

かごめ格子反強磁性体 Cr-Jarosite 化合物
の磁性と NMR

森本 多磨喜

博士 (理学)

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科

物質構造科学専攻

平成 16 年度

(2004)

要 旨

最も単純なフラストレーション系であるかごめ格子反強磁性体の中でも Cr ジャロサイト化合物 $ACr_3(OH)_6(SO_4)_2$ (A は 1 価の陽イオン) は磁性スピンの $3/2$ で量子揺らぎが大きい典型的な試料である。しかし、実験が少ない上に結果が相互に矛盾し、低温でのスピン状態ははっきりしていない。

本研究は 5 種類の試料 (A=K, Na, Rb, NH_4 および $KCr_3(OD)_6(SO_4)_2$) の磁化率測定、パルス NMR 法を広い温度 (0.03-300K) 領域と磁場 (1-62kG) 領域で行い、その結果を解析して、Cr ジャロサイト系の相転移の全体像を明らかにしたものである。

磁化率の測定は低温 (40-300K) まで高温展開の理論によく一致し、フラストレーション系の特性をはっきり示した。陽子 NMR (H-NMR) は高温で 2 本のピークに分離する。その一方が完全なかごめ格子に属する H によるものであることを重陽子化試料の D-NMR を用いて示した。このピークのシフトの温度依存性から完全なかごめ格子では 4-30K の温度領域でスピンの 120° 構造の *plaquette* を形成し、それらが独立に激しく揺らいでいる Cooperative Paramagnet (CP) 相であることを明らかにした。対称性を崩す摂動や面間相互作用がなければ、CP 相は $T=0K$ まで存続し、基底状態はスピン液体的なものとなるだろう。実際の試料は 4K 付近でスピン凍結を示した。凍結相は低磁場では $q=0$ (長距離秩序) 相、スピングラス相、CP 相が共存するが、高磁場では $q=0$ 状態は現われない。NMR の解析からスピングラス相は *plaquette* の折り込みによるトポロジカルスピングラスであることを明らかにした。上述のような CP 相、トポロジカルスピングラス相の存在はこの実験によって初めて確かめられた。 $NH_4Cr_3(OH)_6(SO_4)_2$ の場合は 8K で凍結が起こり、面間相互作用の関与を示唆している。 $NaCr_3(OH)_6(SO_4)_2$ の場合には凍結温度は 0.1K で、0.03K でも大部分のスピンは激しく揺らいでいる。

目次

第1章	序論	1
1.1	フラストレーション	1
1.2	フラストレーション系の ordering	2
第2章	かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体	5
2.1	フラストレーション系の一般論	5
2.1.1	フラストレーション系の古典的な基底状態 (120° 構造)	5
2.1.2	フラストレーション系に加わる摂動による秩序の実現	5
2.1.3	Order-by-disorder と量子揺らぎ	6
2.2	かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体の理論	7
2.2.1	ユニット三角形	7
2.2.2	長距離秩序状態	7
2.2.3	フラストレーション系における disordered state	8
2.2.4	スピンの折り込み (spin folding) と order-by-disorder	9
2.2.5	これまでの理論的研究	10
2.3	かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体の実験	12
2.3.1	Fe ジャロサイト : $\text{AFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	13
2.3.2	Cr ジャロサイト : $\text{ACr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	15
2.4	本研究の目的	16
第3章	実験方法	18
3.1	試料	18
3.1.1	結晶構造	18
3.1.2	Cr^{3+} イオン間の超交換相互作用	19
3.1.3	非化学量論的組成 (nonstoichiometry) の影響	20
3.2	Cr-ジャロサイトの合成	21
3.2.1	合成方法	21
3.2.2	試料の解析	22
3.3	実験方法と装置	24
3.3.1	磁化測定	24
3.3.2	パルス NMR 法によるスペクトルと核スピン格子緩和時間の測定	24
第4章	磁化率	29
4.1	Cr ジャロサイトの磁化率	29
4.2	高温における磁化率の温度依存性	33
4.3	低温における磁化率の温度依存性とヒステリシス曲線	38
4.4	まとめ	44

第5章	NMR スペクトル	45
5.1	Cr-Jarosite の H-NMR スペクトル	45
5.1.1	K-CrJ(Kyoto) : H-NMR	45
5.1.2	K-CrJ(Wien) : H-NMR	63
5.1.3	Rb-CrJ : H-NMR	64
5.1.4	NH ₄ -CrJ : H-NMR	65
5.1.5	Na-CrJ : H-NMR	68
5.2	D-NMR スペクトル	71
5.2.1	電気四重極相互作用	71
5.2.2	D-NMR の常磁性相	71
5.2.3	スペクトルの温度変化	74
5.2.4	凍結相	74
5.2.5	残留陽子の H-NMR スペクトル	77
5.3	Rb-CrJ 試料の Rb-NMR スペクトル	79
5.3.1	常磁性相	79
5.3.2	SG 相	80
第6章	NMR スペクトルの解析	83
6.1	常磁性相	83
6.2	Cooperative Paramagnet 相の領域 (30~4K)	84
6.2.1	低磁場側ピークの turning	84
6.2.2	NMR シフトと完全なかごめ格子の磁化率	86
6.3	凍結相 I (2K < T < 4K) の NMR スペクトル	87
6.3.1	q=0 構造の成分	88
6.3.2	ブロードピークとサイドピークの解析方法	88
6.3.3	plaquette の折り込み (spin folding) と H-NMR の SG 相スペクトル	89
6.3.4	Rb-NMR SG 相のスペクトル	94
6.4	凍結相 II (T < T _{c2}) の NMR スペクトルの解析	94
6.5	凍結相のまとめ	96
6.5.1	スピン折り込み	96
6.5.2	Rb-CrJ の SG 相	97
6.5.3	Cr-ジャロサイトにおける面間相互作用	97
6.5.4	Na-CrJ の凍結	98
6.5.5	低温で残留するシャープピーク	100
第7章	核スピン-格子緩和	101
7.1	核スピン-格子緩和時間 T ₁ の測定	101
7.1.1	磁化の回復曲線	101
7.1.2	核スピン-格子緩和率の温度依存性	103
7.1.3	凍結相の各成分の緩和率	109
7.2	核スピン-格子緩和	110
7.2.1	核スピン-格子緩和の機構	110
7.2.2	常磁性相の核スピン緩和	110
7.2.3	Cooperative Paramagnet (CP) 相のスピン緩和	111

7.2.4	凍結相のスピソ緩和	111
7.2.5	Na-CrJ の陽子スピソ緩和	113
第8章 結論		114
8.1	Cr-ジャロサイトの磁氣的性質の系列	114
8.2	これまでのCr-ジャロサイトの実験との比較	116
8.3	まとめ	117
Appendix 1 Rb の四重極相互作用		120
1.	四重極相互作用	120
2.	Rb の四重極相互作用	121
Appendix 2 四重極相互作用による splitting		123
1.	常磁性相	123
1.1	($\pm 3/2 \Leftrightarrow \pm 1/2$) 遷移	123
1.2	($\pm 1/2 \Leftrightarrow \mp 1/2$) 遷移	124
2.	SG 相	124
2.1	スピソ面がかごめ面上にある領域のスペクトル	124
2.2	スピソ折り込み (spin folding) の領域のスペクトル	125
Appendix 3 スピソ折り込み		127
Appendix 4 かごめ格子系における理論		132
1.	平均場近似	132
1.1	交換相互作用する系の平均場近似の一般論	132
1.2	かごめ格子の場合	134
2.	かごめ格子におけるスピソ波	136
謝辞		139

第1章 序論

1.1 フラストレーション

一般に相互作用を持つ多数の粒子からなる一様な系は温度が相互作用の温度スケール以下になると、長距離秩序を持つ自由エネルギー極小の状態になる。低い温度ではエントロピー項が小さくなるので系の基底状態を実現する。磁気現象におけるこのような状態が強磁性、または、反強磁性状態である。

しかし、反強磁性の場合、bipartite 格子とそうでない場合、例えば、3角格子の場合では状況がまったく違ってくる。簡単のために、最隣接相互作用のみを持つ Ising 系を考えると、図 1-1 のようになる。正方格子の場合には、隣り合う格子点上のスピンは互いに反平行になり、容易に系のエネルギーを最小にすることができる。しかし、3角格子の場合には3個のスピンのうちどの2個のスピンの向きも互いに反平行になり得るが、残る1個のスピンはそれに隣接する2個のスピンの両方と同時に反平行になることはできない。この結果、3個のスピンは互いに反平行になろうとして各々が向きを激しく変え続けることになるだろう。このような状況のもとで温度を下げて行ったとき、系は有限温度である種の秩序状態を実現するのか、あるいは、互いに反平行になろうとしてスピンの向きをランダムに変え続けて $T=0\text{K}$ まで秩序状態にはなり得ないのかが問題になる。系のハミルトニアンの中の各々のスピン項が競合し合っていて、スピン項のすべてを同時に最小にするようなスピン配置が定められないような状態をフラストレーションと言う[1]。図 1-1 で示した例のように、3角形の格子という幾何学的対称性によってフラストレーションが引き起こされる場合は、幾何学的フラストレーション (geometrical frustration) と呼ばれる。

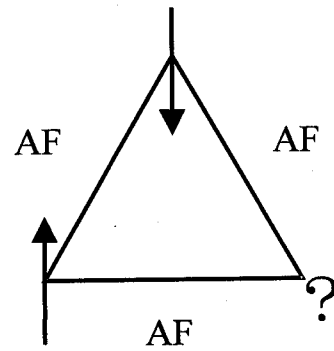


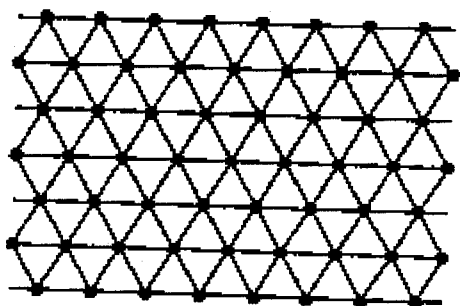
図 1-1 フラストレーション

上の例は Ising 系つまり $S=1/2$ の系であるが、 $S>1/2$ のときにもフラストレーションがおきることは容易に想像できる。しかし、スピンの方向が任意である古典的な場合には、3個のスピンは始めから互いに 120° の角をなすスピン3角形を作って安定になるだろう。このようなスピン配置を 120° 構造と呼ぶ。古典的なスピンは任意の方向をとることのできる S 無限大の場合に相当する。(実際のモデルとしては $S=S_0$ とおいて、単位ベクトル $s=S/S_0$ を古典ベクトルとして扱えばよい。) 量子論ではスピンの向きは量子化されているから、 120° 構造が量子論的な基底状態であるかどうかは簡単には決められない。そうでない場合は、基底状態はどのようなものであるかが問題になる。スピンの向きについての量子論的制限はスピンが小さくなるとともに強くなるから、フラストレーションの影響はスピンの

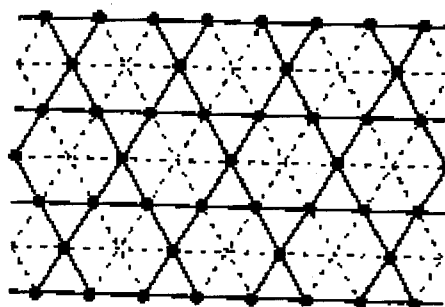
大きさが $1/2$ に近づくとともに強くなるであろうと予想される。

1.2 フラストレーション系の ordering

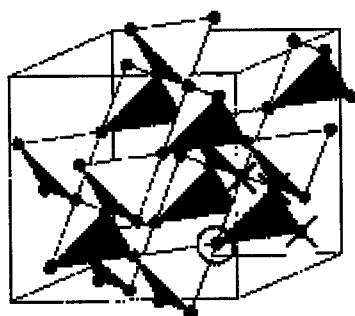
この論文では、かごめ格子と呼ばれる特別な幾何学的な形状を持つ格子上での反強磁性交換相互作用の競合によって生じるフラストレーションの実験的研究について述べる。図 1-2 に代表的な幾何学的フラストレーション系の例を示す。



(1) Triangular lattice



(2) Kagome lattice



(3) Pyrochlore

図 1-2 フラストレーション系の例

2次元格子として代表的なものは3角格子とかごめ格子である。3角格子は格子のユニットとなる3角形がとなりの3角形と辺を共有する。これに対してかごめ格子ではユニット3角形同士は一つの格子点のみで結ばれている。3次元格子の場合、面心立方格子では正4面体の3角形が辺を共有しているが、pyrochlore 格子やスピネル格子の場合には正4面体がコーナーの格子点で結ばれている。

これらの格子の中でも、かごめ格子は2次元格子であり、ユニット3角形が1点でしか結ばれていない最も単純な系を形成する。3角格子のように辺を共有する場合に比べて、

ねじれの自由度が許され、各ユニットの独立性が高い。従って、他の格子に比べて、幾何学的フラストレーションの効果が純粋に現れる格子と考えられる。

フラストレーション系が $T=0K$ までフラストレーションの状態を続けるか、ある有限温度で何らかの秩序を形成するかが問題であるが、有限温度で秩序状態を形成するとして、フラストレーション系の磁化率の逆数 (χ^{-1}) の温度依存性を単純化して示すと図1-3のようになる。 Θ_{CW} は Curie-Weiss 温度、 T_c は臨界温度である。 $T < T_c$ での秩序状態は物質に依存する。

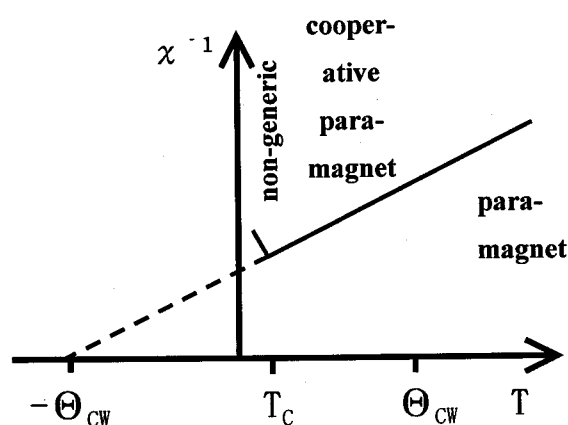


図 1-3 フラストレーション系の磁化率

フラストレーション系の特徴の一つは、Curie-Weiss の法則が高温から低い温度まで近似的に成立することである。これは、フラストレーションのためにスピン間の相関が低い温度まで発達しにくいからである。磁化率を表す温度領域の中で、 $T > |\Theta_{CW}|$ の領域は常磁性領域、 $T_c < T < |\Theta_{CW}|$ は中間領域、 $T < T_c$ は秩序の形成された領域である。中間領域では温度が相互作用エネルギーより低いにもかかわらず、スピンの短距離相関しか存在しない。特にフラストレーション系ではスピンの揺らぎが大きく、常磁性に近い状態(Cooperative Paramagnet)を形成する。この二つの領域での振る舞いはどのフラストレーション系にも共通しているが、秩序状態の形成やその状態については前述のように物質に依存する。Cooperative Paramagnet の状態が $T=0K$ まで続けば、系はオーダーしないことになる。(従って、フラストレーション系がオーダーしない場合、基底状態は、Cooperative Paramagnet であると呼ぶこともできる。)

Ramirez はフラストレーションの度合いを表すパラメータとして

$$f = |\Theta_{CW}|/T_c$$

を導入した[1]。フラストレーション系は $f > 1$ である系である。 $f > 10$ である系は強いフラストレーション系であると言われる。正方格子や無水硫酸塩のフラストレーション系では

$f < 10$ であるが、 $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ (pyrochlore 格子)やジャロサイト (かごめ格子) では $f > 10$ になる。 $\text{SrCr}_{8-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{19}$ では $f=150$ 、Fe-ジャロサイト(磁性イオン Fe^{3+} ; $S=5/2$)系の化合物の例として $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ では $f=12$ であるが、 $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ では $f=51$ である。本論文では $S=3/2$ のかごめ格子系である Cr-ジャロサイトを対象としている。後述するように、 $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ では $f=12$ であるが、 $\text{NaCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ では $f=390$ という大きな値を示した。

[第 1 章 参考文献]

-
- 1 A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mater. Sci., 24, 453 (1994).

第2章 かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体

はじめに、幾何学的フラストレーション系の一般的な考え方をまとめ、次に本論文に直接関係するかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体の理論とこれまでの実験的研究を要約する。

2.1 フラストレーション系の一般論

2.1.1 フラストレーション系の古典的な基底状態 (120° 構造)

フラストレーション系とそうでない系を区別するのは、前者の基底状態が持つ大きな縮退度である。フラストレーション系の基底状態は古典的には次の最隣接反強磁性ハミルトニアンから求められる。

$$H=2J\sum Si \cdot Sj \quad (2.1)$$

ここに、 $J>0$ 、 S は古典スピンベクトル、和は最隣接イオンについてとる。格子はユニット3角形から構成されているから定数を別にすれば

$$H = \frac{1}{2} J \sum S_{\Delta}^2 \quad (2.2)$$

のように書き変えることができる。 S_{Δ} はユニット3角形のスピンの和(全スピン)であり、右辺の和は $N_{\Delta}=(2/3)N$ 個 (N はスピン数)のユニット3角形についてとるものとする。これから、古典的な場合のエネルギーの最小値はユニット3角形について $S_{\Delta}=\sum Si=0$ のときであることがわかる。この条件を満たせば、3個のスピンは同一平面内にある(coplanar)でも、そうでなく(noncoplanar)でもよい。Coplanarの場合、3個のスピンは互いに 120° の方向を向くので 120° 構造と呼ばれる。

2.1.2 フラストレーション系に加わる摂動による秩序の実現

上述のハミルトニアンから量子力学的な場合にもフラストレーション系が完全なフラストレーションの状態でなくある秩序を持つとすれば基底状態として 120° 構造をとることがわかる。外部磁場がない場合には、この基底状態はスピン平面全体が任意の軸の周りに回転してもよいから、基底状態は無限に縮退していることになる。実際には、さらに、格子系の対称性やユニット3角形の結合の仕方についての考慮が加わる。例えば3角格子の場合にはスピン面は格子面に一致するであろうし、ユニットが一つの格子点で結合されているかごめ格子のような場合には局所的なスピン面の回転も可能になって、辺を共有する場合より自由度が大きくなる。

量子力学的な場合には、系の状態は大きく縮退した基底状態の重ね合せで与えられて、スピンの向きは定まることなく揺らいでいるだろう(量子揺らぎ)。従って、原理的には系は $T=0K$ まで秩序状態になることはないと考えの方が自然であろう。

しかし、系に摂動が加わると系の対称性を崩して基底状態の縮退を解く。フラストレー

ション系における無秩序状態は幾何学的な対称性の微妙なバランスの上に成り立っており、わずかな摂動でも系は秩序状態に向かう可能性がある。そのような摂動としては、磁気異方性相互作用、次隣接交換相互作用、dipole-dipole 相互作用などが考えられ、このような摂動の結果、系は秩序状態を形成する。摂動エネルギーのスケールは秩序状態実現の温度スケールを与えることになるだろう。

どのような秩序状態に向かうかは摂動の性質だけでなく、格子そのものの性質にも依存する。更に、格子を形成しているスピンの大きさや物質の性質にも依存する。秩序状態は長距離秩序を持つ反強磁性状態であることもあるし、短距離相関の凍結した状態である可能性もある。そのためにフラストレーション系の実験や実験結果の解釈は極めて多面的で複雑になる。

フラストレーション系の摂動として特に重要と思われるものに磁気的な乱れがある。磁気的な乱れとしては磁性イオンの希釈（磁性イオンの欠損や非磁性イオンによる置換）、交換相互作用の分布が考えられる。磁気的な乱れは格子の対称性を直接的に破壊し、局所的に非フラストレーション状態を実現するであろう。しかし、他方では、スピンのユニット3角形の結合を緩めて基底状態の自由度を増加し、逆に、揺らぎを enhance する可能性も考えられる。前者の場合は有限温度で長距離秩序をもたらすだろう。後者の場合には秩序化を妨げる方向に向かい、Cooperative Paramagnet(後述)の状態を非常に低い温度、あるいは、 $T=0K$ までも延長する可能性がある。どちらの可能性が強いかは現在のところ理論的にも実験的にも明確にされていない。磁気的乱れの影響は、試料や実験条件など場合場合によって異なることも十分考えられる。

2.1.3 Order-by-disorder と量子揺らぎ

熱浴に接している有限温度の系では、系の安定状態は内部エネルギーが最小の状態ではなく、自由エネルギーが最小の状態である。系の内部エネルギーに熱揺らぎに伴うエントロピーが加わると、縮退した基底状態の全集合の中から自由エネルギーが最小になるような部分集合を選び出すだろう。この部分集合が秩序状態に限定される、あるいは、秩序状態を含むようなときには、熱揺らぎによる系の秩序化が実現する可能性がある。(選び出された部分集合が秩序状態を含まなくても、その近傍を含んでいれば、実際には系は秩序状態に向かうと考えられている。) 揺らぎが系の秩序をもたらすと言う一見矛盾とも思われるこの機構は、Villain と Shender によって見出され、乱れによる秩序化(order-by-disorder)と呼ばれる[1]。

系の量子力学的状態は縮退した基底状態の線形結合で表されから、スピンは定まった方向を取り得ないで揺らいでいる。こうして量子揺らぎが現れる。もっともよく知られているモデルは Anderson の Resonating-Valence-Bond(RVB)モデルである(後述)。

2.2 かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体の理論

第1章 1.2 で述べたように幾何学的フラストレーションをもっとも単純に実現し得る格子がかごめ格子である。この節ではかごめ格子フラストレーション系のこれまでの理論的研究を要約する。

2.2.1 ユニット三角形

かごめ格子は一つの格子点で結ばれた三角形の構成するネットワークである。古典的ハミルトニアン基底状態は基本となるユニット三角形の3個のスピンベクトルの和がゼロ ($\sum S=0$) になる状態である。この条件の下でスピン配置はどのようなものであっても良いが、2.1.3 で述べたように order-by-disorder 機構によって基底状態が選び出されるときには3個のスピンは coplanar になると予想されている。そこで、スピン空間の3角形の小片(plaquette)を考えると、3個のスピンはこの plaquette 上に 120° 構造をとって配置される。縮退した基底状態の各々はこのような plaquette の結合の仕方によって特徴づけられる。(実空間での格子点の3角形をユニット3角形、スピン空間の3角形を plaquette と呼んで区別しておく。)

全 plaquette が一平面内で緊密に結合しているような基底状態の部分集合を考えると、スピン面の剛性が高いので回転はスピン面全体の回転に限られ、自由度は3になる。それでも回転角は任意だから基底状態は無限に縮退している。

2.2.2 長距離秩序状態

理論的には、磁気系の長距離秩序状態への相転移は格子の次元 d とスピンの次元 D によって定められる。 $D=1$ は Ising モデル、 $D=2$ は XY モデル、 $D=3$ は Heisenberg モデルである。 $d=2, D=1$ (2次元 Ising モデル) を除いて、 $d=3$ (3次元格子) のときのみ、真の長距離秩序が実現する[2]。従って、2次元格子で $S=1/2$ のフラストレーション系が長距離秩序を持つかどうかはフラストレーションの純粋な問題の形である。かごめ格子はユニット3角形の独立性を最も効果的に実現するが、かごめ格子上で $S=1/2$ を持つ物質は作られていない。この研究の対象である $S=3/2$ の Cr^{3+} を含む Cr-ジャロサイトは最もこれに近い物質ということになる。

実際の場合には、 $d=1, 2$ とみなされる格子系でも、さまざまな摂動のために長距離秩序が観測される場合がある。かごめ格子 Heisenberg 系は $d=2, D=3$ の場合に相当すると考えられているが、Fe-ジャロサイトで観測されている長距離秩序($q=0$ 構造)は磁気異方性相互作用の摂動によって安定化されると説明されている。一般に、フラストレーション系が長距離秩序を持つとき、基底状態の多くはユニット3角形のスピンの 120° 構造をとることが知られている。かごめ格子の場合も、すべてのスピンは 120° 構造をとるが、スピン平面はかごめ面と一致する。高い対称性を持つ 120° 構造の秩序状態には2種類あり、それぞれ $q=0$ 構造

と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造と呼ばれる。それらは図 2-1 に示すとおりである。

二つの構造は次のように定義されたカイラリティによって区別される。

$$\kappa = \frac{2\sqrt{3}}{3} [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1] \quad (2.3)$$

$\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ はユニット 3 角形の 3 個のスピンのベクトルである。カイラリティはユニット 3 角形を時計回りに回るときのスピンの向き回転方向を示すもので、 $\kappa = \pm 1$ の値をとる。

$q=0$ 構造は 3 個の sublattice を持ち、すべての 3 角形についてカイラリティが同じである。カイラリティ+の場合が図 2-1(a)、-の場合が(b)のである。これに対して、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造は 9 個の sublattice を持ち、図 2-1(c) のようにカイラリティがひとつおきに変化する staggered 構造をとる。

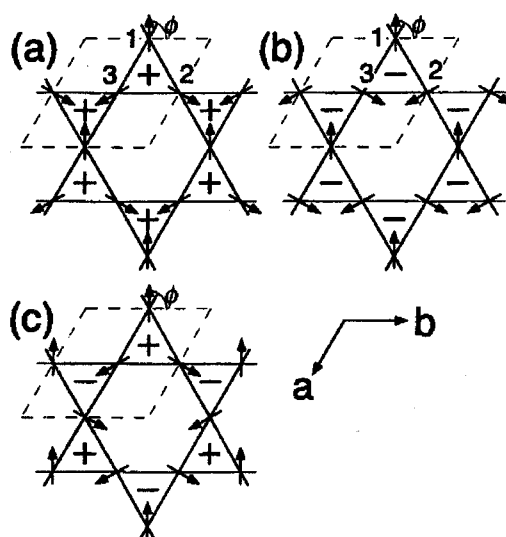


図 2-1 $q=0$ 構造((a), (b))と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造(c)

2.2.3 フラストレーション系における disordered state

フラストレーション系の基底状態は非常に大きな縮退度を持ち、摂動がなければ disordered state しか存在しないと考えられることが多い。そのような disordered state には次のようなものがある。

(1) Cooperative Paramagnet

Villain によって考えられた Cooperative Paramagnet 状態は、フラストレーション系のスピンの限られた局所的相関しか持たないで、ほぼ自由にゆらいでいる状態である [3]。例えば、かごめ格子の plaquette ではスピン配置が 120° 構造をとるが、そのように系の中で局所的な秩序を持っていても plaquette の間がほとんど incoherent であれば系は長距離秩序を持たないばかりでなく、あらゆる温度で dynamic(fluctuating)に振舞うだろう。

(2) スピン液体

Anderson の RVB(Resonating Valence Bond)理論が代表的なものである[4,5]。3角格子 Heisenberg 系のスピン対は 1 重項状態(singlet state)を形成し、それが格子点を次々に遍歴する。この状態はスピン液体(spin liquid)と呼ばれる。彼らの計算によれば、非対角項のために縮退は解け、スピン液体状態が常にネール状態より安定になる。スピン液体はもちろん長距離秩序は持たないし、系の対称性を壊さない。

Anderson の RVB モデルは、量子揺らぎによる非秩序状態の代表的な記述になっている。フラストレーション系の基底状態がスピン液体であるかどうかは大きな興味を持たれている。

Cooperative Paramagnet の考え方が disordered state の古典的描像であるのに対して、スピン液体は量子論的な描像であるということも指摘されている[6]。

(3) スピングラス

フラストレーション系の低温における基底状態として実験的に多くの物質で観測されているものにスピングラス的な状態がある。

スピングラスはスピンの何らかのランダムな配置で凍結した状態である。このようなスピン配置はランダムに揺らいでいた状態から、温度が凍結温度(T_g)以下まで下がると実現する。多数のわずかにエネルギーの異なる凍結状態があり、そのどれが実現するかは実験の条件や履歴による。一般に次のような特徴がある。

- (1) T_g 以下の温度で Field-Cooling(FC)と Zero Field-Cooling(ZFC)の直流磁化率に違いがある。
- (2) T_g 以下の温度で交流磁化率 χ' 、 χ'' に周波数依存性がある。
- (3) 低温では比熱は温度に比例する。
- (4) スピン揺らぎはシャープに減少する。
- (5) 長距離秩序は持たない。

多数の試料でスピングラス的な状態が観測されているが、フラストレーション系でのスピングラス的な状態が実際にどのような状態であるかはほとんど明らかにされていない。

2.2.4 スピンの折り込み (spin folding) と order-by-disorder

かごめ格子ではユニット 3 角形は一点でしか結合されていない。そのために、スピンがある軸の周りに回転しても 120° 構造が保存されることが可能になる[7]。図 2-2 は(a)が $q=0$ 構造、(b)が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造におけるそのような例を示している。

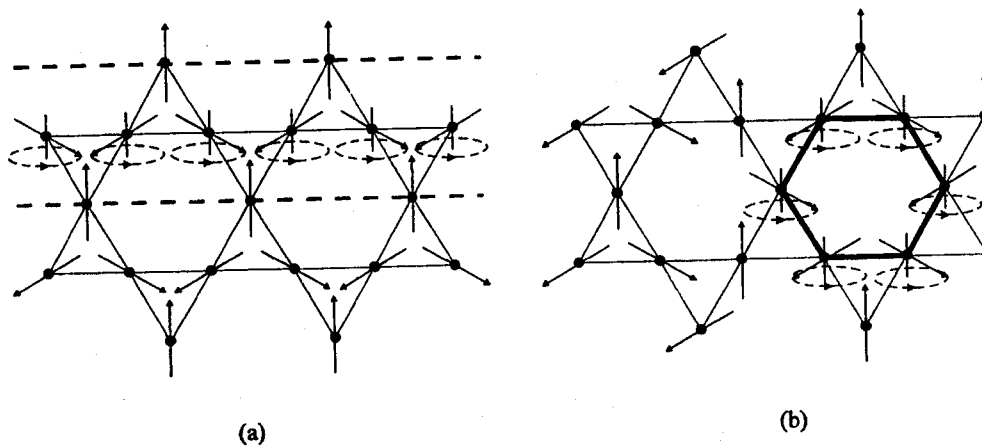


図 2-2 スピンの回転

いずれの場合も回転軸はスピン方向が (ABABAB...) と交互に変化する直線、または、線分で、後者の場合には閉じたループになる。q=0 構造では回転軸は直線になるが、その方向は plaquette 内のひとつのスピンの方向に一致し、残りの 2 個のスピンはそれぞれ独立に軸の回りに回転することが許される。coplanar 配置を崩さないときには、plaquette を軸のまわりに回転することになる。これは plaquette の折り込みを意味する。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では weather vane mode と呼ばれる。

plaquette の回転に対応する基底状態の間にはエネルギー障壁がないから、エネルギーのロスなしで互いに移り変わることができる。このような基底状態はゼロエネルギーモードだから、波数ゼロの揺らぎ成分に反応する。理論的には coplanar 状態は noncoplanar 状態より低いゼロ点エネルギーを持ち、order-by-disorder によって coplanar 状態が選択されると考えられている。[8,9,10]。

2.2.5 これまでの理論的研究

(1) かごめ格子の基底状態

かごめ格子ではフラストレーションと量子揺らぎのためにスピン相関は距離とともに急速に減衰する[11]。数値計算によると次隣接イオン間の相関と隣接イオン間の相関の比は三角格子では 95%であるのかごめ格子では 15%に過ぎない。このため、かごめ格子 Heisenberg 系の基底状態は秩序状態を取らないと予想された。

平均場近似は長距離秩序がないことを示すが、平均場近似は熱揺らぎを考慮していないので order-by-disorder による秩序状態の可能性についてはわからない[12]。

Harris 等は 2 次、3 次の隣接相互作用を含む場合の古典スピン系についてスピン波理論によって二つの長距離秩序状態の振舞いを調べた。また、高温展開を 8 次のオーダーまで進め、平均場近似で見出されていた磁化率テンソルの縮退が解けることを示した[13]。q=0、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の二つの長距離秩序状態の関係は明らかにされたが、これらの状態が他

の状態より低いエネルギー状態であるかどうか、これらの長距離秩序を持つ状態が真の基底状態であるかどうかは明らかでない。

古典スピン系の order-by-disorder は Reimers 等によってモンテカルロ法を用いて調べられた[12,13]。Reimers と Berlinsky によれば、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のスピン相関はベキ乗則に従うがカイラルドメイン構造が現れ、長距離秩序は形成されない。かごめ Heisenberg 系の臨界温度は $T=0\text{K}$ であり、 $T=0\text{K}$ での ordered moment はゼロになることを示した。

これらの理論の多くで、古典的にも量子論的にも、 120° 構造の長距離秩序を持つ相の中では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の方が $q=0$ 構造よりも基底状態としてエネルギー的に有利であると推定されている。

Chandra と Coleman はスピンネマティック状態と呼ばれるスピン液体状態を考えた[14]。スピンがある軸と垂直の方向をとりながら軸方向に沿って向きを変えるが、ピッチはランダムでスピンはらせんを描く。彼等はこのような異方的な状態が量子揺らぎから形成されるとした。

Ritchy や Shender 等は揺らぎのエントロピーによって低温では局所的な coplanar state とスピンの折り込みが実現されるので、長距離秩序状態は形成されないと考えた。[7,15]。彼らは plaquette の折り込みを伴うこの状態を彼等はトポロジカルスピングラスと呼んでいる。

中村と宮下はかごめ格子の六角形とその周りの4個の3角形を系の基本単位として $S=1/2$ の場合にモンテカルロ計算を行った[16]。比熱に二つのピークが存在すること、系の基底状態は秩序を持たないことを明らかにした。

最近の理論的研究はスピン液体理論、特に、基底状態付近のエネルギーレベルの問題に比重が置かれている[17]。数値計算から、かごめ反強磁性 Heisenberg 系は $T=0\text{K}$ でも長距離秩序を持たないということが認められている。Waldmann らは $S=1/2$ の場合の数値計算から、基底状態はスピン対の singlet 状態 ($S=1$) であること、singlet 状態とその上の triplet 状態 ($S=1$) とはギャップによって隔てられていること、しかし、ギャップの間はたくさんの singlet 励起状態で埋められていることを見出した。このように、スピングャップは実質的に解消され、基底状態から励起状態へは連続的につながる。George 等は plaquette を考え、それが self consistent に格子全体の熱浴に浸かっているという dynamical な平均場近似を用いて、常磁性的な解が低温まで安定であることを示している。

(2) 磁場のある場合の基底状態

磁場の中に置かれているかごめ格子反強磁性体の基底状態は、最近、Zhitomirsky によって論じられた[18]。

磁場の中での古典ハミルトニアンはゼーマン項を付け加えると

$$H = \sum \left[JS_A^2 + \frac{1}{2} g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_A \right] \quad (2.4)$$

和はユニット3角形について取る。(2.4)式は S_A の2次式でエネルギーが最小になるのは、 $H=0$ の場合は $S_A=0$ で 120° 構造になるが、 $H \neq 0$ の場合には $S_A = -g\mu_B H/4J$ のときである。スピン配置は coplanar で、スピン平面は磁場と平行になる。スピンのすべて反平行に整列するのは、磁場が $H=12J(g\mu_B)$ のときで、そのとき古典スピンの場合には $S=1$ としていたので $|S_A|=3$ になる。 $H < 4J(g\mu_B)$ では磁場に平行なスピン面の中で plaquette のスピンは1個が磁場に平行(または反平行)になり、全体として 120° 型の配置になる。 $H=4J(g\mu_B)$ のときには、1個が平行(または反平行)、2個がこれと逆向き向きになる。 $4J(g\mu_B) < H < 12J(g\mu_B)$ では、clapping mode と呼ばれるモードになり、 S_i が磁場に斜め向き、 S_2 と S_3 は互いに平行で S_i に対して傾いた配置になる。

いずれにしても、スピン面は磁場に対して立ち上がり、その中で plaquette のスピン配置が変化することを示している。

(3) スピンの dynamics に関する考察

スピンの時間的挙動はフラストレーション系の本質を空間的相関よりも直接的に表すだろう。この方向の研究は Keren によって行なわれた[19]。古典的なハミルトニアンからスピンの運動方程式は次のように与えられる。

$$\frac{dS_i}{dt} = -JS_i \times \sum_j S_j$$

和は i 番目のスピンの最隣接イオンについてとる。Keren は運動方程式を正方格子とかごめ格子について数値的に解き、スペクトル密度 $j(\omega)$ を計算した。スピンの加えた乱れは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では非常に短い時間の間に減衰する。正方格子では低温で秩序相を示すが、かごめ格子では最低温度($T=0.02J$)まで常磁性的であることが示された。

かごめ格子ではスピン相関は空間的にも時間的にも short range であるといえることができる。

2.3 かごめ格子 Heisenberg 反強磁性体の実験

幾何学的フラストレーションの研究は当初3角格子系を対象に行われてきたが、次第に辺を共有するよりもユニット3角形の独立性の高いコーナーを共有する格子を持つ物質に移った。代表的な格子がかごめ格子と pyrochlore 格子である。

これまでかごめ格子を実現する物質として用いられてきたのはジャロサイト系列の化合物で、この節では本研究と深い関係を持つジャロサイト系化合物の実験について述べる[20,21]。

ジャロサイト(jarosite)は鉱物学的にはアルナイト(alunite)グループのサブグループとして位置付けられる。その化学式は $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$ で与えられる。A は陽イオンで、 $Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, NH_4^+, (1/2)Ba^{2+}, (1/2)Pb^{2+}$ 等で、B は3価の陽イオンで、 $Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$,

V^{3+} 等である。ジャロサイトでは3個の磁性イオンがかごめ格子を形成し、かごめ格子が層状に重なっている。磁性イオンの間にはOHの酸素イオンを介して超交換相互作用が働く。2枚のかごめ面の間距離は磁性イオン間の距離に比べて大きく、面間相互作用は小さいとされている。

2.3.1 Fe ジャロサイト : $AFe_3(OH)_6(SO_4)_2$

磁性イオンとして $Fe^{3+}(S=5/2)$ を含む化合物で、ここでは後述の Cr 系の化合物と区別するために鉄ジャロサイト、あるいは、A-Fe ジャロサイトと呼ぶことにする。

