 \text{ \AA}$  の筒囲で第1隣接以外の磁気モーメントは濃度平均している。第1隣接スピンの場合、 $C_\alpha=1$  で  $C_b$  が  $0.96$  以上、または、 $C_b=1$  で  $C_\alpha$  が  $0.7$  以上の場合共鳴周波数は20MHzを越え、 $C_\alpha=1$ 、 $C_b=1$  では  $21.4 \text{ MHz}$  となる。この結果は20MHz以上の共鳴周波数を得ることができ、このモデルの正しさを示唆している。ただし、最大でも  $21.4 \text{ MHz}$  と実際の観測周波数  $23 \sim 24 \text{ MHz}$  よりやや低めに出ているのは、この計算では第1隣接以外の磁気モーメントを濃度平均していることによる。そこで、8この隣接スピンまで

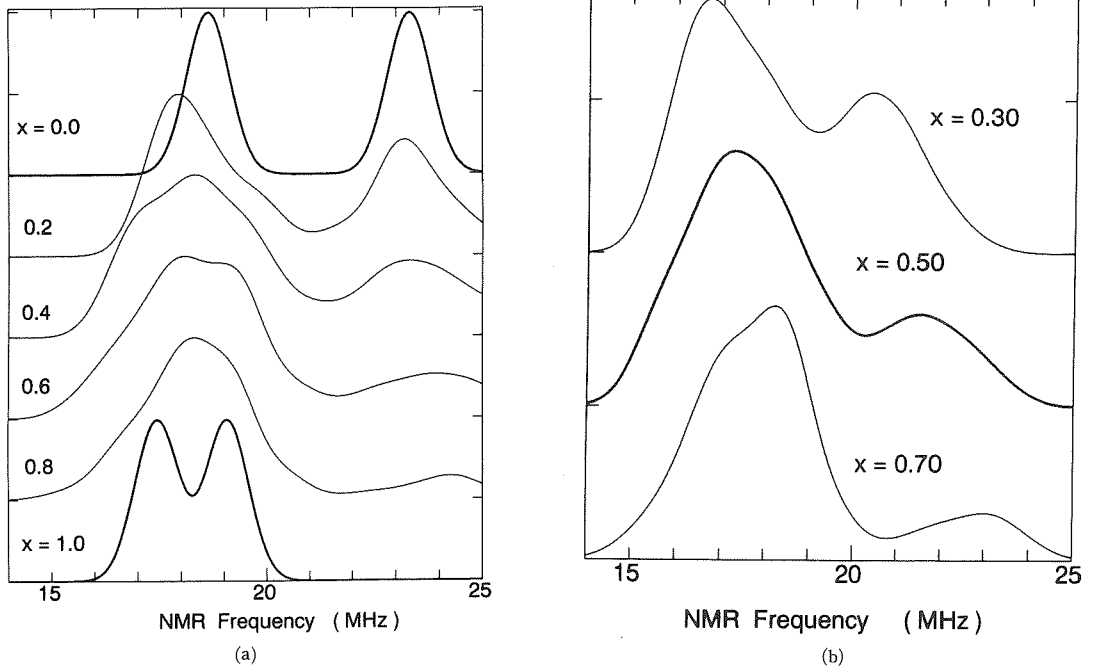


図13: full spin ( $C_a=1, C_b=1$ ) の場合の計算スペクトルの濃度変化。  
(a)は格子定数を一定としている。(b)は格子定数の濃度変化も考慮している。

