

リエントラントスピングラス相におけるスピンの凍結状態 : 磁気混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMR

善明, 和子

<https://doi.org/10.11501/3079453>

出版情報 : 九州大学, 1994, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



リエントラントスピングラス相における
スピンの凍結状態

— 磁気混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR —

平成 6 年 6 月

善 明 和 子

①

リエントラントスピングラス相における スピンの凍結状態

— 磁気混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMR —

平成 6 年 6 月

善 明 和 子

目 次

第 1 章 序論	1
1. はじめに	1
2. スピングラス研究の歴史	2
2-1. 理論	3
(a) E A モデル	3
(b) Ising スピングラスの平均場近似	5
(c) ベクトルスピンのリエントラント転移 (G T 転移)	12
2-2. 実験	16
(a) スピングラス現象	16
(b) 化合物磁気混晶のリエントラントスピングラス	20
3. 磁気混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性	26
3-1. 化合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性	26
3-2. 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱, 帯磁率の結果	29
(a) DeFotis 等による帯磁率の結果	29
(b) Deguchi 等による比熱の結果	34
4. 本論文の研究の目的と概要	38
第 2 章 実験	41
1. 試料作成	41
2. NMR 概要	41
第 3 章 NMR による磁気相図の決定	47
1. 反強磁性領域とスピングラス領域の共存 ゼロ磁場スペクトル	47
1-1. メインライン	49
1-2. Co-型 A F におけるサテライトライン	51
1-3. Mn-型 A F におけるサテライトライン	54
1-4. 中間濃度領域のサテライトライン	56
2. Co-型 A F と Mn-型 A F の共存 磁場中スペクトルの濃度変化	59
3. 磁気相図	61
4. 結論	63

第4章 リエントラントスピングラス相におけるスピンの凍結状態	65
1. サテライトライン line shape の濃度変化	65
1-1. ゼロ磁場スペクトルの濃度変化	65
1-2. NMR共鳴周波数の磁場依存	69
1-3. サテライトラインの観測結果の特徴	69
2. スピン凍結の解析モデル	73
2-1. プロトンの受ける双極子磁場と磁気モーメントの大きさ	
(a) プロトンへの全体の双極子磁場	73
(b) プロトン近傍のスピンの寄与	73
(c) 双極子磁場の大きさの濃度変化	75
(d) CoとMnの磁気モーメント	78
2-2. 特定のスピン構造と全くランダムなスピンの凍結	79
(a) 特定のスピン構造と全くランダムなスピンの凍結	80
(b) 磁気容易軸とランダムなスピンの凍結	81
2-3. スピングラス状態のモデル	84
3. スピングラススピンの凍結状態	87
3-1. モデルの検証	87
(a) サテライトラインの中心周波数とスペクトルの形	87
(b) NMR幅の濃度変化	89
(c) 全体のNMRスペクトル	91
(d) 外部磁場によるシフト	91
3-2. スピングラス領域のスピン構造	93
4. 結論	96
第5章 反強磁性長距離秩序におけるランダムスピンの存在	97
1. メインラインの非対称性	97
2. 長距離秩序中のdisorderスピン ……解析モデル……	98
2-1. 1個のスピンの反転	100
2-2. 2個以上のスピンの反転	100
3. 実験結果との比較と議論	101
4. 結論	103
第6章 スピングラス領域におけるスピン構造の温度変化	104
1. サテライトラインの温度変化	104

2. 凍結スピンの温度変化モデル	109
3. 実験結果との比較	112
4. スピン凍結の描像	114
4-1. 凍結スピンの共存形態	114
4-2. リエントラントスピングラス転移	115
5. 結論	117
第7章 概要と結論	119
謝辞	121
参考文献	122

第 1 章 序 論

1. はじめに

一般に、スピングラスとは交換相互作用の競合するスピン系が低温で示す無秩序に凍結したスピン状態を意味する。高温部の常磁性相からスピングラス相への転移が交換相互作用の競合による新しいタイプの相転移現象であることを1975年Edwards-Anderson(EA)が提唱して以来、スピングラスの研究は理論、実験両面にわたって精力的に行われてきた。スピングラスに関する大きな研究課題は、1つはスピングラス相への転移がシャープな転移であるのか否か、つまり通常の熱力学的相転移と異なるのか否か、そしてもう1つは転移点以下の磁気的なオーダーがどのようなになっているのかということが中心になっている。

理論では平均場近似、実験では比熱や帯磁率等、全体をマクロな視点で捉えた場合の相転移の研究は比較的進んでいる。しかし、ミクロにみたときスピンの状態はどのように変化し、そして転移点以下でどのような状態で凍結しているのかという視点からの研究は充分とは言えない。スピングラス中のスピンは長距離秩序がなくランダムに凍結しているという漠然としたイメージしか、未だに与えられていない。中性子散乱のように比較的ミクロな測定手段でも1つ1つのスピンのレベルでの凍結の様子は明らかではない。しかも、スピングラスの研究対象となる物質として金属合金については多くの報告がなされているが、短距離型相互作用で、しかも個々のスピン状態が把握でき易い化合物磁気混晶についての報告は少ない。また、化合物磁気混晶でもIsing系の方がシンプルであり物理的考察も行い易いが、適切な対象物質が少ないためにあまり多くの報告はなされていない。従って、特にIsing系の化合物磁気混晶のスピングラスについて明らかにすることは金属合金とはまた違った形でスピングラスの本質に迫ることが出来るのではないかと考える。

NMRは磁性体のlocal fieldを敏感に反映する。特に本研究の対象とする混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではプロトン核のNMR周波数は周辺のスピンによる双極子磁場によって決まる。本来双極子磁場は r^{-3} で減衰する長距離相互作用であるが、この混晶の場合、注目するプロトンを取りまく10個位の個々のスピン状態によっ

て決まる。逆に言えば、NMRスペクトルを解析することによりプロトンの周囲の10個程度のスピン状態を知ることができる。このような10個程度のスピンについての情報は他のNMRの研究でもまだ得られていない。しかもこの混晶は結晶構造が比較的シンプルで、磁気容易軸は共通であり、単に交換相互作用のみが競合している混晶である。従って、混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はスピングラスをプロトンNMRによってミクロな視点から研究するには適切な対象物質であるといえる。

本研究の目的は、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により、リエントラントスピングラス相におけるミクロな個々のスピン状態を解明することである。また、その結果よりスピングラス転移のメカニズムについても考察する。

2. スピングラス研究の歴史

磁性原子を僅かに含む合金(AuFe, CuMn)の比熱に異常(ブロードな山)が観測された(De Nobel-Chantenier, 1959)のを皮切りに、磁化の温度依存(Kouvel, 1960)やAuFeの交流帯磁率がある温度で鋭いカスプを示す(Cannella-Mydosh 1972)等の観測結果は、何か新しい相転移現象の可能性を人々に示し始めた。^{1), 2), 3)}当初これらは全て合金で観測されたため、希薄合金中の磁性スピン間に働くRKKY相互作用のためと考えられた。RKKY相互作用は $\cos(2k_F r)/r^3$ に比例し、距離の関数として正または負の値を取る。しかも磁性原子はランダムに分布しているので、スピン間の相互作用もそれに応じて強磁性的、または反強磁性的になると考えられていた。

1975年、Edwards-Andersonはこのサイトランダムな系を、競合する交換相互作用で結合したボンドランダムな系に対応させて、スピングラス転移が新しいタイプの秩序変数を伴う相転移であることを提唱した(EAモデル)。⁴⁾このEAモデルは合金だけでなく、もっと広く様々な系に適用できるものであったためスピングラス研究の大きな前進の引金となった。その後スピングラス研究の歴史、特に理論面ではこのEAモデルを基に、後述するような平均場近似で厳密解を求めようとする試みが数多くなされ、スピングラス研究の主流をなしている。この中で、EAモデルを無限レンジのIsingスピンで解いたSherrington-KirkpatrickのSKモデルを出発点として、解き方に改良を加えたParisi解やTAP方程式か

ら、多数の準安定状態をもったスピングラスの物理的描像が明らかにされた（図1-1参照）。同時にモンテカルロシミュレーションでE Aモデルを厳密に求めようとする試みも精力的になされ、2次元Ising系で比熱のブロードな山(Binder-Schröder, 1976)や磁化率のカスポが磁場によってなまること(Mulder et al, 1981)などが再現された。^{5), 6)} この分野では計算機の発達に伴い、さらに相互作用やスピン空間の次元数の大きい現実のスピングラスに近い系での様々な情報が提供されることが期待できる。また一方では、繰り込み群の手法を用いて、次元数の違いによる臨界指数をもつようなシャープな相転移の可否の検証が試みられており、例えば3次元Ising系スピングラスではシャープな相転移であることが示されている(McMillan, 1984, Bray-Moore, 1986)。^{7), 8)} 3次元Heisenberg系のスピングラスではシャープな相転移を示すか否かはまだはっきりしていないが、短距離相互作用の場合、臨界次元数が3以上であることまではほぼ明らかになってきている。

以下理論に関しては、根幹をなすE Aモデル、そしてスピングラス研究の主流でもあり、かつ本研究に関係のあるリエントラント転移が導き出されるまでの平均場近似について述べる。^{9) - 14)} 実験に関しては、無数にある実験結果の中からスピングラス現象の代表とされるいくつかの現象、^{9), 15), 16)} および本研究に近いIsing系絶縁混晶として有名な $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ および $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ について述べる。

以上の一般論を述べた後、この章の後半では本研究で用いる混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性について従来の実験を要約し、第2章以下で展開する研究の目的について具体的に述べる。

2-1. 理論

(a) E A モデル

このモデルはもともとは希薄磁性合金における交流帯磁率のカスポ等、実験的に新しい相転移を予見させる現象を単純化、一般化して説明するために、1975年、Edwards-Anderson (E A) が示したボンドランダムモデルである。⁴⁾ このモデルは現実の物質とは違うにもかかわらず、スピングラスの本質を的確にとらえ、スピングラス転移がスピン系の協力現象による相転移であることを示した初めて

のモデルである。

このモデルでは系のハミルトニアンを（簡単のためここではZeeman項は省く），

$$\mathcal{H}_J = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (1-1)$$

とする。ここで $\sum_{\langle ij \rangle}$ は最隣接スピンについての和を表す。 J_{ij} はスピン S_i , S_j 間に働く交換相互作用である。スピングラスはランダム系であるため、実際の物理量を求める際に統計の平均のとり方として通常の熱平均の他に J_{ij} の分布についても平均をとらねばならない。 J_{ij} についてスピングラスはクエンチされた系と考えられるので、高温での原子の配置によって決まる配位平均をとればよい。

Edwards-Andersonは J_{ij} が次式で表されるような分布をすると考えた。

$$P(J_{ij}) = \left(\frac{z}{2\pi J^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{z}{2J^2} \left(J_{ij} - \frac{J_0}{z} \right)^2 \right\} \quad (1-2)$$

ここで、 z は各スピンに働く J_{ij} の数、 J は分散、 J_0 は平均値を表す。（ただし、Edwards-Andersonは実際の計算では $J_0 = 0$ としている。）

スピンは臨界温度 T_0 になるとポテンシャルエネルギーを最小にするように色々な方向を向いて凍結するため磁化 m を

$$m \equiv \langle \langle S_i \rangle_T \rangle_J \quad (1-3)$$

とするとき、スピングラス相でも常磁性相と同じように、 $m = 0$ となる。ただし、 $\langle \dots \rangle_T$ は熱平均、 $\langle \dots \rangle_J$ は配位平均を表す。しかし、スピングラス相では常磁性相と違い、 T_0 以下では各スピンは長距離秩序を示さないが、スピングラス相であることを示す次式のような秩序変数 q_{EA} をEdwards-Andersonは導入した。

$$q_{EA} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i(0) S_i(t) \rangle_T \quad (1-4a)$$

または、時間を陽に表さない場合、

$$q_{EA} \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle^2 \quad . \quad (1-4b)$$

ただし、 N は全スピンの数である。このように定義された m と q_{EA} を用いるとE Aモデルでは次のようになり、

$$\begin{aligned} m &= 0, \quad q_{EA} = 0 && \rightarrow \text{常磁性相} (T > T_g) \\ m &= 0, \quad q_{EA} \neq 0 && \rightarrow \text{スピングラス相} (T \leq T_g), \end{aligned}$$

スピングラスが q_{EA} を秩序変数とする新しい磁気秩序相であることを示した。

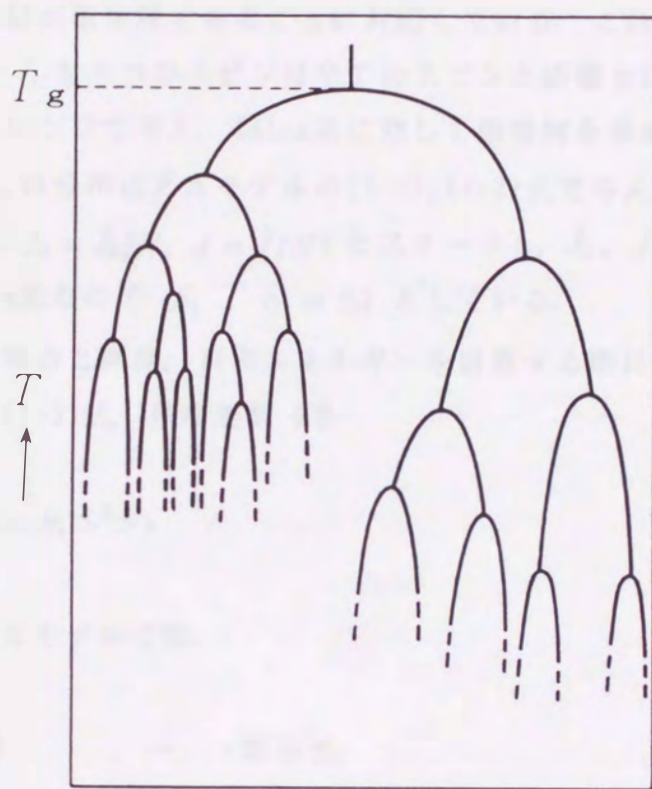
以上がEdwards-Andersonの示したスピングラスモデルの簡単な描像であるが、これを具体的に評価するために、彼らは自由エネルギーの導出にレプリカ法という数学的手法を用いた。これは状態和を Z とするとき、数学的恒等式、

$$\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} \left[\frac{1}{n} (Z^n - 1) \right] \quad (1-5)$$

を用いて、全く同じ $\{J_{ij}\}$ の組をもつ n 個のレプリカからなる1つのスピン系を考え、 nN 個のスピンの熱平均を行う前に配位平均を行う方法である。この手法から、Edwards-Andersonは磁化率にカスプが現れることを示し、新しい相転移を予見させた希薄磁性合金における交流帯磁率のカスプ等の現象がスピングラス相という磁気秩序相への転移現象であることを示した。

(b) Isingスピングラスの平均場近似

以下の理論を述べる前に、それらの結果から得られた物理的描像を簡単に述べる。図1-1のように¹⁴⁾温度 T_g 以下では秩序変数 q の解が唯一ではなく、一定の温度に対して複数のスピン配位が存在するような解を与えることが明らかとなった。この T_g 以下の温度領域がスピングラス相に対応することになる。この樹状構造はスピングラス相における多数の準安定状態の存在を意味し、それまで謎であった”スピングラス現象”と言われる T_g 以下の長時間緩和、履歴現象が理解できるようになった。以下、その出発点であるSKモデルから、多数の秩序変数の解をもつParisi解、TAP方程式について簡単に述べる。



→ $\{m_j\}$ 配位

図1-1 スピン配位 $\{m_j\}$ の温度変化

T_g 以下の温度領域では、1つの温度に対して複数のスピン配位が存在する。¹⁴⁾

b-1. S K モデルと A T ライン

1975年, Sherrington-Kirkpatrick (S K) は, 一般に強磁性体では相互作用が無限に離れたスピンにまで及ぶ, いわゆる無限レンジの相互作用を仮定するとそのハミルトニアンに対する厳密解が得られることに注目した. この系は見方を変えると平均場近似が厳密解であることに対応している. これを念頭において S K は E A モデルの J_{ij} を 1 つのスピンは全てのスピンと距離とは無関係に相互作用をもつという無限レンジで考え, Ising系に対して厳密解を求めた.¹⁷⁾ ハミルトニアンおよび J_{ij} の分布は E A モデルの (1-1), (1-2) 式で与えられる. ただし, 無限レンジなので, $J_0 = \tilde{J}_0/N$, $J = \tilde{J}/N^{1/2}$ とスケールし, $\tilde{J}_0$, $\tilde{J}$ を示強的な量としている. また Ising系なので S_i , $S_j = \pm 1$ としている.

E A モデルの場合と同様, 自由エネルギーを計算する際にレプリカを導入し, 磁化 m を (1-3) 式, 秩序変数 q を

$$q = \langle \langle S_i \rangle^2 \rangle_j \quad (1-6)$$

とおくとき, S K モデルでは,

$m = 0, q = 0$	$\rightarrow$	常磁性,
$m \neq 0, q \neq 0$	$\rightarrow$	強磁性,
$m = 0, q \neq 0$	$\rightarrow$	スピングラス,

となる. 図1-2, 1-3は S K モデルから得られた相図および m と q の温度依存である.

しかし, この S K モデルでは低温でエントロピーが負になるという物理的に重大な欠陥があることが後に判明した. これを1978年 Almeida-Thouless は, $N \rightarrow \infty$ での系を鞍点法で評価する際に, 全てのレプリカが同じ J_{ij} の分布の仕方であるというレプリカ対称の考えに問題があると考えた.¹⁸⁾

彼らは Sherrington-Kirkpatrick がスピングラス相を見いだした温度領域において, レプリカ対称では S K 解は不安定になるので, レプリカ間の対称性の破れ (replica symmetry breaking) を考慮しなければならないと考え, このレプリカ対称性の破れがどの領域で起きるかを示した. 図1-4に示す磁場 H と温度 T の相図で

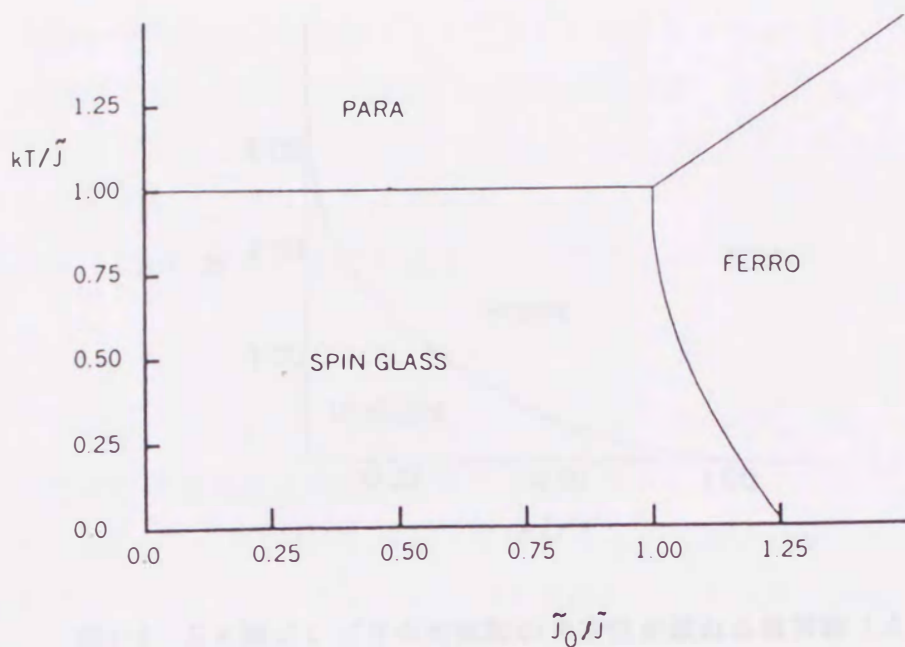


図1-2 SKモデルによる磁気相図. ¹⁷⁾

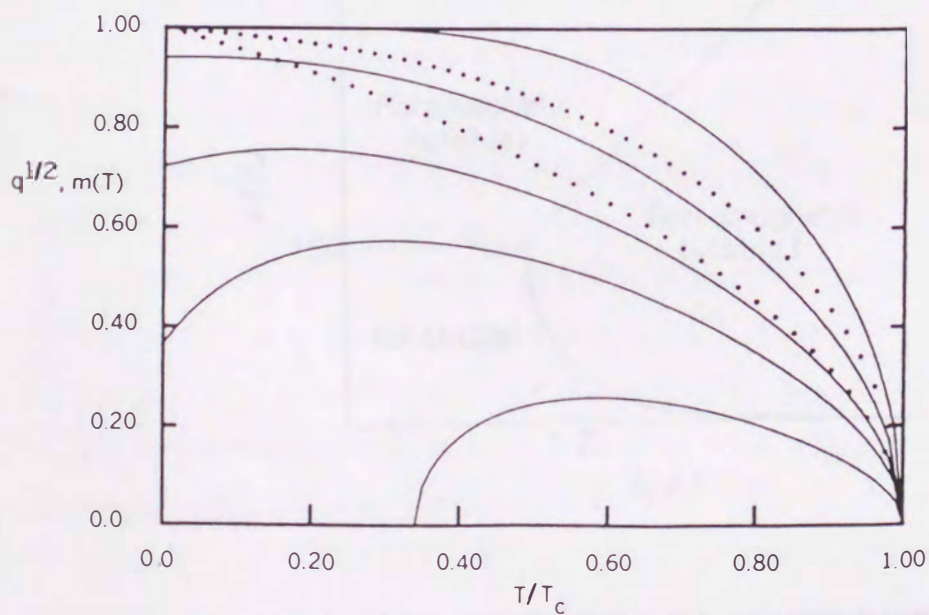


図1-3 SKモデルによる磁化 m の温度依存（実線）および秩序変数 $q^{1/2}$ の温度依存（点線）。ただし、 J_0/J の値は、 m の場合は上から ∞ , 2.0, 1.5, 1.3, 1.1であり、 $q^{1/2}$ の場合は2.0, 0.0である。 ¹⁷⁾