鉄ジャロサイトの磁性は、最初、磁化率測定とメスバウアー効果の実験によって調べられた[22,23]。A= Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $(1/2)Pb^{2+}$ の試料が用いられた。メスバウアースペクトルは300K、80Kでは四重極相互作用による分離した2本のピークになり、常磁性であることを示すが、50Kでスペクトルは幅が広がってほとんど消失する。さらに温度を下げると超微細相互作用によって6本に分離したスペクトルが現れる。磁化率の温度依存性には幅の広いピークが $T=55K(A=NH_4)$ 、 $53K(A=Na)$ 、 $60K(A=K)$ に現れる。これらの結果から Fe-ジャロサイトは $T_c=60K$ で長距離秩序を形成することがわかった。Curie-Weiss 温度は $600 \pm 10K$ である。常磁性相の有効磁気モーメントは $6.0 \pm 0.2 \mu_B$ で、ほぼ自由な Fe^{3+} のモーメントに等しい。Plaquette の Fe スピンは non-collinear であり、3回回転対称性を持つから、coplanar の 120° 構造であろうと推定された[22]。

Afanasev等の実験によると、 $H_3O \cdot Fe$ ジャロサイトは約17Kで長距離秩序を形成する[23]。一方、K-Fe ジャロサイトのスペクトルは Fe イオンの超微細相互作用による6本の line が見えることは $H_3O \cdot Fe$ ジャロサイトの場合と同じであるが、中心の2本が2重に分離することを観測した。スペクトル線は液体ヘリウムの温度(4K)まで narrowing を示し、スピンは秩序相でも揺らいでいることが示された。

ジャロサイト化合物についての最初の中性子散乱の実験は $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ 、 $KFe_3(OH)_6(CrO_4)_2$ 、 $KCr_3(OH)_6(SO_4)_2$ 、 $KCr_3(OH)_6(CrO_4)_2$ について Townsend 等によって行われた[24]。試料は X 線分析から単相であることが確かめられ、K と Fe の占有率は、それぞれ、98%、89%と推定された。磁化率の測定から、65K以上の温度の Fe^{3+} の磁気モーメントは $5.5 \mu_B$ で、46Kで長距離秩序状態に相転移することが判った。中性子散乱のデータへのフィッティングから、スピン配置はかごめ面上の 120° 構造である。秩序相での有効モーメントは $4.3 \mu_B$ であった。この値は自由なイオンのときの約70%で、秩序相でもスピンの大きな揺らぎを持つことを示している。 $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ で弱強磁性が観測されなかったことから磁氣的セルは化学的セルの2倍であると考えられている。(単位セルが化学的セルの2倍であればかごめ面は3層になり上半分と下半分が対称的になるから、かごめ面に垂直なモーメントの成分を持ち得ない。)

Fe-ジャロサイトについての系統的な実験は京都大学グループによって行われた。[25]。まず、 $AFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (A:アルカリイオン) の NMR において長距離秩序への連続的相転

移が観測され、2つの転移点 T_{N1} , T_{N2} が求められた。A=Na の場合、 $T_{N1}=60\text{K}$ 、 $T_{N2}=50\text{K}$ 、A=K の場合、 $T_{N1}=64\text{K}$ 、 $T_{N2}=48\text{K}$ であった。A=Na, NH₄ の中性子散乱から、長距離秩序は $q=0$ 構造であることが確かめられた。一方新たに作られた、A=K の2個の試料については Fe サイトの占有率は、磁化率の測定からは $100 \pm 7\%$ (試料 1)、 $100 \pm 3\%$ (試料 2)、中性子散乱からは $99 \pm 1\%$ であった。この二つの試料の転移温度は $T_N=67 \pm 1\text{K}$ 、 $65\text{K} \pm 1\text{K}$ で、磁化率の温度依存性には連続的な相転移は見られなかった。中性子散乱データへのフィットから、カイラリティが+1であることが確かめられ、長距離秩序状態はカイラリティ+1の $q=0$ 状態であることが明らかになった。常磁性相での有効磁気モーメントは $6.0 \pm 0.2 \mu_B$ (試料 1)、 $5.9 \pm 0.1 \mu_B$ (試料 2)、秩序相では $3.80 \pm 0.06 \mu_B$ (試料 1)、 $3.80 \pm 0.03 \mu_B$ (試料 2)であった。秩序相でも大きなスピン揺らぎが残っている。1価陽イオンを変えて NMR の測定が行われた。核スピン-格子緩和時間の温度依存性はスピン波理論による説明が行われた。

H₃O-Fe ジャロサイトを除く Fe-ジャロサイトの実験の示す基底状態は、Fe 欠損が 10% またはそれ以上あっても、基底状態はすべて $q=0$ 構造である。NMR で連続する相転移が観測されているが、その理由はわかっていない。基底状態が $q=0$ 構造であることは、理論的には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の方がエネルギーが低いと考えられていることと一致しない。その理由は明らかでないが、面間相互作用がかごめ面内のスピン配置をコントロールしている可能性が指摘されている [20]。

H₃O-Fe ジャロサイトは他の Fe-ジャロサイトとまったく異なり、1.4K まで長距離秩序を示さず、低い温度 $T_g=13.8\text{K}$ でスピングラスとして凍結する [26]。Wills 等は H₃O-Fe ジャロサイトの Fe 占有率が 100%に近いことがスピングラス的な凍結の理由であると主張している。スピングラスであることは直流、交流磁化率の測定から確かめられている。しかし、比熱は普通のスピングラスのように温度に比例しないで、 T_g に従う。1.9K までの中性子散乱で Bragg ピークは観測されていない。短距離相関とスピン揺らぎを示す非対称な diffuse 散乱のピークが見られる [26,27]。最近の Wills 達の実験では短距離相関は 250K という高い温度から発達し始めることが明らかになった [28]。この実験の試料では $T_g=17\text{K}$ でスピングラスになるが、それはいくつかの plaquette の作る小さなドメインから構成されていると考えられている。ドメインの向きはランダムで、 $T=1.5\text{K}$ でのスピン相関長は約 10\AA である。plaquette 内のスピン配置は中性子散乱ではわからない。スピン相関の発達とスピングラスへの凍結の温度を与える二つのエネルギースケールは交換相互作用 (Curie-Weiss 温度) と異方性エネルギーである。彼等は H₃O-Fe ジャロサイトに見られるスピングラス的な状態は Ritchy 等の主張するトポロジカルスピングラスであろうと述べている。

2.3.2 Cr ジャロサイト : $\text{ACr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

Cr ジャロサイトについての実験は数少ない。最初の報告は Townsent 等によるものである [24]。 $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の試料が bright green color であると記述されているがわれわれの試料の灰白色と大きく異なっている。磁化率の測定から、Curie-Weiss 温度は -67.5K 、有効磁気モーメント $3.7 \mu_B$ (自由 Cr^{3+} イオンの理論値 $3.87 \mu_B$) で、その磁化率の温度依存性から相転移温度は $1\text{-}2\text{K}$ にあることが推定された。

Ramirez は $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の比熱が $T^{1.6}$ に比例してピーク値に向かって増大することを見出し、 $T_g=1.55\text{K}$ でスピングラスに凍結することを提唱した [29]。

Lee らは $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と重陽子化した試料 $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD})_6$ を用いて実験を行った [30]。 Cr^{3+} 占有率は前者では 100% 、重陽子化した試料では化学分析と中性子散乱によると $75 \pm 5\%$ 、磁化率測定からは 90% であった。重陽子化試料の磁化率から Curie-Weiss 温度は $-54 \pm 2\text{K}$ である。両方の試料の比熱測定と重陽子化した試料の中性子散乱を行い、 $T_c=1.55\text{K}$ で相転移が起きることを示した。 C/T vs. T のプロットによれば、 T_c は Cr 欠損の多い重陽子化した試料のほうがやや低い。 Bragg ピークの解析から長距離秩序は $q=0$ 構造と結論している。秩序相の相関長の下限は 1000\AA である。また、Lee らは Cr-K-Cr の面間結合の存在を推測している。オーダーはフラストレーションのために $T=0.1\text{K}$ でも完全ではない。dynamic な短距離相関は 3.6K まで存続し、その相関長は 4.1\AA である。この値はかごめ格子の Cr-Cr 間距離の 2 倍を越えない。秩序相のスピンモーメントは $1.1 \pm 0.3 \mu_B$ である。この値は常磁性相での値の $1/3$ に過ぎない。Cr ジャロサイトは長距離秩序を形成しても、スピンは Fe ジャロサイトより激しく揺らぎしている。Lee 等は、 Cr^{3+} は Fe^{3+} より S が小さく、スピンの量子性によって、大きな揺らぎを伴っていると結論している。

一方、Wills 等は $(\text{H}_3\text{O})\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD})_6$ について Curie-Weiss 温度は -76K であること、 $T_c=1.2\text{K}$ で相転移があることを明らかにしたが、秩序状態については報告されていない [21]。彼等の実験では秩序状態の解明に何らかの困難な状況があったものと思われる。

我々は $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$ の ordering を中性子散乱によって調べた [31]。Cr の占有率は、磁化率測定によると $86 \pm 1\%$ 、中性子散乱からは $95 \pm 5\%$ である。この実験では相転移温度は $T_N=4.0\text{K}$ で長距離秩序 $q=0$ 構造であると考えられた。しかし、カイラリティは Fe ジャロサイトの場合のように一義的に定めることができなかった。これはドメイン構造が発達していて、ドメインごとにカイラリティが違うからではないかと推測された。

以上の経過から分かるように、Cr ジャロサイトについての実験は数少なく、特に低温でのオーダーについては明らかにされていない。

Fe 及び Cr ジャロサイトの他には 3 価陽イオンが V^{3+} である $(\text{H}_3\text{O})\text{V}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD})_6$ の実験が Wills らによって行われた [32]。Curie-Weiss 温度は -45K である。中性子散乱からこの化合物は $T_c=21\text{K}$ で相転移があり、長距離秩序は $q=0$ 構造であることが明らかにされている。

2.4 本研究の目的

磁性体において最もフラストレーションの大きい格子系は、かごめ格子である。その 2 次元かごめ格子を実現する物質はジャロサイト化合物である。これまで京都グループではかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体のフラストレーションと ordering の状態に関して Fe-ジャロサイトを対象として研究してきたが、本研究では、Cr-ジャロサイトを取り上げる。

Cr³⁺の 3d 電子は 3 個であり、3d 電子が 5 個の Fe³⁺とは、超交換相互作用における cation-anion-cation の結合に違いがある[33]。そのために、Cr-ジャロサイトの磁性は Fe-ジャロサイトと異なっており、ordering の状態も違ってくる。実際に交換相互作用の大きさは Cr-ジャロサイトでは Fe-ジャロサイトより一桁近く小さい。そのために、Cr-ジャロサイトはかごめ面内の超交換相互作用に対する摂動に敏感で、他のわずかな相互作用の混入や格子の幾何学的対称性の破れ（磁性イオンの欠陥など）などの強い影響を受ける可能性がある。又、Fe³⁺と Cr³⁺では電子波動関数が異なり、周辺の核スピンの及ぼす影響(超微細相互作用)も違うと思われる。次隣接相互作用が長距離秩序に影響することは第 1 章で述べたように理論的に予想されているが、Fe-ジャロサイトと Cr-ジャロサイトでは異なるだろう。例えば、多くの Fe-ジャロサイトでは低温で $q=0$ 構造をとるが、Cr-ジャロサイトは長距離秩序を持つかどうかは分からない。2 枚のかごめ面間に弱い相互作用がある場合には、Cr-ジャロサイトでは有効に働くだろう。特に、H₃O⁺や NH₄⁺を含むときには Cr-NH₄⁺-Cr のような直接的な面間相互作用が考えられる。これらのことから、Cr-ジャロサイトの ordering は Fe-ジャロサイトとかなり異なることが予想される。

第 1 章で述べたように、フラストレーションは量子的現象であるから磁性スピンの小さいほうが量子効果は大きいと予想される。Cr³⁺は $S=3/2$ で、もともと $S=1/2$ に近い。しかし、Cr-ジャロサイトの実験的研究は Lee のグループと Wills のグループによる 2、3 の実験しかなく、且つ、彼らの実験結果では Cr-ジャロサイトの ordering に関する正確な情報は得られていないのが現状である。本研究の主な目的は NMR により Cr-ジャロサイトのミクロな磁氣的振舞いを観測し、かごめ格子フラストレーション系の基底状態を明らかにすることである。

[第 2 章 参考文献]

- 1 J. Villain, B. Bidaux, J.P. Carton, and R. Conte, *J. Phys. (paris)*, 41, 1263(1980).
E. F. Shender, *Sov. Phys. JETP*, 56, 178 (1982).
- 2 N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1133 (1966).
- 3 J. Villain, *Z. Physik*, B 33,31 (1979)
- 4 P. W. Anderson, *Mat. Res. Bull.*, 8, 153 (1973).
P. W. Anderson, *Science*, 235, 1196 (1987)

-
- 5 F. Mila, *Eur. J. Phys.*, **21**, 499 (2000).
 - 6 J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, P. Waldron, S. R. Dunsiger, N. P. Raju, and J.E. Greedan, *Phys. Rev.*, B **64**, 224416 (2001).
 - 7 I. Ritchy, P. Chandra, and P. Coleman, *Phys. Rev.*, B **47**, 15342 (1993).
 - 8 P. Chandra, P. Coleman, and I. Ritchy, *J. Physique*, **3**, 591 (1993).
 - 9 J.T.Chalker, P. C. W. Holdsworth, and E. F. Shender, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 855 (1992).
 - 10 A. B. Harris, C. Kallen, and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev.*, B **45**, 2899(1992).
A. D. Rutenberg and D. A. Huse, *Phys. Rev.*, B **45**, 7536(1992).
 - 11 C. Zeng and V. Elser, *Phys. Rev.*, B **42**, 8436 (1990).
P. Sindzingre, P. Lecheminant, and C. Ihuiller, *Phys. Rev.*, B **50**, 3108 (1994).
 - 12 J. N. Reimers, A. J. Berlinsky, and A. C. Shi, *Phy. Rev.*, B **43**, 765 (1991).
 - 13 J. N. Reimers and A. J. Berlinsky, *Phs. Rev.*, B **48**, 9539 (1993).
 - 14 P. Chandra and P. Coleman, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 100 (1991).
 - 15 E. F. Shender, V. B. Cherepanov, P. C. W. Holdwith, and A. J. Berlinsky, *Phys.Rev. Lett.*,**70**,3812 (1993).
 - 16 T. Nakamura and S. Miyashita, *Phys. Rev.*, B **52**, 9174 (1995).
 - 17 P. Leicheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, and P. Sindzingre, *Phys. Rev.*,B **56**, 2521 (1997).
Ch. Waldmann, H. U. Everts, B. Bernu, C. Lhuillier, P. Sindzingre, P. Leicheminant, and l. Pierre, *Eur. Phys. J.*, B **2**, 501 (1998).
A.Gerges,P. Siddharthan, and S. Florens, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 277203-1 (2001).
 - 18 M. H. Zhitomirsky, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 057204-1 (2002).
 - 19 A. Keren, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3254 (1994).
 - 20 J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, **11**,37 (2001).
 - 21 A. S. Wills, *Can. J. Phys.*, **79**, 1501 (2001).
 - 22 T. Takano, T. Shinjo, M. Kiyama, and Takeda, *J. Phys. Soc. Jap.*, **25**, 902 (1968).
T. Takano, T. shinjo, and T. Takeda, *J. Phys. Soc. Jap.*, **30**, 1049 (1971).
 - 23 A. M. Afanasev, V. D. Gorobchenko, D. S. Kulgawczuk, and I. I. Lukashevich, *Phys. Stat. Sol.*, A **26**, 697 (1974).
 - 24 M. G. Townsend, G. Longworth, and E. Roudaut, *Phys. Rev.*, B **33**, 4919 (1986).
 - 25 S. Maegawa, M. Nishiyama, N. Tanaka, A. Oyamada, and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 2776 (1996).*J. Phys.* **79**, 1511 (2001).
T. Inami, S. Maegawa, and M. Takano, *J. Magn. Mag. Mater.*, **177-181**, 752 (1998).
T. Inami, M. Nishiyama, S. Maegawa, and Y. Oka, *Phys. Rev.*, B **61**, 12181 (2000).
M.Nishiyama, T. Morimoto, S. Maegawa, and Y. Oka, *Can. J. Phys.* **79**, 1511 (2001).
 - 26 A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason, and Z. Tun, *Europhys. Lett.*,**42**, 325 (1998).
 - 27 G. S. Oakley, D. Visser, J. Frunzke, K. H. Anderson, A. S. Wills, and A. Harrison, *Physica B*, **267-268**, 145 (1999).
 - 28 A. S. Wills, G. S. Oakley, D. Vissen, J. Freengke, A. Harrison, and K. H. Andersen, *Phys. Rev.*, B **64**, 094436-1 (2001).
 - 29 A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 453 (1994).
 - 30 S. -H. Lee, C. Broholm, M. F. Collins, L. Heller, A. P. Ramirez, Ch. Kloc, E.Bucher,R. W. Erwin, and N. Laceyvic, *Phys. Rev.*, B **56**, 8091 (1997).
 - 31 T. Inami, T. Morimoto, M. Nishiyama, S. Maegawa, Y. Oka, and H. Okumura, *Phys. Rev.*, B **64**, 54421 (2001).
 - 32 A. S. Wills, *Phys. Rev.*, B **63**, 064430 (2001).
 - 33 J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, N. Y. (1963).

第3章 実験方法

3.1 試料

本研究で用いた試料は3価陽イオンとして Cr^{3+} を持つジャロサイト化合物で、Cr-ジャロサイトと略称する。1価陽イオンAとしては K^+ 、 Rb^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ を対象としている。

3.1.1 結晶構造

ジャロサイトの結晶構造は図3-1に示す通りである[1]。空間群は3回回転対称性と鏡映対称性を持つ $R\bar{3}m$ 、又は $R\bar{3}m$ と考えられている。ジャロサイトの磁性を定めるのは3価磁性イオンの形成する3枚のかごめ面の積層構造である。磁性イオンは図3-2に示すようにようにかごめ面に対してわずかに傾いた酸素イオンのわずかに歪んだ正八面体の中心に位置する[1]。正八面体の中央の四辺形にはOH⁻に属する4個の酸素O(3)、上下の頂点には SO_4^{2-} の酸素O(2)が位置している。

酸素の正八面体の中心に位置する Cr^{3+} を結んだ Cr^{3+} のネットワークはかごめ格子を形成する(図3-3)。ジャロサイト結晶の Cr^{3+} イオンの積層構造を図3-4に示す。 Cr^{3+} は基本的には三角形配置を取り、3枚のかごめ面の三角形は平行移動して1枚ごとに逆向きになる。2枚の三角形の重心を結ぶ線分の中心に1価の非磁性イオンA+(図の薄い丸印)が位置している。

格子定数は、

$$a=b=7.2225(2) \text{ \AA}$$

$$c=17.2122(5) \text{ \AA}$$

である[2]。

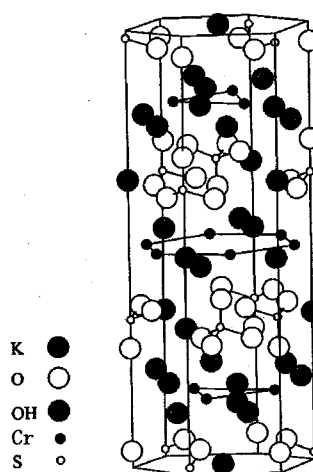


図3-1 ジャロサイトの結晶構造

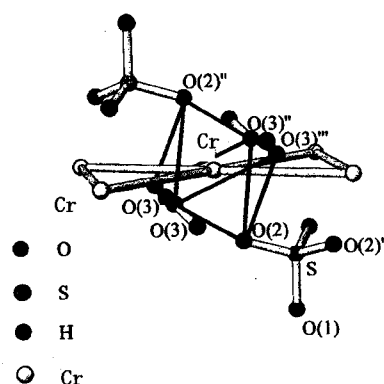


図3-2 酸素八面体

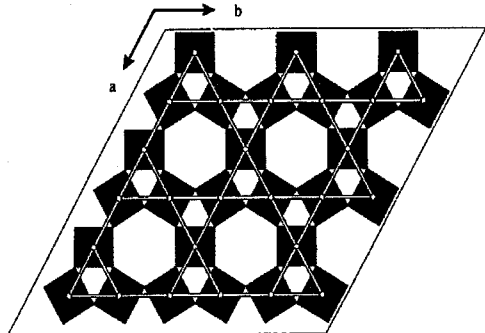


図 3-3 かごめ面

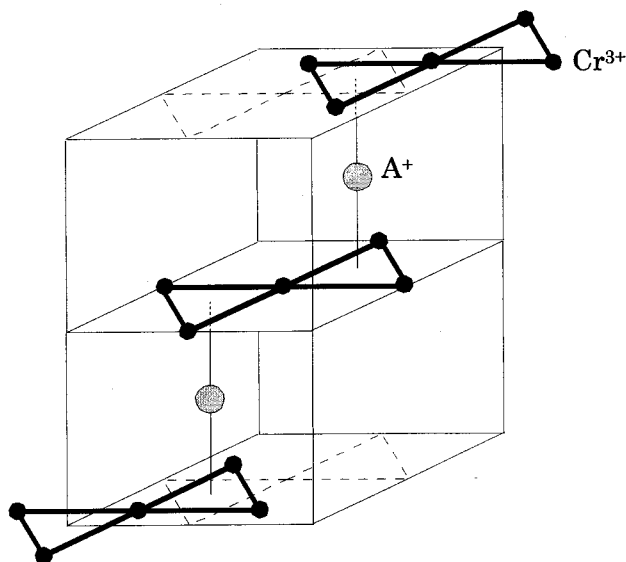


図 3-4 かごめ面の積層構造

3.1.2 Cr³⁺イオン間の超交換相互作用

(1) かごめ面内の超交換相互作用

Cr³⁺の最隣接相互作用は OH の酸素 O(3) を通しての Cr-O(3)-Cr 結合である。ボンド間の角度は 133° で Goodenough によれば反強磁性相互作用になる[3]。Cr-O(3)ボンド長は 1.99 Å である。SO₄²⁻グループを通じての結合(Cr-O(2)-Cr)も考えられるが、通路が長く結合は弱い。

(2) かごめ面間の超交換相互作用

2 枚のかごめ面間の距離は 5.94 Å で、かごめ面内の Cr-Cr 間距離 3.66 Å よりかなり大きい。ジャロサイトでは 2 枚のかごめ面の間に SO₄²⁻や 1 価陽イオンが存在する。これらのイオンが介在して 2 枚のかごめ面の Cr の間に超交換相互作用が働き得る。しかし、図 3-5 に見られるように、相互作用の path は面内の磁性イオン同士に比べて長くなり、面間相互作用は小さいとされている。

一方、Lee 等は 1 価イオンとして K を含む Cr-ジャロサイト (以下 K-Cr-ジャロサイト又は B=Cr³⁺として単に K-CrJ のように略称する) が低温で q=0 構造になる原因として、Cr-K-Cr の面間相互作用の可能性を主張している[4]。

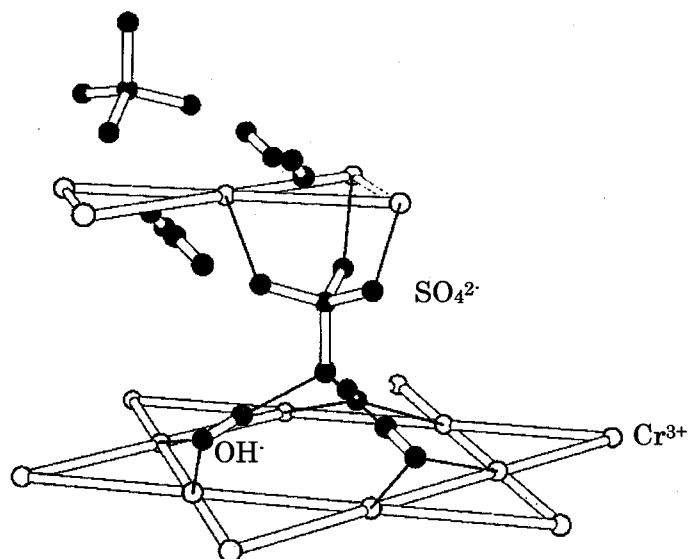


図 3-5 面間相互作用の経路

3.1.3 非化学量論的組成 (nonstoichiometry) の影響

合成されたジャロサイトは 1 価陽イオンについても 3 価陽イオンについても化学量論的な欠陥を持つことが知られている。

(1) 1 価陽イオンの欠損と H_3O^+ -ジャロサイトの形成

1 価陽イオンは図 3-4 に示したように 2 枚の Cr^{3+} 角形の中心に位置している。その欠損個所には正電荷を補充するために H_3O^+ イオンが入る[5]。そのために、1 価陽イオンのサイトの占有率は常に 1 と考えられる。しかし、このことは合成されたジャロサイト化合物が、常に、公称の化合物と H_3O^+ -ジャロサイトの混合物であるということの意味する。Kubitz によれば、 K-Fe -ジャロサイトでは、平均 20% の $\text{H}_3\text{O-Fe}$ -ジャロサイトを含む[6]。

Fe -ジャロサイトの実験では、ほとんどの Fe ジャロサイトは低温で長距離秩序 ($q=0$ 構造) を示すが、 $\text{H}_3\text{O-Fe}$ -ジャロサイト $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ のみスピングラス的振る舞いを示すことから、Wills 等は 1 価イオンの影響に注目している。特にかごめ面内の超交換相互作用の強さが Fe -ジャロサイトの $\sim 1/5$ である Cr -ジャロサイトでは、かごめ面間には含まれた 1 価陽イオンの影響が顕著に現れると予想される。

H_3O^+ イオンは周囲の SO_4^{2-} グループとの間に水素結合を持つ可能性が指摘される。 H_3O^+ は高温では 3 回回転軸の周りに回転しているが、温度が低くなると止まる。このとき、 H_3O^+ は球対称ではないから、面間相互作用の強さは H_3O^+ の静止する向きによる。後で明らかにするように合成された Cr -ジャロサイトでは 1 価陽イオンの 20% 程度が H_3O^+ で置換されているから、 H_3O^+ の面間相互作用の性質は重要な問題である。

NH_4^+ イオンも同様に SO_4^{2-} グループと結合する可能性がある。これまでの Fe-ジャロサイトの実験では NH_4^+ イオンは球対称に近いために、 NH_4^+ を介した面間結合が存在しても H_3O^+ を介する面間結合よりも小さいと考えられてきた[7]。

(2) 3価磁性陽イオンの欠損と電荷中性化

3価陽イオンは常に欠損を伴い、占有率は80–98%であると言われている[5, 6]。正電荷の欠損に対して電氣的平衡を保持するため、3価陽イオンに結合する OH は H_2O や H_3O^+ に置換されると考えられる。OH はかごめ面内の超交換相互作用を司る重要な役割を担っているから、OH のランダムな置換はジャロサイトの磁氣的性質に大きな影響を及ぼすに違いない。特に、交換相互作用の小さい Cr-ジャロサイトでは、Fe-ジャロサイトよりも Cr 欠損と OH の乱れに敏感であろう。

また、実際に置き換えられた H の量やその位置は分かっていない。Cr 欠損による格子定数の変化はほとんどなく、OH の置換に伴う格子の変形についても不明である。局所的な変形の有無は格子定数の測定では断定できないが、磁氣的性質には影響を及ぼすであろう。

1価陽イオンや3価陽イオンの欠損に伴って置換された H_2O や H_3O^+ を X 線回折や中性子回折で解明することは困難である。単結晶が得られない現状では NMR を使って調べることは原理的には可能であるが、十分な解析はできない。本研究では、余剰の H の存在に係わる NMR スペクトルの解明は、この研究の最も困難な問題のひとつであった。そこで重陽子化した試料について、 D_2O 、 D_3O の存在の解析を試みた。詳細な情報を得るためには、ジャロサイト単結晶の製造と共に強力な H の同定方法の開発が望まれる。

3.2 Cr-ジャロサイトの合成

この研究で用いた Cr-ジャロサイトはひとつの試料を除いて、全て、京都大学人間総合学部岡研究室で作成された。例外は Wien 大学 Lengauer 教授から貸与された K-Cr-ジャロサイトで、試料名に (Wien) を附して示すことにする[5]。この節では、京都大学で作成された試料について述べる。

3.2.1 合成方法

原料となるアルカリ硫酸塩と硫酸クロムを濃硫酸で pH を調整した水溶液を高温高圧力の条件下で水熱反応させることで Cr ジャロサイトは合成される。試料は粉末状の沈殿物として得られ、熱水でよく洗浄し、恒温槽で十分乾燥させた。なお、合成の手法から結晶中に不純に含まれる水分が残る可能性も考え、K-Cr 試料について恒温槽で乾燥させた試料と試料が熱分解しない程度の温度である 280°C まで加熱し、真空に引きつつ3日間乾燥させた試料で磁化測定及び H-NMR スペクトルの測定結果の比較を行った。2つの実験結果に違い

は見られなかった。

Cr-ジャロサイトの合成例は次の通りである。

Rb-CrJ の合成条件

Rb₂SO₄ 4.79g

Cr₂(SO₄)₃ · nH₂O 2.66g

濃硫酸 1.50ml の混合物を 48 時間 280°C で水熱反応

NH₄-CrJ の合成条件

(NH₄)₂SO₄ 3.20g

Cr₂(SO₄)₃ · nH₂O 3.6g

濃硫酸 2.00ml の混合物を 48 時間 280°C で水熱反応

3.2.2 試料の解析

1 粒子当たりのスケールは電子顕微鏡での観察から 1~100 μm 程度であることが確認された。試料の同定は、X 線回折と中性子散乱実験で行った。

X 線回折は京都大学人間総合学部岡研究室の装置を用いて行った。その結果作成した全ての試料に関して Cr ジャロサイトの単相試料であることが確認された。図 3-6 に解析結果の図を示す。

また、重陽子化した試料 KCr₃(SO₄)₂(OD)₆ の中性子散乱実験を原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3M を用いて行った[2]。高分解能粉末回折装置による解析で、試料の構造はジャロサイト化合物として単一の相であり、陽子サイトはほぼ完全に重陽子で置換されていることがわかった。Cr イオンの占有率は 95 ± 3 % で、磁化率測定からの値 86 ± 1 % よりやや大きい。図 3-7 にその結果を示す。

尚、得られた試料の量が少なく化学分析は行えなかった。

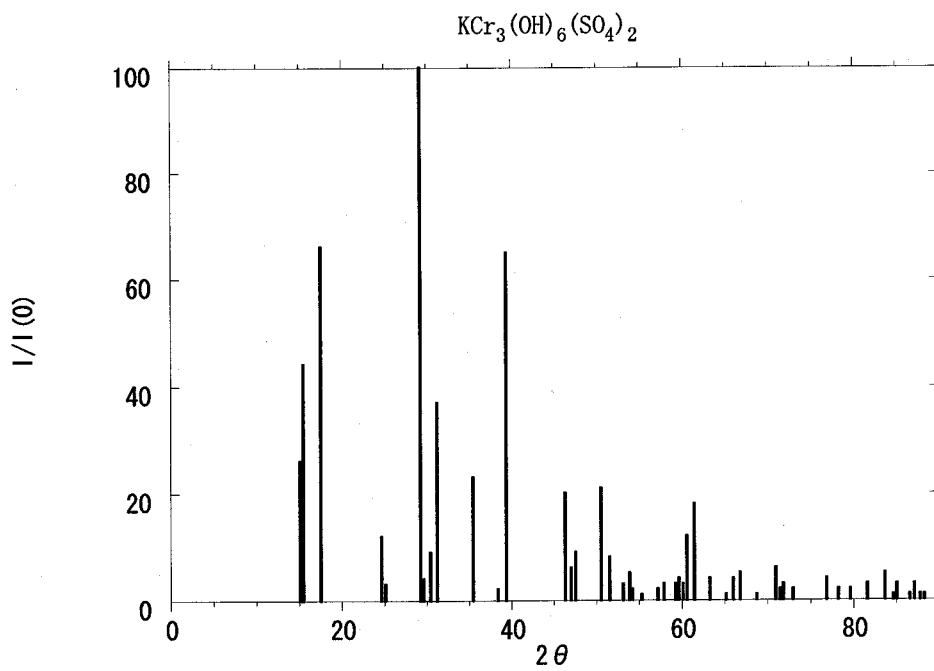


図 3-6 K-Cr ジャロサイトの X 線回折

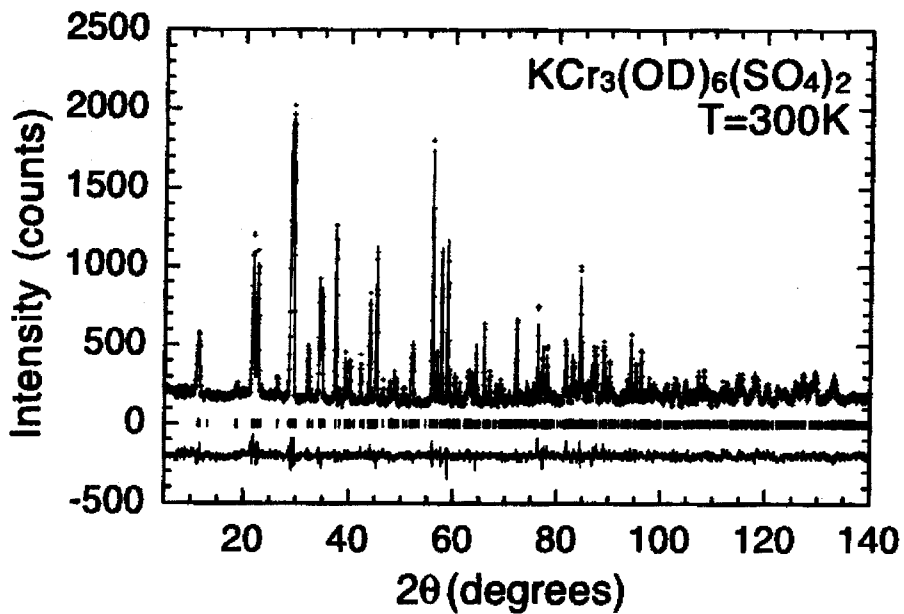


図 3-7 重水化試料の中性子散乱

3.3 実験方法と装置

この研究は SQUID 磁束計による磁化測定、パルス NMR 測定を中心にした実験的研究である。以下に実験方法及び実験装置の概要を示す。

3.3.1 磁化測定

磁化の測定には京都大学極低温センターの Quantum Design 社製 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計(MPMS2 及び MPMS5)を用いた。粉末試料を用いるので、試料をポリエチレンのカプセルに封入し、カプセルの固定には、ストローを使った。試料を含まない部分についての磁化測定を同時に行って、この結果をバックグラウンドとして差引いた。

1.磁化率の測定

小さな外部磁場中で磁化を測定し、磁化/磁場の比を磁化率とした。外部磁場 10G (2K~300K) 及び磁場 500G(2K~300K)の下で磁化率の温度依存性を調べた。8K 以下の低温領域では、磁場中冷却(Field Cooling; FC)と零磁場冷却(Zero-Field Cooling ;ZFC)の下での測定を行い、結果を比較した。ZFC では磁束計の超低磁場オプションを用いたが、磁気シールドを用いるので試料にかかる磁場は 0.02G 以下である。

2.磁化曲線

NMR 実験の結果から得られた凍結温度の上、下の温度で磁化曲線を観測した。超低磁場オプションを用いて零磁場にした後、凍結温度より十分高い温度から測定温度まで冷却し、 $\pm 50,000\text{G}$ の範囲での磁気履歴を測定した。

3.3.2 パルス NMR 法によるスペクトルと核スピン格子緩和時間の測定

磁化測定が物質のマクロな性質を観測する手段であるのに対して、NMR からは物質内部のミクロな物理現象を観測する。本研究ではかごめ面の近傍に存在する H、D 及びかごめ面に存在する ^{87}Rb のパルス NMR を行った。

(1)パルス NMR 装置

実験に用いたパルス NMR 装置のブロックダイアグラムを図 3-8 に示す。

標準発振器から高周波 (7~206MHz) をタイマーパソコンで駆動するパルス発振器の出力で制御する。混合器の出力を電力増幅器 (出力 50w) につなぎ、その出力をクライオスタット内に置いたコイルに共振周波数微調整用コンデンサーを含むケーブルを通して接続する。

パルス NMR の測定は 3 コイル方式で行った。H を含まないようにエナメル被覆をはがした裸銅線 (直径 0.3~1mm) で巻き、絶縁にはテフロンテープを用いた。コイルの外側からもテフロンテープをしっかりと巻き付け、コイルの振動による雑音を防止した。

ジャロサイトの粉末試料は石英ガラス製の円筒形サンプルケースに入れ、石英ガラスウールとテフロンテープで封をした。サンプルケースは NMR コイルにしっかりと挟み込み、ケース自身とコイルの配置が測定中に振動や変化して、同調がずれないように注意した。この方法で振動等による雑音の影響は観測されなかった。

受信用コイルの信号はクライオスタット近くに置いた前置増幅器に入力され、その出力を減衰器に通して後段の増幅器に入る。増幅器は常に線形領域で働かせるように注意した。検波後の出力は 1) オシロスコープ、2) 積分器、XY レコーダー、3) トランジェントメモリー、高速積算器、パソコンの 3 系統に送られ、信号の観測、処理に使われた。

NMR の観測は FID とスピネコーの両方で行った。パルス強度、パルス幅、パルス間隔を調整して、正しい NMR スペクトルが観測されるように注意した。

(2) 低温装置と超伝導磁石

1.5~300K の温度領域での測定は、京都大学人間環境学研究科後藤・前川研究室の 8T 超伝導マグネットシステムを用いて行った。温度測定は、80K 以下では、試料の近くに置いた CGR(カーボングラファイト抵抗)温度計を、80K 以上では Oxford 社製の温度コントローラーに付属している温度計を用いて行った。 $T > 4.2\text{K}$ では、ヒーター加熱とヘリウム槽から試料槽にヘリウムガスを導入して試料の温度を制御した。 $T < 4.2\text{K}$ では、試料槽に導入した液体ヘリウム(^4He)のポンピングにより温度制御を行った。

0.4~1.8K の温度領域の実験には京都大学人間環境学研究科後藤・前川研究室の ^3He システムを用いた。サンプルスペースの都合により、試料ホルダーをひと回り小さなものに変えた。温度測定は試料のごく近くに設いたセルノックス温度計を用いて行った。