は全て Fe, Co どちらも考慮した計算スペクトルではどこまで高周波側に広がっていくのか成分依存をみとめる。スペクトルの求め方は AF 相における計算スペクトル (図 8) と同様, 8 個の最隣接スピンのそれぞれに Co または Fe が入るとして全ての場合を考慮し, 計算された共鳴周波数のそれぞれをピークとし, Co の場合は  $x$ , Fe の場合は  $1-x$  の確率の組合せて決まる強度をもった 2 個の Gaussian 型 line を重ね合わせたものである。結果を図 12 に示す。 $C_a=1$  の場合のスペクトルの  $C_b$  依存 (図 12(a)) は大きくピーク周波数は  $17.5 \sim 9.5 \text{ MHz}$ , 最大周波数も約  $25 \sim 12.5 \text{ MHz}$  まで大きくシフトしている。一方,  $C_b=1$  の場合の  $C_a$  依存 (図 12(b)) はピーク周波数については小さく  $0.5 \text{ MHz}$  程度しかシフトしないが, 最大周波数は  $25 \sim 18.5 \text{ MHz}$  まで大きくシフトする。メインラインの高周波側にサテライトラインがみえるが, これは大きくなった Fe モーメントを第 1 隣接とするプロトンによるものであり, このサテライトラインの存在が高周波側への広がりとなる。図 12 の場合はスペクトルの形をはっきりみるために Gaussian 分布の幅を  $0.5 \text{ MHz}$  と小さくとっているためにサテライトラインの存在が明瞭であるが, 実際にはもっと幅が大きく

なれば明確なサテライトというより少し膨らんで高周波側へ広がったスペクトルとなる。これは観測された OAF 相の特徴である  $S_H$  の形ともよく一致する。なかでも  $C_a=1, C_b=1$  の場合が  $25 \text{ MHz}$  付近までスペクトルは広がり, OAF 相の特徴である高周波側へ大きく広がった  $S_H$  を一番よく再現していると考えられる。ただし, 図 12 は  $x=0.5$  の場合であり, 各サイトにおける Fe と Co スピンの占める割合は同じである。そこで, 次に  $C_a=1, C_b=1$  の場合, つまり磁気モーメントの大きさが最大の場合, スペクトルはどのように濃度変化するかをみとめる。

図 13(a) は Fe, Co スピンの割合の変化がスペクトルの形にどのような影響を及ぼすかをみるために, 格子定数はどの濃度でも純  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のものを用いている。前述したようにスピンの傾くと磁性イオンの周りの 4 つのプロトンに及ぼす双極子磁場の対称性が壊れ,  $a-b$  面を境として上面と下面のプロトンで共鳴周波数が異なる。今の場合, Fe, Co スピン共に  $C_a=1, C_b=1$  であるから,  $a-b$  面で Fe スピンは  $\alpha$ -軸から  $37^\circ$ , Co スピンは  $68^\circ$  傾いている事になる。このとき, Co スピンだけなら ( $x=1.0$ ) 共鳴周波数は上面と下面のプロトンについてそれぞれ約  $19.1$  と  $17.4 \text{ MHz}$ , Fe

スピンだけなら ( $x=0.0$ ) 23.3と18.6MHzとなり、2つのピークをもったスペクトルとなる。Fe スピン, Co スピン共に存在する場合 ( $x=0.2\sim 0.8$ ) は Fe スピンの23.3と18.6MHz, Co スピンの19.1と17.4MHzの4つのピークの強度が濃度に依存する。このうち Fe スピンによる19.2MHz, Co スピンの19.1と17.4MHzの3つのピークは近いために重なり合い、約18~19MHzをピークとする幅の広い大きなスペクトルとなる。これは観測スペクトルの  $S_H$  とよく再現した結果となっている。図13(b)は格子常数等の濃度変化も考慮した中間濃度領域のスペクトルの濃度変化である。Co 濃度の低下に伴いピーク周波数は約1.5MHzシフトし、また、サテライトラインの強度は大きくなっていく。しかし、スペクトルの全体の形は大きく濃度には依存せず、このことも観測値の結果とよく一致している。観測値との厳密な一致の問題に関しては後に考察するが、少なくとも定性的にはOAF相におけるスペクトルの特徴を充分に再現しており、このモデルの正しさを裏付けていると考えられる。以上より、OAF相におけるスピン状態は、確かに従来言われていたように“傾いている”が、“傾いている”というのはこの混晶が decoupled system であり、スピンの縦