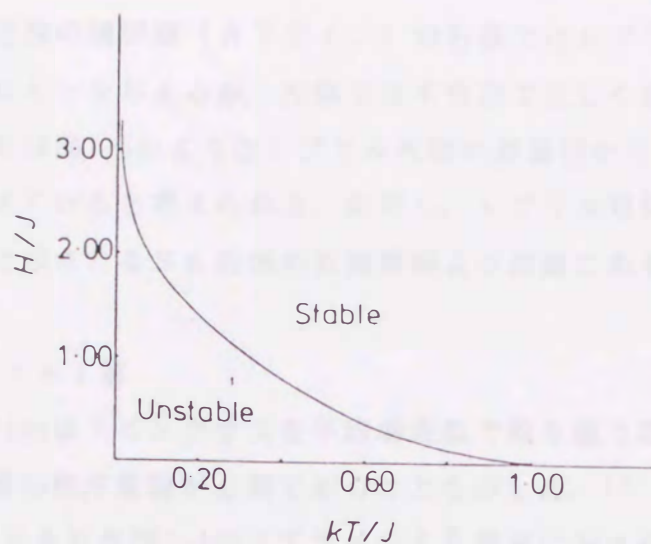


図1-4 SK解のレプリカ対称解の安定性が破れる境界線（ATライン）．
ただし， $J_0 = 0$ ， H は磁場．¹⁸⁾

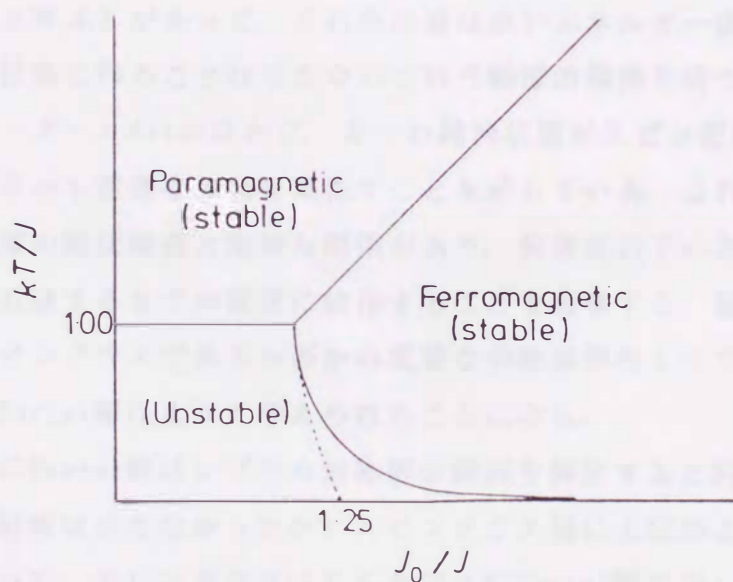


図1-5 SK解の安定性を考慮して得られたゼロ磁場中の磁気相図．¹⁸⁾
破線は図1-2に示されるSKモデルによる境界線．

対称解の安定性の境界線（A Tライン）の右側ではレプリカ対称解は安定で正しい自由エネルギーを与えるが、左側では不安定で正しくない解を与える。従って、S Kモデルでは図1-5のようなレプリカ対称の高温相から対称性の破れた低温相への転移が起きていると考えられる。ただし、レプリカ対称性の破れを考慮した境界線は破線で示されるS Kの求めた境界線より高温にある。

b-2. P a r i s i 解

1979年Parisiはスピングラスを平均場近似で取り扱う際、レプリカ法を用いる場合は無限個の秩序変数が必要であることを示した。¹⁹⁾ これはAlmeida-Thoulessによって示された図1-4のA Tラインより低温における不安定なS Kモデルの解を、レプリカ対称性の破れを考慮することにより得られた結果で、この解をParisi解と呼ぶ。

Parisi解によれば転移点以下の低温相で、異なるレプリカ間のスピンの自己相関をパラメーター q^{ab} ($\equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle S_i^a(0) S_i^b(t) \rangle_T$) とすると、 q^{ab} はレプリカ対(ab)に依存し多くの値をとるので、 $n \rightarrow 0$ の極限で連続関数 $q(x)$ に移行する。ここで x は一般には温度 T や磁場 H 、時間 t の関数である。つまりスピングラス相では図1-6に示すようなきわめて多くの安定な状態（1つ1つを純粋状態(pure state)と呼ぶ）があって、それらの間は高いエネルギー障壁で隔てられ容易に別の純粋状態に移ることはできないという物理的描像を持つ。また、Parisi解ではパラメーター $q(x)$ のほかに、2つの純粋状態がスピン配位においてどれだけ類似しているかも重要な役割を果たすことを示している。これは図1-1で示したような状態空間の樹状構造と密接な関係があり、転移点以下のある温度での系の状態はそこに到達するまでの履歴に依存することを意味する。履歴依存の有無はその物質がスピングラスであるか否かの重要な判断基準の1つであるが、その理論的裏付けはParisi解によって与えられたことになる。

S KモデルのParisi解はレプリカ対称解の問題を解決すると同時に、（Parisi自身は物理的解釈は示さなかったが）スピングラス相に上記のような物理的描像を与えた。従って、スピングラスはS KモデルのParisi解で正しく記述されると考えられた。

b-3. T A P 方程式

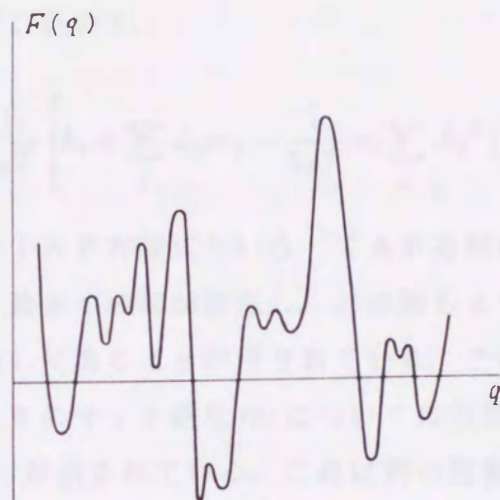


図1-6 Parisi解¹⁹⁾から考えられるスピングラス相の準安定状態。¹²⁾
 自由エネルギー F は秩序変数 q に対して多くの極値をもち、それらの間
 は高いエネルギー壁で隔てられている。

1977年, Thouless-Anderson-PalmerはS Kモデルをレプリカ法を使わない平均場近似で解析した.²⁰⁾ これは数学的レプリカ空間に移行せず, まず1組の $\{J_{ij}\}$ で決まる各サンプルのスピンの熱力学的振舞いを調べ, その後に必要なサンプルに関する統計処理を行うという手順をとる.

ここで1つのサンプルにおける個々のサイト磁化の熱平均値 m_i を決定する方程式は, 反作用場を差し引いて,

$$m_i = \tanh \left\{ \frac{1}{k_B T} \left[h_i + \sum_j J_{ij} m_j - \frac{1}{k_B T} m_i \sum_j J_{ij}^2 (1 - m_j^2) \right] \right\} \quad (1-7)$$

と表される. これをTAP方程式という. TAP方程式でもParisi解と同様転移点以下では q に関し数多くの解が存在し, どの解もようやく安定な限界の状態 (マージナルな安定性) にあることが示されている. このTAP方程式は1つのボンド分布を与えたときのサイト磁化 m_i についての方程式であるが, これよりParisi解が導かれることが示されている. これは別の理論からも樹状構造をサポートする結論が得られたことになり, 多数の準安定状態の存在はスピングラスの本質であると言える.

(c) ベクトルスピンのリエントラント転移 (GT転移)

IsingスピンのS Kモデルはスピングラスの本質を的確に捉えた. しかし, 現実の物質ではIsingスピンは少なく, また磁気異方性が存在するために, 磁場中での凍結の仕方はスピンの縦成分と垂直成分では異なると考えられている. この現実を示すスピングラス物質に有効なモデルとして, 1981年Gabay-Toulouse (GT) はそれまで広く議論されてきたIsingスピンのS Kモデルの取り扱いをベクトルスピんに拡張して解析した.²¹⁾ これは現実のスピングラス物質において, それまでの研究の主流であったIsingスピンのS Kモデルの結果では説明のつかないような振舞いが数多く報告されたことに対し,^{22), 23)} 実験事実の解釈を行うことを試みたものである.

この系のハミルトニアンを外部磁場 H も考慮して,

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sum_{\mu} S_{i\mu} S_{j\mu} - H \sum_i S_{iz} \quad (1-8)$$

($\mu = x, y, z$)

とおく. ここで H は $\mu = z$ の方向にかかっているものとする. ただし, 以下ではベクトルスピンは一般に n 成分をもつとしている. 相互作用 J_{ij} は S K モデルなので, (1-2) 式で分布しているとする.

* $J_0 = 0$, $H \neq 0$ における (H, T) 相図

S K モデルと同様の手順で G T は図 1-7 の様な $J_0 = 0$ での (H, T) 相図を得ている. ただし, T は T_0 で規格化してある. 曲線 (a) より高温部は常磁性相, 低温部はスピングラス相である. 曲線 (a) と (b) の間では磁場に垂直な成分 ($\mu \neq z$) のみが凍結している. 従って, 横成分 q_t が秩序変数となり, $q_t = q \neq 0$ となる. ただし, 縦成分 q_z は外部磁場がかかっているので高温部でも $q_z \neq 0$ である. 曲線 (a) はベクトルスピンに固有な G T ラインとよばれ, $H = H_1(T)$ とするとき, $T < 1$ の近傍では,

$$H_1^2 \simeq 4 \left(\frac{n+2}{n+4} \right) (1-T) \quad T=0, \quad (1-9)$$

$T=0$ の近傍では,

$$T \simeq K_1(n) \exp \left(-\frac{H_1^2}{2n} \right) \quad (1-10)$$

で表される.

曲線 (b) は (a), (b) の間と同じように $q_t \neq 0$, $q_z \neq 0$ であるがレプリカの対称性が破れる Ising 系の A T ラインに相当し, $H = H_2(T)$ とするとき, $T < 1$ の近傍では,

$$H_2^2 \simeq \frac{4}{n+2} (1-T)^3, \quad (1-11)$$

$T=0$ の近傍では,

$$T \simeq K_2(n) \exp \left(-\frac{H_2^2}{2n} \right) \quad (1-12)$$

で表される.

* $J_0 \neq 0$, $H = 0$ における (T, J_0) 相図

G T は図1-7の延長として図1-8のような $H = 0$ での (T, J_0) 相図を得ている. 曲線(a)' より低温部の M_1 , M_2 は混合相とよばれ, 縦成分の強磁性と横成分凍結のスピングラスが混在している. 従って, $q_e \neq 0$, $q_t \neq 0$ であり, 曲線(a)' は $J_0 = 0$ における G T ラインに相当する. $T = T_1(J_0)$ とすると, 多重臨界点, $J_0 \gtrsim 1$ 近傍では,

$$1 - T_1 \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{n+4}{n+2} (J_0 - 1)^2 \quad (1-13)$$

と表される.

M_2 は M_1 と同じ混合相だが, ここではレプリカの対称性が破れており, M_1 と M_2 の境界線(b)' は A T ラインに相当する. $T = T_2(J_0)$ とすると, 多重臨界点 $J_0 \gtrsim 1$ 近傍では,

$$1 - T_2 \simeq \left(\frac{n+2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} (J_0 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (1-14)$$

と表される.

Ising スピンの場合は $n = 1$ なので横成分がなく, M_1 相も G T ラインも存在せず, A T ラインのみとなる. スピングラス相と M_2 との垂直な境界線は $J_0 = 0$ での低温における磁化率が一定値をとることから推測したものである.

Gabay-Toulouse のモデルによればこの混合相というのは, あくまで1つのスピンの縦成分の強磁性と横成分が凍結したスピングラスが混在していることを意味しており, 空間的な混在(各スピンが長距離秩序かスピングラス状態のどちらかに属すること)を意味しているわけではない. しかし, 後述するように, Ising スピンにおいても長距離秩序とスピングラス状態が共存していることが実験的に示されており, ある意味での混合相と見なすことができる. Gabay-Toulouse の予言した混合相 M_2 が厳密な意味での”リエントラントスピングラス相”といわれるも

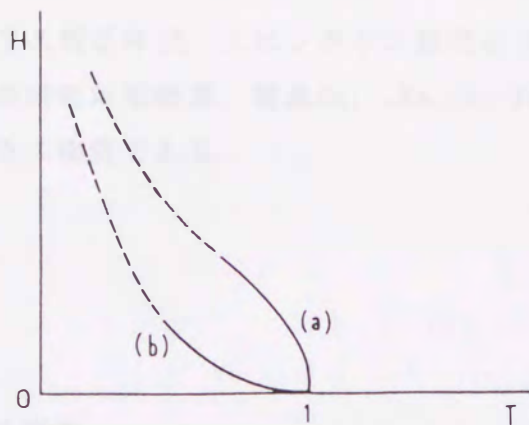


図1-7 GTモデルによるベクトルスピン $J_0=0$ での (H, T) 相図.²¹⁾
 曲線(a)は磁場に垂直な成分が凍結するGTライン, (b)は図1-3で示されたIsing系におけるATライン.

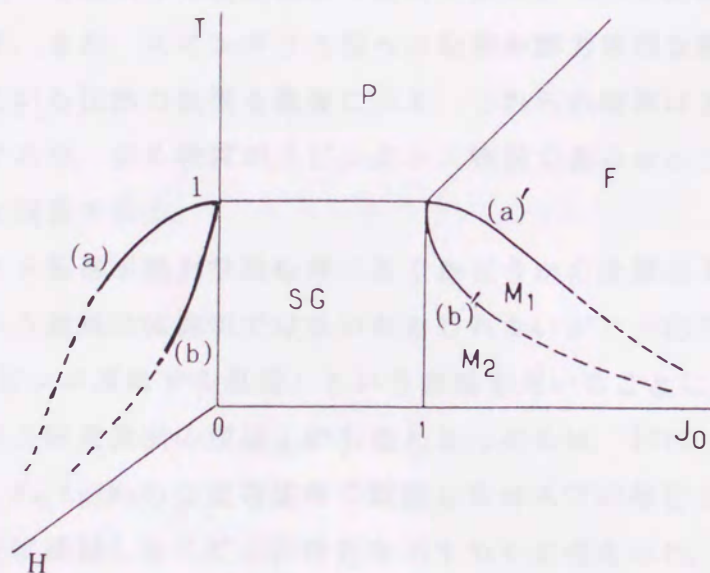


図1-8 GTモデルによるベクトルスピンの磁気相図.²¹⁾ Pは常磁性相, Fは強磁性相, SGはスピングラス相, M_1 と M_2 は混合相をそれぞれ表す. 曲線(a)'はGTライン, (b)'はATラインに相当する.

のである。しかし、現在では一般に、常磁性相から一旦長距離秩序相を形成したものが、温度の低下にともない再度スピングラス状態を示すものを広くリエントラントスピングラス相と呼び、スピングラス研究の主要な研究対象の1つとなっている。本研究の研究対象物質、混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ もこの意味でのリエントラントスピングラス物質である。

2-2. 実験

(a) スピングラス現象

スピングラスの定義である”強磁性相互作用と反強磁性相互作用がランダムに存在するスピン系”ではどのような現象が観測されるのか、また観測結果はどのような物理的意味を持つのか、とスピングラスの研究は理論と実験が共に相補う形で発展してきた。特にEdwards-Andersonが本章2-1(a)で述べたようなモデルでスピングラスを新しい磁性相であると示して以来、四半世紀に近い年月の間に発表された実験結果は膨大な数にのぼる。^{9), 15), 16)} しかし、ここでは2-1(b)で述べたParisi解やTAP方程式から導かれたスピングラスの本質である”多数の準安定状態の存在”を証明する履歴現象や長時間緩和についての典型的な観測結果をいくつか示す。また、スピングラス相への転移が熱力学的な相転移であることに疑問を呈している比熱の結果も最後に示す。これらの結果はどれもスピングラス固有の現象であり、ある物質がスピングラス物質であるかどうかの判断にも使われる典型的な現象である。

スピングラス転移が熱力学的転移であるかどうかの決着はまだついていないので転移点という表現自体適切ではないかもしれないが、一応ここでは転移点 T_g または T_f （スピンが凍結する温度）という表現を用いることにする。

スピングラス研究発展の理論上の引金となったのは、1972, 1974年にCannella-Mydoshが $(\text{Cu}, \text{Au}, \text{Ag})\text{Mn}$ の交流帯磁率で観測したカスプの存在である（図1-9）。^{3), 24)} カスプは凍結したスピンの存在を示すものと考えられ、また、このカスプがシャープであることから常磁性相からスピングラスへの転移が2次相転移であることを示唆し、なにか新しい形の相転移ではないかという期待を人々に与えた。

交流帯磁率 χ' がカスプを示す温度を転移点 T_f とするが、この T_f は図1-10に示

すように周波数に依存し、 ω が小さくなるにつれて低温にシフトしている。²⁵⁾

これは高いエネルギーの障壁で隔てられた準安定状態が無数に存在するために緩和時間にも分布があるためと考えられ、Parisi解やTAP方程式から導き出された結論がスピングラスにおける本質であることを支持している。

この無数の準安定状態の存在を示すものとして χ' の ω 依存とはまた別の、非常に代表的な現象が帯磁率のゼロ磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の違いにみられる履歴依存の不可逆現象がある。ZFCとは磁場をかけずに最低測定温度まで温度を下げ、それから温度を上げながら磁化率を測定したものであり、FCとはある一定の磁場をかけながら温度を下げ、最低測定温度で磁場を切り、それから磁化率を測定したものである。代表的な結果を図1-11に示す。²⁶⁾ χ_{FC} はある温度を境に χ_{ZFC} より大きく、ほぼ一定の値を示している。 χ_{FC} と χ_{ZFC} に差がでるかどうかでその物質がスピングラスであるかどうかの判断をすることが多く、一般に差の出始める温度を T_f としている。

この他にも履歴依存の現象は等温残留磁化(IRM)と熱残留磁化(TRM)では磁場依存に違いが見られることや磁場を切るまでの待ち時間依存(図1-12)にも現れている。^{27), 28)} IRMとはゼロ磁場冷却の後に磁場をかけ、それから再び磁場を切った後の磁化であり、TRMとは磁場中冷却の後に磁場を切った時の磁化である。IRM, TRM共に時間に依存し長時間緩和がダイレクトに現れている現象である。^{29), 30)} ここではTRMの時間依存を図1-13に示す。このサンプルでは残留磁化 M_R の時間依存は、 $M_R(t) \propto t^{-\alpha(T,H)}$ で表されるが、時間依存の形は系によって異なっており、未だ統一的には表されていない。

ここまではスピングラスへの転移が熱力学的相転移であることを前提に、主に T_f 以下でのスピングラス現象を示したが、最後に熱力学的相転移であることに疑問を呈している比熱の温度変化を図1-14に示す。³¹⁾ 比熱の温度変化からは T_f (磁化率から得られた)付近ではブロードな山をつくるだけで特別な異常は現れていない。本来2次の相転移であるならば比熱は T_f でシャープなカスプをつくるはずである。ブロードな山の存在が、スピングラス転移は高温からの連続的な転移であり、臨界点を持つような熱力学的転移ではないという根拠になっている。ただし、最近繰り込み法による比熱の計算で、転移による比熱への影響は観測にかからないほど小さいという報告もなされているが、どちらにしろ熱力学的な転移の有無については未だ明確な結論には至っていない。

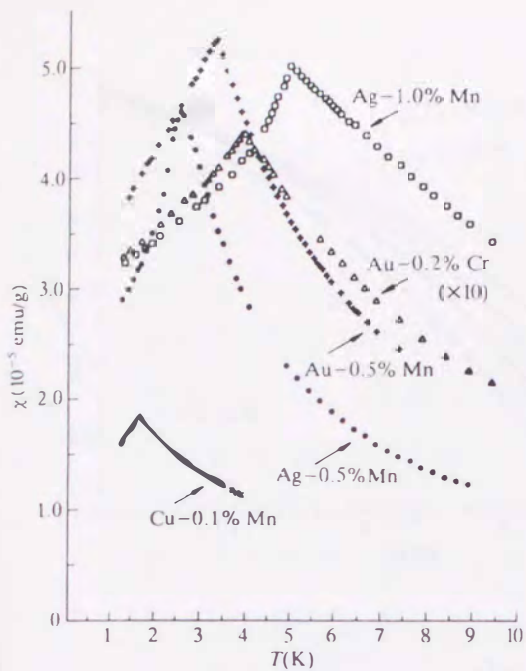


図1-9 交流帯磁率の温度変化。²⁴⁾
但し、磁場は20(Oe), 100(Hz)。

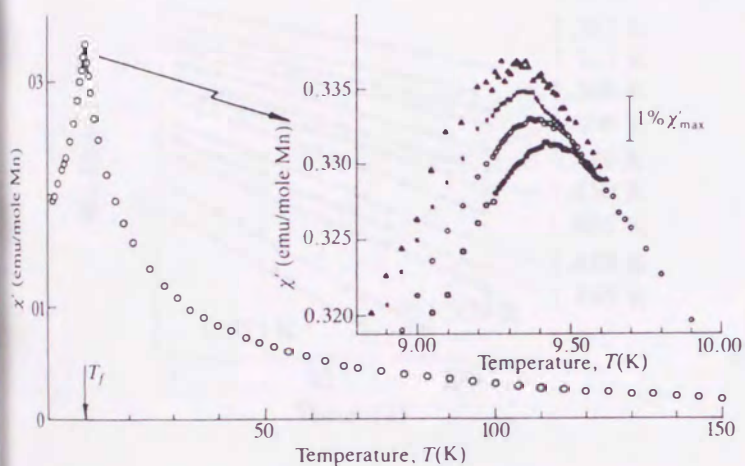


図1-10 Cu-0.9%Mnの交流帯磁率の温度変化
および周波数依存。²⁵⁾
周波数は上から2.6, 10.4, 234, 1330(Hz)