0.4K 以下の超低温領域の実験は京都大学人間環境学研究科後藤・前川研究室の ^3He - ^4He 希釈冷凍機システムを用いて実験を行った。 ^3He システムで使用したものと同一の樹脂製のミキシングチェンバー内に試料を置き、 ^3He - ^4He 液に漬けたので 30mK 以上の温度では試料温度はミキシングチェンバーの温度と同じと考えてよい。

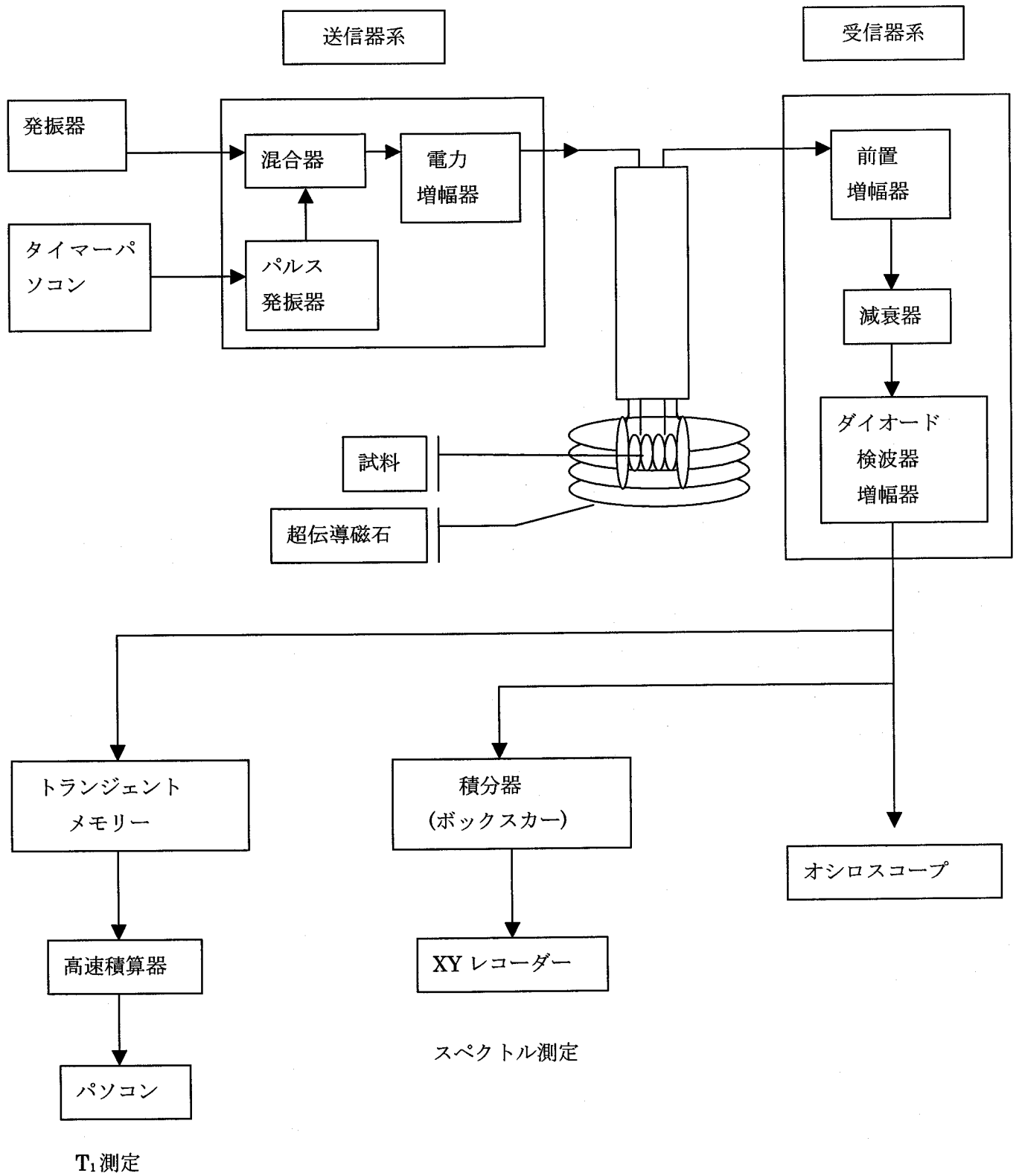


図 3-8 実験装置

(3) 磁性体のパルス NMR スペクトルの観測

磁性体内の非磁性核スピンの NMR はスペクトルが磁性イオンの作る大きな局所場のために 1kG 以上に幅を持つから、通常の連続波 NMR では観測できない。そこで、スペクトルの一部を完全に外部磁場と垂直な平面に倒してパルス法で観測する技術が用いられるようになった。

NMR スペクトルが半値幅 1kG 程度の不均一な幅の広がり (inhomogeneous brooding) を持つとき、強力な 90° パルス ($H_1 \sim 10G$) をかけてその一部を倒して、スピリエコー又は FID を観測する。rf 周波数をゆっくり掃引しながらパルス法を繰り返すことによって全スペクトルを観測することができる。この研究では rf 周波数を固定し、磁場掃引して Free Induction Decay (FID) と spin echo 法で NMR スペクトルを観測した。核スピン-格子緩和時間 T_1 の測定をパルス法で行い、その温度依存性を調べた。測定条件は、温度領域 0.03K ~ 300K、外部磁場の範囲 1.6 ~ 70 kG である。京都グループでは Fe-ジャロサイトの実験以来、 $H=17kG$ を NMR の標準磁場として来たが、Cr-ジャロサイトの場合には、磁場の影響について十分配慮しなければならない。Cr-ジャロサイトは交換相互作用が小さく、磁場とのゼーマン相互作用の影響を受けやすいからである。この磁場の中での $g=2$ の電子のゼーマンエネルギーは 2K に相当する。これは Cr-ジャロサイトの Curie-Weiss 温度の絶対値 50K に比べれば 1/25 に過ぎないから十分小さいと考えられるが、交換相互作用定数は $J=5K$ でゼーマンエネルギーに近い。そのため、測定 rf 周波数を変えて、スペクトルと T_1 の温度依存性の磁場依存性に関する測定も行った。

この方法は感度が高い代わりに NMR スペクトルの強度や詳細な形については実験条件 (パルス幅やパルス間隔など) やスペクトルの性質の影響を受けやすい。例えば、スペクトルの微細構造に若干の変化があったり、温度を変えたときやスペクトル線の部分ごとにスピン-スピン緩和時間が変化するために同じパラメーターで測定しても実際の実験条件としては同じにならないという困難がある。特に、温度の異なる場合に観測された 2 つのスペクトル強度を直接比較することが出来ない。本研究ではスペクトルの強度に関係するような場合には、スペクトルの位置の違いによるスピン-スピン緩和時間の違いが 15% 以下であることを確かめた上で、同じ温度で測定された 2 つのピークの比の温度変化を考えるようにした。このような方法には長い実験時間が必要であり十分には出来なかったが、line 分離の誤差に比べて著しく大きな誤差を与えることはないので、補正を加えなかった。

(4) 核スピン-格子緩和時間の測定

スピン系の熱平衡は、1) スピン系内部が一様であること (内部平衡)、と、2) スピン系と外界 (熱浴) の熱平衡、の 2 つが要求される。スピン系が平衡状態からずれた場合に放置すれば、必ず、平衡状態を回復しようとする。これがスピン緩和である。内部平衡への緩和をスピン-スピン緩和、熱浴との平衡への緩和をスピン-格子緩和という。スピン緩和時間はパルス法で測定した。

スピン-スピン緩和時間は 90° パルス後の FID から直接観測することができる。一般に固体のスピン-スピン緩和は指数関数的でなく、むしろ Gauss 形に近いが、我々の場合、スピン-スピン緩和時間の正確な測定が目的ではないので FID の形については述べない。

スピン-格子緩和時間は、例えば、 90° パルス後の z 成分の時間的回復をスピンエコー法で観測すればよい。パルス直後の回復にはスペクトル線内でのスペクトル拡散 (spectral diffusion) の影響が考えられる。スピン-格子緩和時間はそれに続く指数関数的な回復から求めた。しかし、回復の速い成分からはスペクトルの中の sharp な成分の格子緩和の情報が得られる。

実際のスピン-格子緩和の測定には楕状パルスを用いる。平衡状態にあるスピン系に楕状パルスを与えることによって、スピン系を完全に飽和させることができる。すべてのモーメントは xy 面内に倒れるが、スピン-格子緩和によって z 成分が回復する。楕状パルス後の時刻 t (delay time) に 90° , 180° のパルス系列を入れることにより、回復した z 成分 $M_z(t)$ を測定する。平衡状態にあるときの M_z の大きさを M_0 とすると

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

の関係が成り立つから、 $M_z(t)$ の時間依存性を測定することによりスピン-格子緩和時間 T_1 が求められる。

電子スピンのオーダーするかスピングラス的な凍結に入ると、交換相互作用自身変化するだけでなく、電子スピン配置の変化によって電子-核スピン相互作用 (双極子相互作用やスカラー型相互作用) も変化するから、凍結温度で核スピン-格子緩和時間の温度依存性はスピン系の ordering の指標になる。

[第 3 章 参考文献]

- 1 T. Kato, Y. Miura, Miner. Journal, 8, 419-430 (1977).
- 2 T. Inami, T. Morimoto, M. Nishiyama, S. Maegawa, Y. Oka, and H. Okumura, Phys. Rev., B 64, 054421 (2001)
- 3 J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers, N. Y. (1963).
- 4 S.-H. Lee, C. Broholm, M. F. Collins, L. Heller, A.P. Ramirez, Ch. Kloc, E. Bucher, R. W. Erwin, and N. Lacey, Phys. Rev. B 56, 8091 (1997).
- 5 C. Lengauer, G. Giester and E. Irran, Pow. Diff. 9, 266 (1994).
- 6 J. Kubrisz, Miner. Pol. 1, 45 (1970).
- 7 A. S. Wills, Can. J. Phys. 79, 1501 (2001).

第4章 磁化率

4.1 Cr ジャロサイトの磁化率

図 4-1、4-2 は外部磁場 500G で測定した試料の磁化率の温度依存性である。測定値に対する反磁場補正と Van Vleck の補正を行っている。1 価陽イオンが K である場合を K-CrJ のように略す。K-Cr 以外の試料は全て京都大学人間総合学部岡研究室で作成された。K-CrJ (Kyoto) と K-CrJ (Wien) は、各々、京都大学の試料と Lengauer によって Wien 大学で作成された試料を表す。

Curie-Weiss の法則では、

$$\chi^{-1} = \frac{1}{C}(T + \theta) \quad (4.1)$$

であり、高温領域では χ^{-1} は T に対して線形で、高温領域の直線近似をすれば横軸切片は Weiss 温度 θ を与える。図では、 $T=300\text{K}$ で χ^{-1} に $\pm 2\%$ のずれがある。

高温領域では全ての試料は χ^{-1} が直線に乗っているが、それが低温まで伸びていて、フラストレーション系であることを示している。フラストレーションのためにスピンの局所的な相関も低温まで発達しにくいからである。直線近似の切片は -45K (Na-CrJ) から -60K (Rb-CrJ) になる。一般に $T < 10\text{K}$ では χ^{-1} の温度依存性に折れ曲がりがあり強磁性的な振る舞いが見られる。この傾向は $\chi \cdot T$ 曲線から明瞭になる。

高温領域の直線の傾きは Curie 定数で与えられる。

$$C = \frac{N\mu^2 S(S+1)}{3k} \quad (4.2)$$

ここに、 N は試料 1mol 中の磁性イオン (Cr^{3+}) の数、 μ は磁気モーメント、 S はスピン ($S=3/2$)、 k はボルツマン定数である。図から気が付くことは、K-CrJ (Kyoto)、K-CrJ (Wien)、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ に対して Na-CrJ と Rb-CrJ の直線の傾きが互いに逆方向に異なっていることである。2 枚のかごめ面の中央に位置し、 Cr^{3+} から遠い 1 価陽イオンの違いによって Cr^{3+} の磁気モーメントが余り変わらないとすれば、この違いは (4.2) より Cr^{3+} 濃度 (Cr^{3+} 欠損の割合) を表すと考えられる。直線の勾配は $1/C$ で与えられるから、 μ が違わないとすると、 $1/C \propto 1/N$ であり、勾配の緩やかな Rb-CrJ は N が大きく (Cr^{3+} 欠損が少ない)、勾配の急な Na-CrJ は N が小さい (Cr^{3+} 欠損が多い) ことになる。Rb-CrJ を基本にすると勾配から

$$\frac{N - N_{\text{Rb}}}{N_{\text{Rb}}} \cong \begin{cases} -0.067 & \text{Na-CrJ} \\ -0.052 & \text{K-CrJ(Wien)} \\ -0.049 & \text{その他} \end{cases}$$

となる。Rb-CrJ に比べて Na-CrJ は約 7%、その他の試料は約 5%、 Cr^{3+} の欠損

量が多いことになる。

第3章で述べたように、ジャロサイトは公称の1価陽イオンに対して、~20%のH₂Oの混入があるから、H₂Oの混入の仕方によってはCr³⁺磁気モーメントに影響があるかもしれないが、Cr欠損量の傾向は上に述べたものと余り変わらないだろう。

個々の試料について見ると、次のようになる。

(1) Rb-CrJ

直線からのずれは~150Kから始まり、10K以上でのずれは試料中最も大きい。
 $T < 10\text{K}$ での χ^{-1} は急激に小さくなり、強磁性的な振る舞いが見られる。

(2) K-CrJ (Kyoto)、NH₄-CrJ

直線からのずれは~130Kから始まる。 $T < 10\text{K}$ では強磁性的に折れ曲がる。
NH₄-CrJの傾きはK-CrJ(Kyoto)よりわずかに急である。

(3) Na-CrJ

直線の傾きが最も急であるが、直線領域が特に広く、 $T \leq 80\text{K}$ で直線からずれる。
 $T < 10\text{K}$ での曲線は連続的に変化している。

(4) K-CrJ (Wien)

直線の傾きはK-CrJ (Kyoto)に近いが、直線領域の広さ、 $T < 10\text{K}$ での様子はNa-CrJに似ている。

これらの結果は、磁气的性質にRb-CrJ、K-CrJ (Kyoto)、NH₄-CrJ、Na-CrJ[K-CrJ(Wien)]の系列を予想させる。

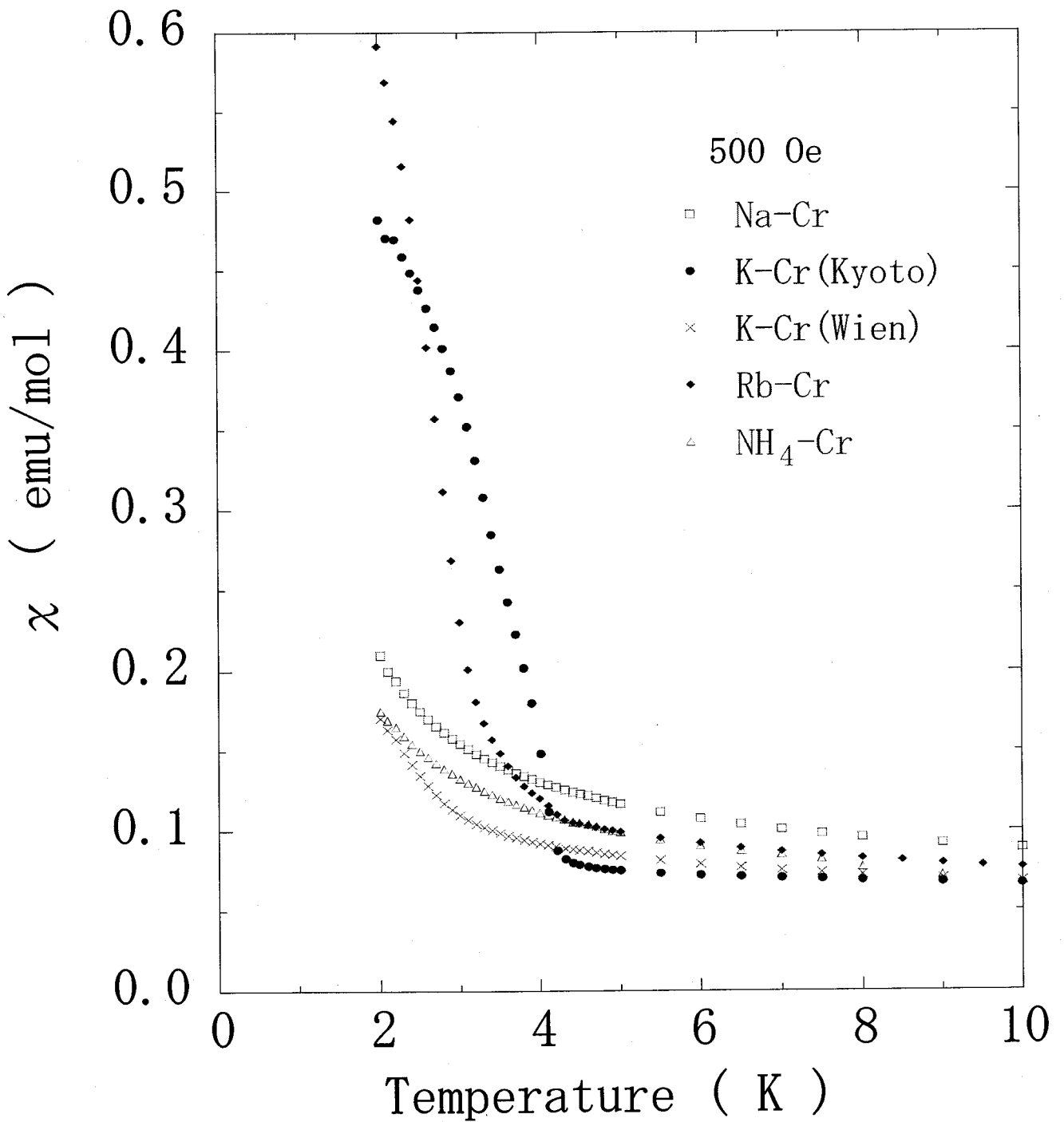
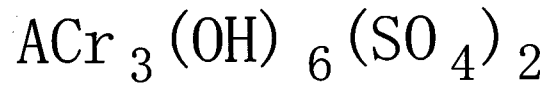


図 4-1 磁化率の温度依存性

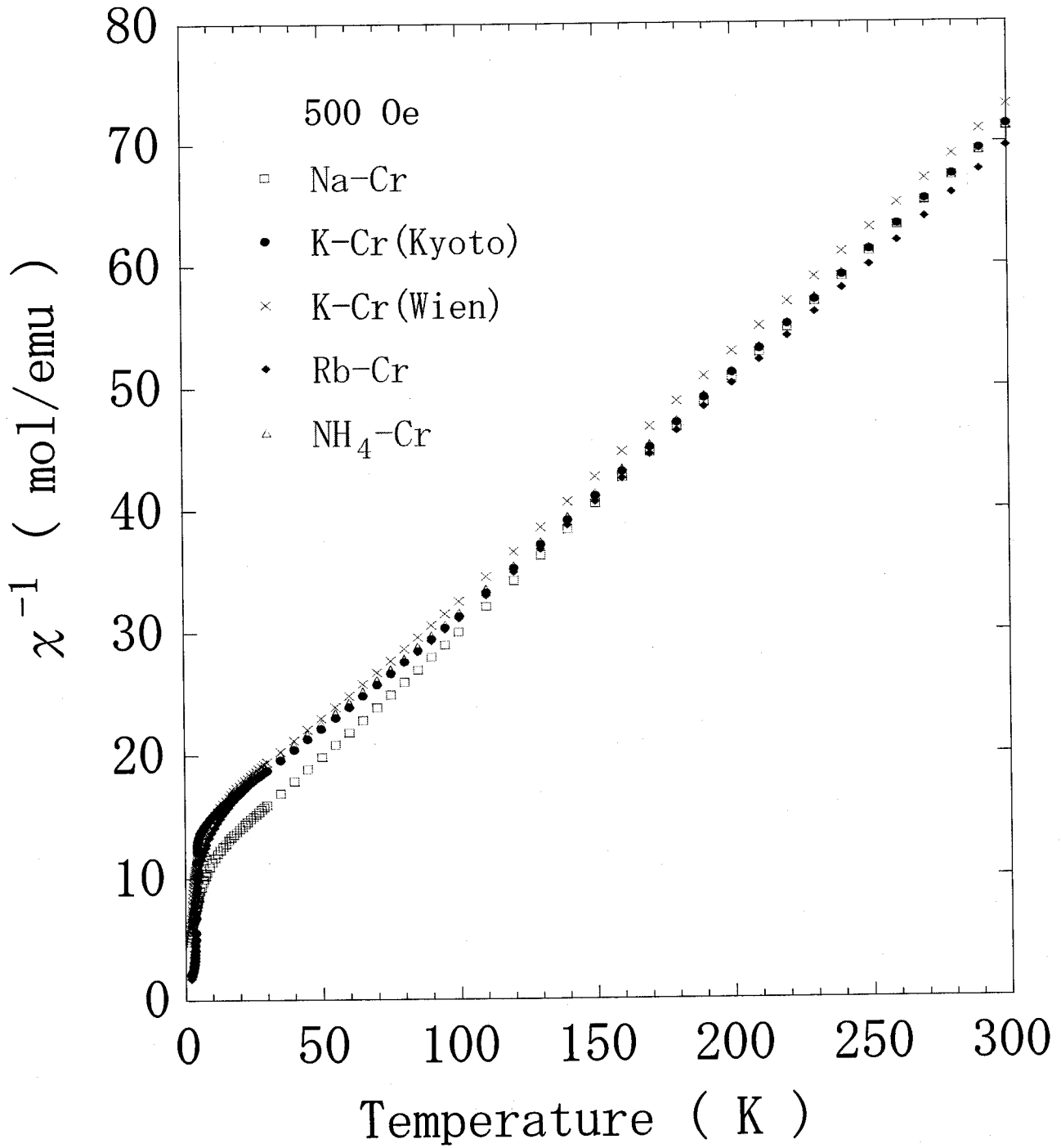
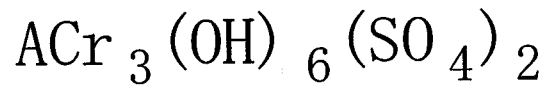


図 4-2 逆磁化率の温度依存性

4.2 高温における磁化率の温度依存性

磁化率の温度依存性はどの試料でも共通して負の Weiss 温度を持つ反強磁性体の典型的な直線が低温まで伸びており、フラストレーション系の特徴をよく示している。しかし、厳密には直線ではなく、150K 以下では温度の低下と共に Curie-Weiss 則から外れて来る。この振る舞いは Harris 等のかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体における高温展開の理論でよく説明される[1]。Rb-CrJ の実験結果について交換相互作用定数と Curie 定数をパラメータとして Harris 等の理論曲線と合わせた例を図 4-3,4 に示す。図 4-3 は縦軸が χ^{-1} で、直線は Curie-Weiss 則、他の 2 本の line は 8 次の高温展開と Padé 近似の曲線である。図 4-4 は図 4-3 と同じデータであるが、実験値と計算曲線の比較がよくわかるように図 4-3 の縦軸を高温の実験値から求められた CW 則の値 (χ_{CW}^{-1} ; 図 4-3 中の直線) で規格化した場合のものである。高温展開は $T \geq 60\text{K}$ 、Padé 近似は $T \geq 30\text{K}$ まで実験と一致する。

Harris 等の理論がかごめ格子の特徴をよく捕らえていることは、他の格子の場合とかごめ格子の場合を比べるとよくわかる(図 4-5)。かごめ格子の場合の Padé 近似のずれ始めの温度と Cooperative Paramagnet 相(CP 相については第 5 章参照)開始温度 $T_{CP} \sim 30\text{K}$ の一致が高温近似そのものの限界を示すものではないが、常磁性相と CP 相のスピンの違いがずれを加速している。

CP 相開始温度はおよそ $T_{CP} = 30\text{K}$ で、 $T_{CP} \sim 0.6 | \Theta_W |$ の関係があることがわかる。フラストレーションがなければ、通常、この温度で相転移が起こる。フラストレーションは、この相転移を 120° 構造の plaquette という秩序形成を行いつつスピン系の大きな揺らぎという dynamic な性質を保存することに置き換えていると考えられる。これが CP 状態であり、一種のスピン液体状態である。次の問題は CP 状態から何らかの秩序状態への相変化があるかどうかということとなる。

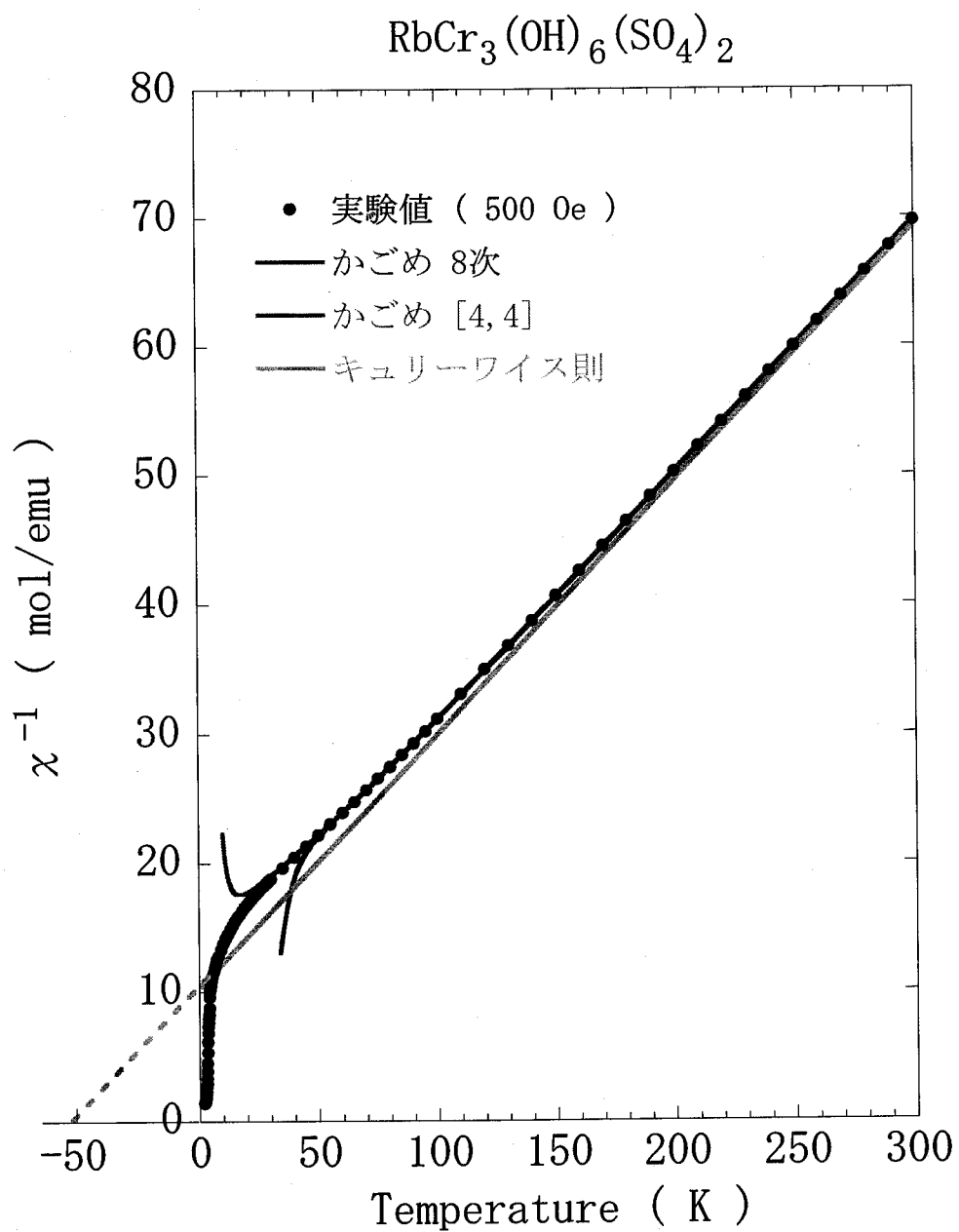


図 4-3 測定結果と理論曲線(Rb-CrJ)

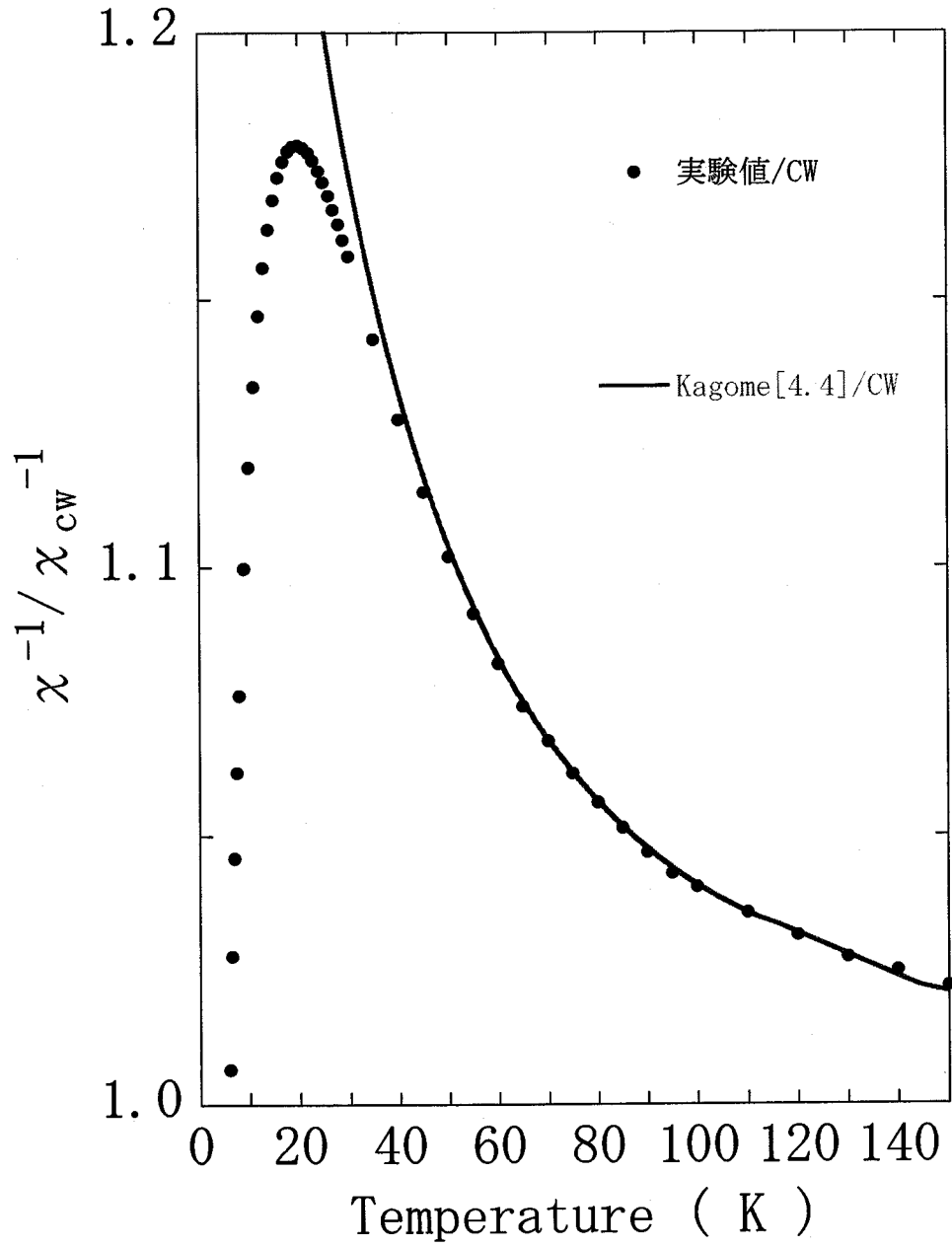


図 4-4 CW 則で規格化しての比較

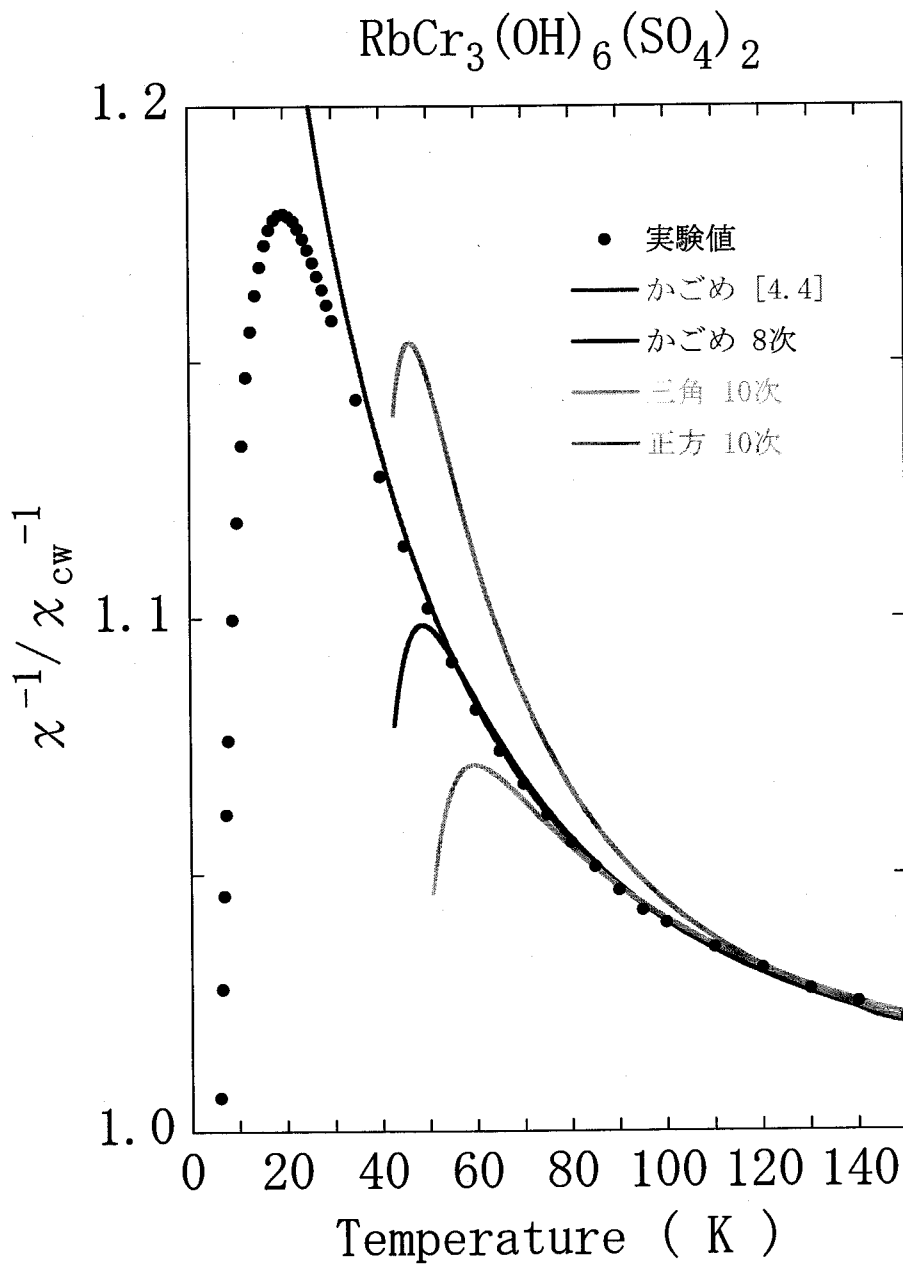


図 4-5 測定磁化率の温度依存性と様々な格子における高温展開による磁化率の計算結果

他の試料に関しても同様の解析をし、高温展開の理論曲線のフィッティングから求めた有効ボーア磁子数と Weiss 温度、交換相互作用定数は次表のようになる。(フィッティングから求められるのは $N\mu_B(N:1$ モル中の Cr イオン数、 $\mu = \mu_{eff}[\mu_B]$)であり、ここでは Cr 占有率 100%と仮定して μ_{eff} を与えている。)

sample	J (K)	有効ボーア磁子数(μ_B)	Weiss 温度 (K)
Na	3.9	3.6	-39
K(Kyoto)	4.9	3.6	-49
K(Wien)	5.2	3.6	-52
Rb	5.1	3.7	-51
NH ₄	5.2	3.6	-52
計算値	—	3.87	—

表 4-1 有効ボーア磁子数と Weiss 温度

Na-CrJ の交換相互作用定数 J は他の Cr-ジャロサイトより ~20% 小さい。この理由は明確でない。

この結果は、CP 相領域に入るまでは 8 次の高温展開の理論がかごめ格子フラストレーション系の磁化率を見事に説明することを実験的に裏付けている。

更に磁化率の高温展開へのフィッティングから Cr 占有率を計算することができる。 μ_{eff} の代わりに理論値を仮定すれば、Cr の占有率が計算できる。

	Rb	K(Kyoto)	NH ₄	Na
占有率 (%)	91	87	87	85

表 4-2 Cr サイトの占有率

K(Kyoto)、NH₄-CrJ の占有率はほぼ同じで Na-CrJ との違いはわずかである。従って、Cr 欠損率が Na-CrJ の凍結に大きな影響を及ぼすとしたら、何らかの臨界的な Cr 欠損率の値が必要になる[1]。しかし、H₃O-CrJ の混入率の違いや余剰に入っている H₂O の影響、あるいは、Cr 欠損と H₃O-CrJ の相関性の有無等の問題が残る。

4.3 低温における磁化率の温度依存性とヒステリシス曲線

$T < 10\text{K}$ における磁化曲線の折れ曲がり詳細に調べるために、外部磁場 10G のもとでの磁化率を詳しく調べた。NMR スペクトルから $T < 10\text{K}$ でスピングラス的な成分が現れることが分かっているので、磁場中冷却 (Field Cooling ;FC) と零磁場冷却 (Zero-Field Cooling ;ZFC) を行った。更に、 $0 \sim \pm 50000\text{G}$ の外部磁場のもとでのヒステリシス曲線を観測した。SQUID 磁束計の測定できる最低温度の制約のため 2K 以下については測定することが出来なかった。

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ では $T=8\text{K}$ で磁化率が立ち上がるが、他の試料はいずれも $3 \sim 4\text{K}$ で立ち上がる。しかし、立ち上がりの鋭さ、FC と ZFC の違い、ヒステリシス曲線には試料の個性が現れるから、各試料毎に実験結果を示す。(Cr-ジャロサイトの一般的な性質を示すのは K-CrJ(Kyoto) である。そのため、本論文ではこれ以降 K-CrJ(Kyoto) について記し、次に他の試料を述べるようにする。)