成分、横成分が独自に order するながで、 $\alpha$ ,  $\beta$  両方の成分をもつために、結果として傾いている状態であると結論される。

### 3.3.4 AF状態との共存

OAF相の特徴を示すのは17~18MHzをピークとする幅の広いスペクトル  $S_H$  の存在である。しかし、OAF相は  $S_H$  が示すスピン状態のみではない。図5に見られるように、 $x=0.31\sim 0.70$  という広い濃度領域にわたって低周波側に9~11MHzをピークとする別のスペクトル  $S_L$  が観測されている。このうち  $x=0.31\sim 0.40$  までの約9.5MHzをピークとするスペクトル  $S_L$  は  $x=0.28$  までの Fe-型AF相、つまり全てのスピンの容易軸  $\alpha$ -軸方向に平行である時のスペクトルと同じ形で再現できる。これはOAF相の中でも全てのスピンの傾いているわけではなく、Fe-型AF状態のスピンの数多く存在することを示している。つまり、 $\alpha$ -軸を向いたスピンと傾いたスピンの共存していることを示している。

しかし、 $x \geq 0.51$  になると  $S_L$  は高周波側に幅が広がりピークも丸くなる。単に Fe-型AF状態の中で Co スピンが増加しただけなら低周波側に広がるはずであ

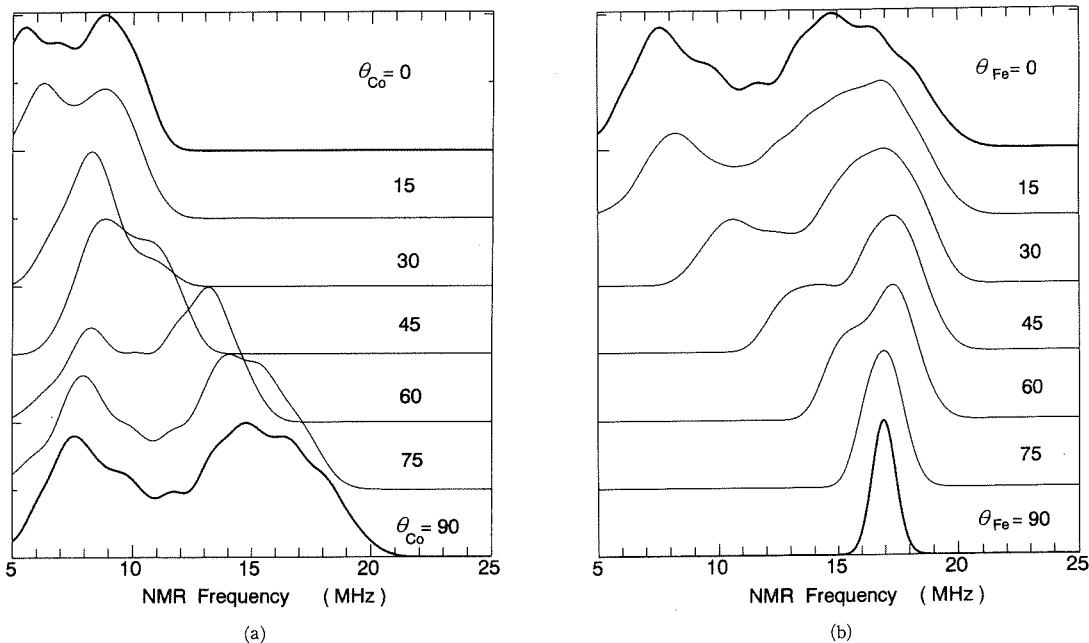


図14: AF状態のなかで一部のスピンの容易軸から傾く場合のスペクトルの角度依存。(a)は Fe-型AF状態のなかで Co スピンのみ傾く場合、(b)は Co-型AF状態のなかで Fe スピンのみ傾く場合。