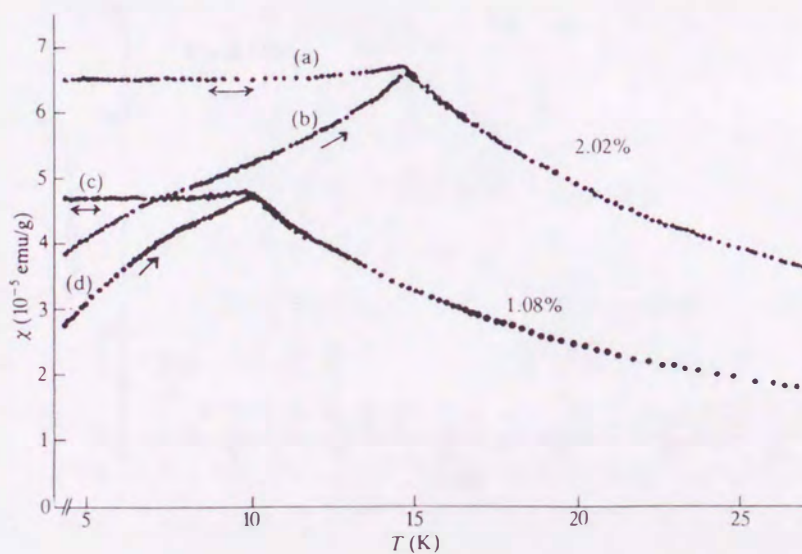


図1-11 CuMn (Mn濃度1.08%と2.02%) におけるゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場
中冷却の温度変化. ZFCは曲線(b), (d), FCは曲線(a), (c) で、共
に測定磁場は5.9(Oe)である。²⁶⁾

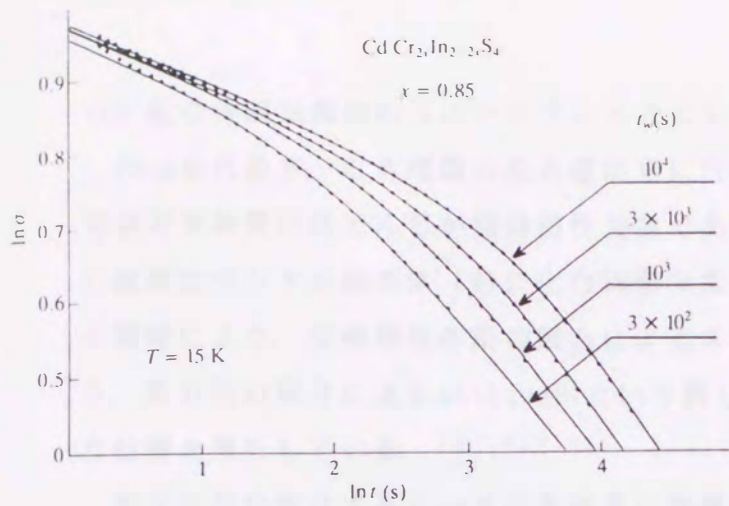


図1-12 熱残留磁化 (TRM) の時間変化の
磁場を切るまでの待ち時間依存. ²⁸⁾

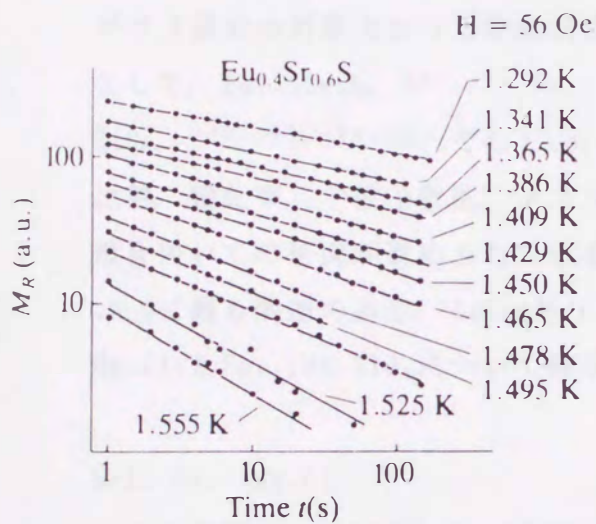


図1-13 熱残留磁化 (TRM) の時間依存. ³⁰⁾

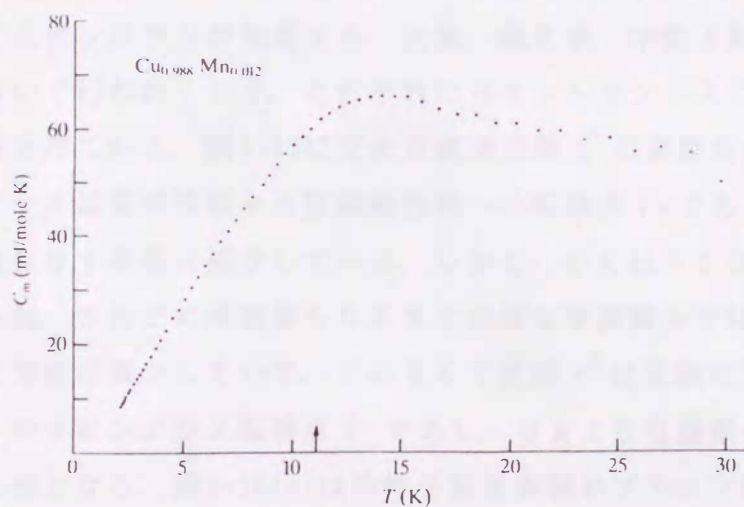


図1-14 磁気比熱の温度変化. 矢印は磁化率から決定されたスピングラス転移
点 T_f . ³¹⁾

(b) 化合物磁気混晶のリエントラントスピングラス

1970年代後半, E A理論の発表後活発に行われた海外でのスピングラス研究の実験対象物質はほとんどが稀薄磁性合金であったが, 日本ではそのころから独自に絶縁性ランダム磁性体(特に化合物磁気混晶)の研究が進められていた。競合の種類により, 交換相互作用の競合によるスピングラス的振舞いの観測はもとより, 異方性の競合によるoblique相という新しい磁性相の発見等, 磁性研究に大きな役割を果たしている。^{32), 33), 34)}

相互作用が競合するという点を除き, 稀薄磁性合金と絶縁混晶はかなり性質の異なる磁性体であるが, スピングラスの本質は同じであると考えられる。スピングラス研究の対象となった絶縁混晶の種類はそれほど多くはなく, 代表的なものとして, $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$,^{30), 35)} $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$,³⁶⁾ $\text{Rb}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$,³²⁾ $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$,^{37), 38), 39), 40)} そして $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{46), 47), 48), 49), 51), 52)}がある。比熱, 磁化率, 中性子散乱, メスバウアー, μSR , そしてNMRと様々な実験手段を用いての研究が進められている。ここでは, 本研究の対象物質 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に最も関連のある, Ising系リエントラントスピングラスとして有名な $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ と $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ について簡単に述べる。

b-1. $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$

この物質は, 1985年P. WongらによりG Tの予言した混合相の存在が初めて実証された, しかもIsingスピンの稀釈系混晶である。³⁶⁾ Mgによる稀釈の結果, 六方晶のc-面内のFeイオンの間で最隣接の強磁性相互作用と次隣接の反強磁性相互作用が競合してスピングラスが出現する。比熱, 磁化率, 中性子散乱の測定が広い濃度領域において行われており, それぞれにリエントラントスピングラスの振舞いの特徴が示されている。図1-15に交流帯磁率実部 χ' の温度変化を示す。7.5 Kでの大きなピークは常磁性相から反強磁性相への転移点 T_N であり, 5 K付近までは周波数に依存せず単調に減少している。しかし, 5 K以下では温度変化に周波数依存が見られ, またどの周波数も5 Kまでの様な単調減少ではない。そして, 3 K以下では急激に減少している。この3 Kで虚部 χ'' は急激に増加している。これより, 3 Kがスピングラス転移点 T_f であり, 3 Kより低温部がリエントラントスピングラス相となる。図1-16(a)は中性子散乱実験のブラッグ散乱や散漫散乱の結果である。散漫散乱の強度はネール点 T_N で鋭いピークを示した後ほぼ一定の値

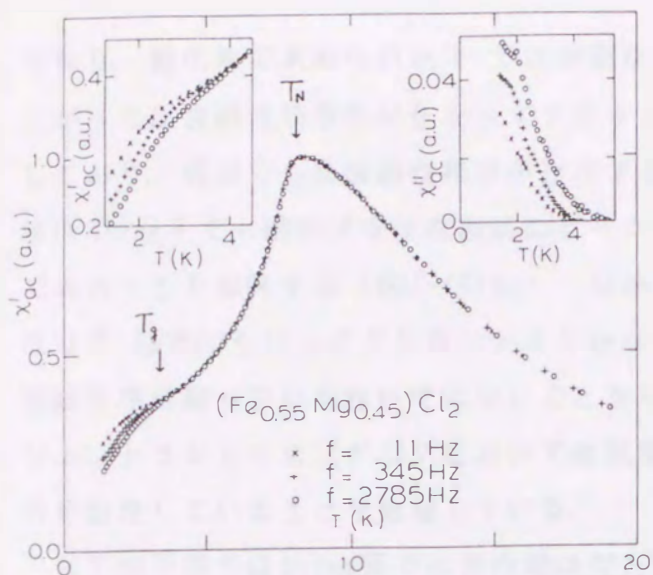


図1-15 交流帯磁率の温度変化. 磁場は容易軸に平行.³⁶⁾

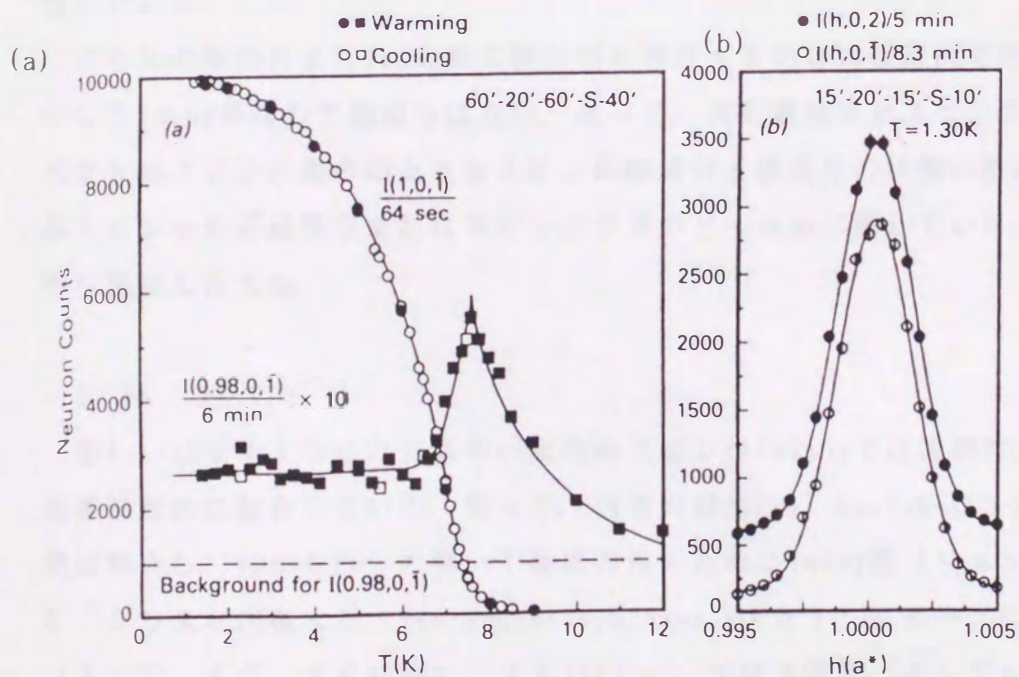


図1-16 混晶 $\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{Cl}_2$ の中性子散乱測定.³⁶⁾

(a) ブラッグ散乱 (●, ○) と散漫散乱 (■, □) の温度変化.

(b) 磁気ブラッグピーク (●) と核ブラッグピーク (○) の比較.

となり、磁化率で求められた T_f では特別な変化は見られない。また、 T_N で立ち上がった反強磁性秩序の存在を示すブラッグ散乱は温度が低下しても単調に増加しており、低温でも反強磁性秩序が存在することを示している。この反強磁性秩序は T_f 以下でも磁気ブラッグ散乱のピークがガウス型であることから長距離秩序であることを意味する(図1-16(b))。しかし、図1-16(a)における散漫散乱の強度は T_f 以下でもバックグラウンドよりかなり大きく、全てのスピンの反強磁性長距離秩序に揃っているわけではないことを示している。これらの結果よりIsing系リエントラントスピングラスにおいては低温部に長距離秩序とスピングラスの両方が混在していることを結論している。

G Tの予言ではIsing系では混合相は存在しないことになっている。しかし、実際にはHeisenberg系の $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ では混合相は見られず、³⁵⁾ Ising系であるこの混晶では混在が確認され矛盾した結果となっている。この矛盾に関してP. Wongらは、G Tの平均場近似ではゆらぎの効果が考慮されておらず、実際にゆらぎを考慮すれば臨界次元数が上がり、3 DではHeisenberg系には見られず、Ising系だけに存在するようになると述べている。また、フラストレーションによるランダム磁場効果、ランダム異方性効果によっても臨界次元数が上がる可能性がある指摘している。

どちらの原因によりIsing系で混合相が存在するのかは確定的でないが、いずれにしるIsing系なので横成分はない。従って、長距離秩序とスピングラスの混在はベクトルスピンの場合のようなスピンの縦成分と横成分の状態の混在ではなく、各スピンの長距離秩序またはスピングラスのどちらかに属している、つまり空間的な混在と言える。

b-2. $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$

図1-17に示すように六方晶のc-面内のスピンの FeTiO_3 では強磁性、 MnTiO_3 では反強磁性的に結合している。従って、両者の混晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ はc-面内の相互作用が競合し、しかも Fe^{2+} の強い1軸異方性のためにIsing型(リエントラント)スピングラスが出現する。Ito-Aruga-Yoshizawa (I A Y) グループにより、磁化(ZFC, FC, TRM等)、メスバウアー、中性子散乱、そして μSR と様々な角度から研究が進められている。^{37), 38), 39), 40)} 以下、Ising系(リエントラント)スピングラスの代表的物質である $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ についてのいくつかの結果

を示す。

図1-18に広い濃度領域におけるc-軸に//なZFCとFCの磁化率の温度変化を示す。Fe濃度の濃い $x = 0.75$ ではシャープな T_N のみでZFCとFCにも差が見られず明らかに常磁性相から反強磁性相への転移であることを示している。しかし、 $x = 0.65$ や 0.60 、および $x = 0.38$ では T_N にピークを生じた後、更に低温でZFCとFCの分岐が生じリエントラントスピングラス転移であることを示している。そして、中間濃度領域 $x = 0.57$ や 0.41 では図1-11で見られたような典型的なスピングラス転移を示している。この濃度による磁化率の温度変化の振舞いの違いより図1-19に示されるような磁気相図が得られている。リエントラントスピングラスとスピングラスの2本の垂直な境界線は中性子散乱の結果から得られたものである。図1-20に示す約4.5 Kにおける散漫散乱強度と半値幅がこの境界濃度で2次相転移の臨界現象的振舞いをすることからリエントラントスピングラスとスピングラス間の転移は2次の相転移であることを示したものであり、これにより図1-8に見られるような垂直な境界線の存在を初めて実証している。また中性子散乱の結果からは、スピングラス相においても FeTiO_3 型、 MnTiO_3 型の短距離相関が存在することが報告されている。

この混晶では磁化率と中性子散乱ではスピンの縦成分のみ存在が確認されたが、比較的長時間スケールの長いメスバウアーと μSR では横成分が観測されている。このことからIAYグループはIsingスピン凍結のイメージをスピンの縦成分は凍結し、横成分は揺らいでいる、つまり、Isingスピンではあるが縦成分と横成分の合成されたスピンの縦方向を中心に揺らいでいると結論している。

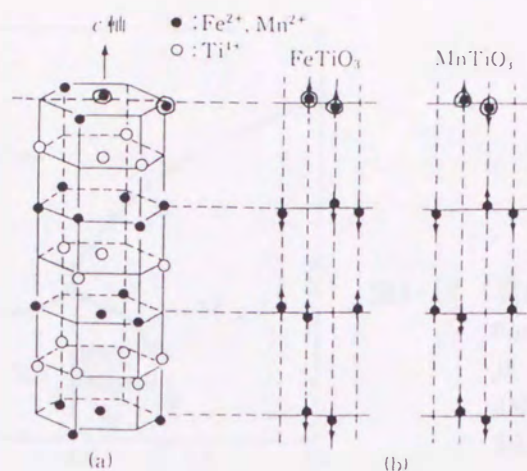


図1-17 FeTiO_3 と MnTiO_3 の結晶構造(a)と磁気構造(b). ³⁷⁾
(a)と(b)の対応を明らかにするため最上段磁性イオンのみ●.

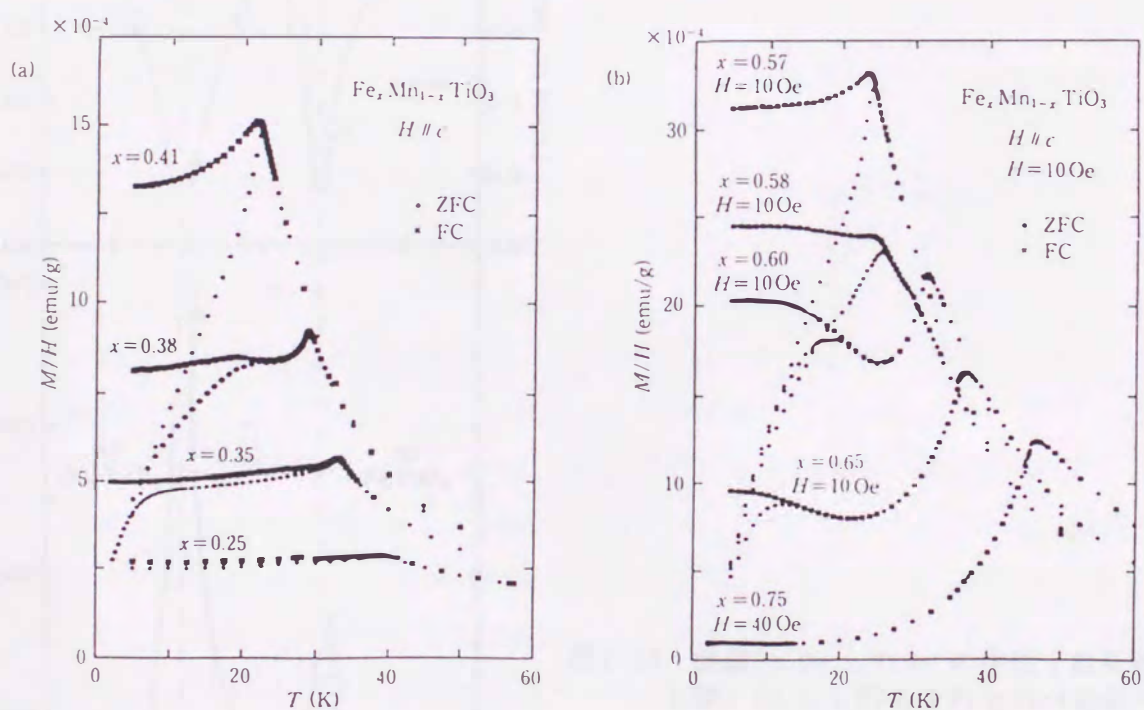


図1-18 混晶 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の磁化 (ZFCとFC) の温度変化. ³⁷⁾
測定磁場は $x=0.75$ では400e, その他の濃度では100e.