(1) K-CrJ(Kyoto) (図 4-6)

χ は $T=4.2\text{K}$ で不連続的に立ち上がり、FC では $T=2.0\text{K}$ の $\chi=8\text{emu/mol}$ まで増大する。
 $T\sim 2\text{K}$ でわずかに飽和の傾向を見せる。ZFC の χ は FC のときの χ の $\sim 1/10$ である。

$T=2.0\text{K}$ で測定したヒステリシス曲線は明確なループを描き、試料のドメイン構造を示している。

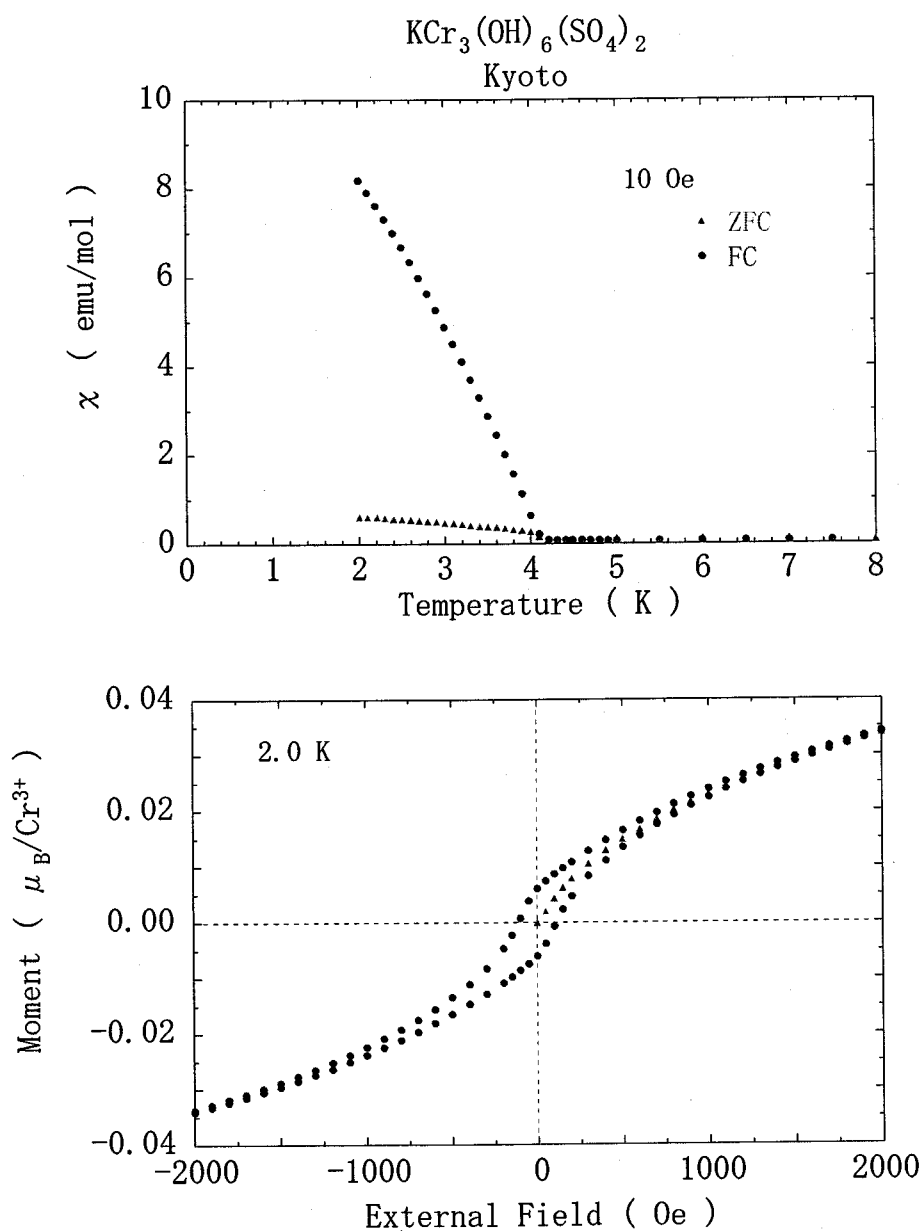


図 4-6 低温における K-CrJ(Kyoto)の磁化率及び磁化曲線

(2) K-CrJ(Wien) (図 4-7)

同じ K-CrJ であるが、 $T \sim 4\text{K}$ からの χ の立ち上がりは連続的で、 $T \sim 2.6\text{K}$ から急速に増大する。FC の場合 $T=2.0\text{K}$ での $\chi \sim 0.85\text{emu/mol}$ は、K-CrJ(Kyoto) の $\sim 1/10$ しかない。ヒステリシス曲線は χ が直線的で平行線を描き、ループが閉じているかどうか明らかでない。しかし、FC と ZFC の違いは存在する。

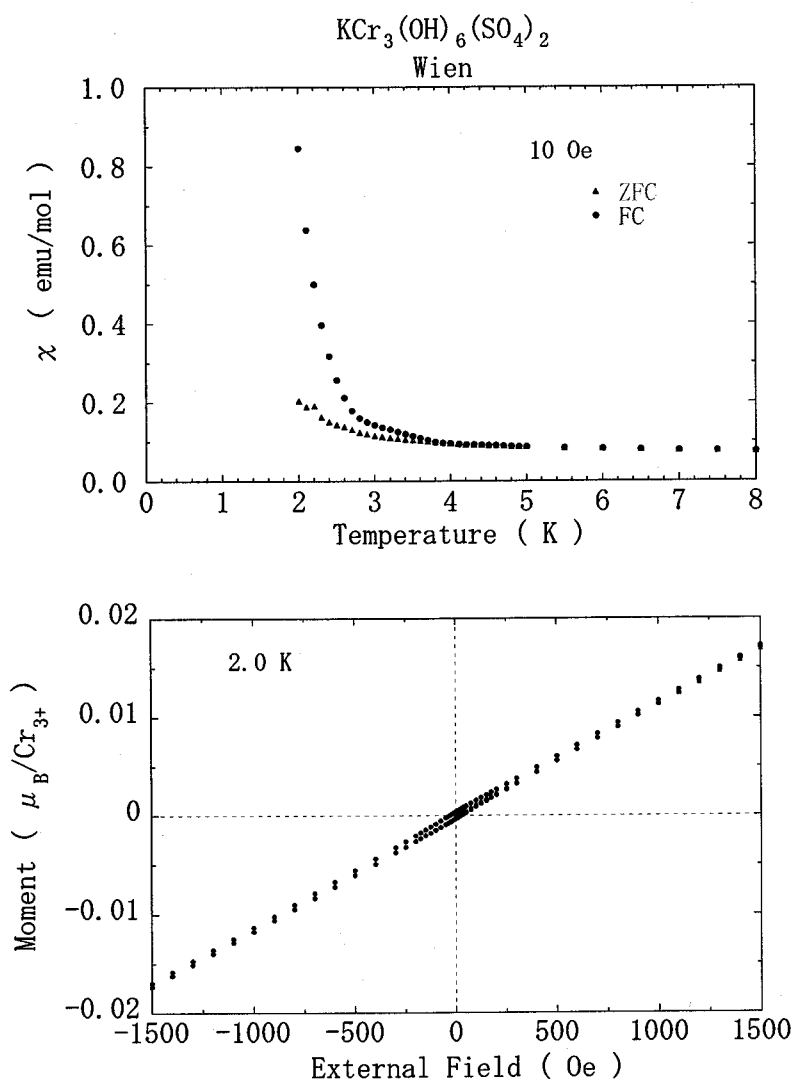


図 4-7 低温における K-CrJ(Wien) の磁化率及び磁化曲線

(3) Rb·CrJ (図 4-8)

FC の χ - T 曲線は $T=4\text{K}$ からなだらかに立ち上がるが、 $T=3\text{K}$ で不連続的に増大する。 $T=2\text{K}$ で $\chi=22\text{emu/mol}$ は試料中最大の値である。ZFC は FC とははっきりした違いを見せる。 $T=3\text{K}$ まで立ち上がりはない。 $T=3\text{K}$ で不連続に立ち上がるが、 $T=2.8\text{K}$ で最大になった後減少し、 $T=2\text{K}$ で $\chi=0$ になる。ZFC のこの振る舞いは説明できていない。 $T=2.0\text{K}$ で測定されたヒステリシス曲線は強磁性的なループを描く。

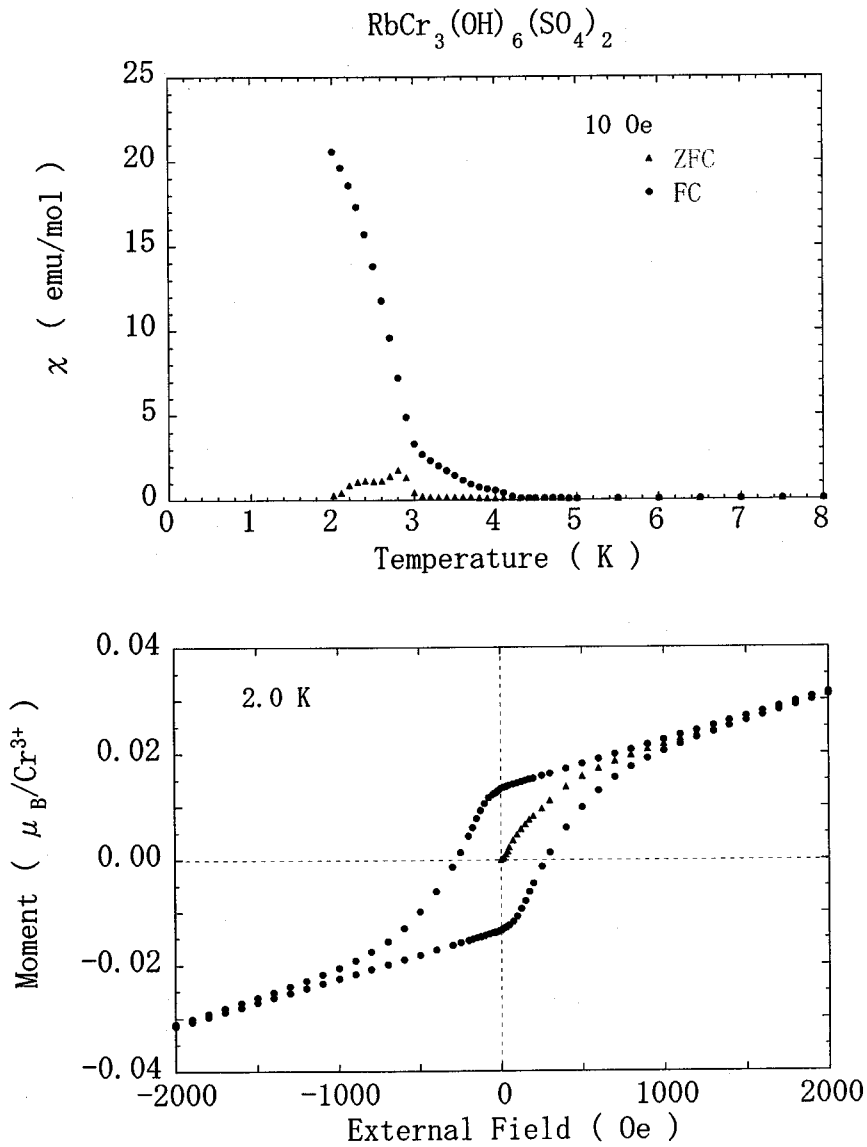


図 4-8 低温における Rb·CrJ の磁化率及び磁化曲線

(4) $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ (図 4-9)

FC では、磁化率は 8K で不連続に立ち上がる。 $T=5\text{K}$ で飽和の傾向を示してから直線は増大し、 $T=2.4\text{K}$ 附近から再び立ち上がる。 $T=2.0\text{K}$ では、 $\chi=0.75\text{emu/mol}$ である。 ZFC では、 $T=8\text{K}$ で小さなステップ ($\Delta\chi\sim 0.02\text{emu/mol}$) が見られるが、 $T<8\text{K}$ では緩やかな凹形曲線を描く。 $T<4\text{K}$ でやや増大するが、 $T=2.0\text{K}$ では $\chi=0.18\text{emu/mol}$ である。 FC、ZFC の χ の値は Na-CrJ に近い。 $T=2.0\text{K}$ でのヒステリシス曲線は K-CrJ(Wien) 同様 χ が小さな 2 本の平行線に見える。

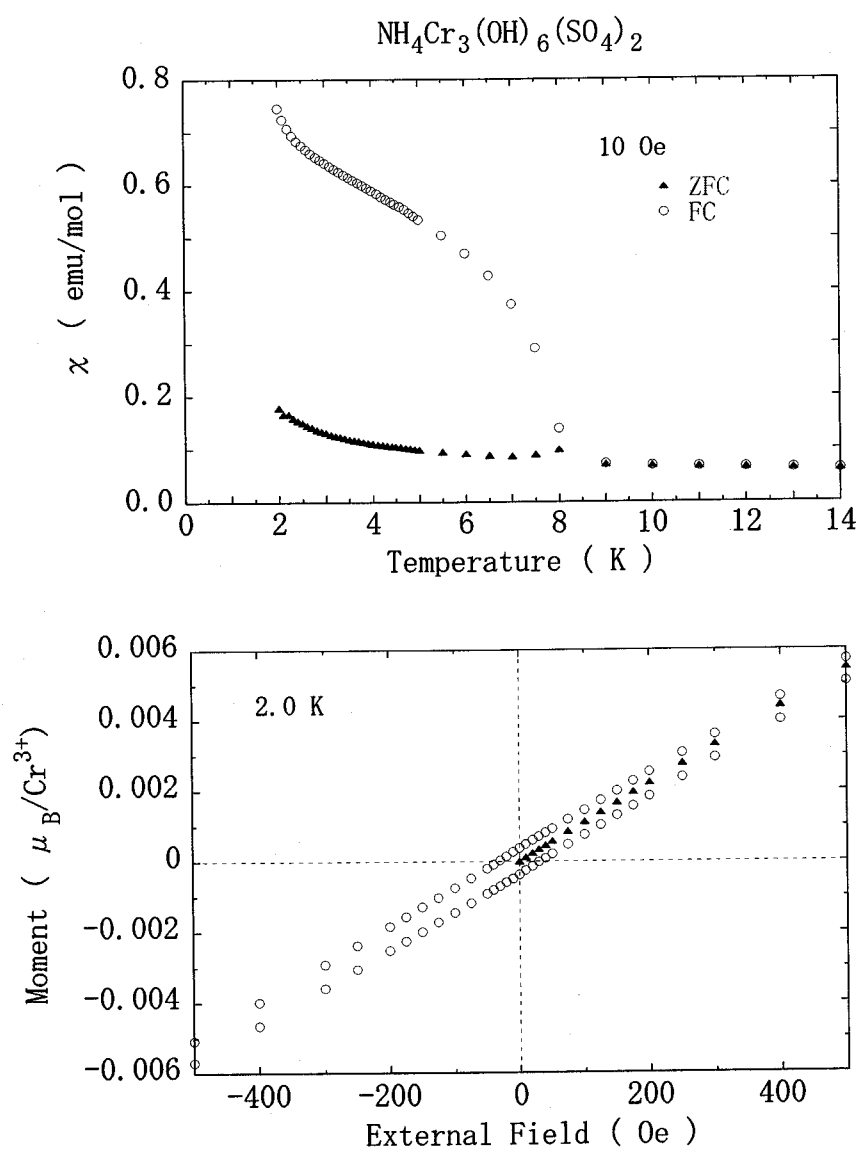


図 4-9 低温における $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の磁化率及び磁化曲線

(5) Na-CrJ (図 4-10)

FC の磁化率は $T=3\text{K}$ から緩やかに立ち上がるように見えるが、実際には 2.4K 附近までは $1/T$ の曲線に沿っていて、それ以下の温度で $1/T$ からわずかにずれ始める。 χ の絶対値が小さく、 $T=2.0\text{K}$ で $\chi=0.4\text{emu/mol}$ で、K-CrJ(Kyoto)の $1/20$ 、Rb-CrJ の $1/55$ に過ぎない。ZFC の場合の増大は、むしろ $1/T$ に比例している。 $T=2.0\text{K}$ で測定したヒステリシス曲線は、ほとんど、ひとつの直線をなし、ヒステリシスループを形成しないように見える。

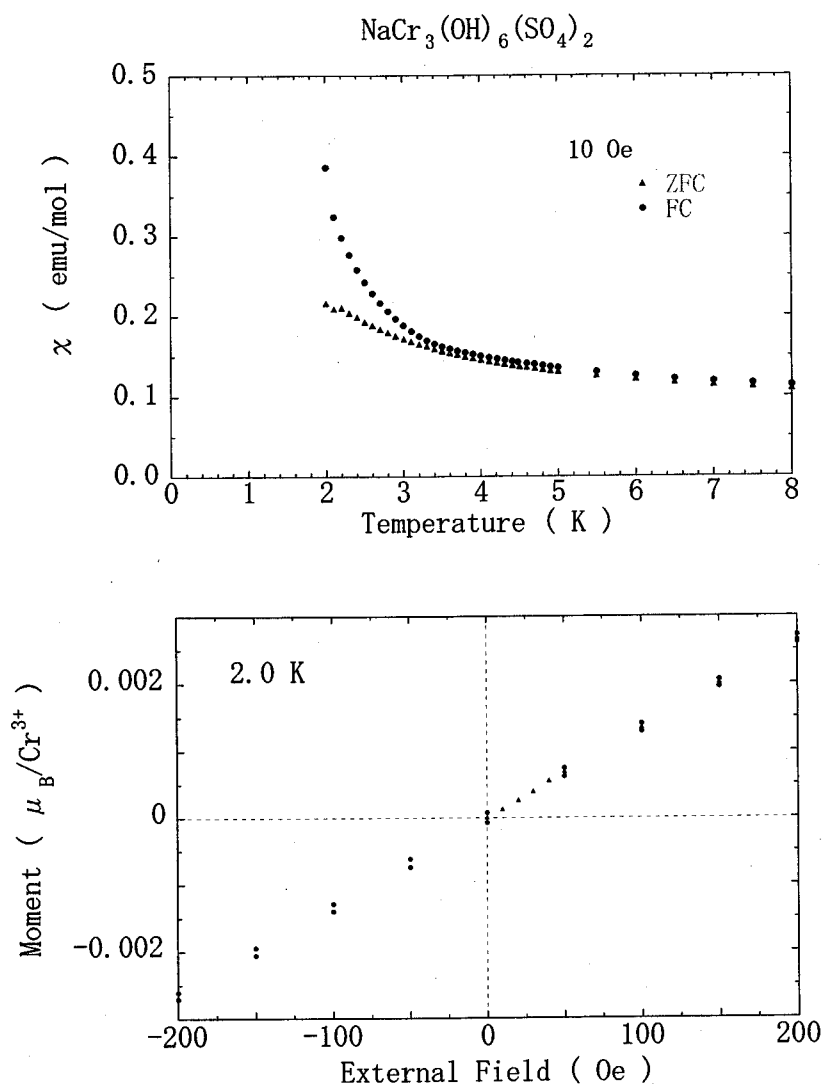


図 4-10 低温における Na-CrJ の磁化率及び磁化曲線

4.4 まとめ

低温相の磁化率は磁場下での冷却 (Field Cooling : FC) と零磁場下での冷却 (Zero-Field Cooling : ZFC) ではっきりした違いを見せる。FC の温度曲線が急激に変化する温度より少し低い温度で H-NMR にも変化が現れ、スピン凍結を示す。磁化率の値は Rb,K-CrJ(Kyoto) が $\sim 10 \text{emu/mol}$ のオーダーであるのに対して、 $\text{NH}_4\text{Na-CrJ}$ は $\sim 1 \text{emu/mol}$ 以下で、弱強磁性が小さい。

Rb,K(Kyoto) では最初の凍結温度で FC の温度曲線がはっきり立ち上がっている。Rb では、FC 曲線の最初の立ち上がり温度 (4.3K) で ZFC 曲線は立ち上がらない。FC の曲線は 3K でもう一度急激に立ち上がっているが、ZFC の曲線はこの温度で立ち上がり、2.8K で極大になった後、 $T=2\text{K}$ で $\chi=0$ となる。このような奇妙な振る舞いは他の試料では見られない。Rb の H-NMR スペクトルは $T=3\text{K}$ で急速に SG 的ピークを発達させる (以下の NMR スペクトルの結果については第 5 章参照)。しかし、低磁場 ($H < 5\text{kG}$) でも $q=0$ 構造は現れない。ZFC 曲線が再び $\chi=0$ となる温度は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の NMR スペクトルから与えられる T_{c2} (強磁性凍結温度) と一致するが、Rb-CrJ の H-NMR には変化が見られない。Rb-CrJ の ZFC の奇妙な振る舞いは H-NMR で SG (スピングラス) 相が強いという特徴に関係があるのかも知れない。磁化率の温度依存性は SQUID 磁束計の測定可能な最低温度 (2K) までしか測れなかったが、この温度は偶然 T_{c2} と一致する。Rb,K(Kyoto)-CrJ の FC 曲線は $T=2\text{K}$ で飽和を示す。 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ では 2K より少し上の狭い温度範囲で飽和的になった後、 T_{c2} の凍結を示す立ち上がりを見せる。

Na-CrJ は、H-NMR によれば $T_{c3}=0.1\text{K}$ まで凍結しないにも拘らず、磁化率は $\sim 3\text{K}$ 附近で緩やかに立ち上がり、且つ、FC と ZFC の違いを示す。磁化率の絶対値は小さい。次節に述べるように極めて小さいが、ヒステリシスを示す。この事実は Na-CrJ でも小さな領域では、3K で Rb,K(Kyoto)-CrJ と同様の SG 的凍結が起こっているが、NMR スペクトルや T_1^{-1} に影響を与えない程わずかな凍結であると考えられる。これがどのような部分であるかは明らかでない。

$T=2\text{K}$ でのヒステリシス曲線の測定では、Rb-CrJ のヒステリシス曲線は外部磁場=0 附近でやや角張った強磁性的ループ ($-2\text{kG} < H < 2\text{kG}$) を描く。K-CrJ(Kyoto) のループは緩やかである。 Na-CrJ のヒステリシス曲線は狭い 2 本の平行線のように見えて殆ど閉じていないかのようなものである。ヒステリシス曲線のこの系列は試料の磁氣的性質をよく示している。

FC と ZFC の違いやヒステリシスループは、試料中のドメイン構造を示している。このようなドメインは第 5 章で後述するようにスピン折り込み (spin folding) によって作られると考えられる。

[第 4 章参考文献]

- 1 A. B. Harris, C. Kallen, and A. J. Berlinsky, Phys. Rev., B 45, 2899(1992).

第5章 NMR スペクトル

5.1 Cr-Jarosite の H-NMR スペクトル

Cr-ジャロサイトの NMR スペクトルは試料や実験条件（温度、磁場）によって複雑に変化する。NMR スペクトルはこの実験では最も多くの情報を与え、中心的な課題である。最初に基準となる K-CrJ の H-NMR について詳細に述べる。次に各試料毎に H-NMR スペクトルを記述する。Rb-CrJ については H-NMR の他に Rb 核の NMR(Rb-NMR)のスペクトルを 5.3 節で示す。H-NMR の観測は $\nu=75\text{MHz}$ ($H_0=17\text{kG}$) を標準としたが、分解能を上げたり、凍結状態の磁場依存性を調べるために $\nu=263.1\text{MHz}\sim 6.9\text{MHz}$ の範囲に渡って行った。スペクトル成分の分解には高磁場のデータ、凍結相の長距離秩序の共存の有無のためには低磁場で測定データを主に用いて記述する。

5.1.1 K-CrJ(Kyoto) : H-NMR

(1) 常磁性相

X 線回折 (又重陽子化した試料の中性子回折) から試料は化学的に単一相であることが確かめられている。KCr₃(OH)₆(SO₄)₂ の H は結晶学的に等価な配置にあり、H のサイトは 1 つであるにもかかわらず、図 5.1 に示すように常磁性相のスペクトルは部分的に分離した 2 本のピークから構成されている。なぜスペクトルが 2 成分になるかが初めに問題になったが、Cr-ジャロサイトにおける Cr 又は K イオンの欠損に伴う H₂O、H₃O⁺の混入によって説明することができる (後述の重陽子化試料の D-NMR の項)。2 本のピークは $H=17\text{kG}$ でも部分的に分離しているが、分離状態を改善するために高磁場でスペクトルを観測した。図 5-1 は $\nu=263.1\text{MHz}$ 、 $H_0=62\text{kG}$ 、 $T=30.4\text{K}$ の時の H-NMR スペクトルである。高磁場側のピークは rf 周波数とホールプローブによる磁場測定からほぼ free proton の位置にあることが分かったが、更に正確にするために、NMR コイルからサンプルを抜いて代わりに生ゴムを入れ、生ゴムの free proton を同じ周波数で測定した。その結果を NMR 信号に重ね合わせて示してある。高磁場側ピークに重なっているシャープな信号が free proton の信号である。これから高磁場側ラインはほぼ free proton の位置にあることが確かめられた。

高さと幅の適当な 2 本の Gauss 形ラインを重ね合わせると実験的スペクトルによくフィットする(図 5-2)。

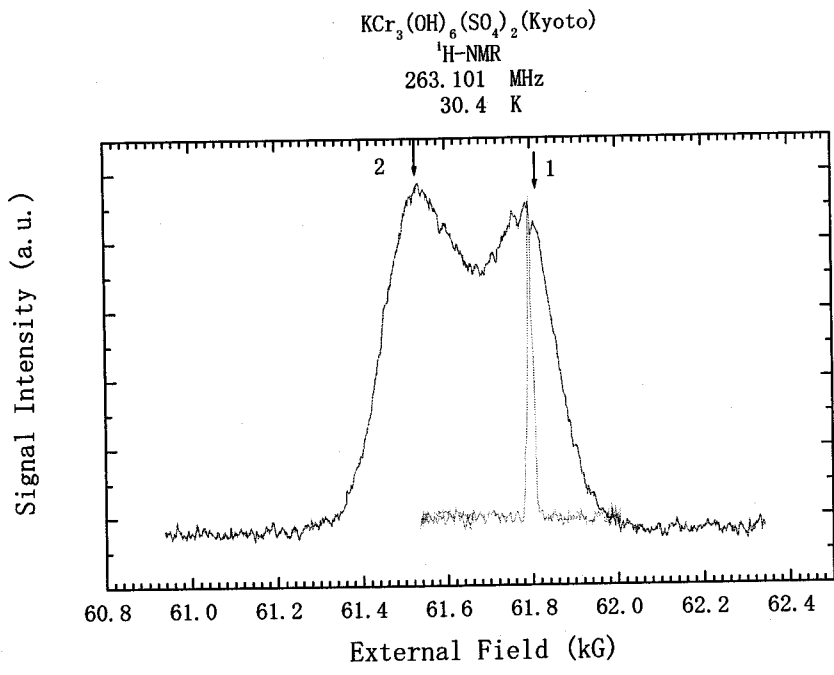


図 5-1 常磁性相スペクトルと free-proton シグナル

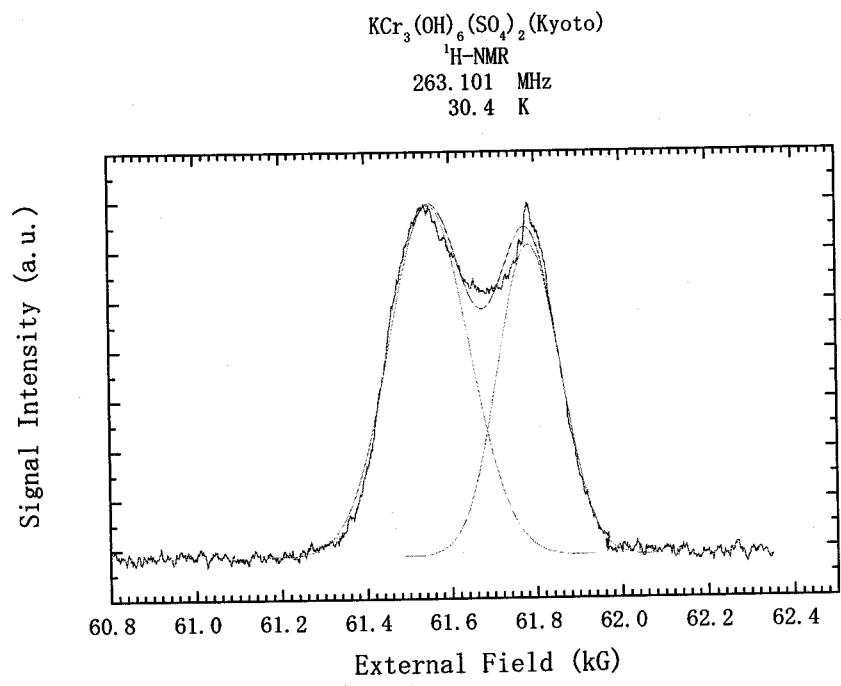


図 5-2 スペクトルの分解

(2) Cooperative Paramagnet 相 ($5\text{K} < T < 30\text{K}$)

A. スペクトル

この領域の H-NMR スペクトルの温度変化を図 5-3 に示す。2本の line は Gauss 型であるとして、幅と強度をパラメーターとして実験で得られたスペクトルにフィットした。2本のピークの中、高磁場側のピーク(1)は動かないが、低磁場側のピーク(2)はますます低磁場側にシフトして行く。しかし、 $T=30\text{K}$ 附近になると、今度は、高磁場側にずれ始めると同時に急速に幅が広がる。こうして $T < 10\text{K}$ では高磁場側ピークに吸収されたようになり、スペクトルは 1本のラインになる。この H-NMR スペクトルの振る舞いは $5\sim 30\text{K}$ の領域で明らかに常磁性相と異なっている。この相ではスピンの短距離相関が発達しており Cooperative Paramagnet 相(CP 相)と呼ぶことにする。

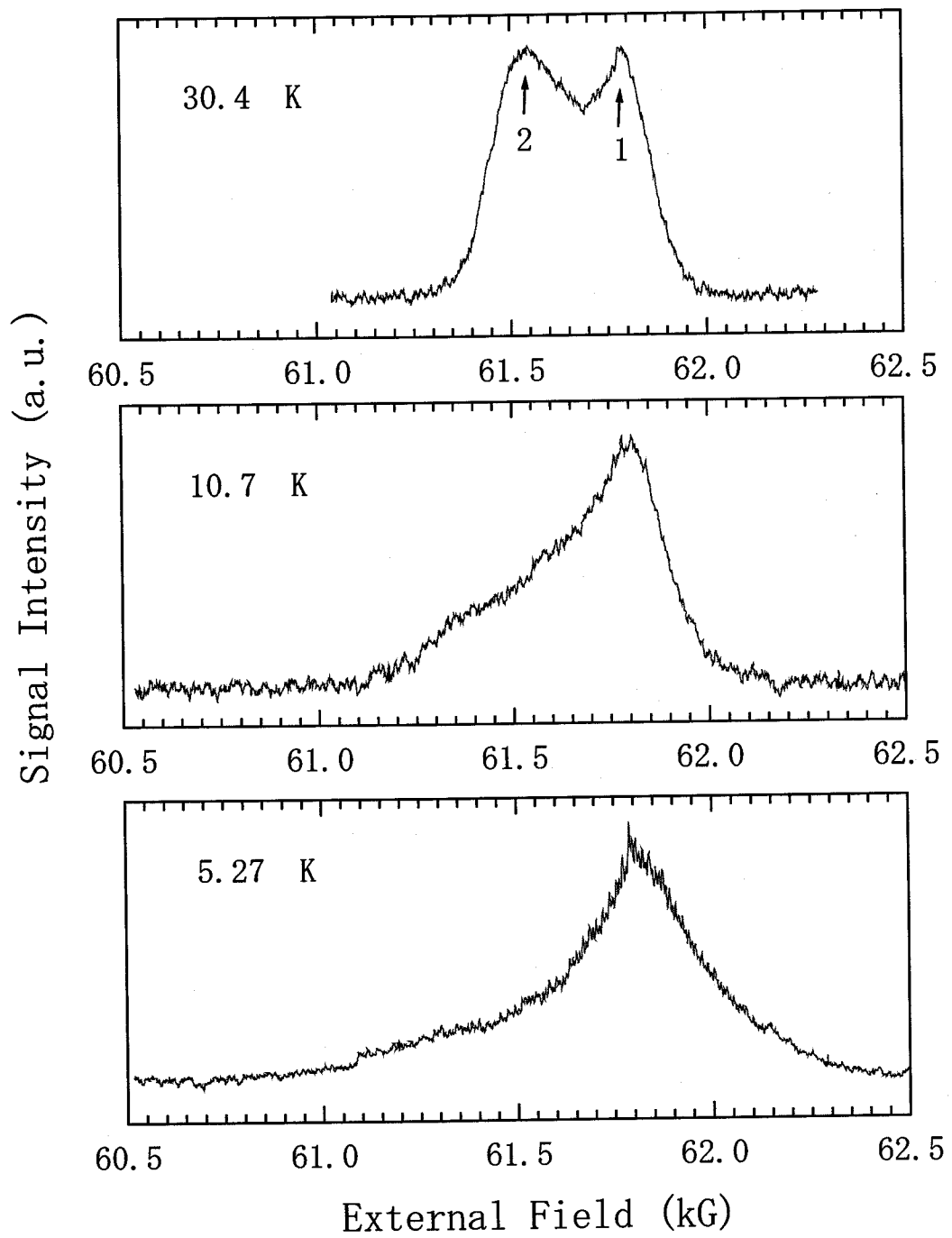


図 5-3 CP 相におけるスペクトルの温度変化, $f=263.1\text{MHz}$

B. ピークシフトの温度依存性

分解された $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて高磁場側ライン (Peak1) の共鳴磁場の温度依存性 ($H_0=62\text{kG}$) が図 5-4 に常磁性相と共に示されている。

▲はスピンエコー、白抜きは FID (Free Induction Decay) から得られたものである。 $T \geq 30\text{K}$ ではほとんどシフトしない。 free proton の位置から約 10G 、 $\Delta H/H_0=10/62 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ 低磁場にずれているように見えるが、ホールプローブの精度が $\sim 10^{-4}$ であるから、このずれは磁場測定の誤差と同程度である。 $T \leq 30\text{K}$ では高磁場側にずれ始めている。

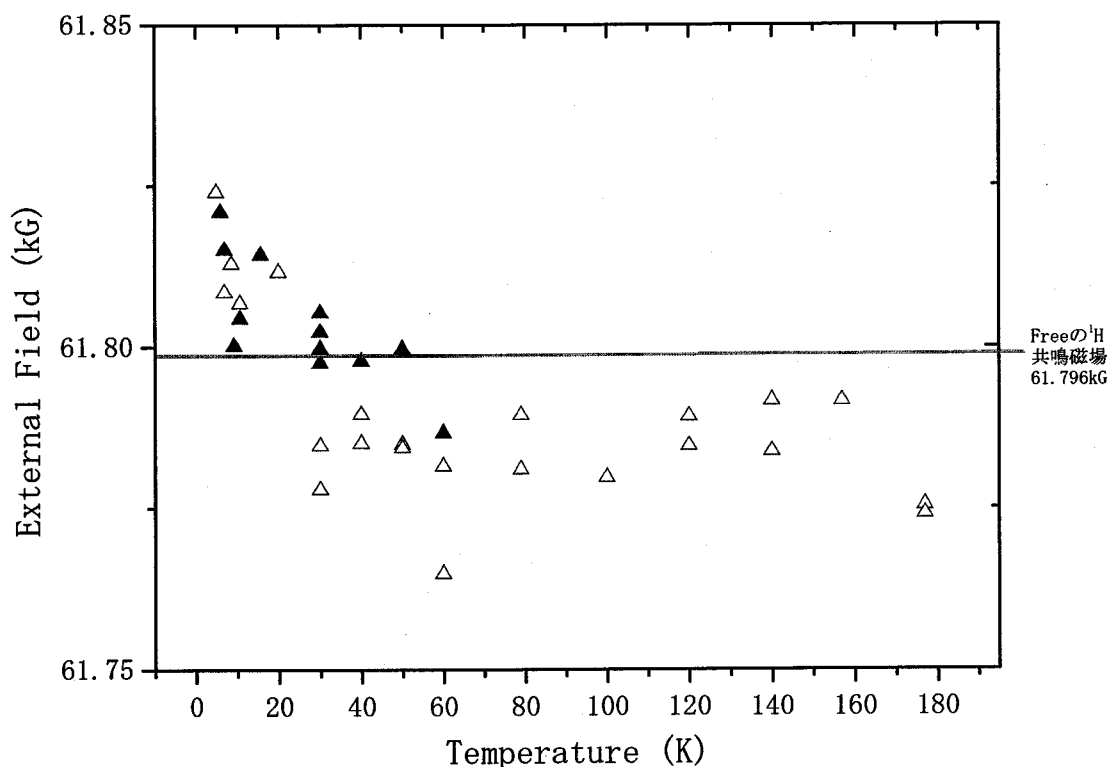


図 5-4 高磁場側 line ピーク磁場の温度依存性

一方、低磁場側ライン (Peak2) のシフトは温度と共に図 5-5 のように変化する。図はシフトの相対的变化を示したもので H_0 は測定 rf 周波数における free proton の共鳴磁場 ($H_0=62\text{kG}$) Δ は低磁場側への H_0 からのシフトの大きさである。 $T\sim 30\text{K}$ で最大になり、この温度で反転して急速に free proton の位置に引き返している。