るが、観測された  $S_L$  は高周波側には広がっているが低周波側には広がっていない。つまり、 $S_L$  に反映されるスピンの全てが  $\alpha$ -軸方向に平行であるとは言えなくなる。しかし、この幅の広い  $S_L$  も OAF 相の全濃度領域に存在するわけではなく、Co 濃度の増加と共に消滅することを考慮すると、やはり少なくとも Fe-型 AF に近い状態であろうと考えられる。Co-型 AF 相の中でも一部の Fe スピンは  $b$ -軸から大きく傾いている。

そこで、Fe-型 AF 状態のなかでも Co スピンは傾いていると仮定し、計算スペクトルの角度依存をみてる。ただし、 $S_L$  の低周波側への広がり小さいことから、Co スピンは全て傾き、 $g$ -値は式(1)に従うとしている。図14(a)にみられる計算スペクトルのなかで Co スピンが  $45^\circ$  傾いているときのスペクトルの形は  $x = 0.51 \sim 0.70$  までの  $S_L$  とよく似ている。つまり、 $S_L$  は Fe-型 AF 状態であるが、 $x \leq 0.40$  までの幅の狭い  $S_L$

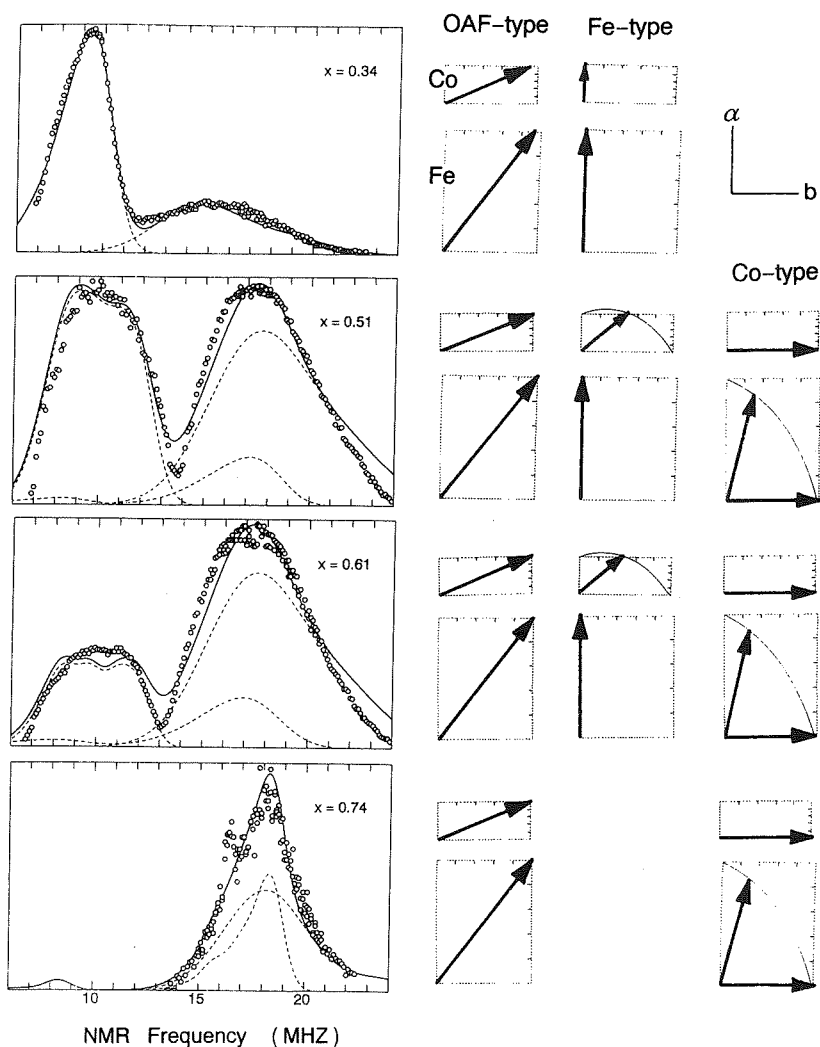


図15：OAF相におけるプロトンNMR観測スペクトルと計算スペクトルの比較。点線は各スピン状態の計算スペクトル、実線はその重ね合わせ。右側の矢印付き長方形は縦長がFeスピン、横長がCoスピンの状態を表す。