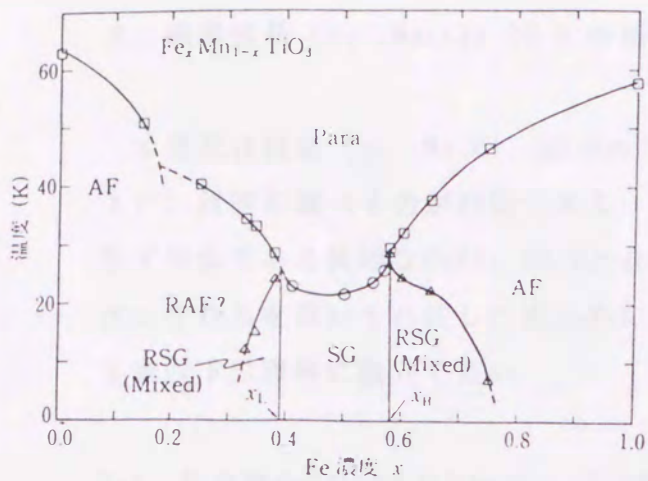


図1-19 混晶 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の濃度-温度相図.³⁸⁾

Para: 常磁性相

AF: 反強磁性相

RAF: ランダム反強磁性的な相

RSG: リエントラントスピングラス相

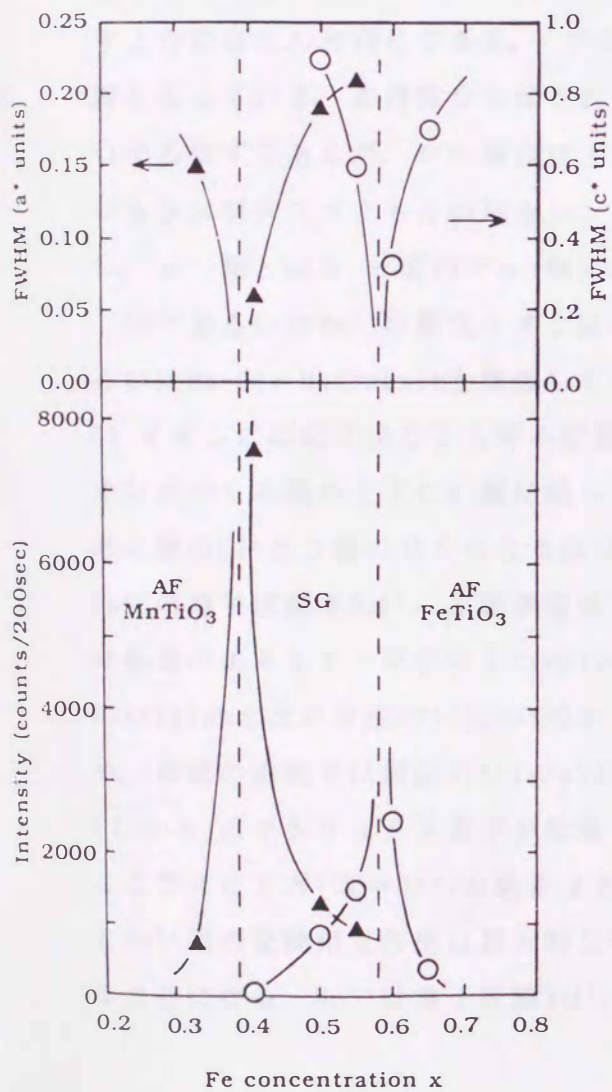


図1-20 混晶 $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ の中性子散乱測定.³⁸⁾

上部: $(1, 1, 1.5)$ のまわりの c^* 方向への
反射の半値幅 (○). および (101) , (102)
のまわりの a^* 方向への反射の半値幅 (▲).
下部: 散漫散乱強度の濃度依存.

3. 磁気混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性

本研究は混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン NMR を用いてミクロな視点からのスピン状態を調べるのが目的である。ここではこの系の磁性を理解するために、先ず母体である純粋な $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性について述べる。そして、次にこれらを用いて合成した混晶系についてのこれまでの研究について述べ、第2章以下の理解に役立てたい。

3-1. 化合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性

化合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は単斜層 (space group $C2/m$) の同じ結晶構造をもつ反強磁性化合物であり、ネール点はそれぞれ 17.2K, 6.7K である。^{41), 42)} 結晶構造を図1-21に示す。それぞれの格子定数およびプロトンの位置は表1-1に示すようにほとんど同じである。プロトンの位置は図1-22に示すように、対称な配置となっている。非対称ならばそれぞれの位置に応じてプロトン NMR 信号は4つであるはずであるが、今の場合は1つのプロトン信号だけがあり、この混晶のプロトン NMR スペクトルの形をシンプルにし、その解析を容易にしている。ただし、 a^* -軸とは a - c 面内で c -軸に直交する軸である。

Co^{2+} あるいは Mn^{2+} の磁気イオンは c -軸に沿って1次元的に結合し、 $\text{Co}-\text{Cl}_2-\text{Co}$ あるいは $\text{Mn}-\text{Cl}_2-\text{Mn}$ の chain を構成している。 Co^{2+} あるいは Mn^{2+} イオンは (010) 面で Cl^- イオンにはほぼ完全な正方形の配置で囲まれている。また結晶水中の O は Cl^- イオンがつくる面の上下に b -軸に沿って配置している。従って、 Co^{2+} , Mn^{2+} イオンは4個の Cl^- と2個の O からなるほぼ立方対称の結晶場の中に存在することになる。 Co^{2+} の電子状態は $3d^7$, 基底準位は 4F なので、この結晶場のために縮退していた d 軌道のエネルギー準位は1つの singlet と2つの triplet に分裂する。最低準位の triplet と次の準位の triplet のエネルギー差は温度にして約 1000°K と大きいため、普通の磁性では最低の triplet だけ考えればよい。従って、全軌道角運動量 ($L=3$) のマトリックス表示が低温では角運動量 $\ell=1$ で表示できることになる。ここでスピン S ($S=3/2$) と軌道 ℓ とのスピン-軌道相互作用 $\lambda \cdot \ell \cdot S$ を考えると Co^{2+} 間の交換相互作用は異方的となり fictitious spin $S=1/2$ を用いて表されることになる。 Mn^{2+} は電子状態 $3d^5$, 基底準位 6S なのでエネルギー準位の分裂は

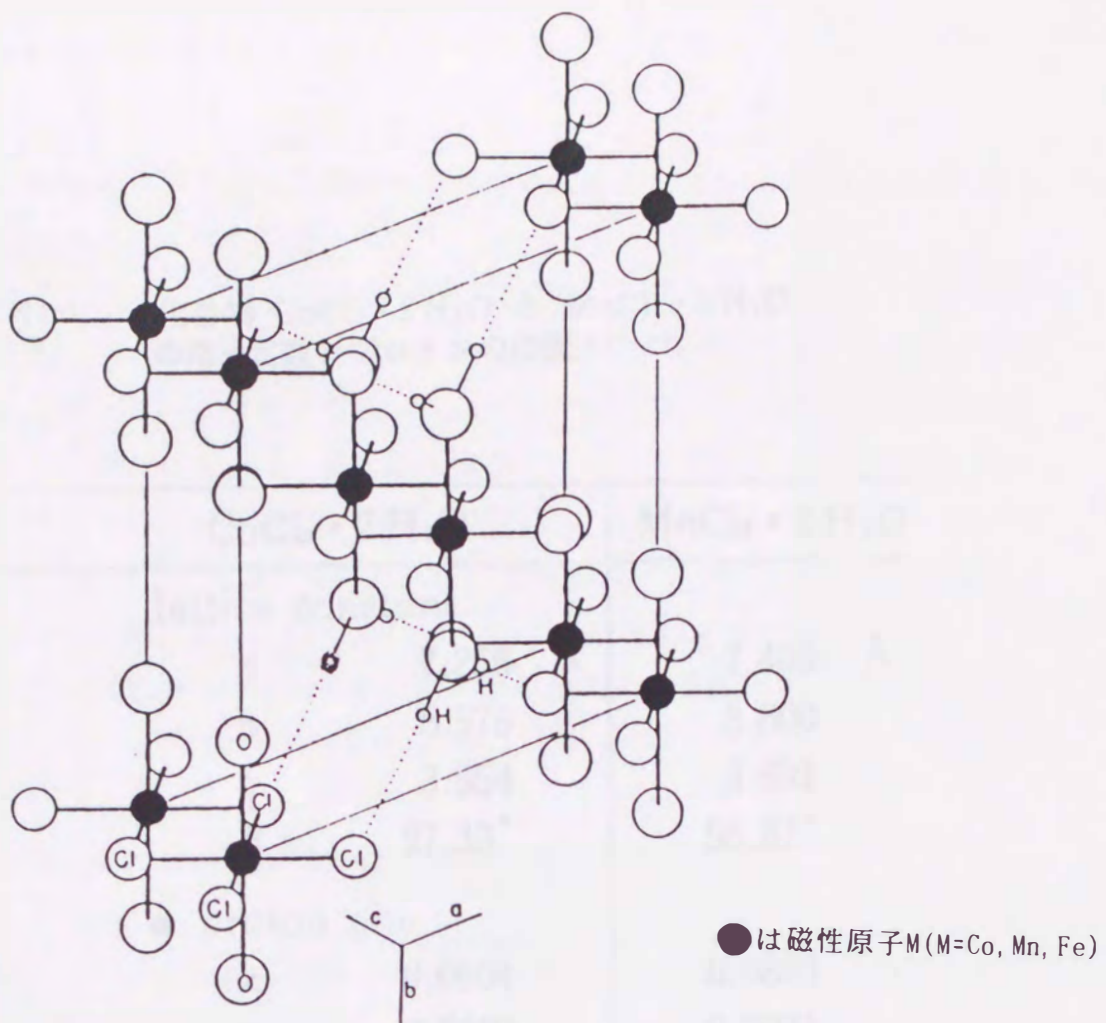


図1-21 化合物(M)Cl₂·2H₂O (M=Co, Mn, Fe)の結晶構造.^{43), 44)}
ただし, H₂O分子は一部のみ示している.

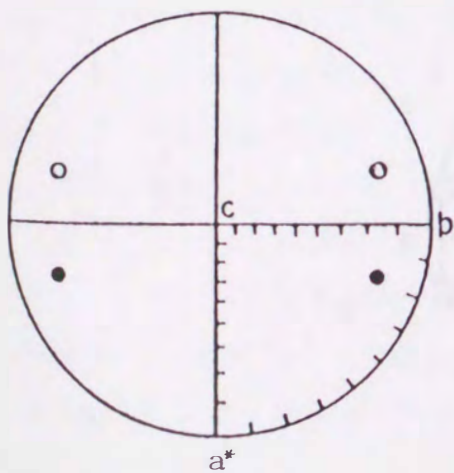
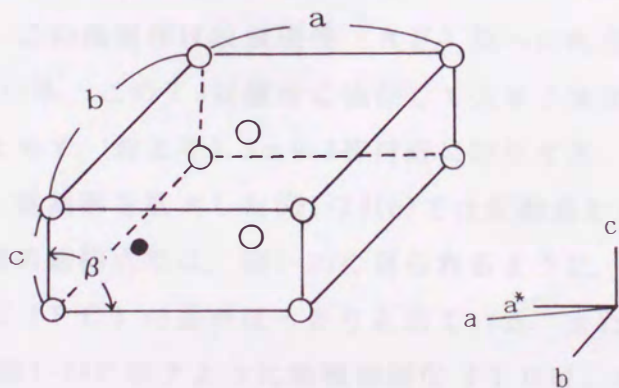


図1-22 化合物(M)Cl₂·2H₂O (M=Co, Mn, Fe)における
プロトンの位置. ●は上半球, ○は下半球に
位置する.⁴³⁾

表1-1 化合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
の格子定数とプロトンの位置^{41), 42)}

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
lattice constant		
a	7.256 Å	7.409 Å
b	8.575	8.800
c	3.554	3.691
β	97.33°	98.67°
● proton site		
x	0.0604	0.0863
y	0.3000	0.3031
z	0.1560	0.098



起こらず、同じ向きのスピンの軌道を埋めて等方的となり、Mn-Mn間の交換相互作用をHeisenberg的にする。

スピン構造は図1-23に示すように $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではc-軸方向は強磁性、c-面内は反強磁性となっている。一方、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はc-軸方向は反強磁性、c-面内は強磁性的である。従って、これらの混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はc-軸方向およびc-面内の交換相互作用が競合している。既に得られているそれぞれの化合物における交換相互作用の大きさを表1-2に示す。交換相互作用の符号から言えば、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではchain間は反強磁性となるはずであるが、実際のスピンの向きは強磁性である。この矛盾は詳細不明である。Fujii等が $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の中に少量のMn不純物を入れた場合のESRの実験から得たCoとMn不純物間の交換相互作用の値⁴⁶⁾も表1-2に示す。交換相互作用の符号はCo-Coの場合と同じである。

3-2. 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱、帯磁率の結果

この混晶の磁化率と比熱はそれぞれDeFotis等とDeguchi等によって測定され、磁気相図が得られている。

(a) DeFotis等による帯磁率の結果⁴⁷⁾

混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では交換相互作用が競合することに注目し、この混晶について初めて磁気相図を得たのはDeFotis等である。彼らはこの混晶の広い濃度領域について図1-24(a)に示されるような磁化率の測定を行い、変曲点から高温部と低温部2ヶ所に転移点を見い出している。図中の2つの矢印がその転移点である。高温部の転移点よりさらに高温では磁化率はキューリー・ワイス則に従っており、常磁性相である。従って、この高温部は反強磁性(AF)相への転移点であるネール点 T_N であると述べている。この T_N は濃度に依存して大きく変化する。他方、低温部の転移点は濃度によらず、およそ $2.5 \pm 0.1 \text{ K}$ 付近に存在する。この転移点はかなり判別しにくい、低温部を拡大した図1-24(b)では変曲点としてクリアに示されている。この低温部の転移点では、図1-25に見られるように、ゼロ磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の差がはっきりと出ている。また、低温部の転移点、2.5 K以下では、図1-26に示すように熱残留磁化(TRM)の時間依存が見られる。これらの現象は2-2(a)で述べたようにスピングラス(SG)特有の現

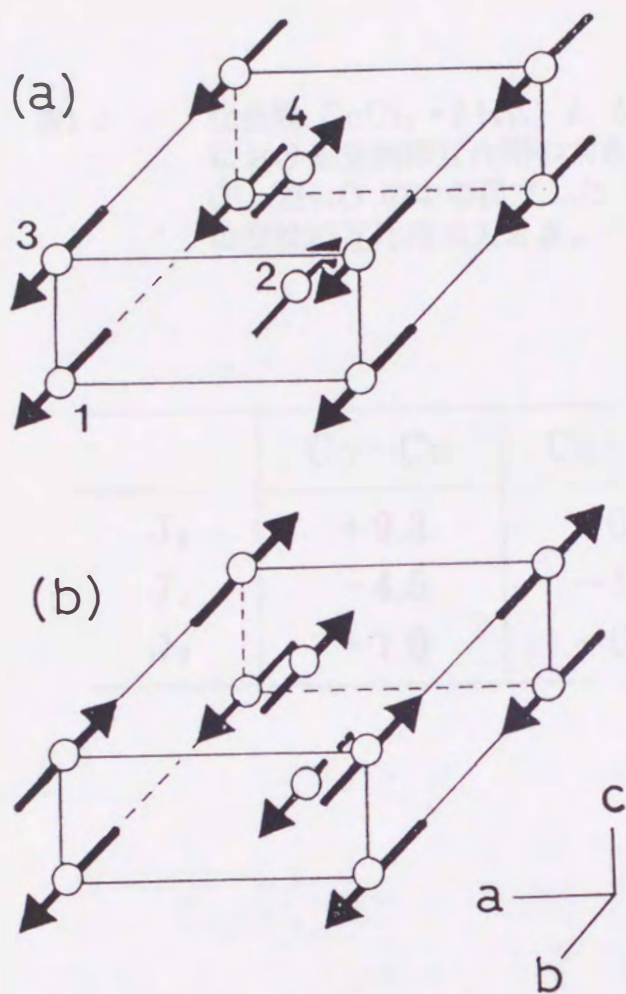
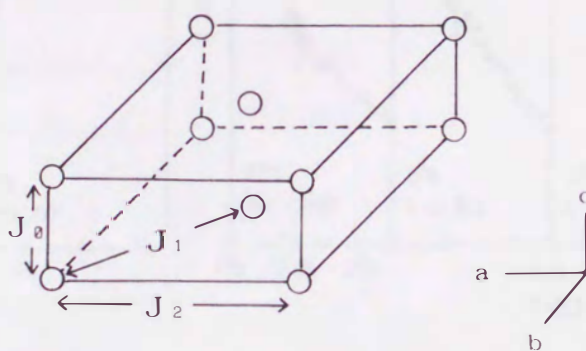


図1-23 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) および $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) のスピン構造.
1~4の番号はプロトンからの距離の近い順番である.(43), (44), (45)

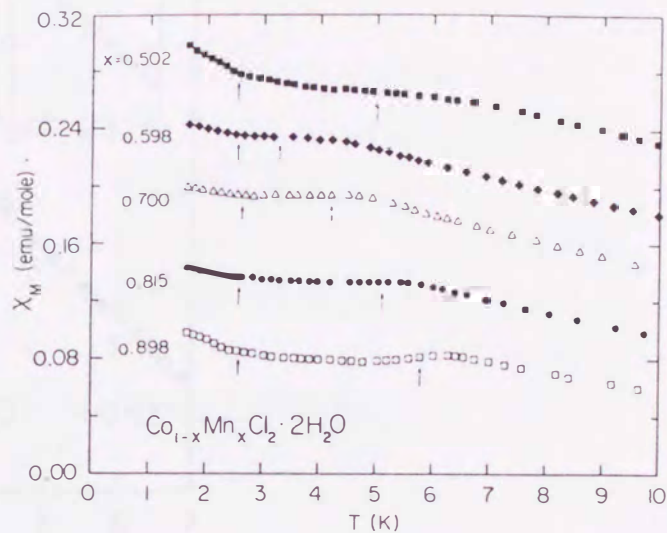
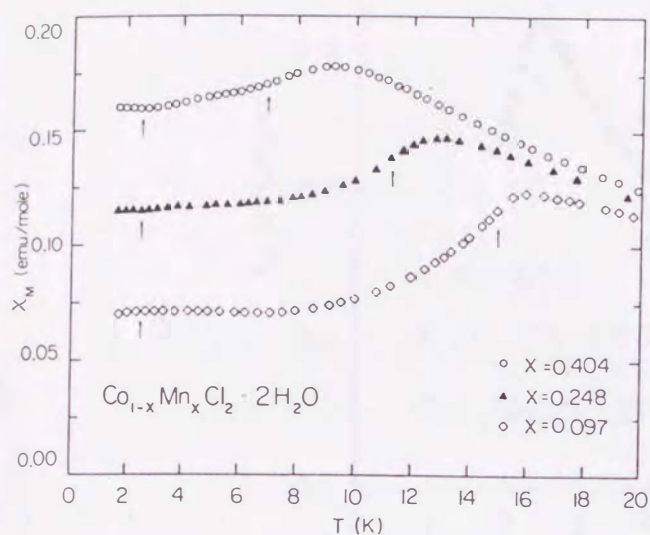
表1-2

化合物 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ における交換相互作用の大きさ, および $\text{CoCl}_2/2\text{H}_2\text{O}$ 中の孤立した Mn と Co の間の交換相互作用の大きさ, (44), (45), (46)

	Co—Co	Co—Mn	Mn—Mn
J_0	+9.3	+0.85	-0.45
J_1	-4.5	-1.05	-0.48
J_2	-1.0	-0.33	—



(a)



(b)

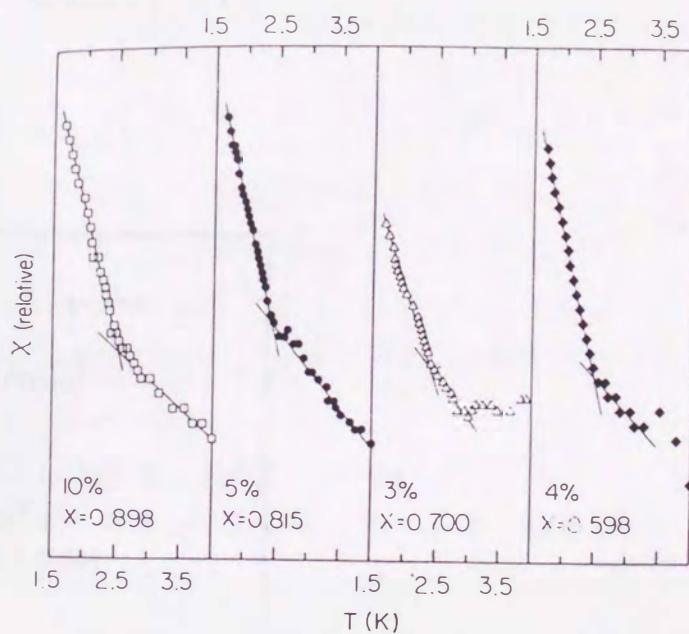
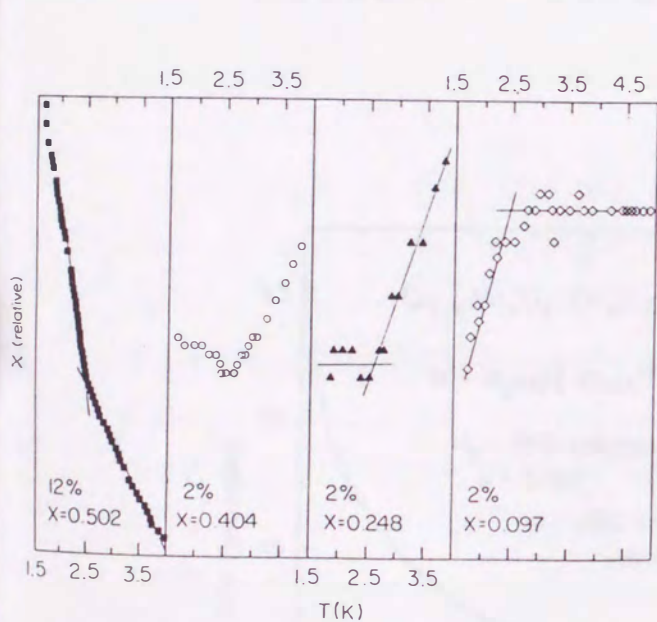


図1-24 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁化率の温度変化. (47)

(a)は全温度領域, 転移点 T_N と T_9 は矢印で示してある.
(b)は低温部を拡大したものである.