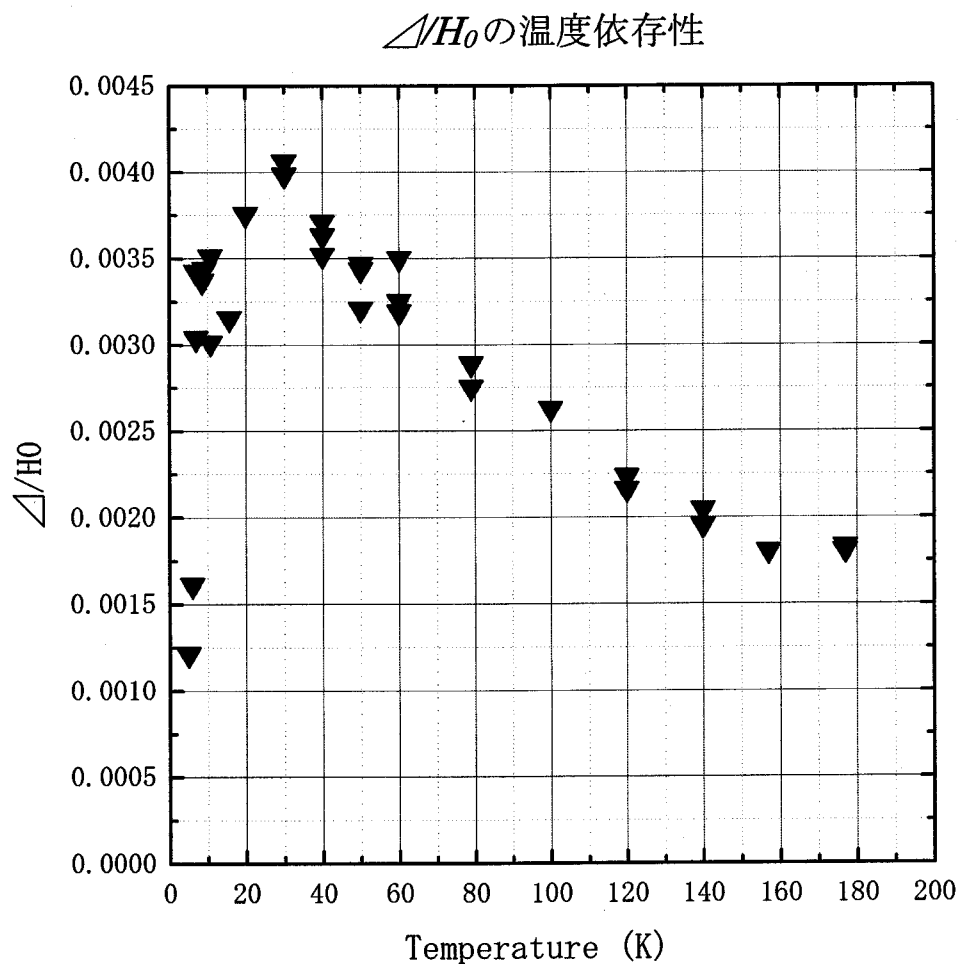


図 5-5 低磁場側ピークシフトの温度依存性

H-NMR の 2 本の line について半値半幅の温度依存性を図 5-6 に示した。低磁場側ピーク(Peak1)の幅は 30K 付近から急激に立ちあがるが、高磁場側ピーク(Peak2)の幅は 10K 付近まで一定で、それから立ちあがる。line 幅は異方性 Knight シフトのときのように超微細相互作用の異方項 (dipole-dipole 相互作用) の大きさを表す。H はほぼ plaquette 面内にあつて 120° 構造の場合には line 幅はかごめ格子のユニット 3 角形 plaquette 面内のスピンの大きさに比例する。完全なかごめ格子を形成している領域では CP 相に入るとともに 120° 構造が形成されてスピンのユニット 3 角形面内成分が成長するから、幅が急激に増加する。Cr 欠損部では 10K 付近までユニット 3 角形面内のスピン成分は発達しないことが分かる。

120° 構造の plaquette の成長 (あるいは凝縮) という点から見ると、CP 相はフラストレーション系の基底状態について本質的なものを示しているといえることができる。

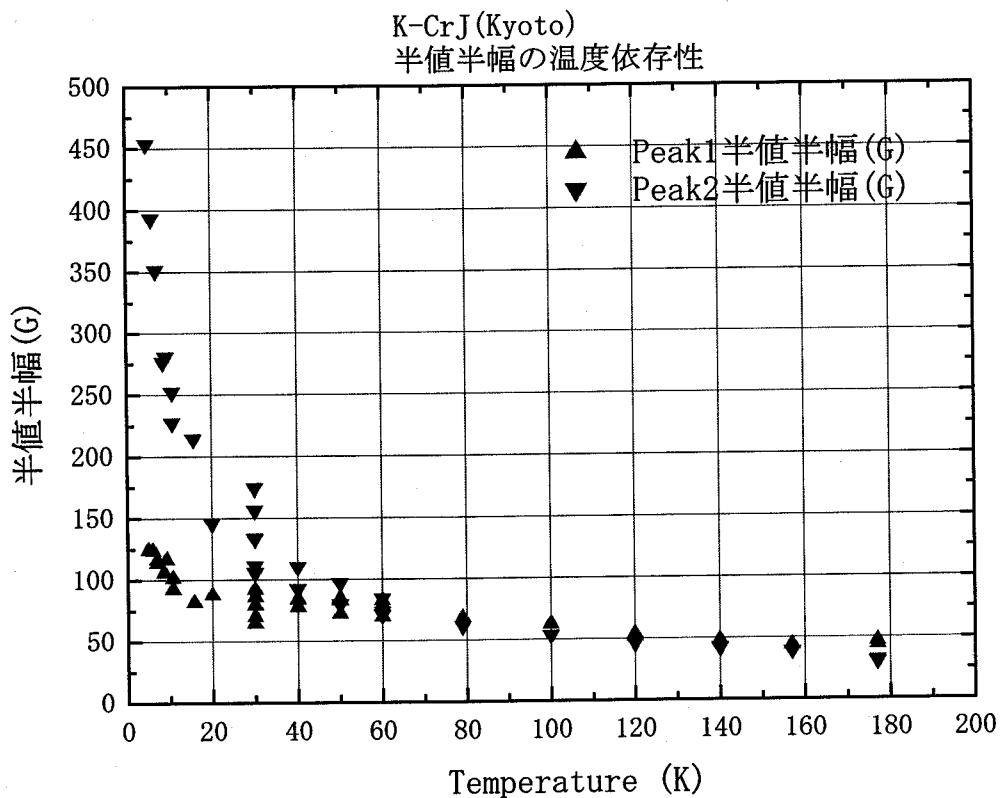


図 5-6 半値半幅の温度依存性

(3) 凍結相 ($T < 5\text{K}$)

A. スペクトル

$f \geq 75.7\text{MHz}$ での代表的なスペクトルとその分解を図 5-7、5-8 に示す。スペクトルは中心のシャープピーク、中央のブロードピーク、高磁場側にシフトしたサイドピーク（以下、シャープピーク(a)、ブロードピーク(b)、サイドピーク(c)と略称する）の3成分から構成されている。（以下のスペクトルの中でサイドピークの一部に見られるシャープな信号は NMR コイルの絶縁に用いたテフロンからの F 信号である。）

この試料のスピン凍結状態の NMR スペクトルの特徴は次の通りである。

- a) スピン凍結が $T_{Cr} = 4\text{K}$ から始まり、 $T \sim 1.4\text{K}$ まで続くが、NMR スペクトルは相転移のときのような明確な凍結温度を示さない。
- b) $f \geq 75.7\text{MHz}$ ($H_0 \geq 17\text{kG}$) では、大きなスピン揺らぎを示す中央のシャープなピーク(a)とスピングラス的な凍結を示す2個のピーク (b, c) から成る。
- c) $T_{Cr} = 2\text{K}$ でわずかに line shape が変化するが、それ以下 $= 0.02\text{K}$ までの観測で line shape は殆ど変化しない。

図 5-7 ($T = 3.8\text{K}$)、5-8 ($T = 1.6\text{K}$) の2つのスペクトルは、シャープピーク強度が減り、ブロードピーク強度が増大する以外には全体として同じような形を示す。しかし、詳細に調べると、2Kの前後でシャープピーク、ブロードピークの半値幅やブロードピークとサイドピークの面積比に $T = 2.0\text{K}$ で不連続なジャンプが見られる。詳細については次節で述べる。（これらのジャンプは $T = 2.0\text{K}$ でスピン凍結状態に新しい不連続な凍結状態（あるいは相転移）が起こったことを示している。T=2.0K 附近での新しい凍結状態は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の H-NMR では明瞭な形をとる（後述）。）

$\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (Kyoto)
 $^1\text{H-NMR}$
263.101 MHz
3.8 K

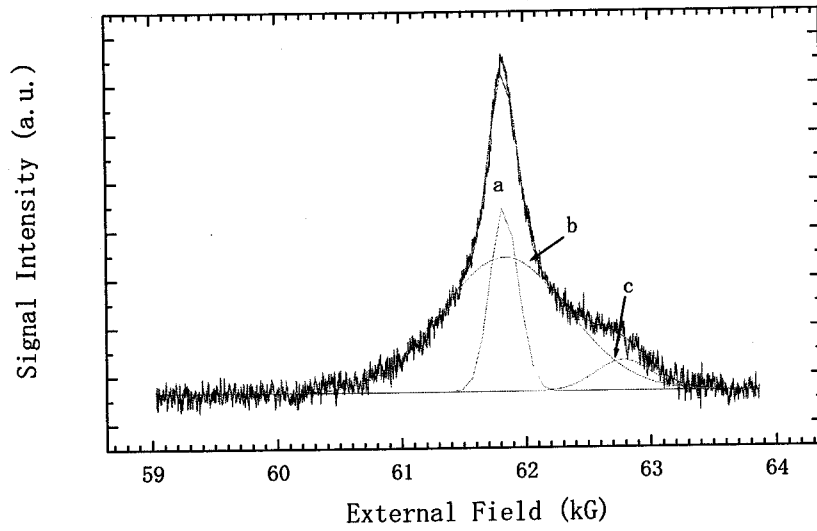


図 5-7 スペクトルの分解 263.1MHz 3.8K

$\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (Kyoto)
 $^1\text{H-NMR}$
263.101 MHz
1.6 K

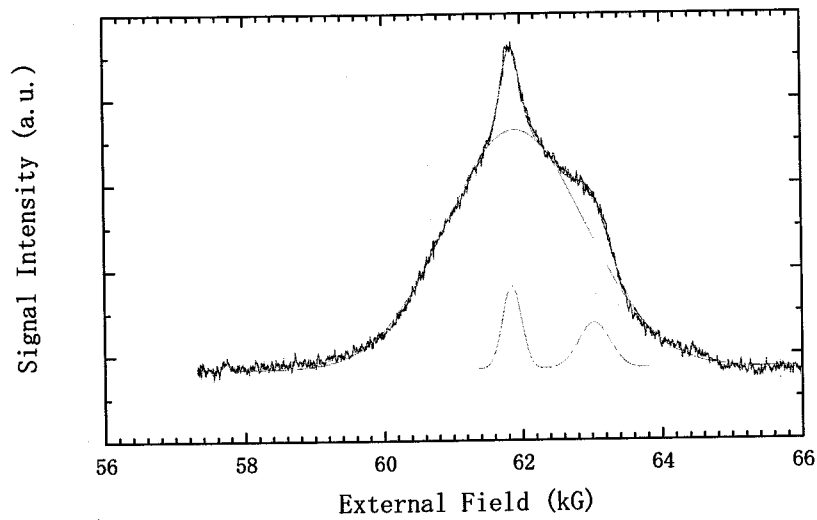


図 5-8 スペクトルの分解 263.1MHz 1.6K

次いで磁場を下げて $f \leq 21.8\text{MHz}$ (中心磁場 $H_0 < 5\text{kG}$) で観測した。高磁場の時と同じ凍結温度以下の温度 ($T \leq 4\text{K}$) で半値半幅約 4kG の台形のスペクトル(d)が現れ、高磁場スペクトルに見られたスピニング的な 3 成分と共存するようになった。 $f=20.8\text{MHz}$ 、 $T=1.7\text{K}$ (図 5-9)のスペクトルには 3 つの成分の他に台形のスペクトル(d)がはっきりと見える。この成分は Fe-ジャロサイトの $q=0$ 成分のスペクトルと同じ形で、 $q=0$ 構造の長距離秩序状態である。 $f=13.7\text{MHz}$ のスペクトル(図 5-10)では中心磁場が $q=0$ 構造の半値半幅より小さいために $q=0$ 構造のピークが $H=0$ で折り返されて $H=0.7\text{kG}$ 附近に見える。

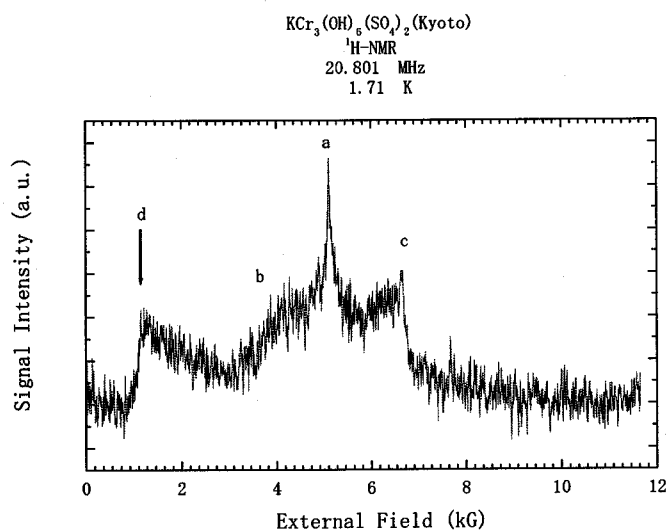


図 5-9 凍結相スペクトル 20.8MHz

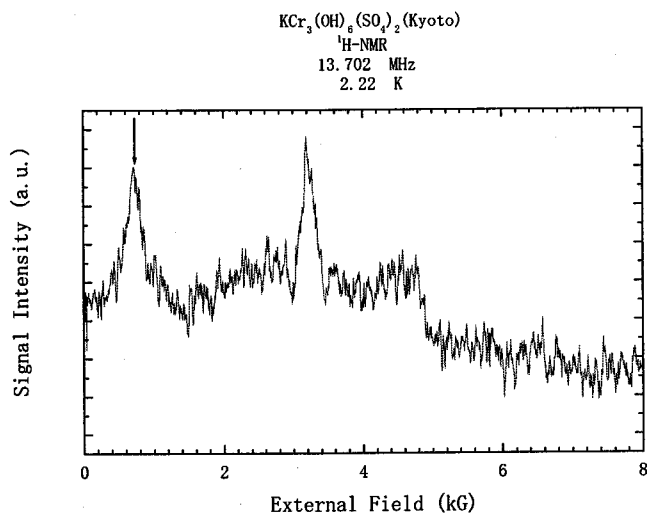


図 5-10 凍結相スペクトル 13.7MHz

図 5-11 に 0.4K、0.02K のスペクトルを示す。NMR スペクトルは liq.³He、dilution refrigeration の温度領域でもほとんど変わらない。特に、シャープピークが 0.02K まで存続することが注目される。

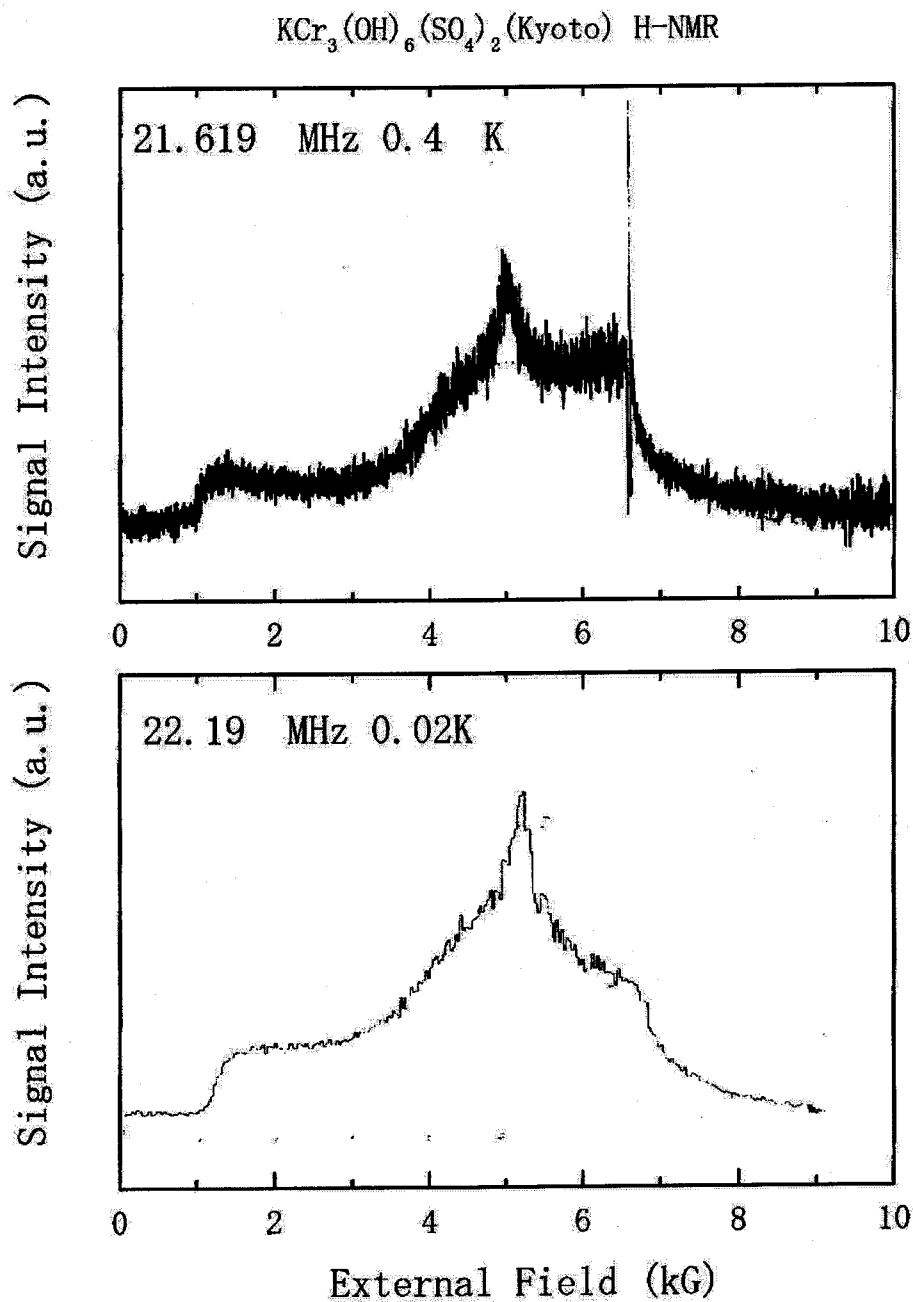


図 5-11 K-CrJ(Kyoto) 超低温における H-NMR スペクトル

B. ピークシフトの温度依存性

凍結温度以下のスペクトルを分解して、各ピークのシフトの温度変化を求めた。その結果を図 5-12 に示す。シャープピークはほぼ free proton の位置に止まっている。1.6K 附近の変化はブロードピークと連動しているが測定誤差範囲内である。ブロードピークは 3.8K までに $\sim 100\text{G}$ シフトした後は、ゆっくり高磁場側にシフトする。サイドピークは 3.8K までに $\sim 600\text{G}$ 急速に立ち上がり 2.5K まで高磁場側にシフトして行くが、それ以下の温度では変化はゆっくりしている。このような変化は SG 相の温度依存性として凍結部分の発達やスピン折り込みの進化（後述）に関係していると考えられる。

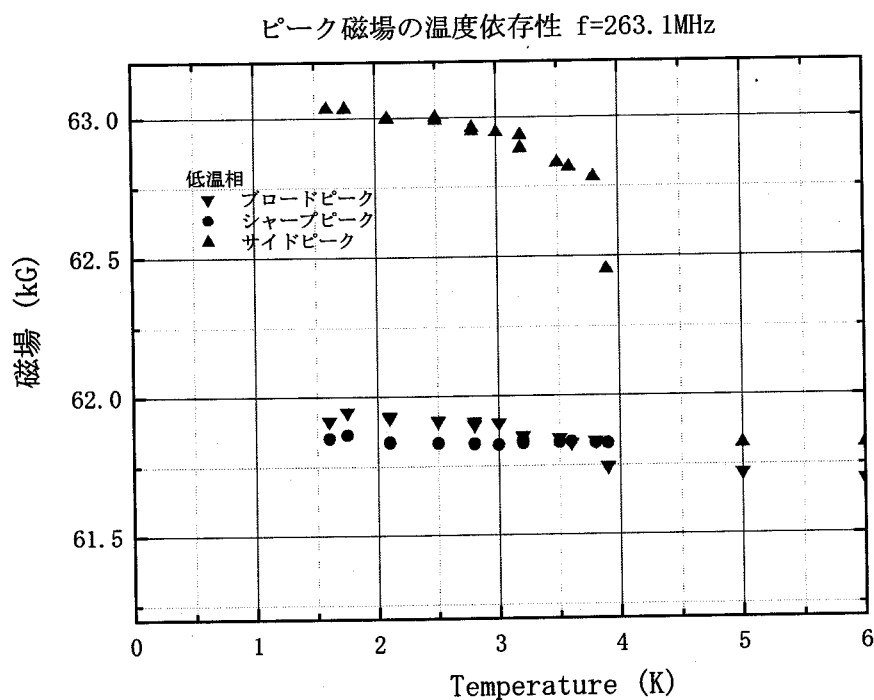


図 5-12 ピーク磁場の温度依存性

サイドピークのシフトの温度変化は、わずかに磁場に依存していてその依存性は図 5-13 のようになる。 5kG (21.8MHz) と 17kG (75.1MHz) では殆ど同じであるが、 62kG (263.1MHz) になると減少している。高磁場側ではかごめ面に垂直に折り込まれた *plaquette* の 120° 構造が変化（ゼーマンエネルギーを下げるように開き角を変化）するか、かごめ面に平行な軸周りに回転して局所場を小さくするためであろう。スピン短縮の抑制によるものとは思われない。（スピン折り込みについては第 6 章で述べる。）

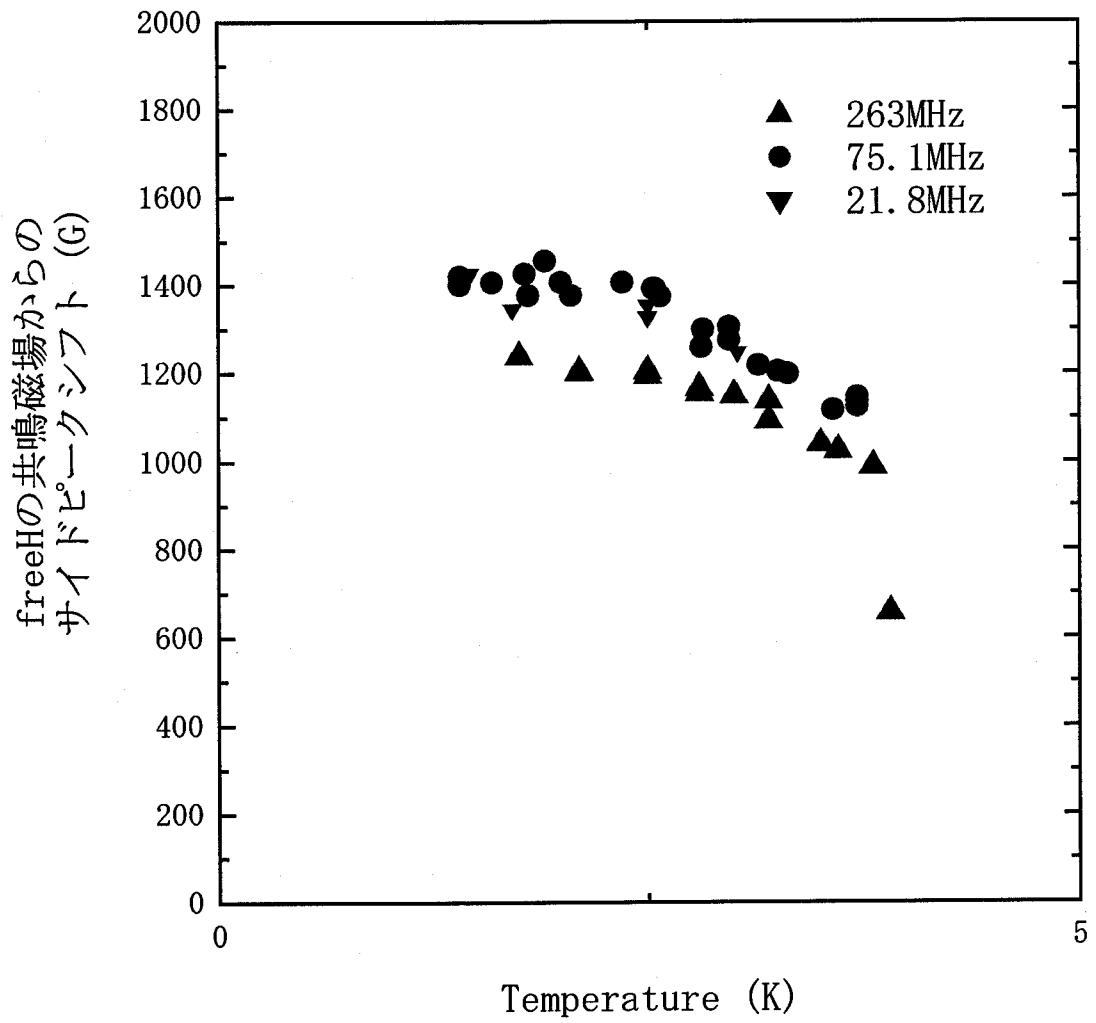


図 5-13 サイドピークシフトの温度依存性

C. ピーク幅の温度依存性

ピークの半値半幅(H. W. H. M.)の温度依存性を rf 周波数 (外部磁場) を変えて測定した結果は図 5-14~図 5-17 のようになる。

シャープピークの幅 (図 5-13) はブロードピークの差し引き方による誤差を含みばらついているが、高磁場では幅が広がることを示している。

ブロードピークの幅 (図 5-15) は磁場に依存しない。4K 以下で凍結の発達を示した後、2K で再び増大している。これは強磁性的凍結を示すものである。

サイドピークの幅 (図 5-16) もまた磁場に依存しない。3K 以下で幅は一定になり、ブロードピークのような増加を示さない。特に、2K での増大がなく、強磁性的凍結はサイドピークに関係しないことを示している。

$H_0 \leq 5\text{kG}$ で現れる $q=0$ 構造の幅の温度変化を図 5-17 に示す。3.5K から 2K までの増加の後飽和する。0.03K での減少はフィッティングの誤差であろうと思われる。

シャープピーク半幅の温度依存性

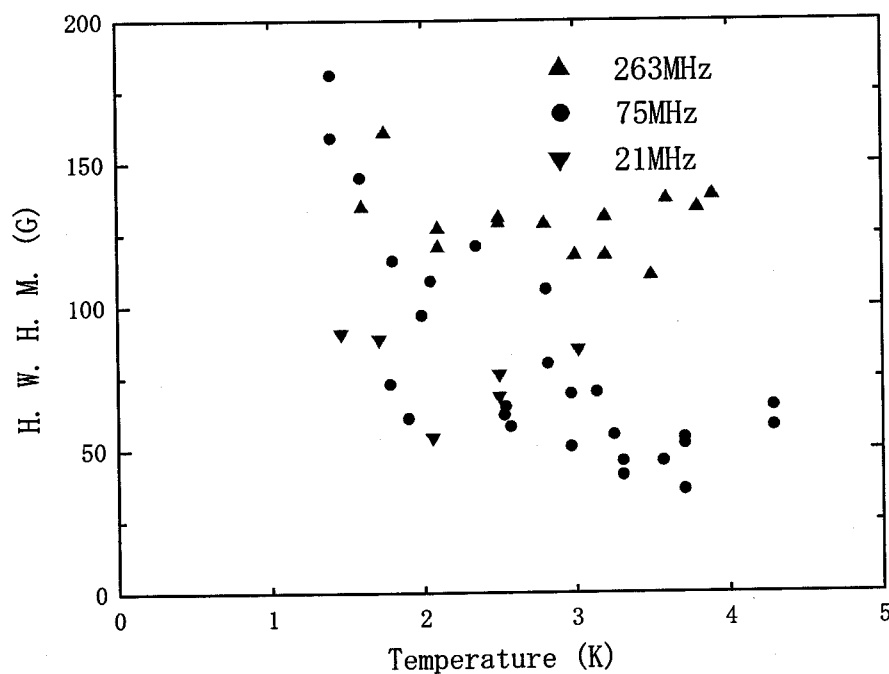


図 5-14 シャープピーク半値半幅の温度依存性

ブロードピーク半値半幅の温度依存性

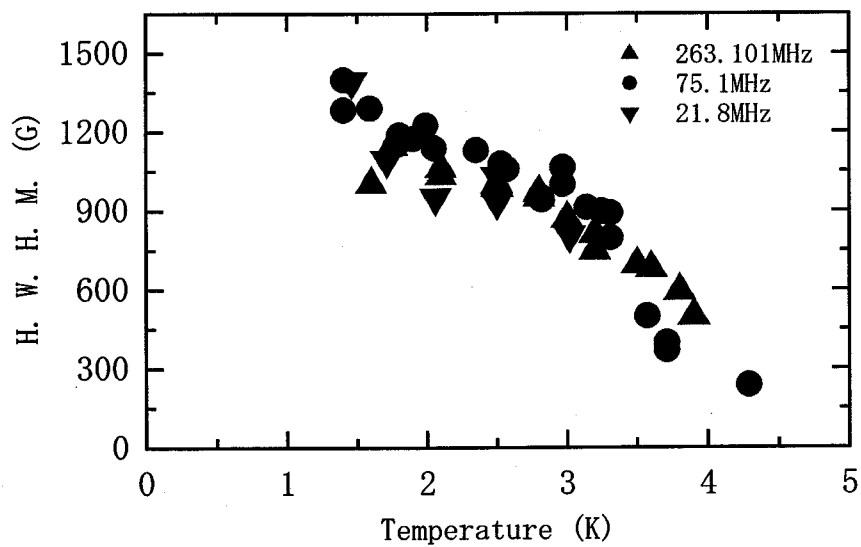


図 5-15 ブロードピーク半値半幅の温度依存性

サイドピーク半幅の温度依存性

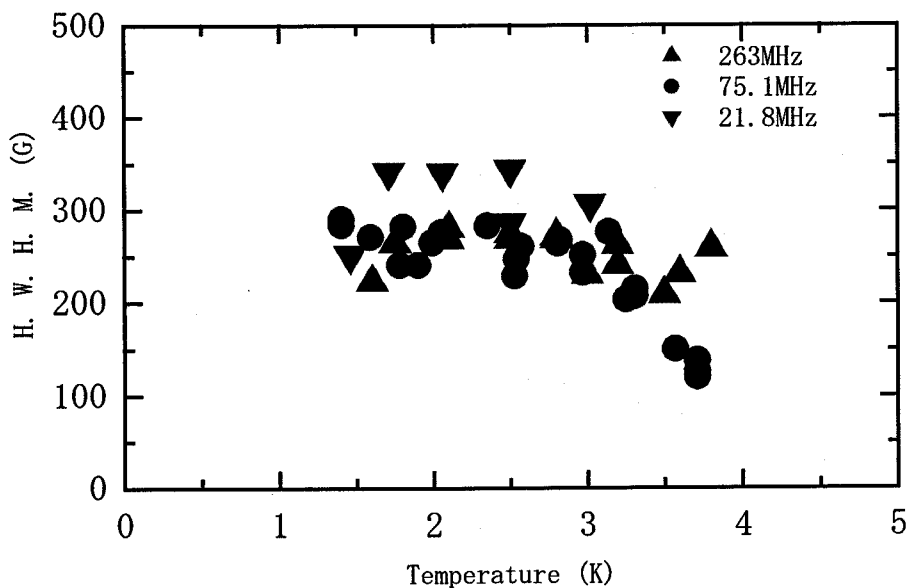


図 5-16 サイドピーク半幅の温度依存性

● q=0構造半値半幅の温度依存性
f=21.8 MHz

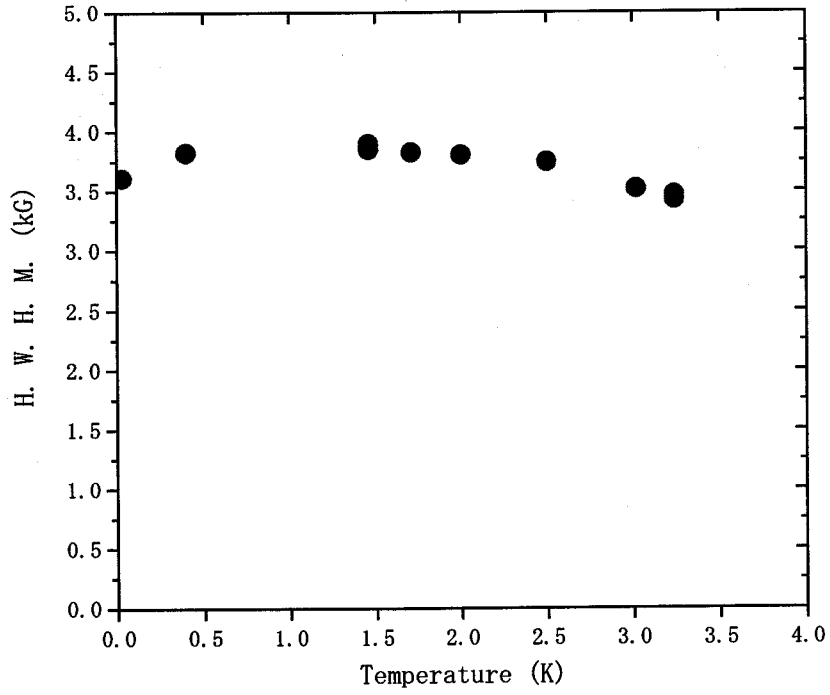


図 5-17 q=0 構造半値半幅の温度依存性

D. ピーク強度比の温度依存性

スペクトルを図 5-7 のように Gauss 型スペクトルに分解し、各成分の面積比を求めた。シャープピークとスペクトル全体の強度比は図 5-18 のようになる。核スピンのスピン-スピン緩和時間 (T_2) の温度変化や測定器の条件の違いのために、ピーク強度の温度変化を直接的に与えることはむずかしいが、成分の強度比は測定器の条件によらないからスペクトルの場所による T_2 の違いを補正して正しく与えることができる。この補正は $\leq 15\%$ であることが確かめられた。フィッティングや S/N による誤差を考慮すると補正しなくても大きな影響はないと判断した。シャープピーク的面積/全体の面積の温度変化は、温度と共に減少するが、 $T \leq 2K$ でも 0 にならず、 $\sim 1/20$ の一定値に近づく。これはシャープピークが存続することを示すが、残留するシャープピークが真にフラストレーションを示すのか、別の原因 (例えば不純物の混在) によるのか不明である。100G 以上の幅を持つので、非磁性不純物とは考えにくい。

一方、サイドピークの相対強度は例えば図 5-18 に示したように、ほとんど温度変化を示さない。

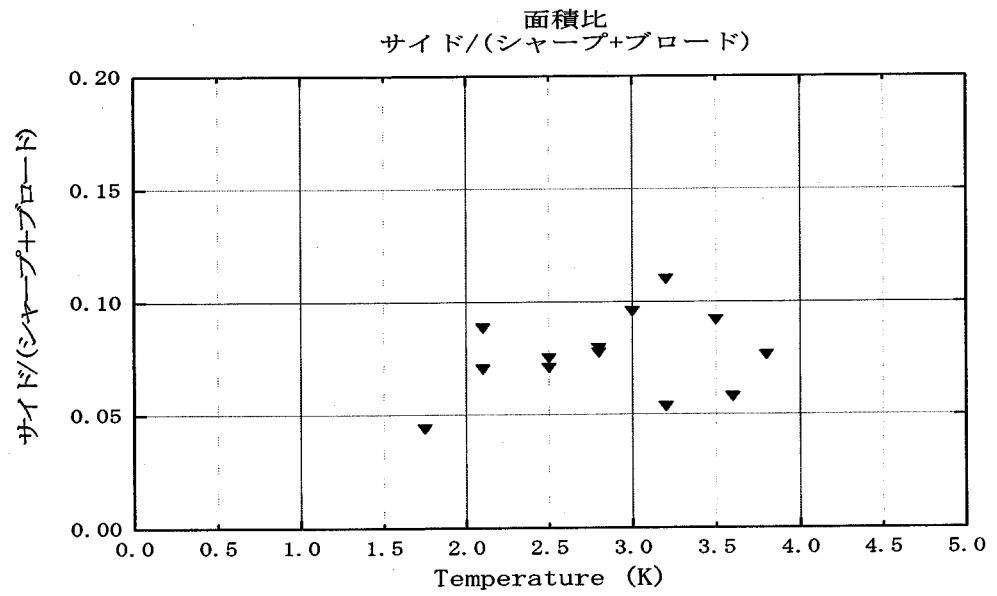
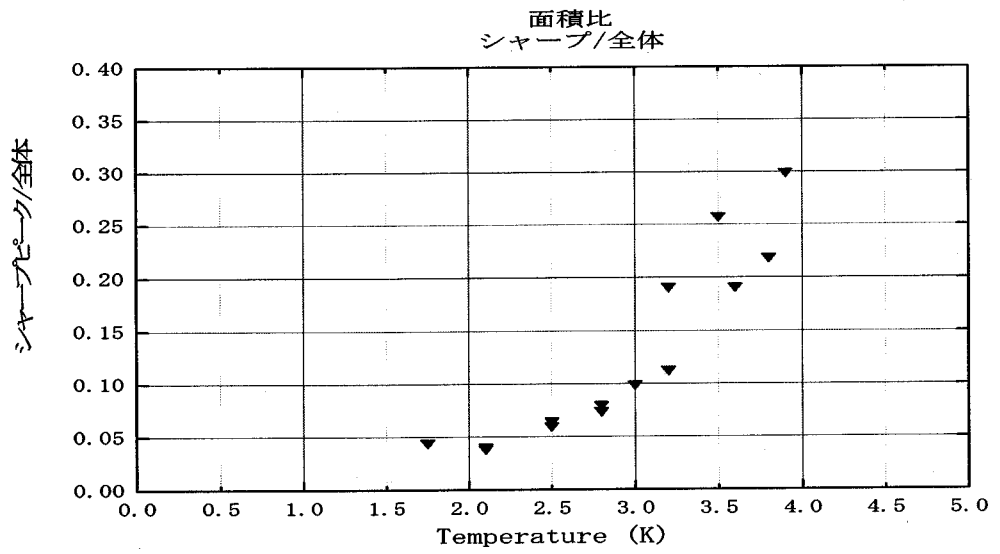


図 5-18 凍結相のスペクトル成分の相対強度($f=263.1\text{MHz}$)