表 4. 混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  における  $\alpha$ -軸からのスピンの傾き角度。

Table 4. Tilting angles from  $\alpha$ -axis in random mixture  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

濃度*	x	NMR		メスヴァアー <sup>13)</sup>	平均場近似 <sup>21)</sup>		
		Fe	Co		Fe	Fe	Co
Fe-type	0.07	0°	0°	0°	0°	0°	
AF	0.28	0	0		0	0	
	0.31				0	0	
	}	0	0	{	0~3		
		35	66		8	2	30
	}	0	47	{	12	5	55
		37	68		90~75		
OAF	0.61	15	90	{	12	6	66
	}	90	90	{	90~75		
							7
	0.70						
	}	37	68	{			
		15				8	81
		90	90				
	0.80						
Co-type	0.82	15	90	{	13	8	82
		90			90~75		
AF	0.90	90	90			10	86

\*メスヴァアーの濃度はNMRの濃度に一番近いものであり、全く同じではない。

は Fe, Co スピン共に Fe-型 AF 状態の容易軸, つまり  $\alpha$ -軸に平行な場合,  $x \geq 0.51$  にみられる幅の広い丸みのある  $S_L$  は Fe-型 AF 状態のなかで Co スピンだけは容易軸から傾いた状態の反映と考えられる。

つまり, OAF 相の中で Fe-rich 濃度領域では,  $S_H$  に反映される, いわゆる "傾いた" 状態と,  $S_L$  に反映される Fe-型 AF 状態が共存しているといえることができる。

同様に, OAF 相の中の Co-rich 濃度領域でも Co-型 AF 状態と OAF 状態が共存していることが予想される。しかし, Co-型 AF 状態も OAF 状態も共に 18 MHz 付近にピークができるため分離して見ることができない。しかし, 図 5 に示すように  $x=0.80$  におけるスペクトルは 18MHz 付近に鋭いピークをもちながら, かつ大きく広がっている。OAF 状態だけならば図 12(b) のように広がりは大いだが, 観測結果のような鋭い 18MHz のピークはできないはずである。oblique 状態だけでなく, Co-型 AF 状態との重ね合わせである方がより合理的であると考えられる。

#### 4. 観測値との比較による混晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン状態

プロトン NMR の濃度変化より, この混晶の OAF 相におけるスピン状態は, Co-rich 領域では Co-型 AF 状態と傾いた状態, Fe-rich 領域では Fe-型 AF 状態と傾いた状態のスピンの共存している。また, 傾いた状態というのは縦, 横各成分が order した結果であるという定性的なことまでは明らかとなった。ここでは具体的に観測値と一致した計算スペクトルを示し,  $1.0 \pm 0.1\text{K}$  における混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のスピン状態を具体的に示す。計算スペクトルの求め方は今までの手順と同様である。ただし, ここでは order する割合  $C_a, C_b$  をパラメーターとし, 観測値と一番一致する計算スペクトルを求めていく。簡単のため  $C_a, C_b$  は Fe, Co スピン共に同じであると仮定している。

既に述べたように 9.5, 11.5, 16.5MHz 付近には塩素核による信号が多少残っているため完全に観測値と計算値の一致をみることはできないが, 代表的な濃度