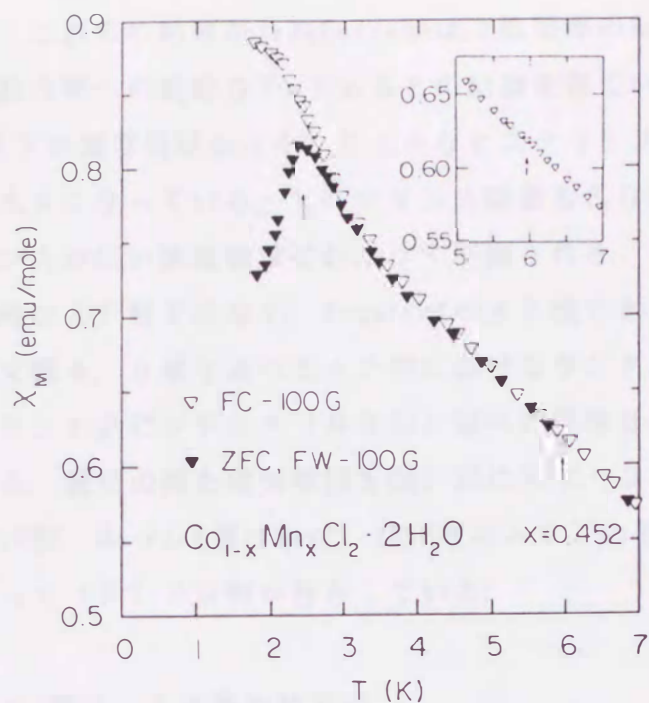


図1-25 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) による帯磁率. ⁴⁷⁾ $x = 0.48$, 矢印は T_N と T_g .

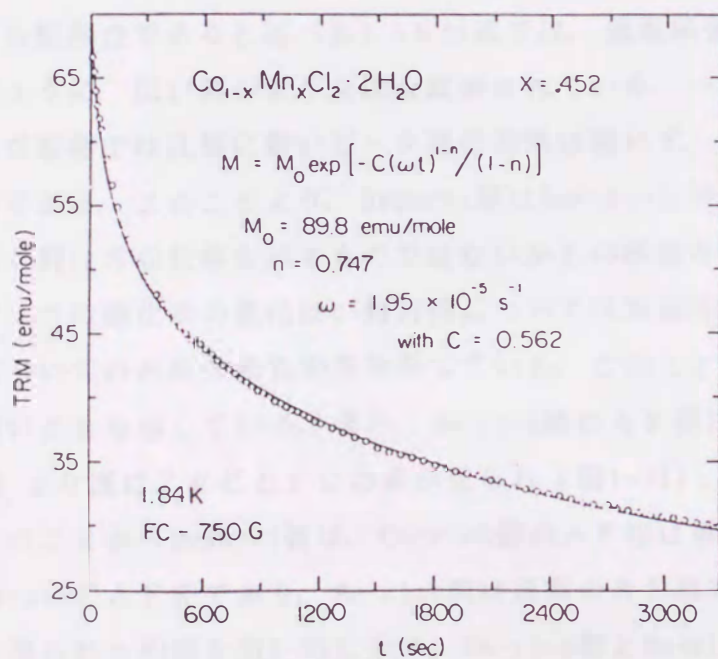


図1-26 熱残留磁化の時間依存. 曲線は"stretched exponential"でデータにフィットするようにパラメータを決めた計算値. ⁴⁷⁾

象である。これらの結果からDeFotis等は、低温部の転移点はS G相、またはS GとA Fの混合相への転移点 T_0 であるとの結論を得ている。また、図1-27に示すように T_N 以下の温度領域からかなり大きなヒステリシスが存在し、 T_0 以下では更にそれが大きくなっている。ヒステリシス現象もS G現象のひとつであり、このヒステリシスが広い濃度領域にわたって観測される。このことからDeFotis等はA F相は単純なA F相ではなく、frustrated A F相であると結論している。このことは本論文第4、5章で述べるA F相におけるランダムdisorderスピンの存在や、リエントラントスピングラス(R S G)相への転移は協力現象ではないことを示唆している。彼らの得た磁気相図を図1-28に示す。2つのA F相(Co-rich側は $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 型、Mn-rich側は $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 型のA F)の他に、2.5K以下の広い濃度領域にわたって(R) S G相が存在している。

(b) Deguchi等による比熱の結果⁴⁸⁾

Deguchi等はこの混晶の広い濃度領域にわたり比熱の測定を行っている。比熱の温度変化は図1-29(a)に示されるようにCo-rich、Mn-richどちらも鋭いピークを示し、転移点であることを示している。一方、Mn濃度 x が0.50付近の中間濃度では転移温度は低くなり、 $x \sim 0.50$ 付近で最も低く、ブロードな山になっている。これらの転移温度は前述のDeFotis等が磁化率の温度変化から得た高温部の転移点、つまり、常磁性相からA F相への転移点 T_N とほぼ一致している。また、DeFotis等がS G転移点であると述べた2.5K付近では、低温部を拡大した図1-29(b)で明らかなように、広い肩のような山を観測されている。一般に、図1-14に示したようにS G転移では比熱に鋭いピーク等の異常は現れず、ブロードな山が観測されるのみである。このことより、Deguchi等はDeFotisと同様、この2.5K付近に見られる広い肩はS G転移を示すものではないかとの結論を得ている。また、図1-30に示すように磁化率の変化は c -軸方向については常磁性的であり、 c -軸に垂直な方向についてのみ反強磁性的変化をしている。このことはこの混晶のIsing性が極めて強いことを示している。また、Co-rich側のA F相にはネール点 T_N 付近($T < T_N$)より既にZ F CとF Cの差が見られ(図1-31)、Mn-rich側には見られない。このことからDeguchi等は、Co-rich側のA F相は単純なA F相ではなく、"frustrated" A F相であり、Mn-rich側は通常のA F相であると結論している。比熱より得られた相図を図1-32に示す。Co-rich側とMn-rich側にそれぞれの反強磁

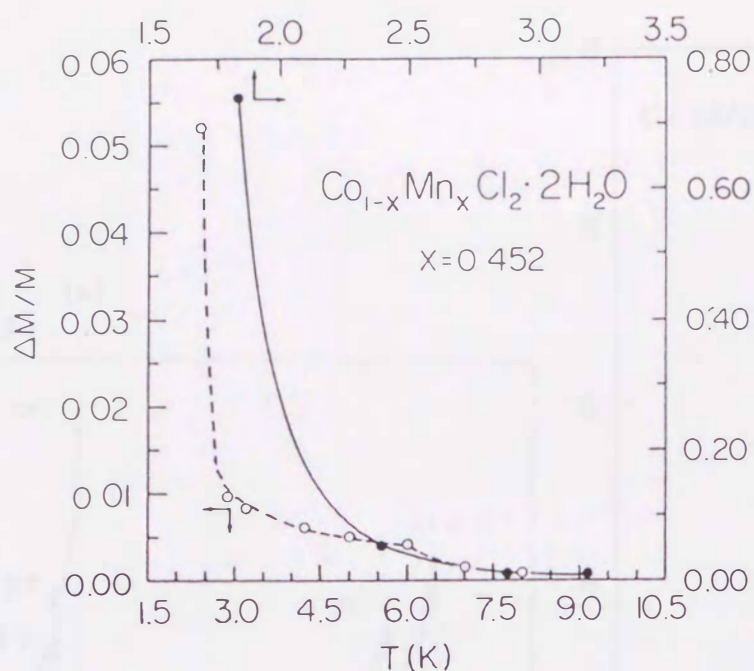


図1-27 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のヒステリシスの温度依存.⁴⁷⁾
 $\Delta M/M$ は0から200(Oe)まで磁場を増加(破線), 14(kOe)から200(Oe)まで減少(実線)させたときの200(Oe)における値,

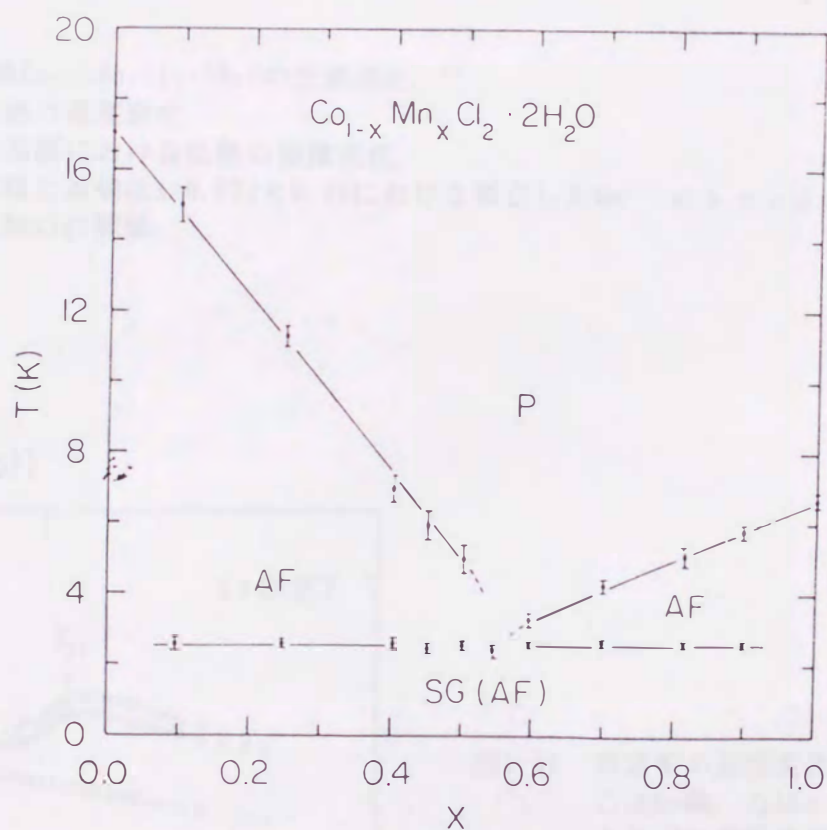


図1-28 磁化率から得られた混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の($x-T$)磁気相図.⁴⁷⁾

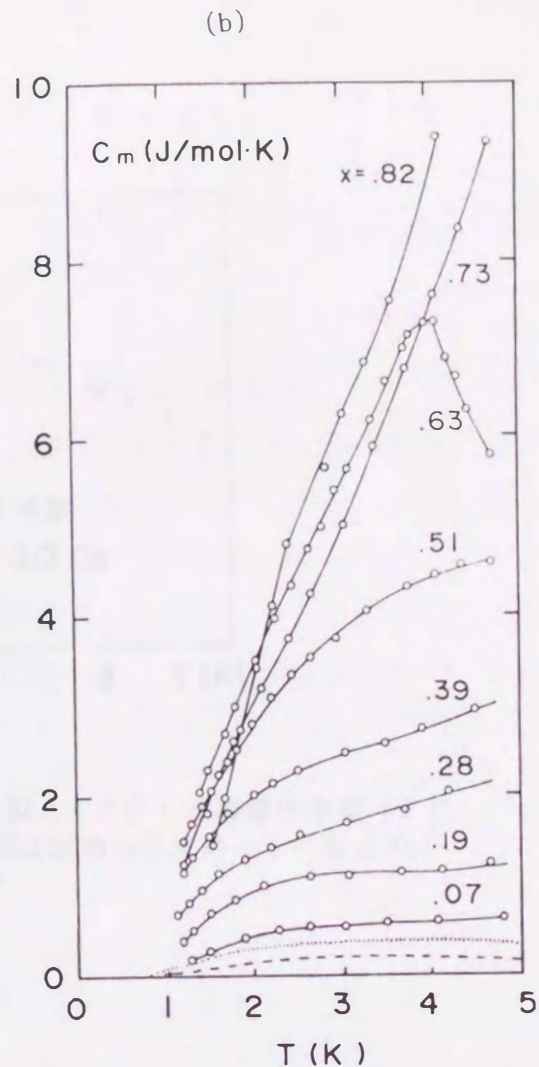
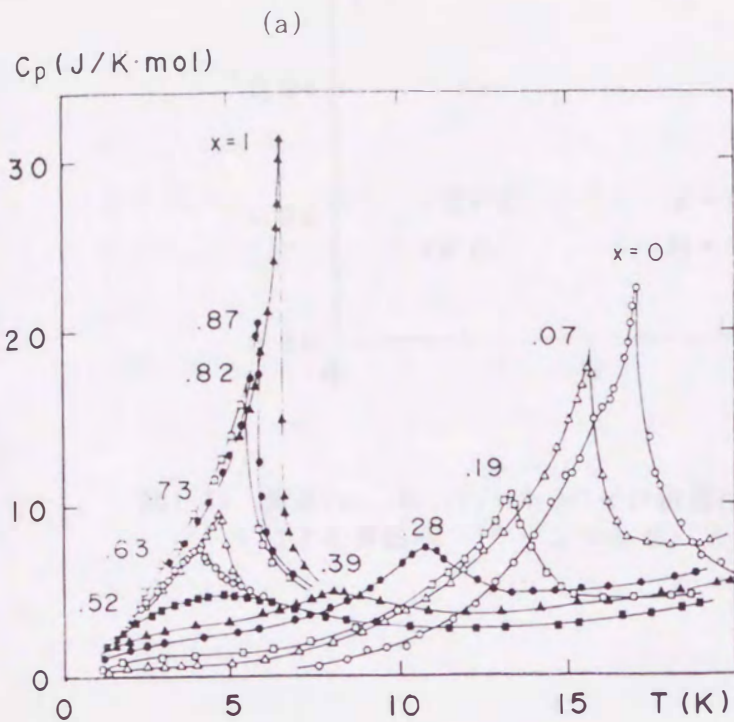


図1-29 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱測定。⁴⁸⁾

(a)比熱の温度変化.

(b)低温部における比熱の温度変化.

点線と破線は $x=0.072$ と 0.39 における孤立した Mn^{2+} のショットキー比熱の計算値.

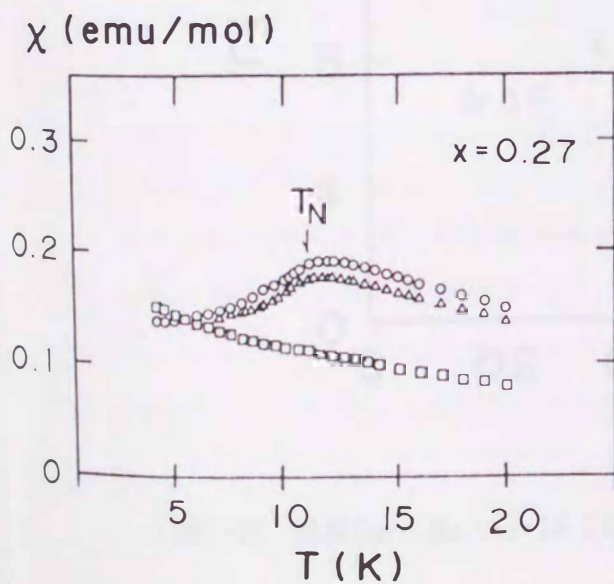


図1-30 帯磁率の温度変化。⁴⁸⁾

○はb-軸, △はa-軸, □はc-軸にそれぞれ平行な帯磁率.

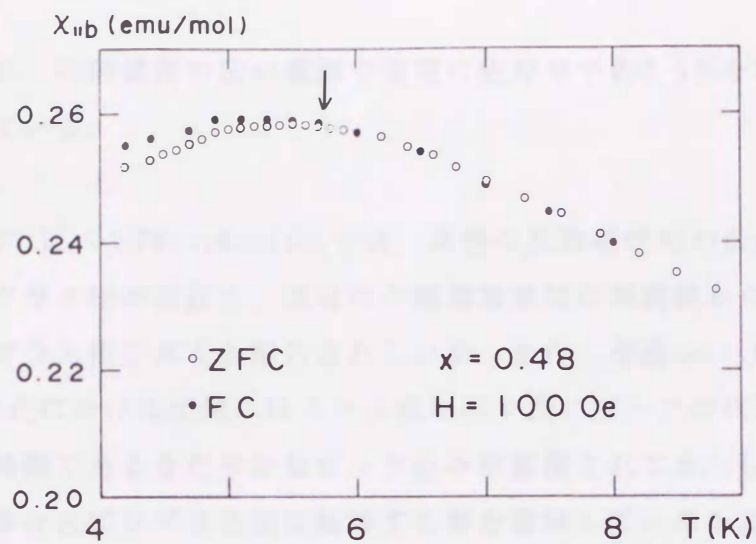


図1-31 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) による帯磁率. ⁴⁸⁾ $x = 0.48$, 矢印は比熱から求めたネール点 T_N .

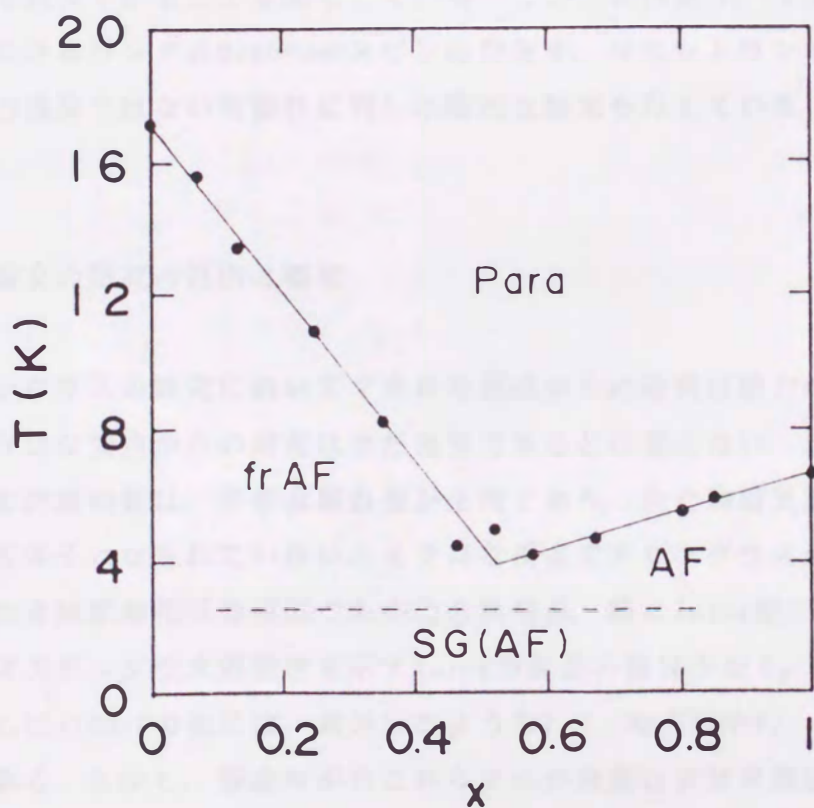


図1-32 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱から得られた $(x - T)$ 磁気相図. ⁴⁸⁾

性相があり、中間濃度の広い範囲で濃度に依存せず約2.5Kを転移点とするSG相が存在している。

2-2. (b)で述べた $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ では、両側の反強磁性相の低温側にリエントラントスピングラス相が存在し、両者の中間濃度領域は常磁性から直接凍結状態に陥るスピングラス相であると報告されている。また、混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ でも濃度 $x=0.5$ 付近における比熱にはネール点を示す鋭いピークの代わりに、スピングラス転移の特徴であるなだらかなピークのみが観測されてる。しかし、この結果が直接に純粋なスピングラス相に転移する事を意味しているかどうかは現段階では明らかではない。ただ、磁化率、比熱どちらの結果からみても、Co-rich側とMn-rich側にそれぞれの反強磁性相があり、約2.5Kを転移点としてそれより低温部にSG相、またはSGとAFの混合相（つまりリエントラントスピングラス相）があることは確実である。

またDeFotis等の磁化率におけるヒステリシスやDeguchi等のZFCとFCの差はSG転移点である2.5Kではなく、AF相への転移点 T_N 付近から既に見られている。これら2つの結果は共に高温部のAF相が純粋なAF相ではなく、SG的な性質を含んでいることを暗示している。このことは第4、5章で述べる長距離秩序におけるランダムdisorderスピンの存在や、リエントラントスピングラス転移が協力現象ではない可能性に対し示唆的な結果を与えている。

4. 本論文の研究の目的と概要

スピングラスの研究においてマクロな視点からの研究は精力的になされているが、ミクロな視点からの研究はまだ充分であるとは言えない。また、スピングラス研究の対象物質は、当初金属合金が主流であり、化合物磁気混晶の研究はまだそれほど多くはなされていない。ミクロな視点でスピングラスの本質に迫ろうと試みるとき短距離相互作用型である化合物混晶、特にIsing型の混晶は最適である。現実にはスピングラス的磁性を示すIsing型混晶の数は少なく、本研究の対象物質 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の他には、前述したような $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ や $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ が代表的物質である。しかし、残念ながらこれら2つの物質はNMR測定で強い信号を得

ることができない。

NMRは混晶を形成する種々の核の信号を分離し、区別して観測できる。また同じ核の信号であっても、不純物付近のみが異なる共鳴周波数を持つなど微視的にまわりのスピン状態を反映する。従って、ミクロな視点からスピン状態を研究するには最適の研究手段である。ただ、一般に混晶の中間相のNMR測定は幅が広がるため困難とされている。しかし、プロトン核の信号は塩素等に較べて強く、幅も狭い。また、混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン核への双極子磁場は最隣接10個程度のスピンによってほぼ決まる。従って、プロトン核の双極子磁場を解析すれば最隣接10個程度のスピン構造を知り得るという利点がある。

しかも、 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は前述のDeFotis, Deguchi等の結果からもIsing性の強い混晶であることが知られている。また、おおよその磁気相図も得られている。本研究の目的は、この混晶のプロトンNMRの測定結果から、“ランダム”といわれているスピングラスでのミクロなスピン状態を明らかにすることにある。また、温度変化や濃度変化を解析することにより、ミクロな視点からの（リエントラント）スピングラス→反強磁性長距離秩序相への相転移のメカニズムを考察することにある。

以下、第2章「実験」では試料の作成方法およびNMR測定方法についての概要を述べる。

第3章「NMRによる磁気相図の決定」では、既に比熱、帯磁率より概略が得られている相図において不明確であったAF相とRSG相との相境界をNMRより確定した詳細な磁気相図について述べる。この磁気相図はゼロ磁場スペクトルにみられるスピングラス状態を反映するサテライトラインの生成消滅する温度、および磁場中スペクトルにみられる長距離秩序の解析から得られたものである。