5.1.2 K-CrJ(Wien) : H-NMR

常磁性相スペクトルは高磁場側が強く低磁場側が弱い未分離のラインである (図 5-19)。
 $T \geq 1.4\text{K}$ ではスペクトルに凍結が見られない。この試料の $T \geq 1.4\text{K}$ の NMR は後述する
Na-CrJによく似ている。(この試料の $T < 1.4\text{K}$ 以下の実験は行っていない。)

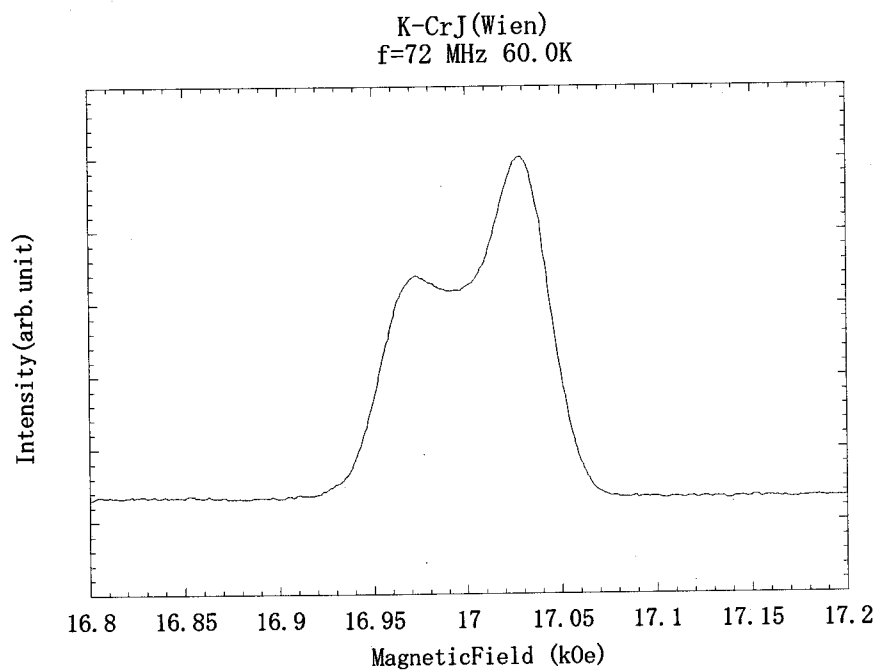


図 5-19 K-CrJ(Wien)の常磁性相スペクトル

5.1.3 Rb-CrJ : H-NMR

(1) H-NMR

$f \geq 75\text{MHz}$ のスペクトルは約 4 K で凍結が開始されることを示し、スペクトルは常磁性相も凍結相も K-CrJ(Kyoto) とほぼ同じである。常磁性相は部分的に分離した 2 つのピークを持つが、低磁場ピークがやや強い。

$f=21.8\text{MHz}(H_0=5.1\text{kG}, T=1.98\text{K})$ の H-NMR スペクトルを図 5-20 に示す。スペクトルは中心のシャープピーク、中央のブロードピーク、高磁場側にシフトしたサイドピーク（以下、シャープピーク(a)、ブロードピーク(b)、サイドピーク(c)と略称する）の 3 成分から構成されている。このスペクトルには $q=0$ 構造の成分はない。Rb-CrJ の凍結相では低磁場 ($H_0 \leq 5\text{kG}$) でも長距離秩序 ($q=0$ 構造) を示すスペクトル成分は観測されなかった。

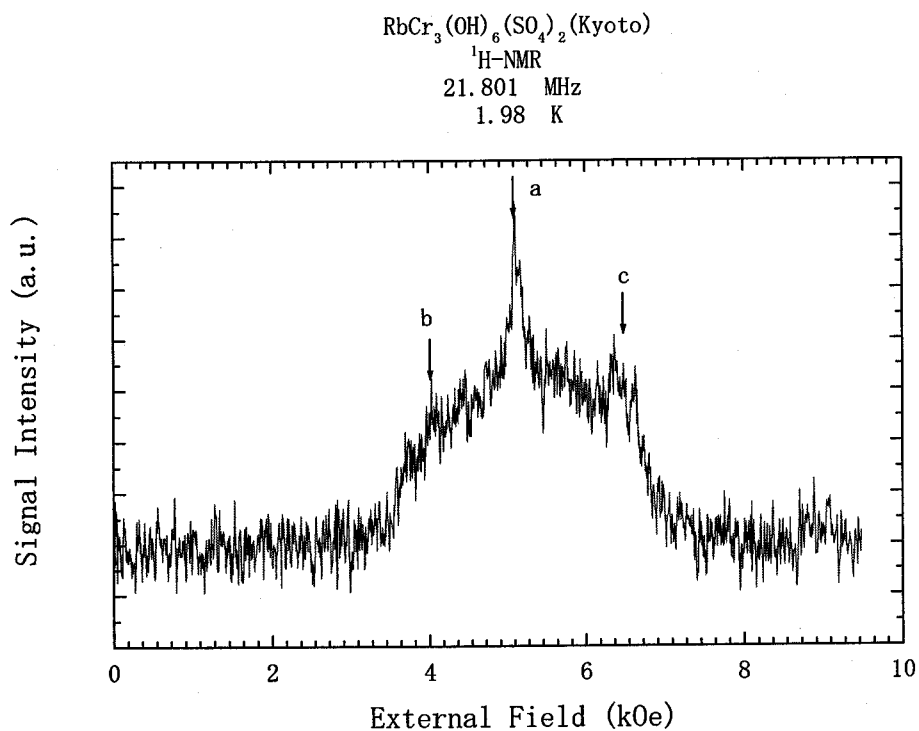


図 5-20 Rb-CrJ H-NMR $f=21.8\text{MHz}$ 1.98K

5.1.4 NH₄-CrJ : H-NMR

NH₄CrJ 試料は、 $T \sim 6\text{K}$ で台形スペクトル ($q=0$ 構造と考えられる) の出現によって凍結が始まる。この凍結は磁化率の $T=8\text{K}$ での急激な立ち上がりに対応する。また、 $T \sim 2\text{K}$ での新しい凍結を H-NMR スペクトルの上ではっきり示す唯一の試料である。

(1) 常磁性

NH₄CrJ の常磁性相スペクトル ($f=75\text{MHz}$) には図 5-21 に示すように 3 本のラインが見える。この中の 1 本 (シフトの大きさから考えて中間に位置するライン(a)) は NH₄⁺ に属する H のラインである。

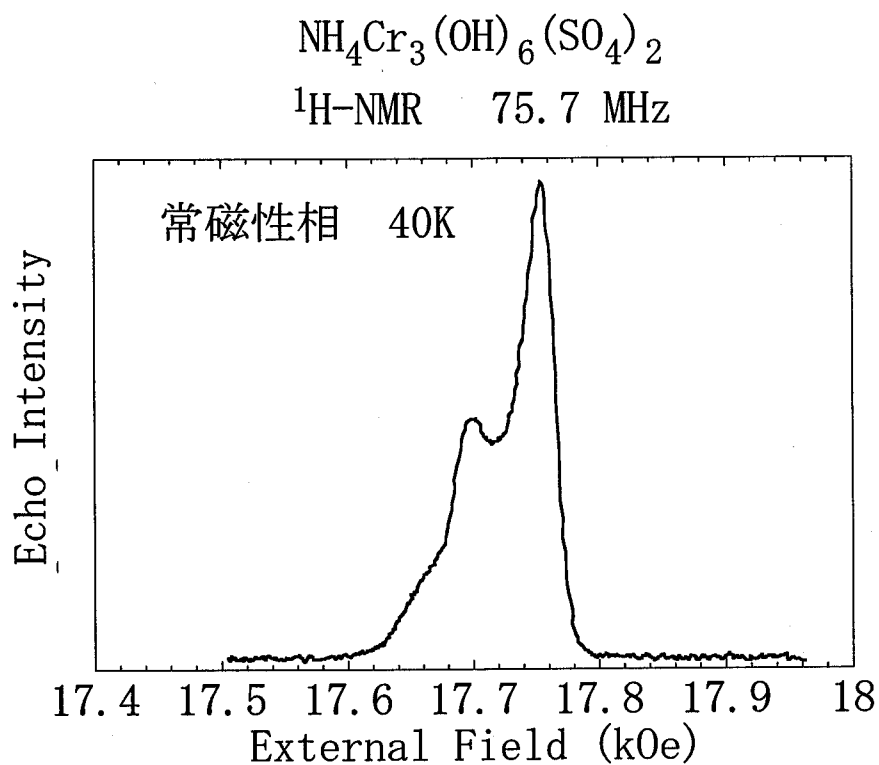


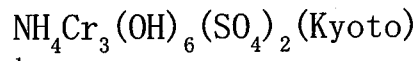
図 5-21 NH₄-CrJ H-NMR $f=75.7\text{MHz}$ 40.0K

(2) 凍結相

$\nu=23.8\text{MHz}$ で観測された凍結相スペクトルの温度変化を図 5-22 に示す。

NH_4CrJ 試料の H-NMR は $T=6\text{K}$ で最初の凍結が始まることを示す。次に、 $T\sim 4\text{K}$ で 2 度目の凍結 (相転移) があり、 $q=0$ 構造と弱いスピングラス的凍結の共存を示す。更に、 $T\leq 2\text{K}$ で第 3 回目の凍結があり、シャープピークの低磁場側が極端に持ち上がる (図 5-22)。第 2 回目の凍結は他の Cr-ジャロサイトの $T\sim 4\text{K}$ 附近の凍結に一致し、第 3 回目の凍結は $T\sim 2\text{K}$ 附近の強磁性的な凍結と一致する。

liq. ^4He クライオスタットの最低温度 1.4K のスペクトルは規則正しい構造を示している。free proton の位置 ($H_0=5.64\text{kG}$) にはシャープなピークが残っている。 ($H=6.0\text{kG}$ のシャープなピークはテフロンからの F スペクトルである。) 最下段にはシャープピーク (free proton の位置) から $\pm 3.5\text{kG}$ に広がる台形がある。幅から見て、OH-の H の見る $q=0$ 構造の成分である。その上に $\pm 2.2\text{kG}$ の幅の台形がある。この成分は NH_4 の H が見る $q=0$ 構造の成分である。この 2 成分の面積比は 0.7 で $[\text{NH}_4]/[(\text{OH})_6]=4/6\sim 0.67$ に近い。最も特徴的な構造は低磁場側に 1.2kG 、高磁場側に 0.15kG の幅を持つ角形に近い形のスペクトルである。頂上部の丸みと高磁場側 1.5kG 附近の 2 つの台形スペクトルを差引いた残存成分の存在は、スピングラス的な 2 つのピーク (中央のブロードピークとサイドピーク) の残留を示すと考えられる。これらの成分を差引くと高い角形の成分が残る。この成分が他の試料では NMR スペクトルにはっきり現れない強磁性的な凍結である。新しい相は既に存在している相と共存する。



$^1\text{H-NMR}$

23.803 MHz

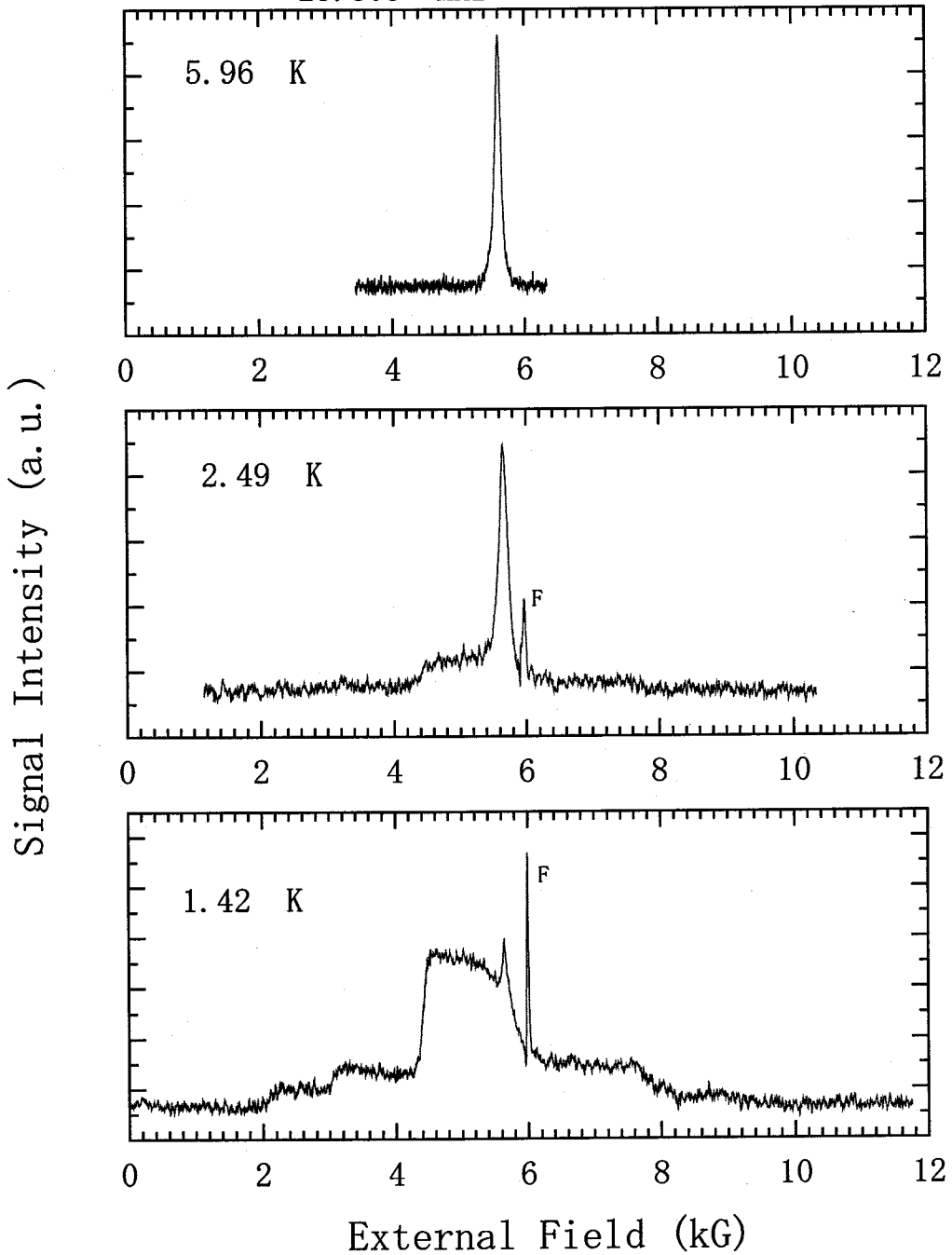


図 5-22 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ 低温における H-NMR スペクトルの温度変化

5.1.5 Na-CrJ :H-NMR

(1) 常磁性相

常磁性相の H-NMR スペクトルは K-CrJ(Wien)によく似ている (図 5-23)。ライン分離は明瞭には見られず、低磁場のピークが弱い非対称な lineshape である。磁化率の測定から Cr³⁺欠損率が、他の試料より多少大きいことが分かっており、このスペクトル形と関係していると思われる。

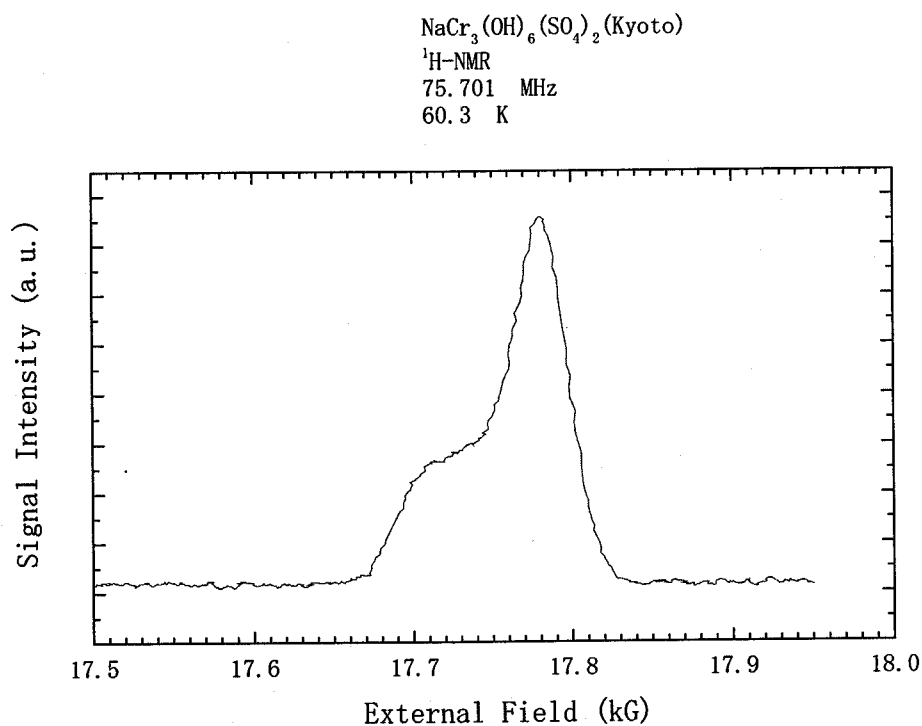


図 5-23 Na-CrJ H-NMR $f=75.7\text{MHz}$ 60.3K

(2) 凍結相

低温でのスペクトル ($\nu=21.7\text{MHz}$) の例を図 5-24, 図 5-25 に与える。スペクトルは $T > 0.1\text{K}$ では裾を引く single line で、 $T < 0.4\text{K}$ でわずかに非対称である。

H-NMR の低磁場側に shoulder が現れ、 $T \sim 0.1\text{K}$ で凍結を開始する。実験の最低温度 $T=0.03\text{K}$ まで凍結は連続している。中心から約 3kG 低磁場側に伸びる凍結成分は $T \sim 2\text{K}$ 以下の強磁性的な相のスペクトルに似ているように見える。スペクトルを 2 成分に分解して低磁場側の peak の半値半幅を求め、その温度依存性は図 5-26 の様になる。この半値半幅は、一旦飽和に近付くが、 $T \sim 0.1\text{K}$ から再び増大して、新しい凍結状態に入ることを示している。スペクトルは $T=0.03\text{K}$ でも長い裾を引いて、このような低温でも Cr^{3+} スピンが速いゆらぎを保持していることを示している。

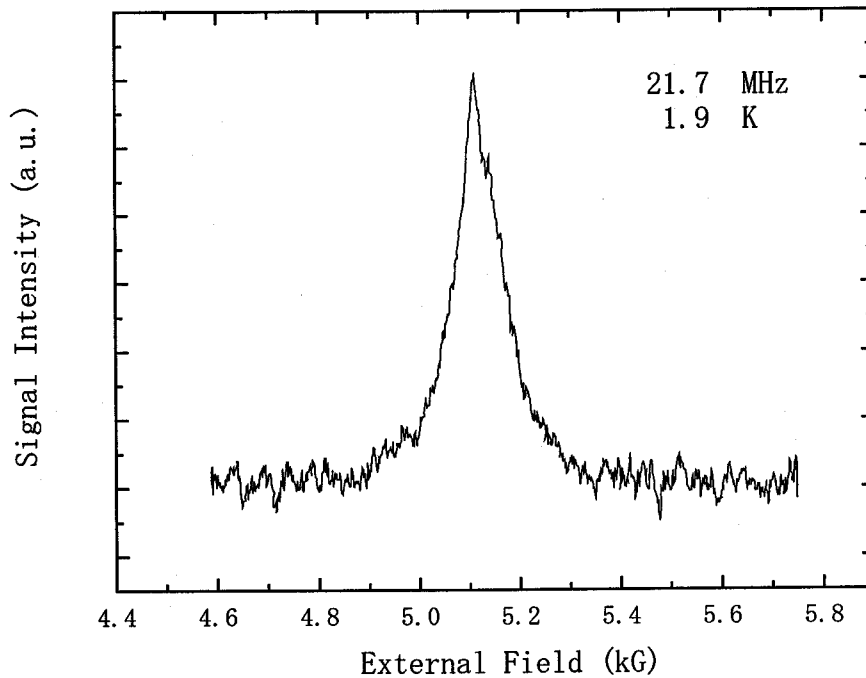


図 5-24 Na-CrJ H-NMR $\nu=21.7\text{MHz}$ 1.9K

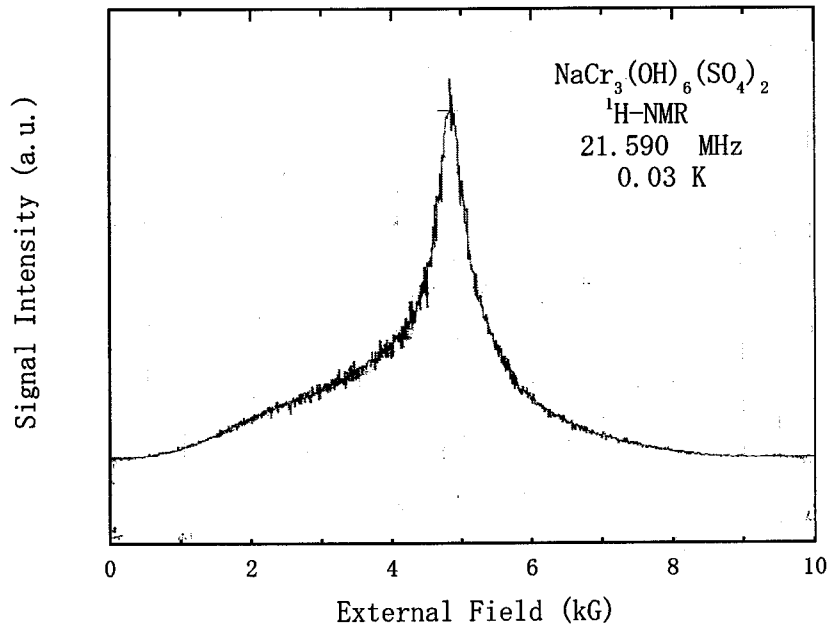


図 5-25 Na-CrJ H-NMR $\nu=21.6\text{MHz}$ 0.03K

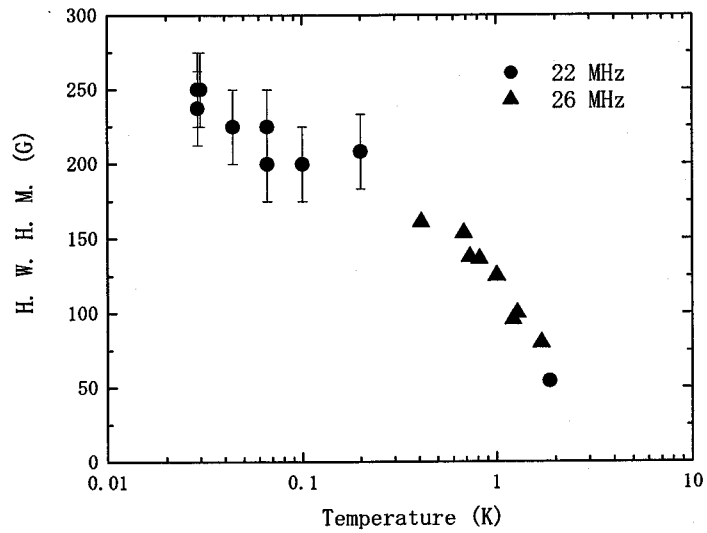


図 5-26 Na-CrJ H-NMR 半値半幅の温度依存性

5.2 D-NMR スペクトル

5.2.1 電気四重極相互作用

Cr-ジャロサイトのH-NMRの常磁性相スペクトルは本来Hのサイトがひとつでなので1本のlineであるべきところが2本のlineに分離している。これはアルカリイオンやCr欠損に伴うcharge neutralityのために余剰のH₂OやH₃O⁺が試料中に存在しているためと考えられる。Cr-ジャロサイト中に余剰のH₂OやH₃O⁺が確かに存在していることを示し、H-NMRの2本のlineがCr欠損のない個所のH、Cr欠損部のH、1価陽イオンを置換したHのどれに対応しているかを調べる目的で、重水化ジャロサイトの重陽子NMRを観察した。

重陽子はスピン1で電氣的四重極相互作用を持つから、スペクトルは2本の線に分離する。重陽子の四重極相互作用を与える電場勾配テンソルはODボンドの電氣的性質で決まり、テンソルの主軸はODボンドの方向にある。従って、もともとの四重極分離はOD、D₂O、D₃Oで違わない。D₂Oは反転対称性、D₃Oは3回回転軸周りの回転対称性を持つに対してODはそのような対称性を持たない。高温でODは静止しているが、D₂Oは対称性を持つ面に対してランダムに反転、D₃Oは対称性軸回りにランダムに回転し、NMRではそれぞれの運動モードに依存するスペクトルのnarrowingを示す。四重極相互作用がほぼODボンドのみに依存するから、narrowingは物質によらない。これまでに観測されたnarrowingによる四重極分離の幅は次の通りである[1,2].

OD ⁻	220±25	k Hz
D ₂ O	120	($\eta=0.8\sim 1.0$)
D ₃ O ⁺	72	(η は小さい)

η はスペクトルのゆがみを表す非対称パラメーターである。D₃Oの回転は30Kまで観測されている。narrowingは運動の停止温度付近以上の温度では温度によらないで、ほぼ一定である。この表からわかるように、試料中にOD、D₂O、D₃Oが含まれていれば、D-NMRスペクトルは上記の分離幅のスペクトルの重ね合わせになる。我々の試料は磁性体の粉末であるが、四重極ピークは鋭いからスペクトルの構造を見分けることができる。

5.2.2 D-NMRの常磁性相

スペクトルを観測する温度はnarrowingが大きいこと、スカラー型相互作用のシフトが見えること、 η の温度変化を考えて、温度を155Kに設定した。rf周波数 $f=37.502\text{MHz}$ 、 $T=155\text{K}$ の時のDNMRスペクトルを図5-27に示す。スペクトルは層状に積み重ねられた3組の成分から構成されている。上の層からD₃O(c,d)、D₂O(b,e)、OD(a,f)のスペクトルと考えられる。(この他の対応も考えられるが、この対応が最も自然であり、以下に示すように従来の実験値と一致する。) スペクトルの幅から四重極相互作用(eqQ)の大きさを求め、従来の結果と比較すると次のようになる。

$\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$ (Kyoto)
D-NMR
37.5 MHz
155 K

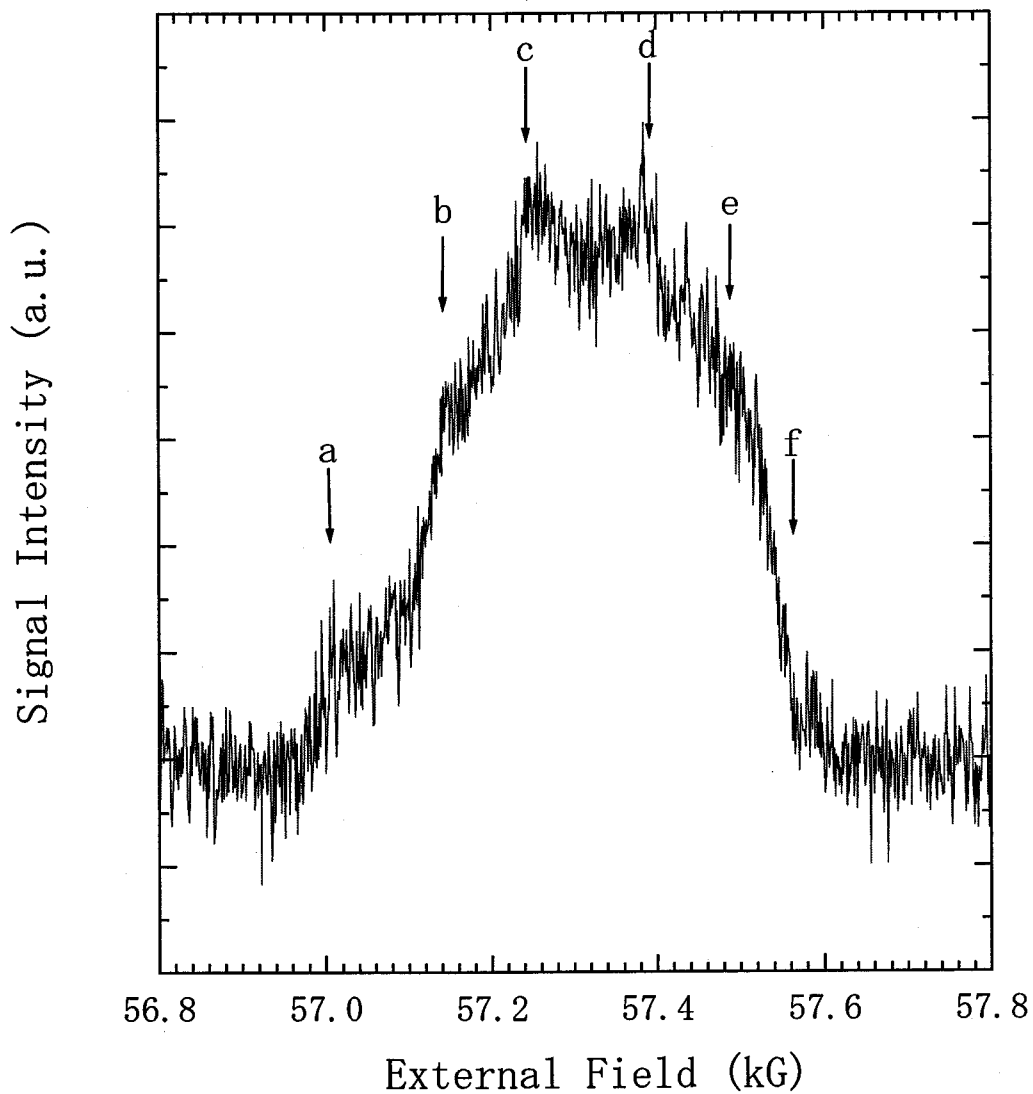


图 5-27 D 化 K-CrJ D-NMR $f=37.5\text{MHz}$ 155K

四重極相互作用の大きさ

	ピーク間隔	観測された値	シフト
OD ⁻	510±40 G	225±20 kHz	-30±10 G
D ₂ O	290±30	127±14	0
D ₃ O ⁺	140±10	61±4	0

四重極相互作用の大きさは $\frac{e^2qQ}{\hbar}$ で表してある。 Q は核四重極モーメント、 q は電場勾配

の主値である。測定の結果は D₃O 成分を除いて従来の結果とよく一致する。

これによって次のことが分かる。

- (1) スカラー型相互作用の影響で低磁場側にシフトするのは OD⁻である。OD 成分は単一で、D は全て等価である。大きな低磁場側へのシフトを持つからこの成分には Cr の欠損の無い個所のみが寄与する。
- (2) D₂O、D₃O はシフトしない。従って、H-NMR の場合シフトしない成分は Cr 欠損部分の H₂O と H₃O 及び 1 価陽イオンを置換している H₃O の H による。
- (3) 試料は D₃O を含む、従って公称の K-ジャロサイトは K·CrJ と D₃O·CrJ の混合物である。

Cr 欠損部の OD の D によるスペクトルは特に見られない。欠損部の OD が 2 個の Cr と結合している OD とほぼ同じスカラー型相互作用を持つとは考えにくいから、Wills 等の報告のようにほとんど D₂O (又は D₃O⁺) に置換されていると考えられる[3]。これは~10% 程度の Cr 欠損にもかかわらず、D-NMR の高磁場側の成分の強度が強いことを説明する。

D-NMR スペクトルの中で D₃O 成分の面積は全体の面積の約 10% を占める。この面積比と Cr 欠損部の charge neutrality を考えると D₃O·CrJ の混合率はおよそ 20% になる。これは Kubisz の与えている Fe-ジャロサイトの場合の平均混合率と一致する[4]。

D₂O は Cr 欠損部に属するから、そのシフトが小さいことは Cr 欠損部ではスカラー型相互作用が小さいことを意味する。Cr が欠損した場合、他方の Cr は超交換相互作用をすることがないので Cr 電子はもとの D₂O の位置まで広がることなく局在化する。

D₃O スペクトルの中心はほぼ free deuteron の位置にあって、スカラー型相互作用を受けていない。D-NMR シフトで見ると、Cr³⁺の電子は 1 価用イオンの位置にある D₃O⁺の位置まで伸びてきていないと思われる。これは D₃O を通しての Cr-D₃O-Cr 超交換相互作用によるかごめ面間の相互作用が弱めて弱いことを示唆している。しかし、シフト測定の見誤差は D₃O のスペクトルがわずかに低磁場側にずれている可能性を完全には否定しない。

上述の D-NMR スペクトルの解析から、H-NMR の 2 本のピークは次の様に説明される。

- (1) 公称で A·CrJ (A=K,Na 等) の試料は実際には A·CrJ と H₃O·CrJ (混合率約 20%) の混合物である。
- (2) 常磁性相 H-NMR の低磁場側ピークは 2 個の Cr³⁺と結合する (従って、Cr 欠損のない完全なかごめ格子の) OH の H によるものである。

(3) 高磁場側ピークは Cr 欠損部の OH を置換する H₂O と 1 価陽イオンの欠陥を埋める H₃O⁺の H によるものである。

T < 4 K で高磁場側にシフトしてサイドピークを形成するのは、常磁性相の高磁場側ピークの一部である。

5.2.3 スペクトルの温度変化

スペクトルの温度変化を図 5-28 に示す。スペクトルの OD 成分(矢印 a)は 155K から 30K までは温度の低下と共に連続的に低磁場側へとシフトして行く。シフトの増加は電子スピンの偏極が低温で増大する (Brillouin 関数) からである。D₃O 成分や D₂O 成分の形の温度変化は四重極相互作用の非対称パラメーターの温度変化による。成分ごとのシフトの違いに加えて低温での幅の広がりや四重極相互作用の非対称性の増加のためにスペクトルは構造が不明瞭になり、低磁場側へのシフトの詳細を定量的に明らかにすることはできなかった。

OD 成分は Cr スピン整列に伴って低磁場側にシフトした後、30K 付近でターンして急速にゼロシフト側に戻って行く。同時に幅も急速に広がる。この現象は K-CrJ の H-NMR でも観測されているが、D-NMR でははっきりと見える。シフトのターニングは明らかにスカラ型相互作用の打消しによるもので、120° 構造の plaquette が形成されて行く過程を示している。T=5K のスペクトルの示す急激な幅の広がりや四重極相互作用の非対称性の増加のためにスペクトルは構造が不明瞭になり、低磁場側へのシフトの詳細を定量的に明らかにすることはできなかった。

10K 以下でゼロシフトから高磁場側へシフトしてサイドピークを形成する成分がどの成分かを注意深く調べたが、どの成分であるか確実に同定することはできなかった。しかし、注意してみると、最低温度附近でのスペクトルのピークの振れ方、OD 成分のゼロシフトへの変り方から、OD 成分は ~5K でゼロシフトに戻り、むしろ、スペクトルのピークに位置する D₃O 成分が高磁場側に移行を開始していると考えられる。これは、H-NMR の解析によるサイドピークは 1 価イオンの位置を占める H₃O⁺の H によるものであるという主張とコンシステントである。

5.2.4 凍結相

周波数 $\nu = 37.502\text{MHz}$ (D-NMR 共鳴磁場 57.4kG) における凍結相のスペクトルの温度依存性を示すと図 5-29 のようになる。用いた試料は中性子散乱に用いたものと同じで、凍結温度は、K-CrJ(Kyoto) とほぼ同じ温度である。

2 つの凍結相スペクトル (T=3.05K, 1.85K) はほとんど同じで、T ~ 2 K で大きな変化があるかどうか分からない。スペクトルは 2 個のピークから構成され、長い裾を引いている。

低磁場側ピークは、ほぼ free deuteron の位置にあり、高磁場側のピークシフトは 632G である。これは、K-CrJ(Kyoto) の高磁場側ピークのシフトの大きさの 1/2 であり、揺らぎによるスピン短縮の結果 120° 構造の plaquette の作る dipole 場が小さくなったことによ

ると考えられる。free deuteron の位置には、シャープピークが重なっている筈であるが、四重極相互作用による全巾が $\sim 500\text{G}$ であるので、シャープピークとしては分離されないであろう。