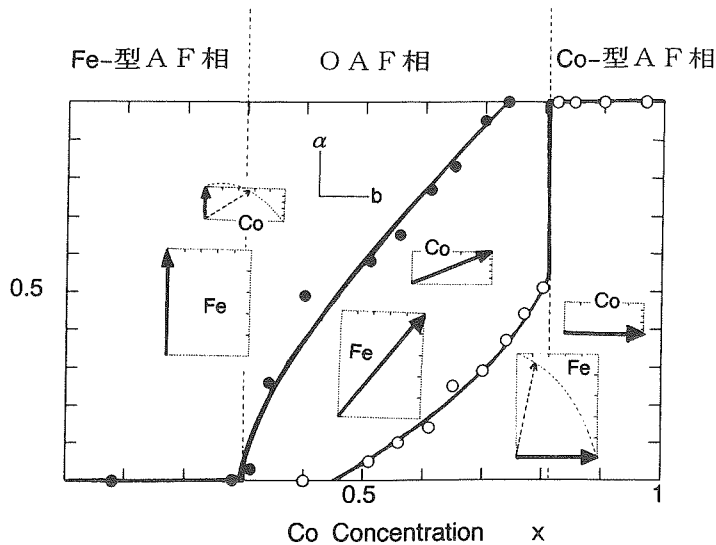


図16: スピン状態の濃度変化。

についてベストフィットした計算スペクトルを図15に点線と実線で示す。実線は点線の重ね合わせである。点線が表すスピン状態を図の横に模式的に示す。縦長の大きい長方形が Fe スピン状態、横長の小さい長方形が Co スピンの状態である。Fe と Co ではそれぞれ  $\alpha$ -軸と  $b$ -軸で  $g$ -因子の値が異なるために、order する割合が同じでも傾き角度は異なってくる。

AF相は境界濃度に近い Co-型 AF相を除き、全てのスピンの容易軸方向を向いている1つの計算スペクトルだけで再現されたが、OAF相では2~3本の点線の組合せで観測値と一致している。例えば、 $x=0.31 \sim 0.41$  では全てのスピンの  $\alpha$ -軸を向いている Fe-型 AF状態と、縦成分、横成分共ほぼ完全に order した(厳密に言えば  $C_a=1$  で  $C_b=0.9$ ) OAF状態の共存で観測値をよく再現している。 $x=0.51 \sim 0.56$  では Fe-型 AF状態のなかで Co スピンだけは  $\alpha$ -軸から約  $50^\circ$  傾いた状態と、縦成分、横成分共に完全に order した ( $C_a=1$ ,  $C_b=1$ ) OAF状態が観測値と一番よく一致する。 $x=0.61$  になるとこれら2つの状態に加え、Co-型 AF状態のなかで一部の Fe スピンが  $\alpha$ -軸から約  $15^\circ$  傾いた状態が加わる。この2つのAF状態と傾いたOAF状態という3つの状態の共存は  $x=0.70$  まで続く。 $x=0.74$  になると Fe-型 AF状態は消滅し、Co-型 AF状態のなかで一部の Fe スピンが  $\alpha$ -軸から約  $15^\circ$  傾いた状態と縦成分、横成分共に完全に order した OAF状態が共存し、境界濃度  $x=0.81$  までこの

状態が続く。

これら観測スペクトルと一致する計算スペクトルから求められる Fe, Co スピンのそれぞれの傾き角度 ( $\alpha$ - $b$  面内で  $\alpha$ -軸とスピンのなす角度) を表4に示す。比較のためメスヴァアー<sup>13)</sup>、平均場近似<sup>19)</sup>で得られている Fe, Co スピンの結果も表4に示す。ただし、メスヴァアーで得られた結果は Fe スピンについてのみである。また、平均場近似については参考文献中の傾き角度の濃度変化の図より我々が概算した結果である。具体的な数値はこれらの結果と必ずしも一致しないが、Co-型 AF相のなかでさえ一部の Fe スピンは傾いていること、また、OAF相のなかでも AF状態がしばらく残っていることに関してはメスヴァアーの結果とよく一致している。また、平均場近似でスピンの徐々に傾いていくことに関しては、NMRより得られた各濃度におけるスピン状態をそれぞれ平均すれば徐々に傾いていくことになりこれも定性的には一致している。