第4章「リエントラントスピングラス相におけるスピンの凍結状態」ではサテライトラインの濃度変化を解析し、スピングラス領域のスピン凍結について述べる。解析モデルは例えば、最隣接スピン間の結合の確率をchain間では強磁性結合である確率が $1-x^0$ 、反強磁性である確率が x^0 のように濃度の重みがついたモデルを用いた。その結果、スピングラス領域のスピンは全くランダムに凍結しているわけではないことを明らかにする。

第5章「反強磁性長距離秩序におけるランダムスピンの存在」ではメインライ

ンの非対称性の解析から反強磁性長距離秩序中にも僅かなランダムスピンの存在することを実証する。このときスペクトルの解析には長距離秩序中のスピンをランダムに反転させたモデルを用いている。

第6章「スピングラス領域におけるスピン構造の温度変化」では、サテライトラインのスペクトルの温度変化を解析することにより、スピングラスのスピン凍結が温度の上昇に伴い反強磁性長距離秩序に近づいていく事を示す。このとき結合の確率が $\exp[-bT/(T_{RSG}-T)]$ という実験式で表される温度変化をするモデルで解析した。これらの結果より0 Kでのスピンの凍結状態も完全にはランダムではないこと、および、リエントラントスピングラス転移が協力現象である可能性が小さいことについて言及する。

最後に、第7章「概要と結論」では3章から6章までに述べたプロトンNMRによって明らかとなった混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン状態についての概要と結論を述べる。

第 2 章 実験

1. 試料作成

試料は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を必要な濃度の割合で混ぜた水溶液の温度を約 80°C で一定に保ちながら、静かにゆっくりと水分を蒸発させることにより作成する。作成までに要する時間はポリクリスタルならば1~2週間、NMR測定に十分な大きさの単結晶ならば約1ヶ月である。作成過程で結晶内部や表面についた水分により不純物 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生じ易い。この $6\text{H}_2\text{O}$ 不純物におけるプロトンNMRはフリープロトンの振舞いを見せ、磁場中の測定では $2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMR信号と重なる所が出て不都合を生じる。従って、なるべくこの不純物の発生を少なくするために、取り出した結晶は手早く表面の水分を濾紙等で拭いた後、乾いたサンプル管に保存する。結晶の形状はc-軸に沿って細長い柱状で、色はCo-richでは濃い赤紫、Mn-richではピンク色である。NMR測定に使用した単結晶の平均の大きさは、 $3 \times 3 \times 10(\text{mm})$ である。混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のCoとMnの濃度は原子吸光法により決定した。

2. NMR 概要

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) とは核スピンの外部静磁場のもとでの回転歳差運動の振動数との同調を意味する。NMRの実験方法には主にパルス法と定常法があるが、現在はパルス法がほとんどである。パルス法の代表的な方法であるスピンエコー法によっていかに核スピンの信号が観測されるかを述べる。

静磁場 H ($//z$ -axis) のもとで磁気モーメント μ は H を中心軸として角振動数 ω で回転歳差運動をする。このとき ω は、

$$\omega = \gamma_N \cdot H \quad (2-1)$$

で与えられる。ただし、 γ_N は磁気回転比で核によって異なる。プロトンの場合は $\gamma_N/2\pi = 4.258(\text{MHz/kOe})$ である。 z -軸のまわりを角振動数 ω で回転するような回転系 (x', y', z') に移ってみれば、実験系では z -軸のまわりを回転していた μ はこの回転系では z' -軸に静止して見える。

次に H に直角に振動磁場 $H_1 \cos \omega t$ をかける。これは z -軸を中心とする大きさ H_1 、角振動数 ω で回転する磁場の x 成分と同じである。つまり、回転系でみれば x' -軸方向に静磁場 H_1 をかけたことに相当する。従って回転系で z' -軸に静止していた μ は x' -軸方向の静磁場 H_1 のまわりを角振動数 ω_1 で回転歳差運動をする。このとき ω_1 は、 $\omega_1 = \gamma_N \cdot H_1$ と表される。 μ が z' -軸から $x'-y'$ 面まで回転したとき、振動磁場 H_1 を切る。 μ が回転し始めてから $x'-y'$ 面に到達するまでにかかる時間を t とすれば、

$$\omega_1 \cdot t = \gamma_N \cdot H_1 \cdot t = \pi / 2 \quad (2-2)$$

となる。 γ_N は磁気回転比で核によって異なる。 μ を元の位置から 90° 倒すまでかけるこのような高周波パルスを 90° パルスという。

この状態は回転系では μ は y' -軸を向いて静止しているが、図2-1に示すように実際の実験系では $\omega = \gamma_N \cdot H$ で回転している。この μ の回転がコイルにフリーインダクションと呼ばれる電圧を誘導することになる。しかし、サンプル中で磁場は完全には一定でないでそれぞれのスピンの角振動数も一定でなくなり、時間が経つとバラバラになってしまい、コイルに誘導される電圧は減衰していく。

次に、この 90° パルスから τ だけ時間が経った後に 2τ の時間だけ再び振動磁場 H_1 をかける。 $x'-y'$ 面でバラバラになっていたスピンはそれぞれ x' -軸を中心に 180° 回転することになる。故にこれを 180° パルスと呼ぶ。 180° 回転したそれぞれのスピンは相変わらずバラバラであるが、バラバラになるのに要した時間と同じ時間 τ だけ経つと再び揃ってきてコイルに電圧を誘導する。この信号がスピネコーと呼ばれる核スピンの信号である。回転系でみた核スピンの変化の様子を図2-1に模式的に示す。(49)・(50)

図2-1で 2τ 後に現れるスピネコー信号の強度は、始めのフリーインダクション信号強度を M_0 とすると $M_0 \exp(-2\tau/T_2)$ に減衰する。 T_2 はスピンスピン緩和時間と呼ばれ、核スピン間の相互作用で $x'-y'$ 面での位相が完全にバラバラ

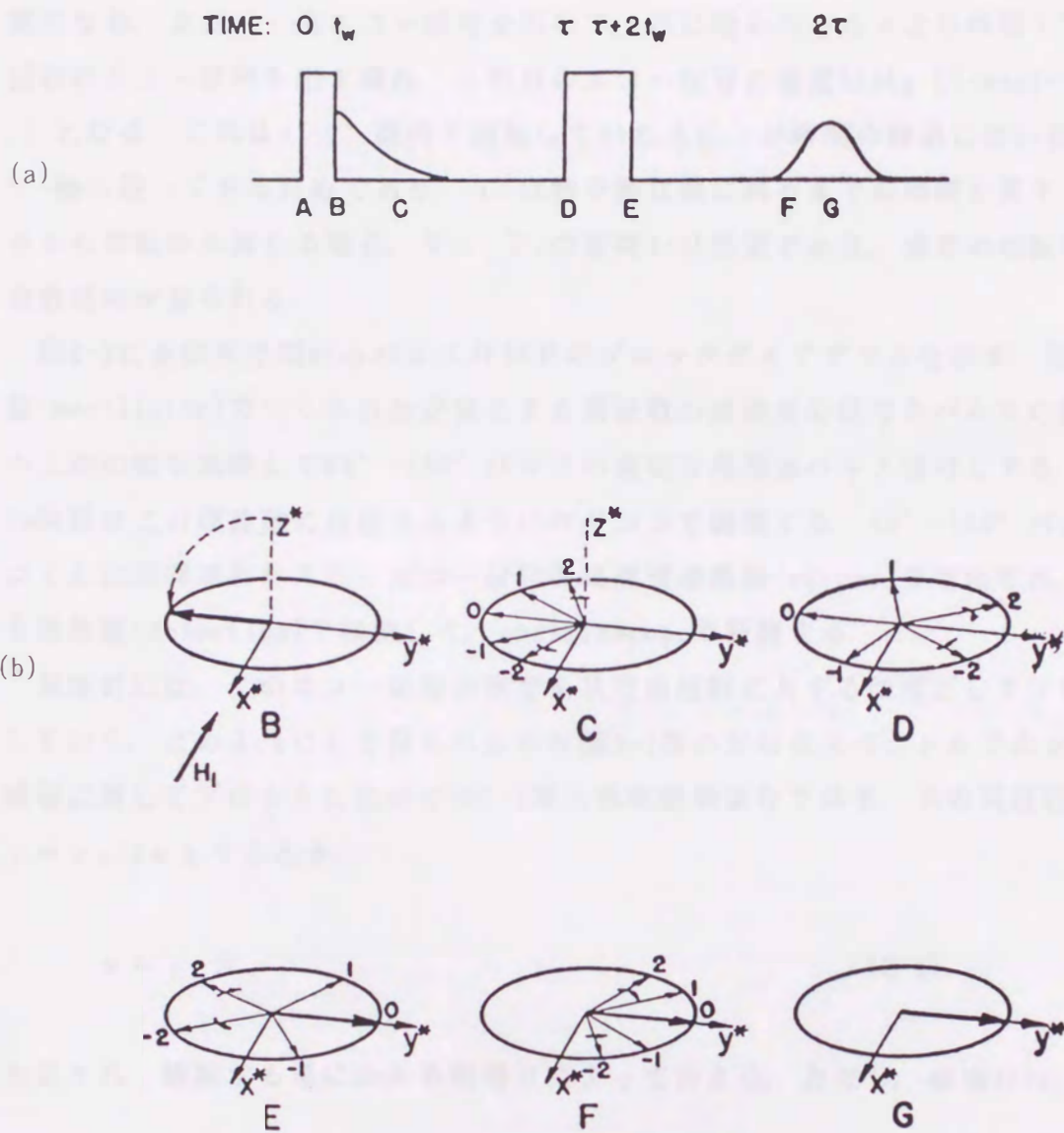


図2-1 90-180 パルスによるスピンエコーの概観.⁴⁹⁾

(a)パルスおよびエコー信号の時間変化.

(b)各時刻におけるスピンの状態.

になるまでの時間である。従って、 T_2 が非常に短くなるとエコー信号の観測は困難になる。また、一度エコー信号を出して、次に始めのパルスより時間 t' 後に2回目のエコー信号を出す場合、2回目のエコー信号の強度は $M_0 [1 - \exp(-t'/T_1)]$ となる。これは $x'-y'$ 面内で回転していたスピンの経過に伴い徐々に z' -軸に揃って来るためであり、 T_1 は熱平衡状態に到るまでの時間を表す。NMRから相転移を論じる場合、 T_1 、 T_2 の振舞いは重要であり、通常の相転移では発散傾向が見られる。

図2-2に本研究で用いるパルスNMRのブロックダイアグラムを示す。信号発信器(oscillator)でつくられた必要とする周波数の連続波の信号をパルスの幅やパルス間の幅を調節して 90° - 180° パルスの適切な高周波パルス信号とする。sample回路はこの周波数に共振するようにバリコンで調整する。 90° - 180° パルスでコイルに誘導されたスピンエコー信号は高周波増幅器(rf-amp)で増幅され、これを検波器(detection)で検波して、oscilloscopeで観測する。

具体的には、このエコー信号の強度を共鳴周波数に対する強度としてプロットしていく。このようにして得られたのが図3-1等のNMRスペクトルである。外部磁場に対してプロットしたのが図3-2等の外部磁場依存である。共鳴周波数 ν は、 $\gamma = \gamma_N / 2\pi$ とするとき、

$$\nu = \gamma \cdot H \quad (2-3)$$

と表され、観測する核にかかる磁場 H によって決まる。ただし、磁場 H は、

$$H = H_{ex} + H_{in} \quad (2-4)$$

であり、外部磁場 H_{ex} と内部磁場 H_{in} の和として表される。内部磁場はその核を取り巻く磁気的環境によって決まる。本研究の場合の内部磁場はプロトンのまわりの磁性原子の配向によって決まる双極子磁場である。従って、NMRスペクトルは双極子磁場の分布を反映し、磁性原子の配向状況を反映する。特に、外部磁場がゼロの場合は双極子磁場の絶対値の分布がNMRスペクトルに反映される。また、外部磁場をかけた場合は、外部磁場に平行な軸の双極子磁場の成分の分布が磁場中スペクトルや共鳴周波数の外部磁場依存に反映される。従って、スペク

PULSED NMR DEVICE

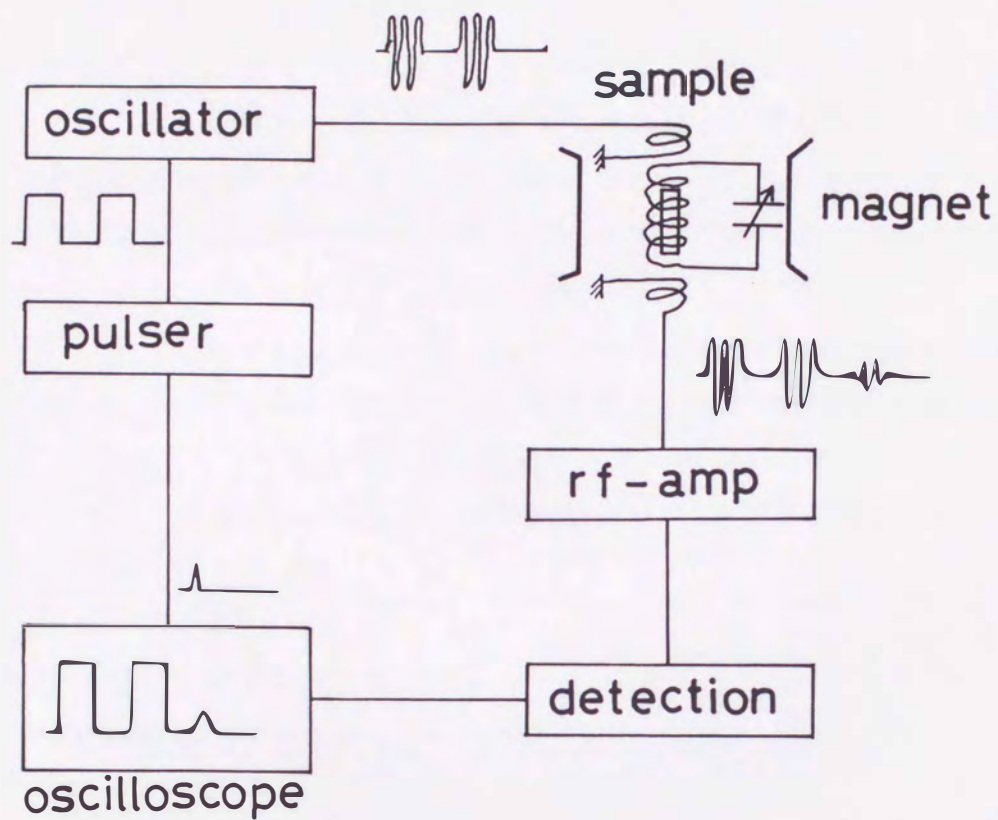


図2-2 パルスNMRのブロックダイアグラム

トルや外部磁場依存を解析すれば磁性原子の配向状況を知ることができる。スペクトルや外部磁場依存等の具体的な解析方法は、磁性原子の配向モデルを考え、観測値と比較しながらベストフィットするモデルを決定していく。

図 1. 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理。左側は、磁場を印加した状態で、核スピンがランダムに配向している状態を示している。右側は、磁場を印加した状態で、核スピンが配向した状態を示している。この配向は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。この相互作用は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。この相互作用は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。

図 2. 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理。左側は、磁場を印加した状態で、核スピンがランダムに配向している状態を示している。右側は、磁場を印加した状態で、核スピンが配向した状態を示している。この配向は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。この相互作用は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。

2. 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理

2.1 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理

図 3. 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理。左側は、磁場を印加した状態で、核スピンがランダムに配向している状態を示している。右側は、磁場を印加した状態で、核スピンが配向した状態を示している。この配向は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。この相互作用は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。

図 4. 磁気共鳴 (NMR) 実験の原理。左側は、磁場を印加した状態で、核スピンがランダムに配向している状態を示している。右側は、磁場を印加した状態で、核スピンが配向した状態を示している。この配向は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。この相互作用は、核スピンの磁気モーメントと外部磁場の相互作用によって生じる。

第3章 NMRによる磁気相図の決定

要旨

磁化率と比熱（第1章の3-2）による混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の相図（図1-28, 1-32）では，約2.5K以下の広い濃度領域にわたってリエントラントスピングラス相が存在することまでは明らかになっている．しかし，反強磁性相とリエントラントスピングラス相との境界に関しては詳細な全体の様子は明らかになっていない．この章ではリエントラントスピングラス相においてのみ現れるゼロ磁場スペクトルにおけるサテライトラインの生成消滅温度から反強磁性相とリエントラントスピングラス相との境界を詳細に決定した実験結果について述べる．

リエントスピングラス相には長距離秩序スピンの存在するが，中間濃度領域においては2つの反強磁性状態（ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造をもつ反強磁性領域と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造をもつ反強磁性領域）が共存していることも明らかにする．またサテライトラインの存在そのものがこの混晶のIsing性の強さを表していることを示す．

1. 反強磁性領域とスピングラス領域の共存

・・・ ゼロ磁場スペクトル ・・・

一般にリエントラントスピングラス（RSG）相とは長距離秩序とスピングラス（SG）状態が共存している混合相を意味する．Heisenberg系では1つのスピンの縦成分が長距離秩序，横成分が凍結したSG状態として共存している．²¹⁾

Ising系リエントラントスピングラスの場合は横成分を持たないので，各スピンの縦成分が長距離秩序状態かSG状態のどちらかに関与しており，空間的領域の混在と考えられる．序論でも述べたように，混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はIsing性の強い混晶である．従って，以下本論文では長距離秩序やSG状態は全て空間的領域の混在を意味している．

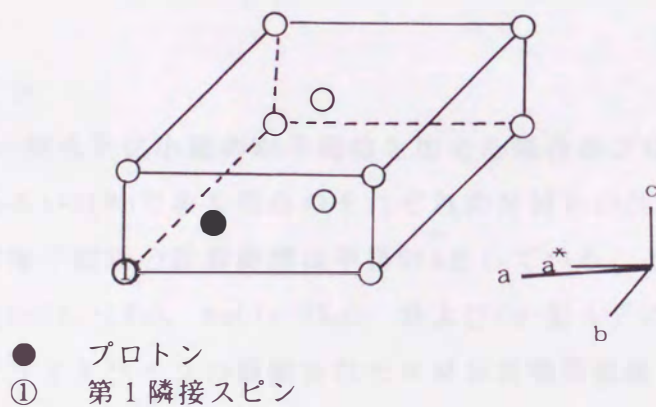
純 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトン核のNMR周波数は表3-1に示すようにほぼ18MHzである． $1.5 \pm 0.1\text{K}$ におけるゼロ磁場スペクトルの濃度変化について代表的な結果を図3-1に示す．図3-1に示すようにメインラインの周波数はMn濃度に依

表3-1 各スピン構造におけるプロトンNMR共鳴周波数計算値

スピン構造 第1隣接スピン	Co-型 AF (MHz)	Mn-型 AF (MHz)
Co	17.95	13.12
Mn	24.00	17.96

* Co-型, Mn-型とはそれぞれ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造を表す.