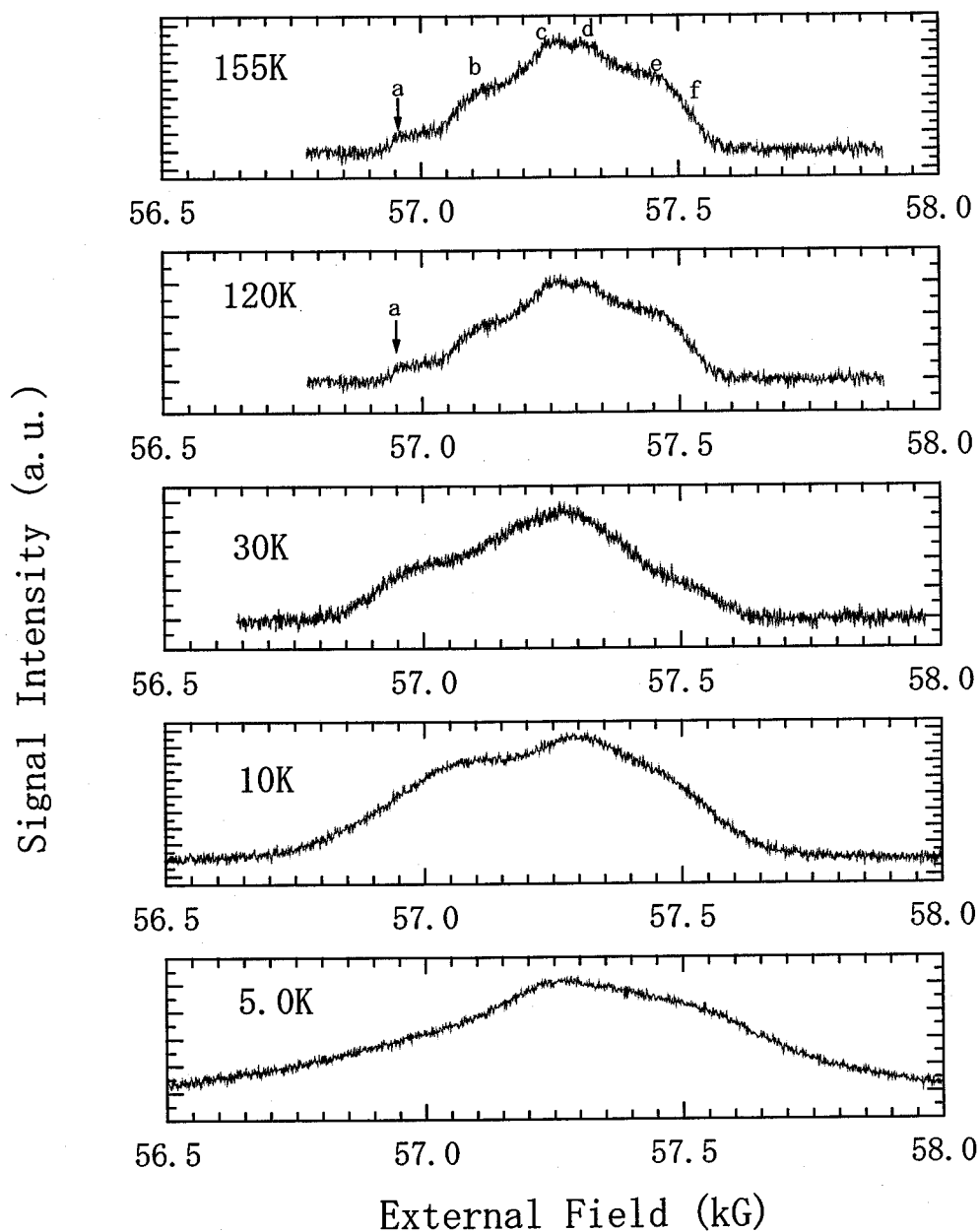


図 5-28 D 化 K-CrJ D-NMR の温度依存性

$\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$
D-NMR 37.5 MHz

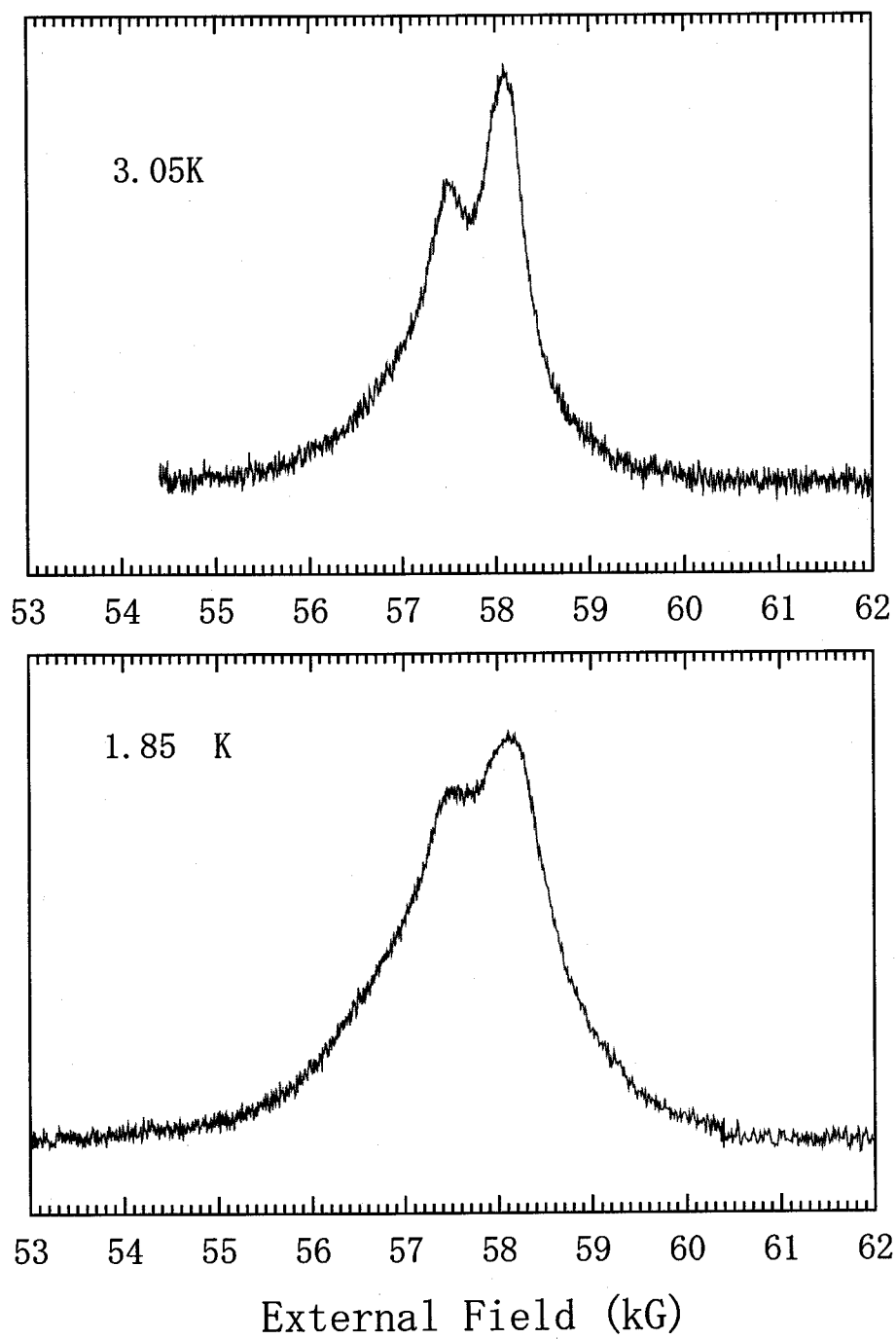


図 5-29 D-NMR スペクトルの温度変化

5.2.5 残留陽子の H-NMR スペクトル

重陽子化試料中には重陽子化されなかった H を含むので、この H の NMR スペクトルを同じ周波数のもとで観測した。free proton の位置は 8.81kG である。

図 5-30 ($T=2.1\text{K}$) の H-NMR スペクトルを示す。 $H=9.35\text{ kG}$ 附近の段状ピークは F 信号である。凍結相スペクトルには半値幅 $\sim 50\text{G}$ (低磁場側ピーク) と $\sim 190\text{G}$ (高磁場側ピーク) の 2 個のピークが見られるが、2 個のピークは各々半値幅 300 \sim 400G の Gauss 形の台の上にあるように見える。低磁場側ピーク的位置は free proton の位置に近いが、37G 高磁場側にずれている。高磁場側ピークは free proton の位置から 655G 高磁場側にずれている。

低磁場側ピークのシフトは弱強磁性成分の作る dipole 場によるものであろう。シャープピークは土台の上に見えている。高磁場側ピークのシフトが K-CrJ(Kyoto)の高磁場側ピークのシフトの大きさより小さく、長い裾を引いているように見えることから、D-NMR の結果と合わせて、フラストレーションは K-CrJ(Kyoto)より激しく、 $\langle \mu \rangle / \mu \sim 0.2$ に近い。また、高磁場側ピークが大きいことは、スピン折り込みも K-CrJ(Kyoto)より激しいと考えられる。

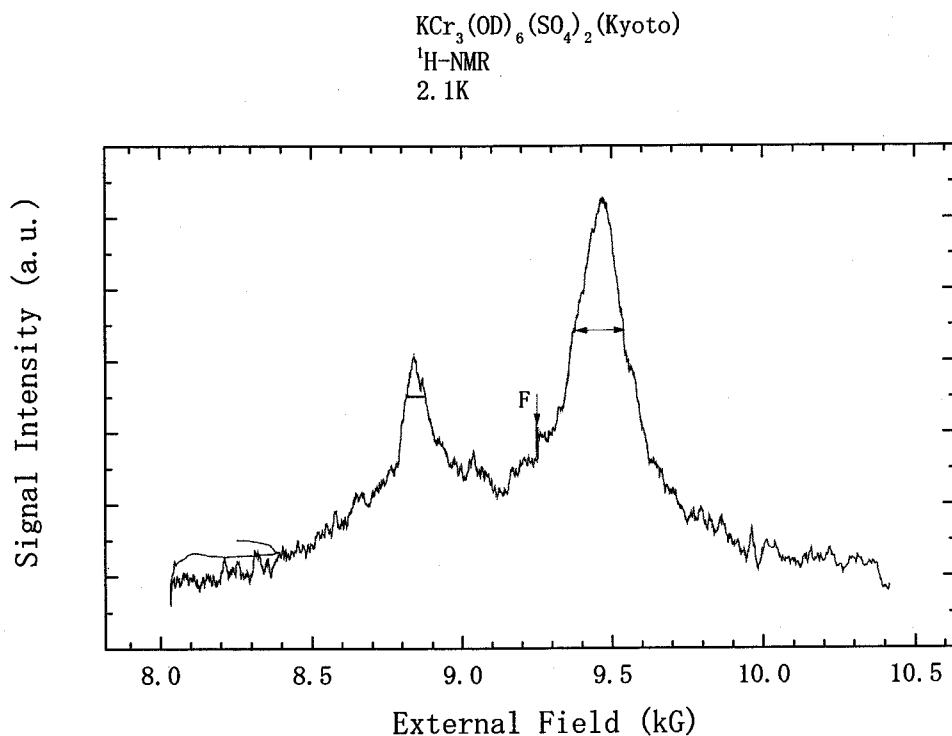


図 5-30 残留陽子の H-NMR スペクトル $\nu=37.5\text{MHz}$ 2.1K

凍結相 H-NMR スペクトルの位置をずらせて D-NMR スペクトルに重ねると図 5-31 各々のピーク位置が一致する。このことから、2 本のラインの分離は Cr^{3+} の作る局所場の違いによることが示される。

D 化 K-CrJ $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$

H の信号を平行移動して D の信号と比較

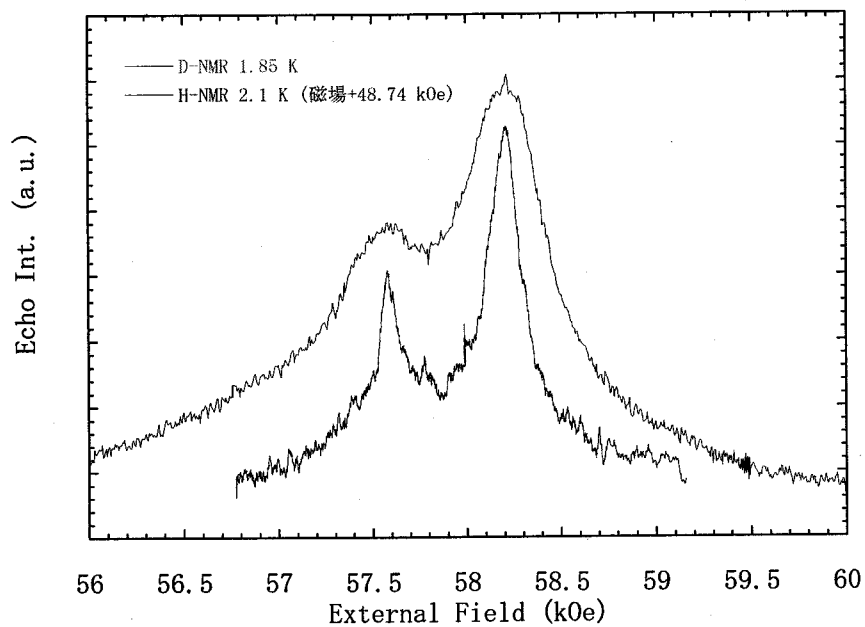


図 5-31 重陽子化試料の H-NMR と D-NMR $\nu=37.5$ MHz

5.3 Rb-CrJ 試料の Rb-NMR スペクトル

3.1.1 でも述べた様に Rb⁺の欠損に常に H₃O⁺が入ることが知られている。そこで、Rb-NMR のスペクトルから Rb⁺の位置での内部磁場を知ることができ、H-NMR スペクトルの情報を得ることができる。Rb 核は $I=3/2$ で四重極モーメントを持つから、Rb-NMR は四重極分離の粉末スペクトルになる。Rb-NMR の観測は $\nu=75.7\text{MHz}$ と 21.8MHz で行ったが、 21.8MHz では、コイル巻き線の Cu スペクトルが接近しているので 75.7MHz でのスペクトルを示すことにする。

5.3.1 常磁性相

Rb-NMR の常磁性相スペクトルを図 5-32 に示す。スペクトルは対称的な粉末スペクトルである。中央のピークは $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ の遷移に対応し、両側のピークは中心から $\pm 2\text{kG}$ に位置していて、 $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ の遷移に対応する。両側 $\pm 4\text{kG}$ の位置には、この成分の端点が見える。

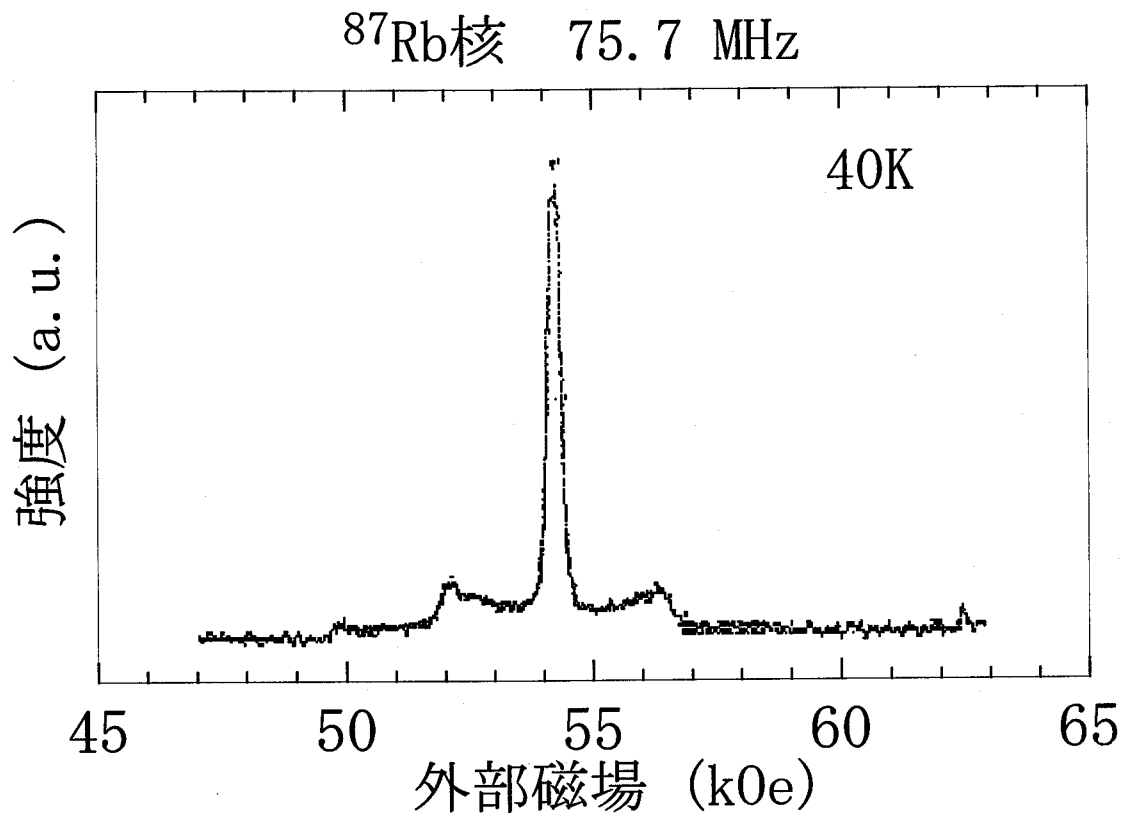


図 5-32 Rb-CrJ Rb-NMR $\nu=75.7\text{MHz}$ 40.0K

(観測されたスペクトルと計算値の比較)

観測されたスペクトルからパラメーターを求める[Appendix.1]。75.7MHz、 $T=40\text{K}$ で観測された Rb-NMR スペクトルは外側ピーク付近には構造がなく、中心について対称的である。

中央ピークは $h=0$ から立ち上がっていて、幅は計算値約 200G に対して実験結果では約 260G あり、ずれは dipole 場による幅の広がりの影響である。

($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$)成分のスペクトルについて端点と外側ピークの位置は

$$\text{端点} \quad h_f = \pm(4.21 \pm 0.05) \text{ kG}$$

$$\text{外側ピーク} \quad h_g = \pm(2.16 \pm 0.05) \text{ kG}$$

で、非対称パラメーターは $\eta=0$ (電場勾配は軸対称)である。外側ピークの間隔から

$$|H_Q| = (4.32 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ G}$$

a は 0.03 程度で dipole 場の影響は小さい。 $|H_Q|$ から電場勾配が求められ、

$$|eq| = (1.19 \pm 0.02) \times 10^{15} \text{ 静電ボルト/cm}^2$$

である。

5.3.2 SG 相

図 5-33, 34 は 75.7MHz で測定した Rb-NMR スペクトルである。3.5K のスペクトルでは中央ピークは 1 本で低磁場側がシャープに切り立っている。 $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ (又は $-3/2 \leftrightarrow -1/2$) の成分のエッジ(c), (c')がピーク(a)のピーク磁場に関して対称に存在している。2.1K のスペクトルでは中央に doublet(a, b)があり、低磁場側には $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ (又は $-3/2 \leftrightarrow -1/2$) の成分のエッジ(c)が見える。高磁場側のエッジは doublet の一方にオーバーラップして見えない。低磁場側の端点ははっきりしないが、高磁場側の裾(d)は強調されている。中央の doublet の 2 つのピークは高さ、幅共にほぼ等しく、分離は $\sim 1\text{kG}$ である。この値は H-NMR のサイドピークのシフトに対応する。free な Rb の位置にシャープな line は見えないが、中央ピークの低磁場側の端と一致しているので、シャープな line の有無ははっきり言えない。

^{87}Rb 75.7 MHz 3.5K

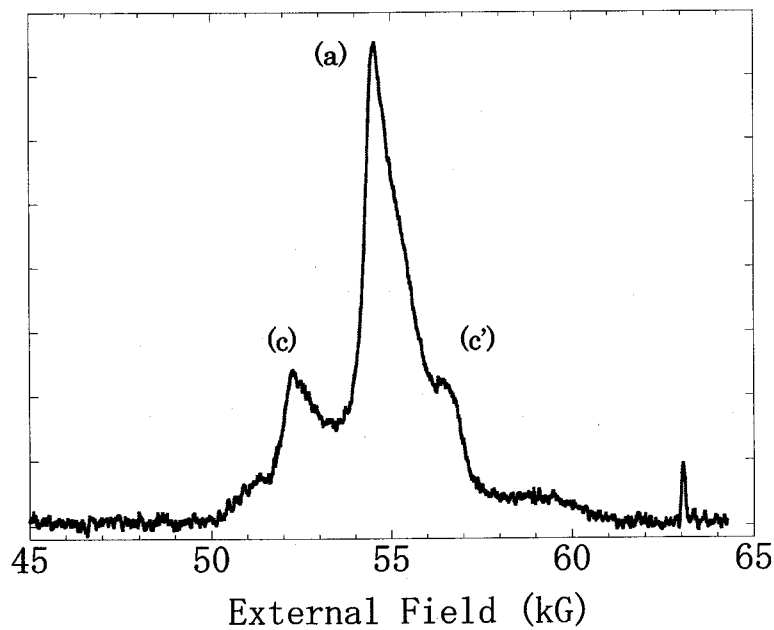


图 5-33 Rb-CrJ Rb-NMR $f=75.7\text{MHz}$ 3.5K

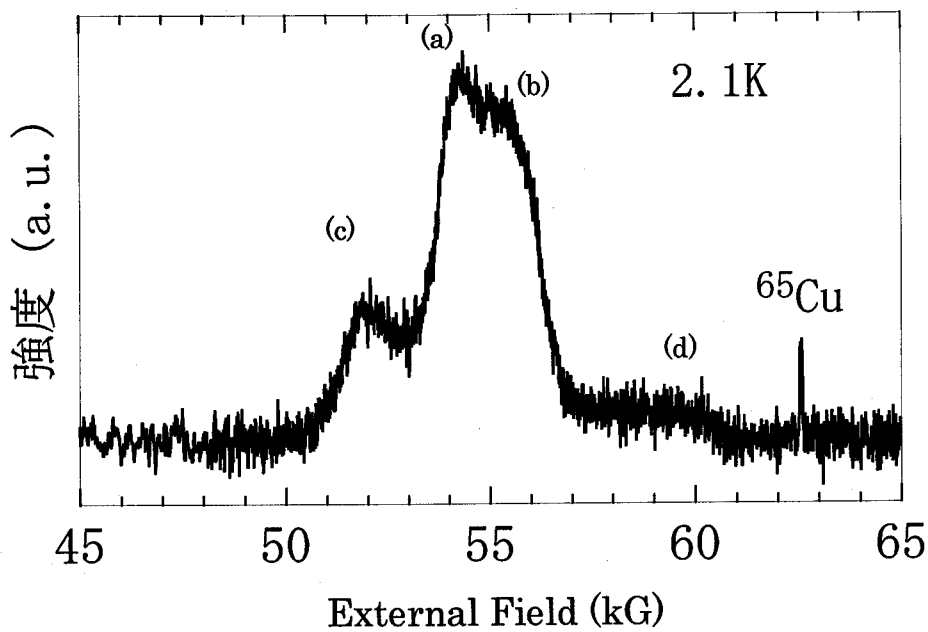


图 5-34 Rb-CrJ Rb-NMR $f=75.7\text{MHz}$ 2.1K

第 5 章参考文献

- 1 G. Soda and T. Chiba, *J. Chem. Phys.*, 50, 439 (1969).
D. E. O'Reilly, E. M. Peteson, and J. M. Williams, *J. Chem. Phys.*, 54, 96 (1971).
- 2 J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. E. Dutrizac, and J. L. Jambor,
Can. Miner., 24, 435 (1986).
- 3 A. S. Wills and A. Harrison, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 2161 (1996).
- 4 J. Kubisz, *Miner. Polonica*, 1, 47 (1970).

第6章 NMR スペクトルの解析

この章では、K-CrJ の H-NMR スペクトルの実験結果から凍結相のスピン構造を出来る限り明らかにしようと試みる。スペクトルの解析は常磁性相 ($T > 30\text{K}$)、Cooperative Paramagnetic 相 ($5\text{K} < T < 30\text{K}$)、凍結相は 2 つに分けて凍結相 I ($2\text{K} < T < 4\text{K}$)、凍結相 II ($T < 2\text{K}$) に従って行う。6.3.4 に Rb-NMR の解析を加える。

6.1 常磁性相

第 5 章で示したように、Cr-ジャロサイトの常磁性相 H-NMR スペクトルは、free proton と同じ共鳴磁場を持つ高磁場側ピークと低磁場側方向にシフトした低磁場側ピークという部分的に分離した 2 本の line から構成されている。

一方、Cr-ジャロサイトの結晶構造は H のサイトがひとつであることを示している。低磁場側ピークのシフトは $T \sim 30\text{K}$ で $\sim 100\text{G}$ に近くなるから、核スピンとの相互作用ではなく、 Cr^{3+} イオンとの相互作用によることは明らかである。 Cr^{3+} の作る dipole 場によるシフトは常磁性相では中心 (free proton の共鳴磁場) のまわりに対称的に分布するから、低磁場側へのシフトはスカラー型超微細相互作用による。スカラー型相互作用が低磁場側へのシフトを与えることは次のように示される。

$$H_{hf} = A\langle S \rangle I = -\gamma \hbar I \left(-\frac{A\langle S \rangle}{\gamma \hbar} \right) = -\gamma \hbar I \cdot H_{hf}, A > 0$$

核スピンの位置での局所場は

$$H_{hf} = -\frac{A\langle S \rangle}{\gamma \hbar}$$

である。常磁性相では $\langle S \rangle$ は外部磁場と反平行である。外部磁場が大きく、z 成分のみ考えればよい場合には

$$H_{hfz} = -\frac{A\langle S_z \rangle}{\gamma \hbar}$$

$\langle S_z \rangle < 0$ 、 $H_{hfz} > 0$ だから、rf 周波数を固定しておいて磁場を掃引するとき、核スピンの位置で rf 周波数に対応する共鳴磁場にするために外部磁場は $\Delta H = -H_{hfz}$ だけ補正する必要がある。従って、NMR シフトは、 $\Delta H = -H_{hfz} < 0$ となり、スペクトルは低磁場側にシフトする。

常磁性相スペクトルの低磁場側ピークはスカラー型超微細相互作用を受ける H によるものである。かごめ面内の超交換相互作用は OH の O(2) を通しての Cr-O(2)-Cr 結合である。Cr 電子の波動関数は O(2) 上に伸びているから、H の位置でも波動関数は有限な値を持つこ

とが考えられる。このために Cr と H の間にスカラー型相互作用が存在する[1]。Cr 欠損がなく 2 個の Cr と相互作用している OH の H が最も強いスカラー型相互作用を受けていると考えられる。しかし、Cr 欠損に伴う格子の歪みや置換される H₂O の位置によっては欠損部にある H スピンのスカラー型相互作用の方が大きい可能性も残る。問題は H-NMR スペクトルの低磁場側ピークがどの H によるものかに係っている。この問題を解決するために 5.2 で述べた D-NMR の実験とスペクトルの解析を行った。それから、低磁場側にシフトしているピークは 2 個の Cr と相互作用している H(完全なかごめ格子を形成している領域に属する H)によるものであることが明らかにされた。この結果は以下に見るように Cr-ジャロサイトの低温における磁氣的性質の解明に非常に重要であった。

この場合、Cr スピンは OH の位置まで広がっていて、H との間でスカラー型相互作用(等方項)と dipole-dipole 相互作用(異方項)を含むので A はテンソルになり、異方的 Knight シフトと同様の形になる。上述の A は粉末試料に対する A の平均値である。Cr 電子の広がり considering dipole 項を計算することはできないが、点状電荷の近似をとり、dipole 場の向きとスカラー型相互作用の場の向きが逆向きであることを考慮すると、スカラー型相互作用の大きさは、およそ

$$H_{hf}=7.6\text{kG}, \quad A=22\text{MHz}$$

と推定される。

6.2 Cooperative Paramagnet 相の領域 (30~4K)

6.2.1 低磁場側ピークの turning

H-NMR、D-NMR(重陽子化した試料)の低磁場側のピークのシフトが 30K 付近でシフトの方向を逆転して急速にゼロシフト (free proton の位置) の方向に向かって移行する。様子をはっきり示すために横軸を温度の対数目盛としたシフト Δ/H_0 の温度依存性のグラフを図 6-1 に与える。 H_0 は NMR の測定に用いた rf 周波数における free proton の共鳴磁場である。この現象は明らかに常磁性状態が破れて新しい状態に向かって行くことを示している。新しいスピンの状態はスカラー型相互作用の影響を小さくしてゼロシフトの方向に持って行くものであればよい。凍結相の様子も考慮するとかごめ格子のユニット 3 角形のスピンの coplanar で互いに 120° ずれた方向を向く 120° 構造をとり、スピンの作る 3 角形が激しく方向を変えていると考えるのが自然だろう。スペクトルの中心は free proton の位置に向かい、line 幅は急速に広がる。スピン 3 角形の運動が長距離秩序を持って凍結されれば $q=0$ 構造が実現される。スピングラス的に凍結されると、以下で示すように低温のスペクトルになる。以下では、かごめ格子の幾何学的ユニット 3 角形とスピン配置を示す 3 角形 (スピン 3 角形) をはっきり区別するために、スピン 3 角形を “plaquette” と呼ぶことにする。

このように 120° 構造の plaquette が激しく揺らいでいる相は第 1 章で述べた

Cooperative Paramagnet(CP)状態の1種と考えることができる。この状態は最初の凍結温度 ($\text{NH}_4\text{-CrJ}$ を除いて $T_{C1} \sim 4\text{K}$) まで続く。そこで、この温度領域を Cooperative Paramagnet(CP)相と呼ぶ。

スピンは plaquette 内で 120° 構造というスピン相関を持っている。plaquette が独立に揺らいでいれば、この相関は近距離相関であり、高温展開で捉えることができる可能性がある。図 6-1 によれば、CP 相開始温度は $T_{CP} \sim 20\text{K}$ ということもできる。

Δ/H_0 の温度依存性

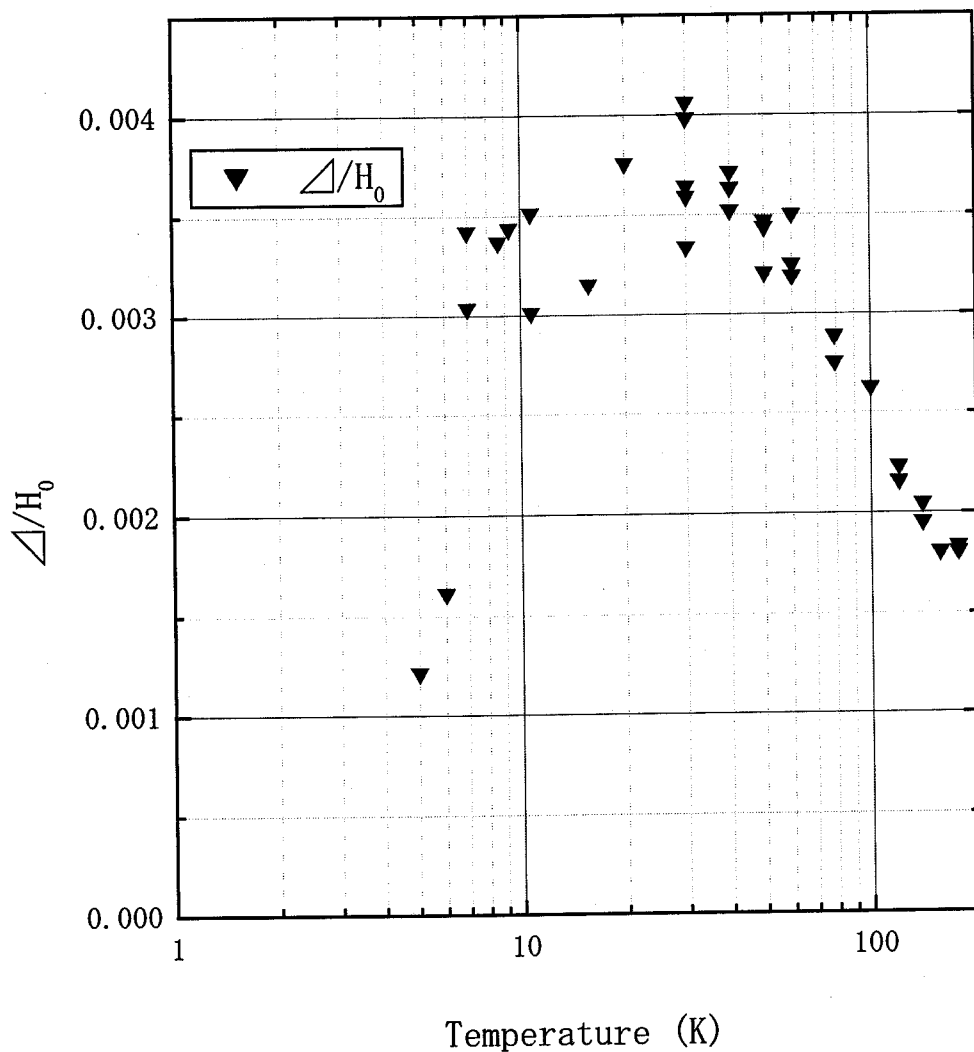


図 6-1 低磁場ピークシフトの温度依存性

6.2. 2NMR シフトと完全なかごめ格子の磁化率

常磁性相 NMR の低磁場側ピークのシフトは欠陥のない完全なかごめ格子の局所磁場を反映している。局所磁場は局所的磁化率に比例するから NMR シフトは局所的磁化率に比例する。実際には核スピンの位置の磁化率はマクロな磁化率を反映していると考えられる。そこで、低磁場側ピークのシフトとそれとは独立に測定されたマクロな磁化率をそれぞれ縦軸、横軸にしてプロットすると、磁化率 $\chi \leq 0.055$ emu/mol の領域、すなわち $T \geq 30$ K の温度領域ではシフトと磁化率は比例している (図 6-2)。

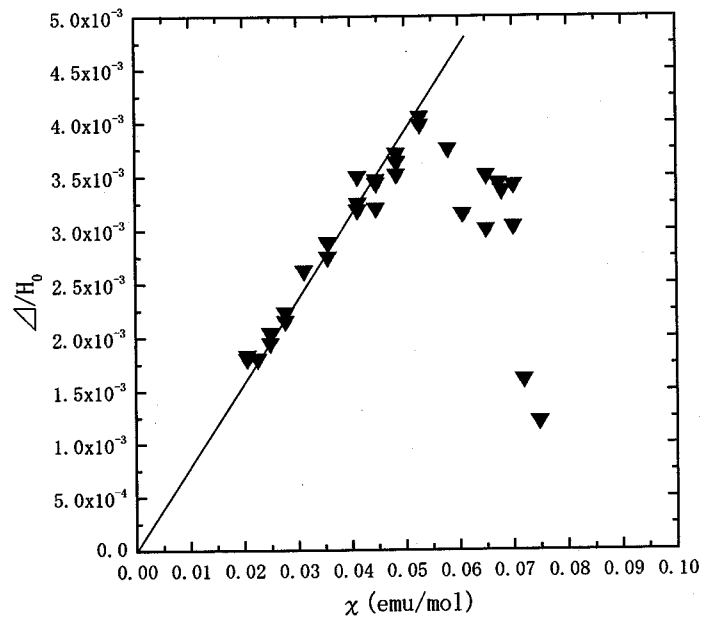


図 6-2 低磁場側ピークシフトと磁化率

このことから低磁場側ピークのシフトは完全なかごめ格子のマクロな磁化率を与えるものであると考えることができる[2]。そこで観測されたシフトと磁化率の実験値を高温展開の計算曲線に重ねてプロットすると図 6-3 のようになる。丸印はそれぞれ、磁化率の実験値 $\chi(T)$ (○)、低磁場側ピークのシフト ΔH (●) で、実線は、高温展開による計算曲線である。縦軸は高温の 1 点 ($T=155$ K) で規格化してあり、 $T > 40$ K では実験値と計算曲線は完全に重なっている。この温度領域は真の常磁性相であると考えられる。それに対して、30K 以下の温度領域では NMR シフトに対応する磁化率は明らかに Curie-Weiss 曲線からずれて約 10K まで高温展開の計算曲線に乗っている。これは完全なかごめ格子の反強磁性的性質をはっきりと示している。

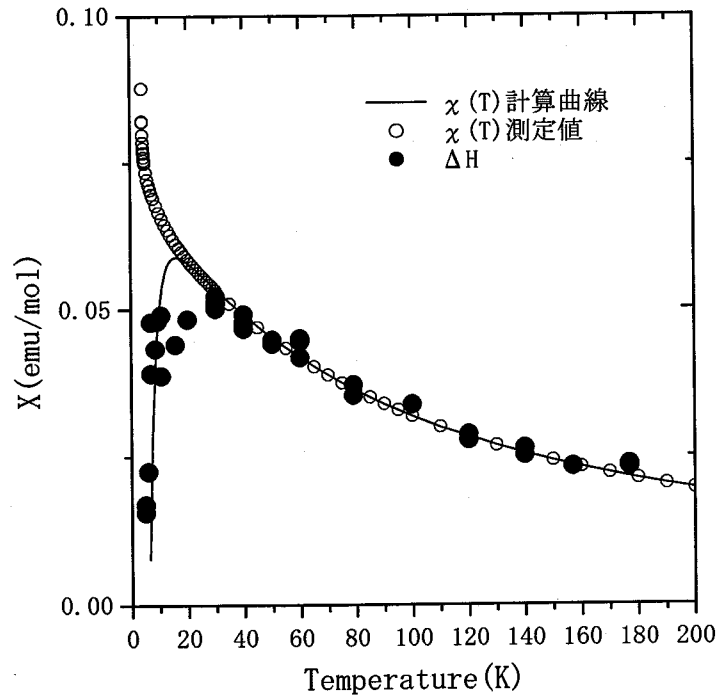


図 6-3 低磁場側ピークシフトと磁化率の温度依存性

低温におけるマクロな磁化率のグラフから完全なかごめ格子の磁化率と考えられる成分を差し引いた残りは、弱強磁性によるものと Cr 欠損個所近傍でかごめ格子からずれた領域の影響によるものである。大部分は弱強磁性による。

6.3 凍結相 I ($2\text{K} < T < 4\text{K}$) の NMR スペクトル

ここで考察するのは $T_{c2} < T < T_{c1}$ ($T_{c1} \sim 4\text{K}$, $T_{c2} \sim 2\text{K}$) の温度領域のスペクトルで、H-NMR スペクトルは次の成分から構成されている。

- (1) free proton signal の位置にある鋭いピーク (シャープピーク)
- (2) 中央の幅の広いピーク (ブロードピーク)
- (3) 高磁場側に約 1.4kG シフトした幅の広いピーク (サイドピーク)
- (4) 低磁場 ($H \leq 5\text{kG}$) で現われる台形型の成分 ($q=0$ 構造の成分)

低温相における NMR スペクトルの解析の中心は長距離秩序相を表す $q=0$ 構造の成分と 2 本の幅の広いピーク (ブロードピークとサイドピーク) である。

6.3.1 $q=0$ 構造の成分

A. $q=0$ 構造のスペクトル

第5章に示したように低い rf 周波数の条件下(中心磁場が約 5kG 以下)のとき現れる台形型の成分は反強磁性長距離秩序相の粉末スペクトルである[3]。このスペクトルは、Fe ジャロサイトにおける $q=0$ 構造のスペクトルと同じ形である。スペクトルの形は rf 周波数によって変化するが、これは、中心磁場が 4kG 以下になると内部磁場が中心磁場よりも大きくなってしまふためである。 $q=0$ 構造は $T_{c1} \sim 4K$ でスピングラス相と同時に現れ、K-CrJ(Kyoto)の $q=0$ 構造のスペクトルは 0.03K までほとんど変わらない。

このスペクトルの存在によって、Cr-ジャロサイトは T_{c1} 以下の温度で長距離秩序を持つことが証明された。スペクトルには構造がないことから OH に属する全ての H は等価で、磁気相の構造は $q=0$ 構造であることになり、中性子散乱で観測された結果と一致する[4]。 $q=0$ 構造を形成するのは Cr 欠損のない領域であると考えられる。 $q=0$ 構造が高い磁場では抑制されることは重要である。