## 5. 議論と結論

計算スペクトルの積分強度から得られた Co-型 AF, Fe-型 AF, OAF (両成分が order して傾いている) 状態のスピンの占める割合の濃度変化を図16に示す。Co-型 AF状態は OAF相にはいと急に不連続的に減少するが、Fe-型 AF状態は OAF相にはいつでも徐々に連続的に減少していく。つまり、 $b$ -軸成分

だけの Co-型 A F 相から O A F 相にはいると、すぐに半分程度のスピンは  $\alpha$ -軸成分が order するが、 $\alpha$ -軸成分だけの Fe-型 A F 相から O A F 相にはいってもごく一部のスピンのみ  $b$ -軸成分の order は起こらないということになる。この order の仕方の違いが、図 6 の横緩和時間比  $1/T_2$  の濃度変化で Co-型 A F 相と O A F 相の間には発散傾向がみられるが、Fe-型 A F 相と O A F 相の間にはみられなかったことの原因ではないかと考えられるが詳細は不明である。  $0.50 \leq x \leq 0.70$  の濃度領域では Co-型 A F, Fe-型 A F, O A F の 3 つの状態が共存しており、O A F 状態はほぼ 60% と一定である。ただし、O A F 相における Co-型 A F, Fe-型 A F 状態が long range order であるのか否かについては NMR では決定できない。

前述したように、混晶  $\text{Cs}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の NMR からは各容易軸を向いたドメインとその間のウォールの 3 つの状態が存在することが明らかとなっている。<sup>14,15)</sup> 混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の O A F 相におけるスピンの状態が混晶  $\text{Cs}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のスピンの状態と同じであれば、角度の分布はウォールによるものとなる。その場合、Co-型の  $b$ -軸または Fe-型の  $\alpha$ -軸を向いたドメインとその間のウォールを反映した 3 種類の信号が観測されるはずである。つまり、もし、プロトン NMR で Co-型と Fe-型としてウォールの信号が観測されるのなら、スピンの大きさが式(1)に従うとすれば観測されるスペクトルは図 10 から明らかなように約 17.0, 8.7, 5.3 MHz にピークをもった 3 つのガウス型ラインとその間のウォールによる重ねあわせになるはずである。この描像が正しいとすれば、観測される周波数の最高値は 17.8 MHz である。ところが O A F 相では図 5 に示すように 24.0 MHz まで信号が観測されておりこのモデルでは説明ができない。では、decoupled system であるとすれば、スピンの大きさは式(2)に従い、例えば、 $x=0.50$  では図 11 よりドメインによる約 17.0, 8.7, 5.3 MHz 付近をピークとした 3 つのガウス型ラインとウォールによる最高値 21.4 MHz から最低値 5.3 MHz 間のパウダーパターン・スペクトルの重ねあわせになるはずである。確かに、高周波側は観測されているし、低周波の 5.3 MHz の信号は単に低すぎて観測範囲になっただけのことであると解釈すればこの描像での説明も可能である。しかし、この描像では、 $S_L$ ,  $S_H$  どちらかが消滅すれば必然的にウォールも消滅するはずであるが、例えば、 $S_L$  が存在する  $x=0.70$  と消滅した 0.74 の  $S_H$  の形に大きな違い

はみられない。つまり、 $S_L$  と  $S_H$  の存在はそれぞれに独立したものであり、ドメインとウォールのような相互の関係はないことを示している。以上より、混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の O A F 相におけるスピンの状態は  $\text{Cs}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のスピンの状態と O A F 相においても Fe-型 A F 状態、Co-型 A F 状態が存在しているという点では似てはいるが、同じではないということを示している。この違いは  $\text{Cs}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の場合には Cs の異方性が Mn に比べて非常に強く、O A F 相がきわめて Mn-rich 側に偏っている ( $x=0.025 \sim 0.11$ ) ためと思われるが、詳細については現時点では不明である。