** 第1隣接スピンは注目するプロトンと下図のような位置関係にある.



存せず、約18MHzから大きく変化していない。この結果はメインラインはCo-型、またはMn-型AFが全濃度領域で存在することの反映であると考えられる。このことはRSG相では長距離秩序とSG領域が混在していることから合理的な結果である。また、後述するように、中間濃度領域において2.5K以上のAF相の温度領域でもメインラインはそのまま存在している。このことからメインラインは長距離秩序であるCo-型、またはMn-型AFのプロトン核によることは明らかである。

$x = 0.036$ ではシャープなメインラインと24MHz付近に弱いサテライトラインが見られるが、 $x = 0.16$ になるとサテライトラインは消滅している。 x が更に増加すると再びサテライトラインが現れ、ピーク周波数が低周波数側にシフトしながら強度も強くなっていく。更に x が増加すれば強度は弱くなり、やがて $x = 0.95$ では再びシャープなメインラインのみとなっている。このスペクトルの変化はMn濃度の増加に伴いCo-型AF相からRSG相を経てMn-型AF相へと転移する過程を反映していると思われる。

純 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も共に反強磁性体なので、混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の $x = 0$ と1の付近は反強磁性(AF)相であろう。従って、図1-28, 1-32の相図ではあまりはっきりしないが、比熱や帯磁率から得られた転移点2.5Kより低温の約1.5KでCo-rich側からMn濃度を増加させていく場合を考えると、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造(Co-型)をもつAF相から長距離秩序とSG領域の混在するRSG相を経て $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造(Mn-型)をもつAF相へと転移していくと考えられる。

1-1. メインライン

表3-1に、Co-型AFに少量のMn不純物を加えた場合のプロトンに対する第1隣接スピンのCoあるいはMnである場合のそれぞれのNMRの共鳴周波数の計算値を示す。但し、双極子磁場の計算範囲は半径50Åとしている。その際、磁気モーメントの大きさは純 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、およびCo-型AFに少量のMn不純物を加えた場合のサテライトラインの観測されたNMR共鳴周波数と一致すると仮定する。その結果、磁気モーメントの大きさはCo-型AFではCoを $3.40 \mu_B$ 、Mnを $4.89 \mu_B$ 、また、Mn-型AFの場合はCoを $3.40 \mu_B$ 、Mnを $4.71 \mu_B$ と仮定する(μ_B :ボーア磁子)。計算の詳細については第4章・2-1「プロトンの受ける双極子磁場と磁気モーメントの大きさ」で述べる。

メインラインがCo-型またはMn-型AFのプロトン核によることまでは明らかで

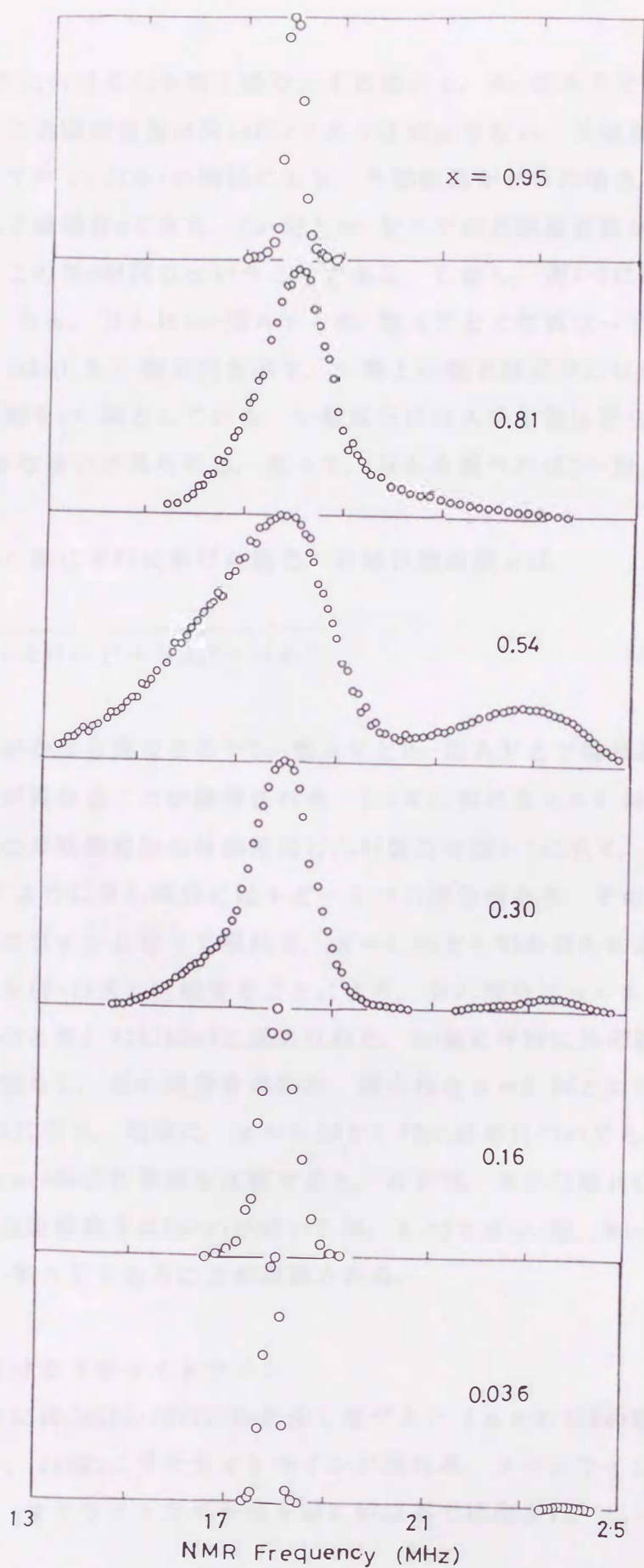


図3-1 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMRスペクトルの濃度変化.
ゼロ磁場, $1.5 \pm 0.1 \text{ K}$.

あるが、Co-型AFにおけるCoを第1隣接とする場合も、Mn-型AFでMnを第1隣接とする場合も共に共鳴周波数は約18MHzであり区別出来ない。共鳴周波数 ν は磁場Hと $\nu = \gamma \cdot H$ ($\gamma = \gamma_N/2\pi$)の関係にあり、外部磁場がゼロの場合、Hはプロトンにかかる双極子磁場H_dである。Co-型とMn-型AFの共鳴周波数がほぼ同じであると言うことはこのH_dが同じということである。しかし、表3-2に示すようにH_dの各成分H_{dx}, H_{dy}, H_{dz}はCo-型AFとMn-型AFとでは異なっている。ただし、ここではx, y, zはa*, b, c-軸方向を示す。a-軸とc-軸とは完全には直交していないので直交する軸をa*-軸としている。b-軸成分には大きな差は見られないが、a*-軸成分には大きな違いが見られる。従って、H_{dx}を較べればCo-型AFとMn-型AFを区別できる。

外部磁場H_Eをa*-軸に平行にかけた場合、NMR周波数 ν は、

$$\nu = \gamma \cdot \sqrt{(H_E \pm H_{dx})^2 + H_{dy}^2 + H_{dz}^2} \quad (3-1)$$

で与えられ、H_{dx}がかなり異なるのでCo-型AFとMn-型AFとでは外部磁場に対する周波数の変化が異なることが期待される。1.5Kにおけるx=0.06と0.95におけるメインラインの共鳴周波数の外部磁場(//a*)依存を図3-2に示す。反強磁性なので(3-1)式に示すようにH_{dx}成分には+と-2つの成分がある。そのため周波数の磁場依存は2本のラインとなって現れる。x=0.06と0.95のH_{dx}の差異は明らかである。観測値を(3-1)式と比較することにより、H_{dx}成分はx=0.06のとき0.547(kOe), 0.95のとき1.425(kOe)と求められた。b-軸に平行に外部磁場をかける場合も同様の測定をし、H_{dy}成分を求めた。得られたx=0.06と0.95における各成分の値を表3-2に示す。同様に、x=0.30と0.70の結果についても示す。下段の観測値と上段のpure系の計算値を比較すると、AF相、RSG相共にメインラインに反映される長距離秩序はCo-richのx=0.06, 0.30ではCo-型、Mn-richのx=0.70, 0.95ではMn-型AFであることが結論される。

1-2. Co-型AFにおけるサテライトライン

図3-1に示すように純CoCl₂·2H₂OにMnを少し混ぜると(x=0.036の場合)約18MHzにメインライン、24MHzにサテライトラインが現れる。メインラインは全濃度領域で観測される。サテライトラインはxが0.07以下で観測され、ピーク周波数

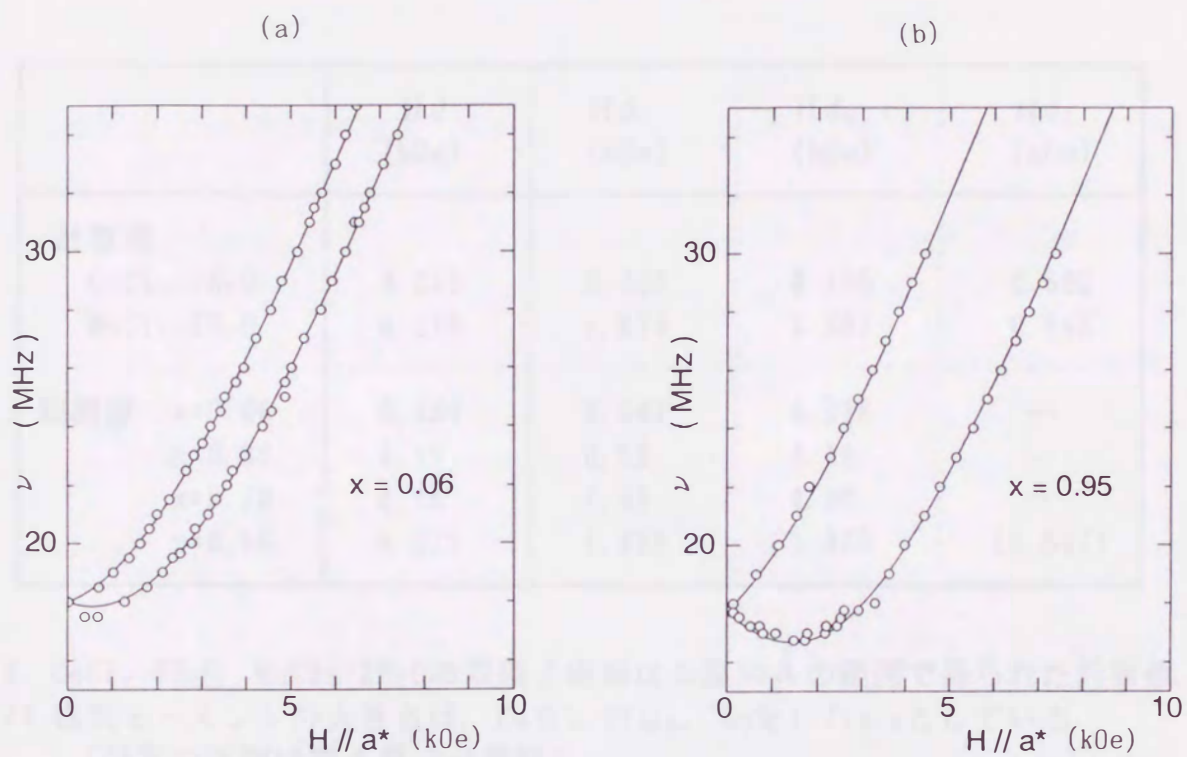


図3-2 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMRにおけるメインラインの周波数の外部磁場依存. $1.5 \pm 0.1\text{K}$, (a) $x = 0.06$, (b) $x = 0.95$.

表3-2 双極子磁場の各成分

	H d (kOe)	H d _x (kOe)	H d _y (kOe)	H d _z (kOe)
計算値				
CoCl ₂ ·2H ₂ O	4.215	0.395	4.156	0.590
MnCl ₂ ·2H ₂ O	4.218	1.674	3.857	0.345
観測値				
x=0.06	4.124	0.547	4.216	—
x=0.30	4.19	0.59	4.18	—
x=0.70	4.16	1.41	4.00	—
x=0.95	4.227	1.425	3.928	(0.641)

* CoCl₂·2H₂O, MnCl₂·2H₂Oの双極子磁場は半径50 Åの範囲で得られた計算値.

** 磁気モーメントの大きさは, Coを3.40 μ_B, Mnを4.71 μ_Bとしている.

(計算の詳細は第4章 2-1参照)

は濃度依存せず一定である。表3-1に示すようにCo-型AFにおいて第1隣接スピ
ンがMnである場合の共鳴周波数は24.00MHzである。このサテライトラインはCo-型
AFのスピ構造においてMnスピが単純にCoスピと入れ替わったことによる
ものであることは既にFijii, Kubo等によっても確認されている。^{46), 51), 52)}

図3-3に低濃度領域におけるサテライトラインとメインラインの相対強度の濃度依
存を示す。サテライトラインは約 $x = 0.02$ で最大値をもち、Mn濃度が増加すると
消滅してしまう。メインラインはCo-型AFのスピ構造でのCoスピを第1隣接
とするプロトンの信号であり、サテライトラインは同じCo-型AFにおけるMnスピ
を第1隣接とするプロトンの信号である。従ってサテライトラインとメインラ
インの積分強度比は $x / (1 - x)$ となるはずである。確かに図3-3に示すように
 x が0.02以下の低濃度では観測された相対強度は計算値とほぼ一致している。し
かし、それ以上の濃度になると急激に減少し、 x が0.07以上ではメインラインの
 10^{-4} 以下になり消滅する。本来ならば、例えば $x = 0.16$ の場合、メインラインの
1/10以上強度でサテライトラインが観測されるはずであるが、図3-1に示す様にサ
テライトラインは全く観測されない。なぜCo-型AFにおけるMnスピによるサテ
ライトラインが x が0.07以上で消滅してしまうのか、その明確な理由は未だ得ら
れていない。一般に、スピエコーの信号強度は第1パルスと第2パルスまでの
時間を τ 、核スピースピン緩和時間を T_2 とすると、 $\exp(-2\tau/T_2)$ と指数関
数的に減衰する。このサテライトラインの消滅も T_2 が短くなるためと考えられる
が、サテライトライン強度の τ 依存は単純な指数関数的減衰ではなく、1つの T_2
では表せない減衰振動形となっている。従って、核スピースピン緩和時間 T_2
は必ずしも明らかでないが、緩和時間が短くなることがサテライトライン消滅の
理由であろうと予想される。

1-3. Mn-型AFにおけるサテライトライン

Mn-型AF相中ではCoを第1隣接とする場合、表3-1に示すようにサテライトラ
インは13MHz付近に観測されるはずである。しかし、全濃度領域にわたって13MHz
付近にサテライトラインは全く観測されない。観測されない理由は現時点では不
明であるが、 T_2 が短いためであろうと予想される。Co-型AF相中でMnを第1隣
接とする24MHz付近のサテライトラインが消滅する問題と併せて現在研究中である。

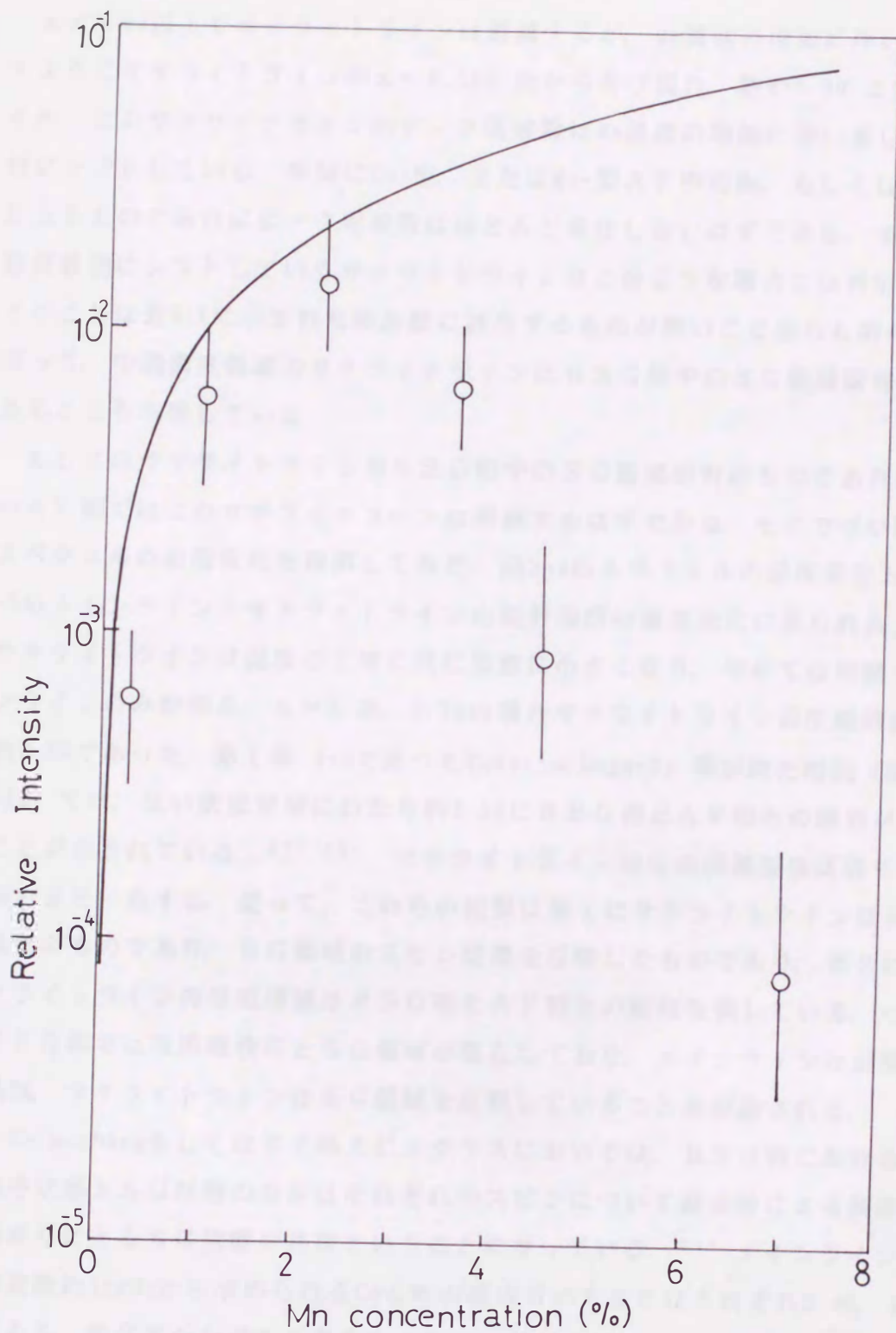


図3-3 Co-型反強磁性相でのサテライトライン(24MHz)の相対強度.
実線はMnとCoの濃度比, $x/(1-x)$.

1-4. 中間濃度領域のサテライトライン

$x = 0.07$ 以上でサテライトラインは消滅するが、Mn濃度の増加に伴い図3-1に示すようにサテライトラインが $x = 0.30$ 付近から再び現れ、約 $x = 0.90$ まで存在する。また、このサテライトラインのピーク周波数はMn濃度の増加に伴い著しく低周波側にシフトしている。単純にCo-型、またはMn-型AF中のMn、もしくはCoスピンによるものであればピーク周波数はほとんど変化しないはずである。すなわち、低周波側にシフトしていくサテライトラインはこのような場合には対応しない。このことは表3-1に示された周波数に該当するものが無いことから明らかである。従って、中間濃度領域のサテライトラインはRSG相中のSG領域固有のものであることを示唆している。

もしこのサテライトラインがRSG相中のSG領域固有のものであれば、高温のAF相ではこのサテライトラインは消滅するはずである。そこでゼロ磁場でのスペクトルの温度変化を観測してみた。図3-4のスペクトルの温度変化および図3-5のメインラインとサテライトラインの相対強度の温度変化に見られるように、サテライトラインは温度の上昇と共に急激に小さくなり、やがては消滅してメインラインのみが残る。 $x = 0.30, 0.70$ の場合サテライトラインの生成消滅温度は、約2.3Kであった。第1章 3-2で述べたDeFotis, Deguchi 等が得た相図(図1-28, 1-32)では、広い濃度領域にわたり約2.5KにRSG相とAF相との境界が存在することが示されている。^{47), 48)} サテライトラインの生成消滅温度は彼らの結果とおおよそ一致する。従って、これらの結果は第1にサテライトラインはRSG相固有のものであり、SG領域のスピン状態を反映したものであり、第2にこのサテライトラインの生成消滅はRSG相とAF相との転移を表している。つまり、RSG相では長距離秩序とSG領域が混在しており、メインラインは長距離秩序領域、サテライトラインはSG領域を反映していることが結論される。

HeisenbergもしくはXY系スピングラスにおいては、RSG相における長距離秩序状態とSG状態の共存はそれぞれのスピンについて縦成分による長距離秩序、横成分によるSG状態の共存ということになっている。²¹⁾ メインラインの共鳴周波数約18MHzから求められるCoとMnの縦成分の大きさはそれぞれ $3.40, 4.71 \mu_B$ である。磁化率から求められたCoとMnのg-値^{44), 45)} 7.3と2から磁気モーメントの大きさはCoで $3.65 \mu_B$ 、Mnで $5 \mu_B$ である。従って、これから概算される横成分の大きさは、Coで $1.32 \mu_B$ 、Mnで $1.68 \mu_B$ となる。つまり、CoスピンもMnスピンも長距

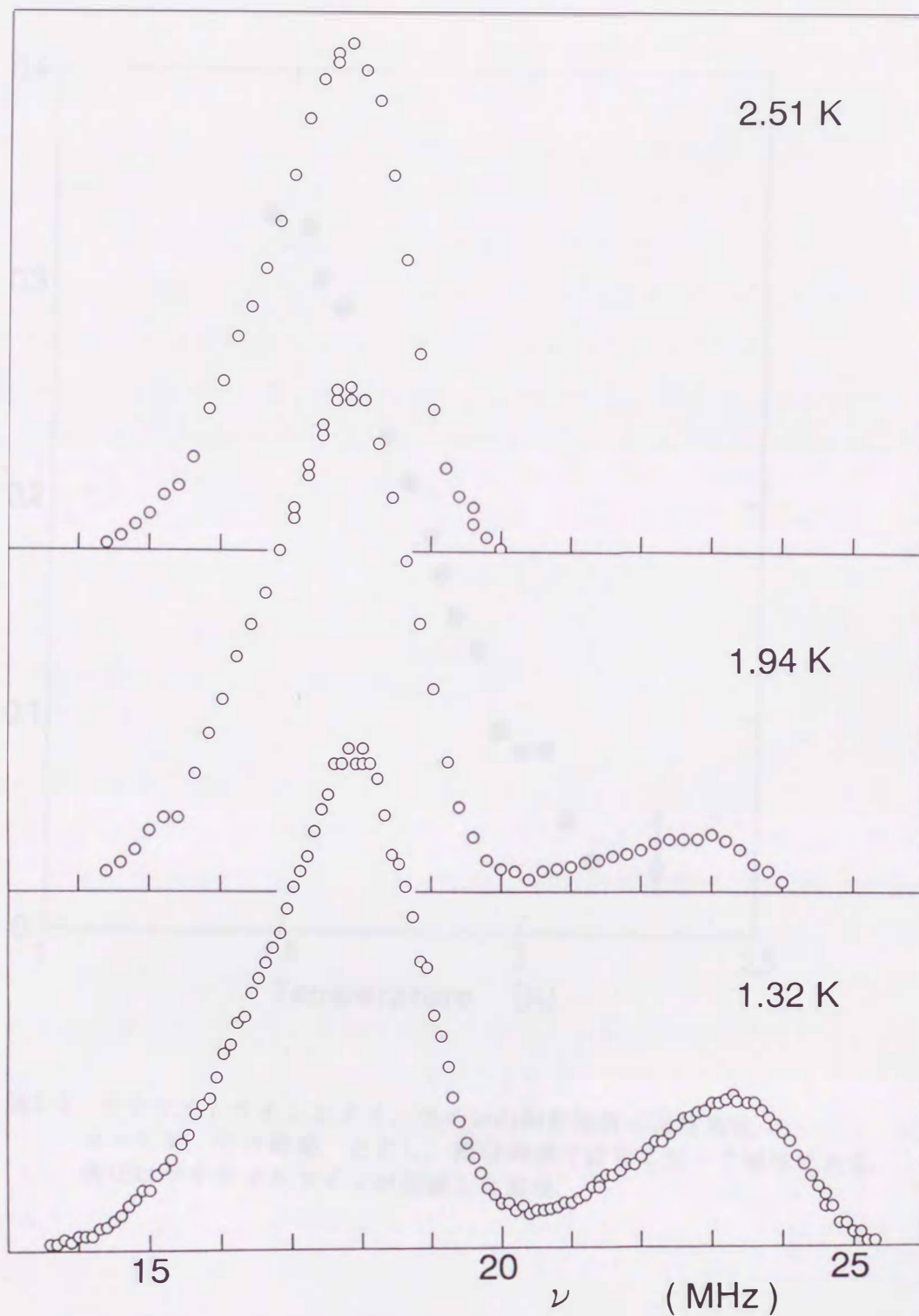


図3-4 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMRスペクトルの温度変化.
 $x = 0.46$, ゼロ磁場.