プロトン NMR のゼロ磁場スペクトルの濃度変化から明らかとなった異方性の競合する混晶  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の  $1.1 \pm 0.1\text{K}$  におけるスピンの構造の特徴は、以下の 4 点である。

- (1) Co-型 A F 相, Fe-型 A F 相では, Fe, Co を問わずほとんど全てのスピンの向きがその容易軸方向を向いている。
- (2) ただし, Co-型 A F 相のなかでも oblique 相との境界濃度に近い領域では, Fe スピンの一部は容易軸方向から大きく傾いている。
- (3) O A F 相の Fe-rich 領域では, Fe-型 A F 状態のスピンの傾いているスピンの共存している。同様に Co-rich 領域の O A F 相では Co-型 A F 状態と傾いたスピンの共存している。ただし, 中間濃度付近では 2 つの A F 状態と傾いたスピンの共存している。
- (4) “傾いている”という意味は縦, 横両成分がそれぞれに order している状態であり, Fe, Co スピン共に傾いている。このときの磁気モーメントの大きさは通常の A F 状態より大きい。

以上のように、マイクロな測定手段である NMR の結果からは、同じ混晶のメスヴァーアの結果とは、O A F 相においても全てのスピンの傾いているわけではなく、Fe-型 A F または Co-型 A F 状態のスピンの存在するという点では一致している。また、中性子の結果とも、decoupled system であり縦、横両成分が独自に order しているという点では定性的に一致する結果となっている。

#### 参 考 文 献

- 1) F. Matsubara and S. Inawashiro: J. Phys. Soc.

- Jpn. **42** (1977) 1529.
- 2) A. Aharony and S. Fishman : Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1587.
  - 3) K. Takeda, M. Matsuura and T. Haseda : J. Phys. Soc. Jpn. **29** (1970) 885.
  - 4) Ch. Wissel : Phys. Status Solidi (b) **51** (1972) 669.
  - 5) G. H. Lander, M. H. Mueller and J. F. Reddy : Phys. Rev. **B6** (1972) 1880.
  - 6) H. A. Obermayer, H. Dachs and H. Schrocke : Solid State Commun. **12** (1973) 779.
  - 7) L. Bevaart, E. Frikkee, J. V. Lebesque and L. J. deJongh : Solid State Commun. **25** (1978) 539.
  - 8) R. D. Spence and K. V. S. Rama Rao : J. Chem. Phys. **52** (1970) 2740.
  - 9) B. Morosin and E. J. Graeber : J. Chem. Phys. **42** (1965) 898.
  - 10) M. Kobayashi, K. Katsumata, T. Sato and Y. Miyako : J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1467.
  - 11) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako : Phys. Rev. **B19** (1979) 2700.
  - 12) A. Ito, Y. Someya and K. Katsumata : Solid State Commun. **36** (1980) 681.
  - 13) Y. Someya, A. Ito and K. Katsumata : J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 254.
  - 14) H. Kubo, N. Uryu, H. Nishihara and H. Yasuo-ka : J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 2099.
  - 15) H. Kubo, T. Hamasaki and N. Uryu : Phys. Rev. **B40** (1989) 9098.
  - 16) A. Narath Phys. Rev. **139** (1965) A1221.
  - 17) A. Narath Phys. Rev. **136** (1964) A766.
  - 18) K. Zenmyo and H. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 1025.
  - 19) F. Matsubara and S. Inawashiro : J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1740.
  - 20) K. Katsumata, M. Kobayashi and H. Yoshizawa : Phys. Rev. Lett. **24** (1979) 960.
  - 21) K. Katsumata, H. Yoshizawa, G. Shirane and R. J. Birgeneau : Phys. Rev. **B31** (1985) 316.