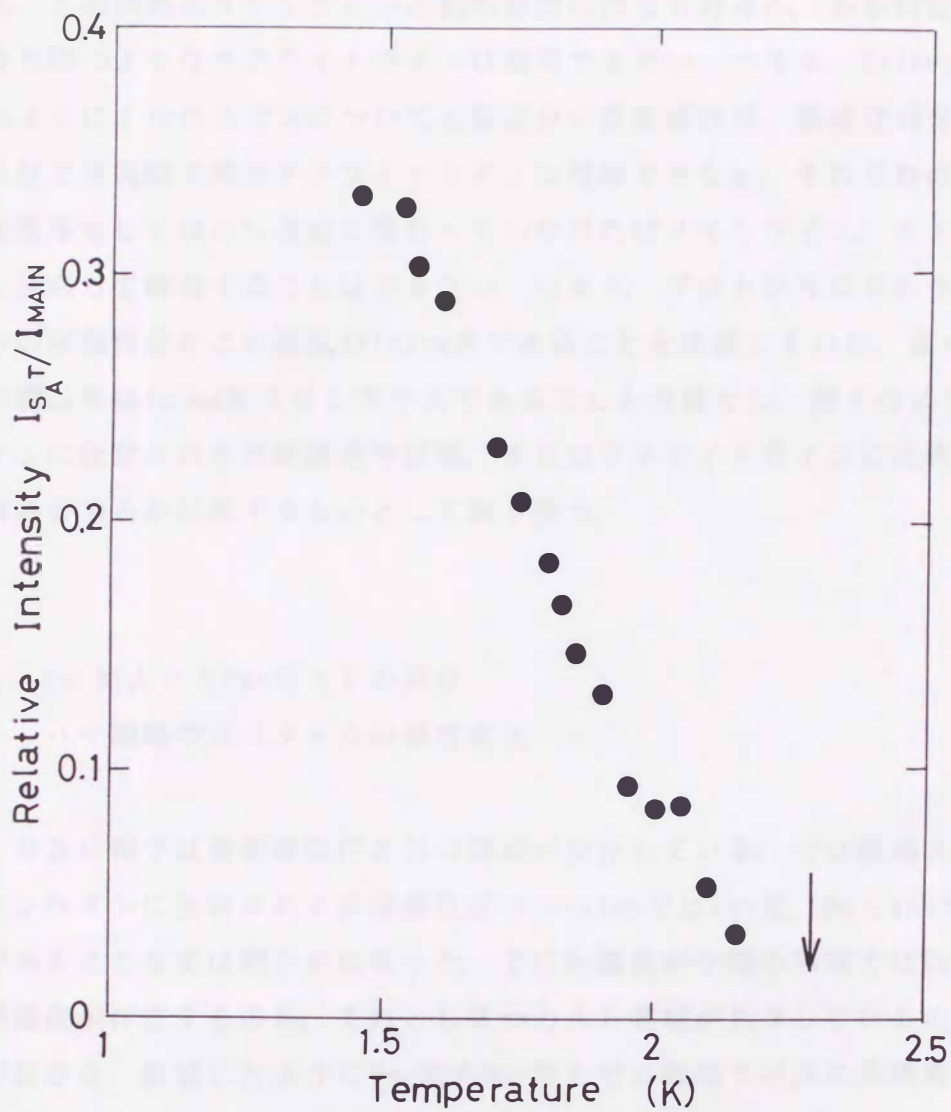


図3-5 サテライトラインとメインラインの相対強度の温度変化。
 $x = 0.30$, ゼロ磁場。ただし、積分強度ではなくピーク強度である。
 矢印はサテライトラインが消滅した温度。

離秩序を保ちながらb-軸と平均約 20° の角度でランダムに凍結していることになる。この状態はメインラインの幅の原因にはなり得るが、ある特定のピーク周波数を持つようなサテライトラインは説明できない。つまり、Heisenberg型やXY型のように1つのスピンについての縦成分の長距離秩序、横成分のSG凍結という共存では実験で得たサテライトラインは理解できない。それぞれのスピンが長距離秩序もしくはSG凍結に関わっていなければメインライン、サテライトラインと区別して観測することはできない。つまり、プロトンNMRのサテライトラインの存在自身がこの混晶がIsing系であることを実証している。従って、以下、この混晶系はIsing系スピングラスであることを前提とし、個々のスピンはメインラインに反映される長距離秩序状態、またはサテライトラインに反映されるSG状態のどちらかに属するものとして取り扱う。

2. Co-型AFとMn-型AFの共存

… 磁場中スペクトルの濃度変化 …

RS G相では長距離秩序とSG領域が共存している。ゼロ磁場スペクトルのメインラインに反映される長距離秩序はCo-richではCo-型、Mn-richではMn-型AFであることまでは明らかになった。ではMn濃度が中間の領域ではCo-型、Mn-型の境界濃度が存在するのか、それとも2つのAF領域が共存しているのかという疑問が起きる。前述したようにCo-型もMn-型もゼロ磁場では共に共鳴周波数は約18MHzであり区別出来ない。しかし双極子磁場の各成分は異なるので磁場中スペクトルでは仮に共存していたとしてもCo-型とMn-型を分離して観測できる。

図3-6に代表的な磁場中スペクトルの濃度変化を示す。ここでは磁場はa'-軸に平行である。これらはガウス形のラインの重なりと仮定して、図3-6に示すように分解することができる。Mn濃度xが0.46ではピークが1.8と3.3kOeをピークとする2つのガウス形ラインの重なりとしてほぼ理解できる。これら2つのピークはCo-型AFの信号に相当する。約5kOeの磁場を中心とした幅の広い弱い信号は試料の表面にできる不純物 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のプロトンNMR信号である。一方、x = 0.86ではピークが0.9と3.4kOeのガウス形ラインの重なりとしてほぼ理解できるが、これはMn-型AFの信号に相当する。

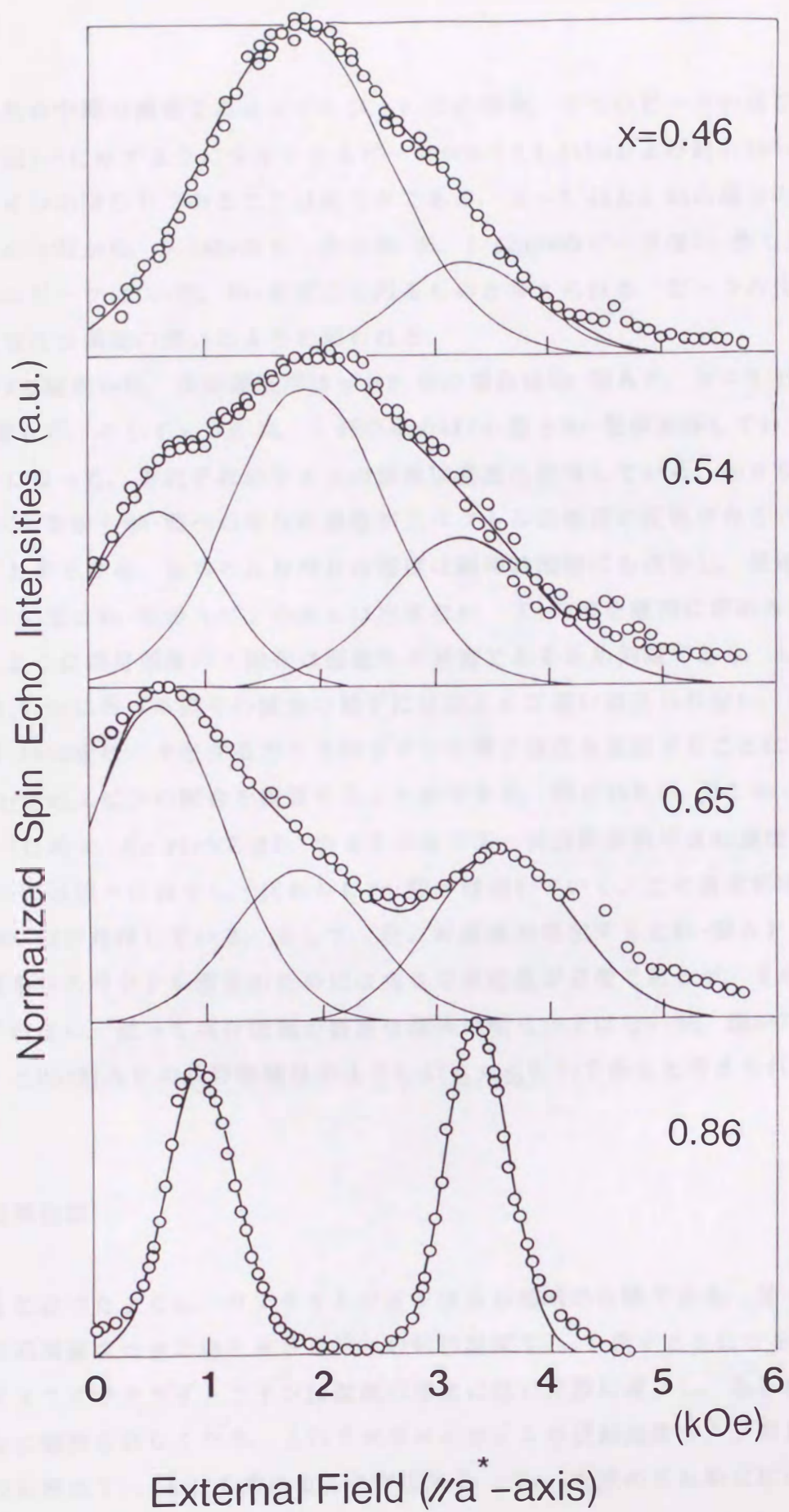


図3-6 磁場中スペクトルの濃度変化. $1.45 \pm 0.05 \text{ K}$.
実線はガウス形ラインおよびその重ねあわせである.

これらの中間の濃度である $x = 0.54$, 0.65 の場合, 2つのピークの重なりではなく, 図3-6に示すように少なくともピークが 0.7 と 1.8kOe および約 3.3kOe のガウス形ラインの重なりであることは明らかである. $x = 0.46$ と 0.86 の場合のピーク磁場との比較から, 0.7kOe のピークは Mn-形, 1.82kOe のピークは Co-型であり, 約 3.3kOe のピークは Co-型, Mn-型双方に因るものと考えられる. ピークの位置のわずかな変化は濃度の違いによると思われる.

図3-6の結果から, 長距離秩序は $x = 0.46$ の場合は Co-型 AF, $x = 0.86$ の場合は Mn-型 AF, そして $x = 0.54$, 0.65 の場合は Co-型と Mn-型が共存していることが明らかになった. それぞれのラインの強度は濃度に依存している. つまり, 濃度による Co-型から Mn-型への変化の過程がスペクトルの強度に反映されていると考えることができる. もちろん NMR の強度は緩和時間等にも依存し, 単純に強度の比が Co-型と Mn-型のスピンの比とは出来ない. T_2 の値を厳密に求めることは前述したように信号強度の τ 依存は振動形の減衰であるため困難である. しかし, 0.7 と 1.8kOe における信号の減衰の様子にはほとんど違いは見られない. 従って, 0.7 と 1.8kOe をピークとするガウス形ラインの積分強度を比較することにより Co-型と Mn-型のスピンの割合を概算することができる. 得られた Co-型と Mn-型の割合を図3-7に示す. Co-rich では Co-型 AF のみであった長距離秩序は Mn 濃度の増加に伴い Co-型は徐々に減少し, 代わりに Mn-型が増加していく. この濃度領域では Co-型と Mn-型が共存している. そして, 更に Mn 濃度が増加すると Mn-型 AF のみとなる. 磁場中スペクトル測定のためには大きな単結晶が必要であるが, その作成は容易ではない. 従って共存領域の厳密な境界は明らかではないが, 図3-7から Co-型 AF と Mn-型 AF の共存領域はおおよそ $0.47 \leq x \leq 0.73$ であると考えられる.

3. 磁気相図

以上に述べたように, サテライトラインは SG 領域の反映である. 従って, その生成消滅温度は AF 相と RSG 相との転移温度 T_{RSG} を表すことになる. 図3-5に示すようにサテライトラインは温度の増加に伴い急激に減少し, ある温度からは完全に観測されなくなる. このサテライトラインの消滅温度を AF 相と RSG 相との転移点 T_{RSG} として求めることが出来る. T_{RSG} を求めるために広い濃度領

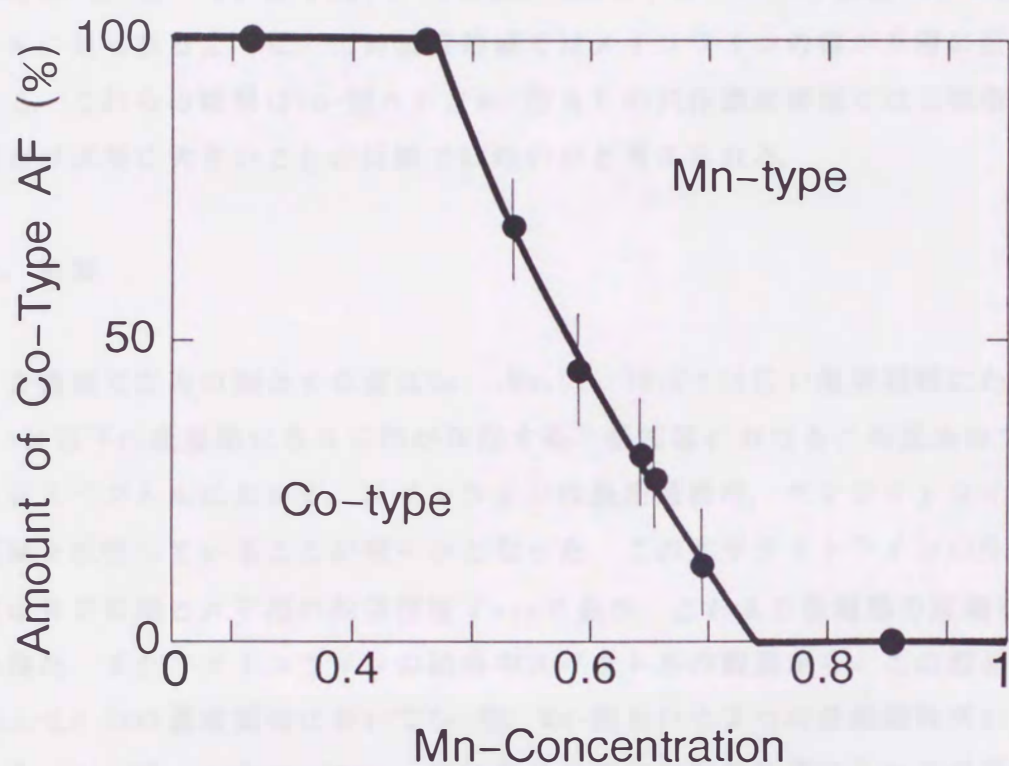


図3-7 Co-型反強磁性秩序に属するスピンの割合.
(磁場中スペクトルの積分強度より概算.)

域にわたってゼロ磁場スペクトルのサテライトラインの温度変化を観測した。サテライトラインの生成消滅温度から得られた磁気相図を図3-8に示す。高温部の常磁性相とAF相との境界はDeFotis, Deguchi等によるものである。図3-8における破線は図3-7より得られたCo-型AFとMn-型AFの共存領域の境界である。

図3-8に示すように、この共存領域、とりわけ $x = 0.55 \sim 0.65$ では T_{RSG} が他の濃度領域に較べてかなり低い。また図3-1に示す $x = 0.54$ の混晶のゼロ磁場スペクトルに見られるように、この濃度領域ではメインラインの幅が非常に広がっている。これらの結果はCo-型AFとMn-型AFの共存濃度領域では交換相互作用の競合が非常に大きいことの反映ではないかと考えられる。

4. 結論

交換相互作用の競合する混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では広い濃度領域にわたって約2.3K以下の低温部にRSG相が存在する。低温部におけるこの混晶のプロトンNMRスペクトルにおいて、メインラインは長距離秩序、サテライトラインはSG領域を反映していることが明らかとなった。このサテライトラインの生成消滅温度はRSG相とAF相の転移温度 T_{RSG} であり、これより低温部の詳細な磁気相図を得た。また、メインラインの磁場中スペクトルの観測から、この混晶では $0.47 \lesssim x \lesssim 0.73$ の濃度領域においてCo-型、Mn-型という2つの長距離秩序が共存していることが明らかとなった。一般にRSG相の長距離秩序はその高温部の長距離秩序相の秩序であり、単一であって共存はしていない。本実験では2つの長距離秩序が共存しているRSG相を初めて観測した。

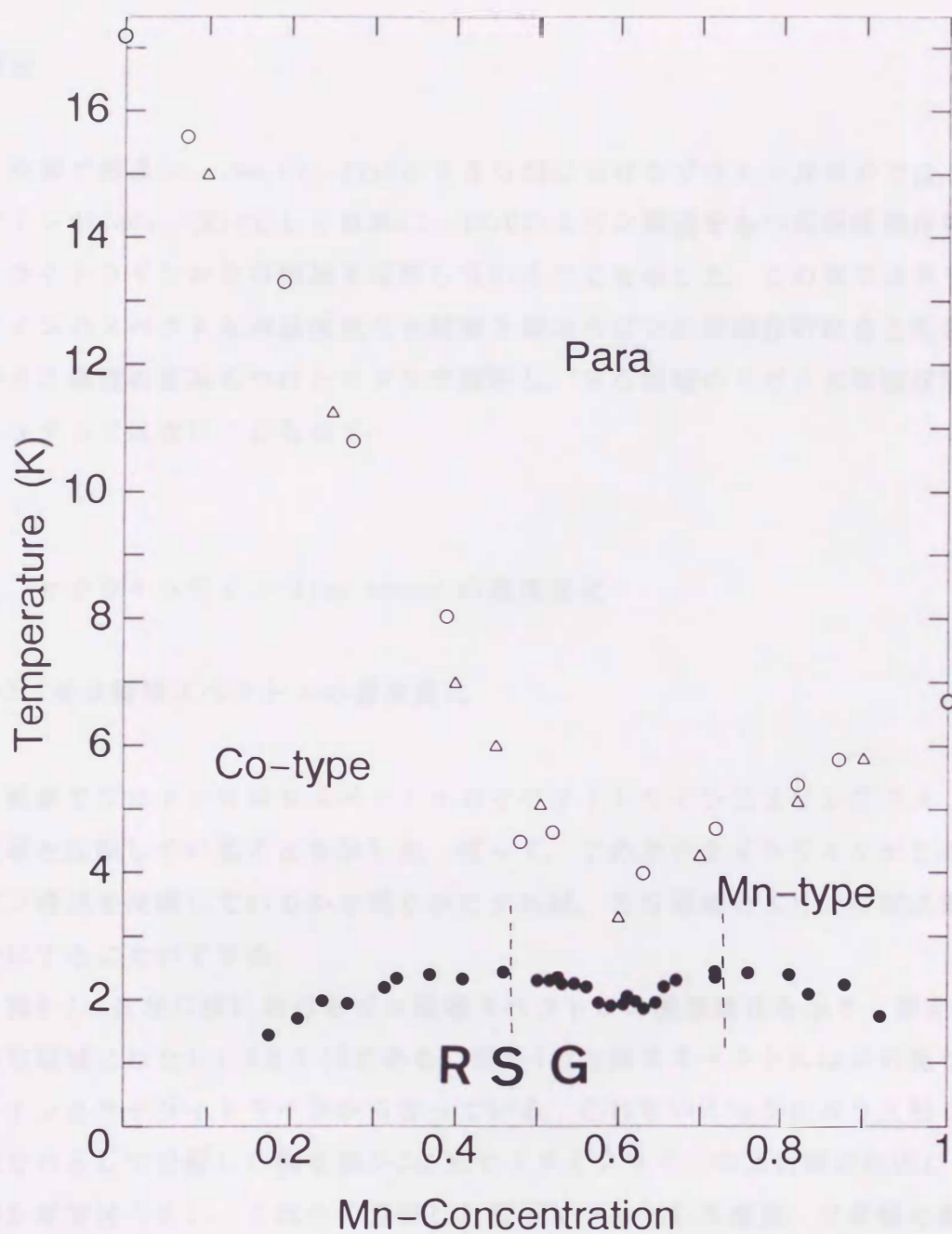


図3-8 混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気相図.

Co-type, Mn-typeはそれぞれ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピ構造をもつ反強磁性相. T_{RSG} (●)はプロトンNMRのサテライトラインの生成消滅温度より決定した. T_N は比熱(O)と帯磁率(Δ)より既に決定されたもの.^{47), 48)}

破線はCo型とMn型反強磁性秩序が混在する濃度領域 $0.47 \lesssim x \lesssim 0.73$.