B. Cr イオンが OH の H の位置に作る局所場

重陽子化した K-Cr ジャロサイトの D の位置は中性子散乱から求められている。これを使って $q=0$ 構造のときの OH の H の位置での dipole 場を数値計算した。Cr スピンは局在している(点状モデル)としている。120° 構造をとる Cr スピンの向きがかごめ格子のユニット 3 角形に対してどのような角度であるかによって dipole 場は違ってくる。Cr スピンが 3 角形の重心方向を向くとき、

$$H_d = 3.6 \text{ kG}$$

となる。スピンの向きが変化すると最大 4.2kG になる。従って、dipole 場を H に隣接する 2 個の Cr スピンの作る場として近似するとき、誤差は 15%程度である。

この他に Cr スピンは異方的超微細相互作用の場を作る。 $q=0$ 構造で作るこのような場が NMR スペクトルの幅になる。スカラー型相互作用と点状モデルで dipole 相互作用を加えると、120° 構造のときの局所場は $H=9.0 \text{ kG}$ になる。

山田等の方法で計算しされた理論的なスペクトルを、観測されたスペクトルにフィットすると H の位置の内部磁場は 3.8kG になり、上述の計算値の 42%になる。この値は我々の重陽子化試料による中性子散乱の実験結果と一致し、凍結後もスピンは大きなゆらぎを残していることを示している[4]。0.1K でも存在する大きなゆらぎが Lee 等の $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$ による中性子散乱の実験においても観測されている[5]。

6.3.2 ブロードピークとサイドピークの解析方法

すでに述べたように、合成されたアルカリジャロサイトは実際には H_3O^+ ジャロサイトと charge neutrality に伴う余剰の H_2O を含んでいる。H-NMR には 2 個の Cr^{3+} に結合している OH の H の他にこれらの H が寄与するので、凍結相の H-NMR のスペクトルについては

常磁性相スペクトル以上に複雑なことが考えられる。

この曖昧さは Rb-CrJ の Rb-NMR スペクトルによって除くことが出来る。Rb はただ一つのサイト (1 価陽イオンの位置) しかないから、Rb-NMR のスペクトルは純粹に 1 価陽イオンの位置に Cr イオンの作る局所場を示している。局所場は事実上 Rb の上下にある 2 個の 3 角形に属する Cr イオンによって作られると考えてよい。Rb は核スピンの $3/2$ で四重極相互作用を持つために NMR スペクトルは 3 本に分裂し、粉末を用いているので凍結相のスペクトルは複雑になる。しかし、中央線 ($\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$) がはっきり他の成分から分離されていて、この線の振る舞いから局所場を知ることが出来る。この中央線は少なくとも二つの成分: 中央のブロードピークとサイドピークから出来ている。(温度が T_c に近い場合、H-NMR には必ずシャープピークが存在するが、Rb-NMR ではどの温度でもシャープピークがはっきり見えない。)

Rb イオンは Cr 欠損や $H_2O \cdot CrJ$ の混入があっても幾何学的サイトは一つだから、NMR が 2 本の line に分離しているのは試料中に二つの磁気相が共存していることを意味する。ブロードピークは free な Rb の位置から少し高磁場側にシフトしている。サイドピークは比較的 температураが高いと中央ピークと重なってしまうが、低温では H のサイドピークと同様に約 1kG の局所場を受けていることを示している。幅も H-NMR のサイドピークの幅とあまり変わらない。これらのことから、H-NMR のサイドピークは 1 価陽イオンの位置にある H_3O^+ の H によるものであると結論することができる。

Rb-NMR のサイドピークの大きさはブロードピークと同じ程度あり、H-NMR の場合より大きい。Rb-NMR がブロードピークを持つから H_2O の H-NMR もブロードピークを持つことになる。逆に、H-NMR のブロードピークには 1 価陽イオンの位置のある H_2O からの寄与も含まれていることがわかる。

6.3.3 plaquette の折り込み (spin folding) と H-NMR の SG 相スペクトル

最も単純な plaquette の結合はすべての plaquette がかごめ面と同じ平面を形成することである。しかし、第 2 章のかごめ Heisenberg 系の理論的考察から plaquette は折り込み (spin folding) が可能であることが分かっている。

1 個の plaquette で考えれば、coplanar な 120° 構造に対しては、1 個のスピンの方向と同じ軸周りの回転は自由である。この軸周りの $\pi/2$ の回転で plaquette がかごめ面に垂直になる。異方性相互作用の符号が負 ($D < 0$) であれば、plaquette はかごめ面に対して立ち上がる。正の場合にも、一般的には異方性相互作用が弱いから、plaquette の立ち上がりは許される可能性がある。

CP 相の状態を考えると、spin plaquette は 120° 構造をとりつつ、plaquette の向きはランダムにゆらいでいる。かごめ格子ではもともとコーナーの点だけで結ばれている plaquette の結合は弱い上に Cr-ジャロサイトは交換相互作用が小さいから、plaquette の回転は温度が下がってもかなり自由に行われていると考えられる。 $T = T_c$ (約 4K) で凍結が始

まっても凍結の進み具合はゆっくりしている。これは凍結が局所的に起こることを示している。plaquette はゆるい結合に助けられて、場所ごとに違う姿勢をとりながら凍結して行くだろう。plaquette はかごめ面内にあったり、かごめ面に対して立ち上がったりする。plaquette は局所的には同じ姿勢をとり、整列することもできる。このようにして、スピンは自然に折り込まれて行くと共に、ドメイン構造を作ることができる。

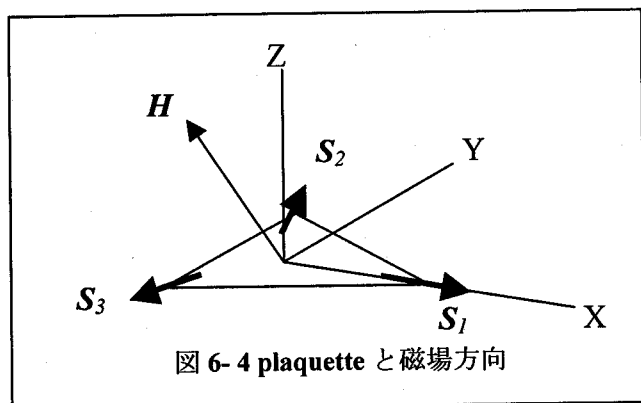
plaquette が長距離にわたって整列すればスピンの長距離秩序になる。すべての plaquette がかごめ面に平行に整列して、カイラリティも一定なら $q=0$ 構造になる。整列が局所的でランダムであればスピングラスになるだろう。この場合、スピン相関長はほとんど格子定数程度になることが可能であり、中性子散乱からその長さの相関長が示されている。H-NMR スペクトルは plaquette の整列の局所性やその向きを表している。

H-NMR で観測された凍結相 I のスペクトルをこのような見方で解析する。H-NMR のスペクトルの各々の成分の位置から plaquette の姿勢やスピン配列を考え、各成分のスペクトルの形の詳細は問題にしないことにする。

次のような仮定を置く。

- i. plaquette の Cr^{3+} スピン配置は coplanar な 120° 構造である。 120° 構造は外部磁場の中でも崩れない。
- ii. plaquette の相関性 (スピン面の剛性) はかごめ格子では弱いとして、各々の plaquette は近似的に独立であるとする。(この仮定は簡単すぎるように思われるかもしれない。しかし、Cr スピンの局所的性質を見る NMR には十分な内容を持っているし、plaquette を独立に扱わないと解析は著しく困難になる。)
- iii. H の位置の dipole 場は最隣接 Cr イオンからの寄与だけで見積もる。

一般に外部磁場はかごめ面に対して任意の向きを取ることが出来る。しかし、かごめ面上にある plaquette の法線ベクトルと磁場ベクトルの作る平面がかごめ面に対して斜めになると計算が困難である。簡単のために、右図のように磁場 H の方向がユニット 3 角形の一つの頂点の方向 (X 軸) とかごめ面の法線 (Z 軸) のつくる面内にある場合を考えることにする。X, Y, Z 軸を図 6-4 のようにとる。 S_1 の向きは簡単のために X 軸に平行、又は、反平行とする。スピン折り込み (spin folding) は plaquette の X, Y, Z 軸の回りの回転で与えられる。



plaquette の折り込みによって核スピンの位置に作られる局所場を計算して SG 相の NMR スペクトル (中央のブロードピークと高磁場側にシフトしたサイドピーク) の説明を試みる [Appendix 3]。

Cr イオンが核スピン位置に作る局所場は十分よい近似で最隣接 plaquette のみ考えればよいから、1 価陽イオンの位置では真上と真下の 2 枚の plaquette が関与する。(H₂O の H-NMR の場合、H は 1 価陽イオンの位置にないが、2 枚の plaquette の一方に近く、他方に遠いから平均的に中心にあると考える。) 120° 構造では plaquette について $\sum S_i = 0$ だから、スカラー型相互作用があるとしても完全に打ち消されている。dipole 場は、

$$H_d = H_{d0} \sum [s_i - 3e_i(s_i \cdot e_i)] \quad (6.1)$$

$$H_{d0} = \frac{g\mu_B S}{r^3}, \quad s_i = \frac{S_i}{S}, \quad e_i = \frac{r_i}{r}$$

と書くことができる。g、μ_B は Cr スピンの g-factor, Bohr 磁子である。r は Cr イオンまでの距離で、6 個の Cr は等距離にある。和は 2 枚の plaquette について取る。

2 枚の plaquette の対応する頂点は 1 価陽イオンについて点対称だから 2 枚の面で対称の位置にあるスピンの反平行なら、自動的に $H_d = 0$ となり、サイドピークは現れない。従って、サイドピークの存在は 2 枚のかごめ面の Cr スピンは同じ向きであることを示す。(これは中性子実験によっても指摘されている。)

この結果、(6.1) の和を 1 枚の plaquette についてとり、2 倍すればよいことになる。 $\sum s_i = 0$ を用いると、

$$H_d = -9H_{d0}(\sin \beta)h_d \quad (6.2)$$

と書けることが導かれる。β は Cr イオンの polar angle である。サイドピークのシフトは ~ 1.4kG で外部磁場 17kG の時は十分小さいから、局所場の z 成分を考えればよい。NMR シフトは

$$\Delta H = 9H_{d0}(\sin \beta)h_z$$

で与えられる。h_z は h_d の z 成分である。H=5kG になると z 成分をとる近似は正確ではないが、スペクトルの形は本質的に同じである。以下の解析は H=17kG のときのスペクトルについて行う。

plaquette の折り込みがなければサイドピークのような一方向きのシフトは起こらない。(6.1) は s_i の 1 次式だから s_i → -s_i に対して符号を変えて、シフトは逆向きになる。plaquette にはスピン内向きと外向きの 2 種類があるからこの様なことが起こり、スペクトル全体としてはゼロシフトのまわりに対称な形となる。しかし、1 価陽イオンの場合は上下で外向き内向きの plaquette の組になっているが、隣の plaquette とはスピンの向きが逆になっている。これらの plaquette にそれぞれ適当な折り込みを与えれば両方共同じ向きにシフトしてスペクトル全体としても一方向にシフトすることになる。

plaquette は初めかごめ面内にあるとする。Y 軸のまわりに φ だけ回転し、次に新しい S₁ の周りに χ だけ回転するとする。(磁場が ZX 面内でないときには、まず Z 軸の周りに plaquette を回転して、S₁ が磁場の XY 面内成分の方向と一致するようにすればよい。) 計算の詳細は Appendix 3 に与える。ここでは主な結果について述べる。

シフトを与える h_z は次のように書ける。

$$h_z = \cos \beta \cos(\theta + \psi) + \frac{1}{2} \sin \beta \cos \psi + \kappa B \cos \chi \cos(\theta + \varepsilon) \quad (6.3)$$

$$B = \sqrt{\cos^2 \beta + \frac{1}{4} \sin^2 \beta}, \quad \tan \varepsilon = \frac{1}{2} \tan \beta$$

次にいくつか興味ある場合を示す。

[A] $\chi=0, \phi=0$

plaquette はかごめ面内にある。

$$h_z = A' \cos(\theta - \delta')$$

$$A' = \sqrt{(1 + \kappa)^2 \cos^2 \beta + \frac{1}{4} (1 - \kappa)^2 \sin^2 \beta},$$

$$\tan \delta' = \frac{1 - \kappa}{2(1 + \kappa)} \tan \beta$$

の形に書ける。 θ は磁場 (H) と Z 軸の間の角度である。 θ が変化するとき、 $-A' < h_z < A'$ で一方向きのシフトは起こらない。

[B] $\chi=0$

plaquette はかごめ面から ϕ だけ立ち上がっている。この場合に多少共一方向のシフトを与える解は $\phi = \pi/2 \cdot \theta$ の時で、 s_1 が H と反平行になる。

$$h_z = \frac{1}{4} \sin \beta (1 - \cos 2\theta) + \kappa B \cos(\theta + \varepsilon)$$

第 1 項は正 (高磁場側) のシフトを与えるが、第 2 項が大きいのでシフトは負側にずれ込み、サイドピークを説明しない。

(6.3) より $\chi=0$ の時には第 3 項の振れのために高磁場側のみのシフトは起こらない。一方向向きのシフトのみを与えるために、plaquette はかごめ面に対して回転 ($\chi \neq 0$) しなければならない。

[C] $\chi = \pi/2$

plaquette は H を含むように、かごめ面に対して $\pi/2$ 回転する。これによって (6.3) の第 3 項が消去される。2 つの解が正方向へのシフトを与える。

① $\phi = \pi/2 \cdot \theta$

s_1 が H と平行になる解で、

$$h_z = \frac{1}{4} \cos \beta (1 - \cos 2\theta)$$

$$\langle h_z \rangle = \frac{1}{4} \cos \beta, \quad 0 \leq h_z \leq \cos \beta$$

がシフトと幅を与える。

② $\phi = -\theta$

plaquette が (ZX) 面内で H と逆方向に回転する解で、

$$h_z = \cos \beta + \frac{1}{4} \sin \beta \sin 2\theta$$

シフトの中心は $\langle h_z \rangle = \cos \beta$ 、幅は $\frac{1}{4} \sin \beta$ である。

$\chi = \pi/2$ の解について具体的な数値を代入する。

$$H_a = 6.38 \times 10^2 \text{G}, \quad \cos \beta = 0.80, \quad \sin \beta = 0.60$$

であるから、解②はシフトの中心が $2.76 \times 10^3 \text{G}$ 、幅は $\pm 514 \text{G}$ になる。揺らぎによる Cr スピンの短縮を $\langle S \rangle / S = 0.5$ とすれば

シフト	$\Delta H = 1.38 \times 10^3 \text{G}$
幅	$\delta H = \pm 257 \text{G}$

となり、実験値と一致する。

解①ではスピン短縮を考えないときのシフトが 514G で小さすぎる。

解②は plaquette は磁場と平行で、Z 軸から磁場と逆向きに同じ角度回転している。この形の物理的な意味ははっきりしていない。

折り込まれていないか、折り込みが違う plaquette の場合の H_2O の NMR はブロードピークに寄与する。

次に、OH の H の位置に Cr イオンの作る局所場による NMR スペクトルについては、plaquette の 3 個の Cr スピンが 3 角形に対して内向きのものと外向きのものがあることを考えると解は簡単に分かる。内向きのものと外向きのものはスピン方向が逆向きであるから、局所場は逆向きになり、全体としてスペクトルはゼロシフトを中心に対称的に分布する。従って、OH の H と結合する Cr スピンが 2 個 (Cr 欠損のない個所) でも 1 個 (Cr 欠損のある個所) でも、また、実際の局所場の分布が中心対称でも非対称でも全体としてのスペクトルは常にシフトが 0 で中心対称になる。

従って、OH の H はすべてブロードピークに寄与する。ブロードピークの半値半幅は、約 1.5kG である。揺らぎに伴うスピン短縮に対してブロードピークの半値半幅をとることは必ずしも妥当ではないが、OH の位置の局所場 9kG からは、ブロードピークの表すスピン揺らぎはサイドピークの折り込まれた plaquette の場合より速いことが予想される。

6.3.4 Rb-NMR SG相のスペクトル

次に5.3.2の図5-34に基づいて解析する[Appendix2]。 $T < T_{c1} = 4\text{K}$ のSG相のスペクトルはスピン面(spin plaquette)がかごめ面上にある領域のスペクトルとスピン折り込み(spin folding)の領域のスペクトルの重ねあわせになっていることに注意しなければならない。さらに、H-NMRと同じように、残存している Cooperative Magnet 相のスペクトルが重なっていることも考えられるが、ここでは、SG相のスペクトルについて spin folding の考え方に基づいて考えてみる。

中央ピークは図に示したように(a), (b)の2本が存在する。ピーク(a)の中心は常磁性相スペクトルの中心位置から高磁場側に約 150G シフトしている。ピーク(a)はかごめ面上の plaquette の作る中央ピークで、シフトの大きさは計算値 113G に対応している。ピーク(b)はスピン折り込みの起きている領域に属する Rb 核の作るピークで、高磁場側に約 1kG シフトしている。このピークシフトは計算値 880G に近い。2つの中央ピークの半値幅は約 500G であるが、この幅は dipole 幅である。

低磁場側の外側ピーク(c)はピーク(a)に対応する4重極分離の低磁場側の外側ピークである。2.1Kでも図5-33のように中心から-1kGの位置の位置にスペクトルの谷があるはずであるが、十分に低くなっていない。これは、spin folding によってシフトしたピーク(b)に対応する低磁場側の外側ピークがこの位置に来るからである。高磁場側の外側ピークはピーク(b)の裾に隠されてははっきり見えない。

スペクトルの端点は高磁場側でははっきり見えるが、低磁場側ははっきりしない。高磁場側のスペクトルは中心から 6.3kG まで伸びているが、かごめ面上の $\kappa=1$ の plaquette の作る端点の位置 6kG と合っている。一方、スペクトルの低磁場側の裾は見えない。ノイズの様子が変わっているが、中心から-6kG がスペクトルの端のように見える。-4.5kG 附近にも構造が見える。低磁場側の裾がはっきりしない原因はわからない。

このように、Rb-CrJ の Rb-NMR スペクトルは Rb-CrJ 自身の H-NMR や他の Cr-ジャロサイトの H-NMR とともにかごめ面上の plaquette とスピン折り込みを受ける plaquette によって説明され、スピン折り込みの根拠を与える。

6.4 凍結相 II ($T < T_{c2}$) の NMR スペクトルの解析

温度が約 2K に下がると Cr-ジャロサイトは再凍結する。この凍結は NMR スペクトルの形の上では $\text{NH}_4\text{-Cr}$ ジャロサイト以外ではっきり見えない。ここでは $\text{NH}_4\text{-Cr}$ ジャロサイトのスペクトルを対象にして議論する。

$\text{NH}_4\text{-Cr}$ ジャロサイトのスペクトルには二つの $q=0$ 構造 (OH の見る $q=0$ 構造と NH_4^+ の見る $q=0$ 構造) がある。(H₂O の見る $q=0$ 構造は NH_4 に重なっている。) これらの構造の上に乗る新しい相のスペクトルは free proton の位置 (スペクトルの中心) より低磁場側では強いが、高磁場側では急減する。高磁場側ではスピングラス相のサイドピークは残っているが、中央のブロードピークはわずかに低磁場側に残る丸みで判断される。ここで問

題にするのは中心から低磁場側の約 1kG まで伸びる角型の成分である。この成分の発達において、サイドピーク（折り込まれた plaquette）は変化せず、関与していないと考えられる。

新しいスペクトル成分はかごめ面内にある plaquette によって作られ、これまで無視してきたスピン面（plaquette）に垂直なスピン成分、すなわち、弱強磁性に寄与していたスピン成分が磁場と反平行に整列し、それがスカラー型超微細相互作用と結合することによって低磁場側へのシフトを与えると考えられる。従って、新しい相は強磁性的である。かごめ面内の plaquette が磁場と垂直方向まで立上れば、スピンの弱強磁性成分は磁場と反平行に整列する。この成分の強度は磁場の強さに関係しない。

120° 構造の開き角が少しずれるとすると、90° に立ち上がっている plaquette 面内の全スピンがゼロではなくなり強磁性的な変化を生じることも出来る。しかし、連続的に変化し得るスピンの開き角が磁場に関係なく凍結によってわずかにある角度だけ変化して、そこで固定されるとは考えにくい。

かごめ面内の plaquette は X 軸周りに回転することなく、そのまま立ち上がる。スピンは plaquette に垂直に角度 ε だけ傾いて plaquette に垂直な成分を持っているとする。初めのスピン配置は、(X,Y,Z)座標系の成分で

$$\begin{aligned} s_x &= (\cos \varepsilon, 0, \sin \varepsilon) \\ s_y &= (-\cos \varepsilon / 2, \sqrt{3} \kappa \cos \varepsilon / 2, \sin \varepsilon) \\ s_z &= (-\cos \varepsilon / 2, -\sqrt{3} \kappa \cos \varepsilon / 2, \sin \varepsilon) \end{aligned}$$

と表せる。 κ はカイラリティである。plaquette を ϕ だけかごめ面から立ち上げると、スピンの単位ベクトルは

$$\begin{aligned} s_x &= (\cos \varepsilon \cos \phi + \sin \varepsilon \sin \phi, 0, \sin \varepsilon \cos \phi - \cos \varepsilon \sin \phi) \\ s_y &= (-\cos \varepsilon / 2 \cos \phi / 2 + \sin \varepsilon \sin \phi, \sqrt{3} \kappa \cos \varepsilon / 2, \sin \varepsilon \cos \phi + \cos \varepsilon \sin \phi) \\ s_z &= (-\cos \varepsilon / 2 \cos \phi / 2 + \sin \varepsilon \sin \phi, -\sqrt{3} \kappa \cos \varepsilon / 2, \sin \varepsilon \cos \phi + \cos \varepsilon \sin \phi) \end{aligned}$$

となる。

前と同様に計算して、磁場方向を z 軸とする座標系、すなわち、(x,y,z)系に変換する。また、dipole 場を $H_d = H_{d0} h_d$ と書く。スカラー型相互作用の局所場は前と同じ形式に書く。H の位置の局所場は

$$H = H_{d0}(h_{hr} + h_d) \quad (6.4)$$

で与えられる。

外部磁場が強いときの近似で z 成分のみを考えると

$$h_z = h_{hr} + h_{dz} = h_0 [1 + C \sin(2\theta - 2\lambda + \mu)],$$

ここに、 $h_0 = (2a + 1 - 3 \sin^2 \beta \sin^2 \alpha) \sin \varepsilon$,

$$C = [3(1 - \sin^2 \beta \sin^2 \alpha) / (2a + 1 - 3 \sin^2 \beta \sin^2 \alpha)] (1 + \cot^2 \varepsilon / 4)^{1/2},$$

$$\tan \lambda = \tan \beta \cos \alpha, \quad \tan \mu = 2 \tan \varepsilon$$

である。 α , β は H から Cr イオンに向かう角である。局所場の平均値は $h_0 > 0$ である。具

体的な数値を代入すると、シフトは $\Delta H = H_{hf} \cos \theta < 0$ となり、スペクトルは低磁場側にシフトする。

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ のスペクトルを見ると、この成分は粉末の場合の異方性 Knight shift に似ている[1]。シフトの中心を与えるのは等方項で、スカラー型相互作用の作る磁場になる。

$$\Delta H = H_{hf} \langle S_z \rangle / S H_{hf}$$

H_{hf} はスピンの完全に z 軸方向を向いたときの局所場である。この場合、 $\langle S_z \rangle / S = \sin \epsilon$ である。120° 構造のとき 9kG とすると、観測されたシフトの中心は 660G だから、 $\sin \epsilon = 0.073$ となる。このとき、スピンの傾きは約 4° である。

T_{c2} における凍結は *plaquette* が磁場と垂直方向に整列することによって、*plaquette* に垂直な弱強磁性モーメントが磁場に平行 (スピンは反平行) になる weak-ferromagnetic な凍結である。弱強磁性モーメントはこの際 enhance されるであろう。*plaquette* の整列が長距離秩序か、短距離秩序かは明らかでない。

6.5 凍結相のまとめ

6.5.1 スピン折り込み

第5章で H-NMR や Rb-NMR の凍結相に現れる高磁場側のサイドピークは、かごめ面内の 120° 構造では説明できず、スピン折り込み (*plaquette* の回転) によって説明できることを明らかにした。 $T_{c1} \sim 4\text{K}$ での *plaquette* の折り込みはかごめ面内の *plaquette* の対称軸 (S_1 の方向で X 軸) 周りの $\pi/2$ の回転による立ち上がりと Y 軸周りの θ の回転の組み合わせである。更に、一般的には、

- 1) *plaquette* が磁場と平行になる
- 2) 1 個のスピンの Z 軸に関して磁場と対称的な向きになる

ようなスピン折り込み (spin folding) が SG 相の本質である。このために、上記の 2 つの回転の前にかごめ面に垂直な軸 (Z 軸) の周りに *plaquette* を回転して、あらかじめスピン 1 (S_1) が Z 軸と磁場のなす面とかごめ面の交線上に来るようにしておく必要がある。

前節では *plaquette* が独立に折り込まれるように考えたが、*plaquette* 間の結合により折り込みは集団的に行われ、*plaquette* の局所的な整列が生ずると考えられる。それは自然にドメイン構造を持つ SG 相を形成することになる。このドメイン構造はかごめ面の平野の中に spin folding によって *plaquette* が立上った山々が存在している形となる。磁化測定に現れ、NMR スペクトルに見られる SG 相のドメイン構造はこのようなものと考えられる。従って、Cr-ジャロサイトに見られる SG 相はトポロジカルスピングラスである。

低磁場で現れる $q=0$ 構造では *plaquette* はかごめ面内にあり、スピンの 120° 構造は長距離秩序を持つ。外部磁場はかごめ面内にあった *plaquette* のスピン折り込みを促進する。外部磁場 $H=0$ のとき、*plaquette* はすべてかごめ面内であって $q=0$ 構造のみ実現するのか、

スピン折り込みによって SG 相を作って 2 相共存するのは試料に依存するであろう。 $T_{C2}=2\text{K}$ の強磁性的凍結はかごめ面内に留まっている *plaquette* (中央のブロードピークを形成する) が磁場に垂直になるようにそのまま立ち上がることで説明される。従って、 $q=0$ 構造と強磁性的凍結にはかごめ面内にある *plaquette* のみが寄与する。スピン折り込みによる折り紙構造はスピン面の剛性を高め、一旦折り込みが作られると *plaquette* の更なる回転は抑えられる [6]。

6.5.2 Rb-CrJ の SG 相

Rb-CrJ は $T_{C1}=4.2\text{K}$ で SG 相への凍結が開始され、3K 附近から強い SG 相スペクトルを示す。2K での磁化率、ヒステリシスループも試料中最大で、よく発達したドメイン構造を示している。更に、Rb-CrJ の特徴は低磁場でも凍結相は SG 相だけで、 $q=0$ 構造が現れないことである。これらの事実から、Rb-CrJ では、スピン折り込みが発達し、かごめ面内に残る *plaquette* が少ないと考えられる。

Rb-CrJ ではスピン折り込みが外部磁場による促進を受けなくても発達するとすれば $H=0$ でも $q=0$ 構造は現れないだろう。2K 附近での強磁性的凍結がはっきり分からないのもかごめ面内に残留する *plaquette* の数が少ないことと SG 相の剛性ために立ち上がった *plaquette* の回転が抑えられて T_{C2} の強磁性的凍結が起こらないからである。

スピン折り込みは磁化率測定のための 10G の外部磁場の中でも十分行われている。そのことは大きなヒステリシスループと FC と ZFC での磁化率の違いとなって現れる。ZFC の磁化率の 3K 以下における奇妙な振る舞いの原因は分かっていない。

6.5.3 Cr-ジャロサイトにおける面間相互作用

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ は磁化率で $T_{C1}=8\text{K}$ 、H-NMR スペクトルで $T_{C1}=6\text{K}$ で最初のスピン凍結を示すが、スペクトルは flat で SG 相が弱く $q=0$ 構造が強く現れる。 $T=3\text{K}$ 、 $H=17\text{kG}$ のときには、2 段の $q=0$ 構造 (OH と NH_4 の H-NMR) がはっきり見える。一方、SG 相のブロードピークははっきりせず、弱いサイドピークが見える。低磁場 ($H=5\text{kG}$) になると $q=0$ 構造だけになり、SG 相のピークは現れない。2K より上の温度で強磁性的凍結相のスペクトルがはっきり現れ、2K では低磁場側が著しく強い非対称スペクトルになる。これらの点において $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ は Rb-CrJ と対照的である。

$T_{C0}=(6-8)\text{K}$ での相転移は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ 以外の試料では見られない。また、スピン折り込みの強い抑制は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の特徴である。この 2 つの事実には相関性があると考えられる。 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ では 2 枚のかごめ面の中心に NH_4^+ が介在しているが、電氣的負性の強い 3 価の陰イオン N を含むから Cr- NH_4 -Cr の面間結合が強い可能性がある。H が交換相互作用の仲立ちをする場合にも、 NH_4 は球対称に近いので低温で NH_4 の回転がとまったときの NH_4 の向きに係わらずに Cr- NH_4 -Cr 結合が常に可能になる。 T_{C0} の $q=0$ 構造への相転移はこの面内相互作用によってのみ説明することができると思われる。なぜなら、この相転移は

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ のみに存在し、他の CrJ では起こらないからである。相転移は 3 次元的となり、 $T_c=8\text{K}$ を相転移温度として、面間の交換相互作用定数を

$$2J_N S(S+1)=8K \quad (6.5)$$

から推定すると、 $J_N=1.07\text{K}$ 、 $J_N J=0.20$ になる。

この面間相互作用はかごめ面に垂直方向の強い磁気異方性となって、**plaquette** のかごめ面内の軸周りの $\pi/2$ の回転を抑え、**plaquette** をかごめ面内に引き止めスピン折り込みを抑える。SG 相の抑制はドメイン構造を解消し、ヒステリシスループは小さなものになる。

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の常磁性相スペクトルは 3 本のピークから成り、シフトの大きさから最も低磁場側にあるピークが Cr 欠損のない部分の OH によることが分かる。中間のピークは低磁場側にシフトしているが、他の CrJ には見られないから、 NH_4 の H によるものである。そうすると、 NH_4 の H は低磁場側にシフトしており、スカラー型超微細相互作用が働いていることを示している。これは Cr イオンの電子が NH_4 の位置まで伸びていることを示し、 $\text{Cr-NH}_4\text{-Cr}$ の面間相互作用の有力な根拠である。また、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の T_{c0} での $q=0$ 構造への凍結が面間相互作用によって起っているとすれば、他の試料でも同様の面間相互作用が凍結を引き起こしていると考えられる可能性も出てくる[5]。

面間相互作用がまず考えられるのは 2 価の陰イオン O を含む $\text{Cr-H}_3\text{O-Cr}$ 相互作用であろう。電気的性質から言えば、 $\text{Cr-NH}_4\text{-Cr}$ の結合に近い。すでに述べたように、D-NMR スペクトルの解析は弱い $\text{Cr-D}_3\text{O-Cr}$ 結合の可能性を示唆している。しかし、 H_3O は NH_4 と違って球対称的でないから、低温で H_3O の回転が止まったときの H の方向によっては $\text{Cr-H}_3\text{O-Cr}$ の面間結合を弱め、あるいは解消する可能性があると言われている。

Rb の 4 重極相互作用の解析[Appendix 1]によれば、Cr イオンを点状モデルとした場合、Cr イオンの Rb の位置につくる電場勾配の計算値は実験値と余りかけ離れていない。また、 Rb-CrJ の Rb-NMR は Rb の見るサイドピークが強く、Rb の上下では **plaquette** の回転が強いことを示している。 Cr-Rb-Cr の面間結合は存在しないか、存在しても極めて小さいと考えられる。

K-CrJ (Kyoto)は低磁場で $q=0$ 構造が現れる。 K-CrJ (Kyoto)試料中ではかごめ面内の **plaquette** 数が Rb-CrJ より多い。 Cr-K-Cr の結合が Cr-Rb-Cr と同程度とすると、 $q=0$ 構造を安定化するのには $\text{Cr-H}_3\text{O-Cr}$ 結合の可能性が出てくる。しかし、実際の所 $\text{Cr-NH}_4\text{-Cr}$ 結合以外のことは明確でない。

6.5.4 Na-CrJ の凍結

Na-CrJ の H-NMR は $T_{c3}=0.1\text{K}$ に至って始めて部分的なスピン凍結を開始し、この実験の最低温度 0.03K でも大部分のスピンが大きなゆらぎを保持しているという他の Cr-ジャロサイトでは例を見ない振る舞いを示す。

Na-CrJ の常磁性相 H-NMR スペクトルは、低磁場側強度の弱い非対称な single line である。従って、Cr 欠損が多いことと H_3O や H_2O を多量に含むことを示している。しかし、

他の Cr-ジャロサイトとかけ離れて Cr 欠損が多いのではない。Cr 占有率 90%前後で高々数%程度の違いがあるに過ぎない。スピン凍結に関して Cr 欠損率に臨界条件のようなものが課されなければ、Na-CrJ の凍結には他の原因を追求する必要がある。

Na-CrJ の合成条件は他の Cr-ジャロサイトと同じであるから、Na の欠損や H_3O^+ による置換も同程度と思われるが、変わっている可能性も指摘できる。Na よりもイオン半径の小さい Li を 1 価陽イオンとする Li-CrJ の合成も試みられたが、X 線回折によると Cr はかごめ格子を形成していても、Li は試料中に存在しないことが示された。逆に、Rb よりも大きな Cs を 1 価陽イオンとする Cs-CrJ の合成も試みられたが、同様の結果であった。このことは、Cr-ジャロサイトには 1 価陽イオンとして入り得るイオン半径にある制約された範囲が存在することを示している。逆に、これから、Na-CrJ は許されるイオン半径の最小値に近いので、Na 欠損が大きく、その置換について考慮する必要がある。

Na^+ のイオン半径は 1.16 \AA 、 K^+ は 1.52 \AA 、 Rb^+ は K^+ に近く、 Cs^+ は 1.69 \AA である。 H_3O^+ 、 H_2O に必要なサイズは K^+ と同程度である。また、Ripmeester 等は 1 価陽イオンの欠損に対して次の可能性を指摘している[7]。

- (I) $(\text{H}_3\text{O})\text{R}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
- (II) $(\text{H}_2\text{O})\text{R}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$
- (III) $\square\text{R}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$

R は 3 価陽イオンで、われわれの場合 Cr である。 Na^+ のサイズが他の 1 価陽イオンに比べて小さいことを考えると、(III) の可能性、すなわち、 Na^+ の欠損が埋められないまま残るケースが他の Cr-ジャロサイトの場合よりも頻繁に起こり得ることである。特に、 H_3O の置換が起こらない。もし、Cr-ジャロサイトのスピン凍結に、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ で見られるように 1 価陽イオンを介する面間相互作用が重要な役割を演じ、 $\text{Cr-H}_3\text{O-Cr}$ がその役割を果たすとすれば、 H_3O の置換がないことは Na-CrJ のスピン凍結を妨げ、凍結温度を著しく低下させることになるだろう。

Na-CrJ の常磁性相 H-NMR は K-CrJ(Wien) と共に高磁場側ピークが強く、多量の H_2O を余剰分として含む。両試料共にスピン凍結温度が低いことを考え合わせると余剰の H_2O がスピン凍結を妨げている可能性も考えられる。 H_2O の入る位置はわかっていないが、ランダムに分布して Cr イオンを囲む O の正八面体の対称性を崩したり、高次の超交換相互作用の path を破壊して、スピン凍結温度を引き下げることがあり得る。Na-CrJ の J の値が他の試料より小さいことはこれと関係がありそうであるが、 H_2O を多く含む K-CrJ(Wien) の J が小さくないことはコンシステントではない。

以上の可能性はいずれも推測の域を出ない。現在の所、Na-CrJ (および K-CrJ(Wien)) の凍結温度が非常に低い理由は解明されていない。

6.5.5 低温で残留するシャープピーク

H-NMR の中心にあるシャープピークは凍結が始まると次第に小さくなって行くが、1.4K

でも～(4-5)%の強度で残存し、それ以下の温度で相対強度は一定値に留まったままである。

このピークの原因として、

- (1) 不純物によるものである
- (2) Cr 欠損個所の置換された H₂O の H⁺又は、H₃O⁺の一部が欠損した Cr の位置に入り込んだものである
- (3) CP 相が残留している
- (4) 凍結時までに 120° 構造に凝縮しなかった Cr スピン配置がそのまま凍結したものである

などが考えられる。

不純物の場合には X 線回折で単一相であること、凍結相でも局所場が 0 で line 幅が数 100G あるという条件を満たすのは難しい。

H₂O や H₃O⁺が欠損 Cr の位置に入れば 120° 構造では点対称の位置にある Cr 対のスピンの逆向きになるから局所場は 0 になるので、この可能性も小さい。

CP 相が低温まで存続、共存しているとすると興味深い。しかし、CP 相の割合は SG 相や q=0 構造との共存しており、 $T \leq 1.4\text{K}$ で変化がないことは理解し難い。

最後に Cr イオンが凍結時に 120° 構造に凝縮しない割合が 4-5%であることは十分あり得る。そのままの状態を凍結して、一種の準安定状態を形成すれば、それらに付属する H のスペクトルはシャープピークの位置と形を説明する。

いずれにしても真の原因は今の所不明である。

[第 6 章 参考文献]

- 1 A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, Chap.6, Oxford Univ. Press, London (1966).
- 2 L. Limot, P. Mendels, G. Collin, C. Mondelli, B. Ouladdiaf, H. Mutka, N. Blanchard, and M. Mekata, *Phys. Rev. B* 65, 144447-1 (2002).
- 3 Y. Yamada and A. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55, 1751 (1986).
- 4 T. Inami, T. Morimoto, M. Nishiyama, S. Maegawa, Y. Oka, and H. Okumura, *Phys. Rev. B* 64, 54421 (2001).
- 5 S. -H. Lee, C. Broholm, M. F. Collins, L. Heller, A. P. Ramirez, Ch. Kloc, E. Bucher, R. W. Erwin, and Laceyvic, *Phys. Rev. B* 56, 8091 (1997).
- 6 I. Ritchy, P. Chandra, and P. Coleman, *Phys. Rev. B* 47, 15342 (1993).
E. F. Shender, V. B. Cherepanov, P. C. W. Holdwith, and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 3812 (1993).
- 7 Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I., Dutrizac, J. E., and Jambor, J. L., *Can. Mineral.* 24, 435-447 (1986)

第7章 核スピン-格子緩和

磁性体の核スピン-格子緩和は磁性スピンの作る局所場のゆらぎによるから、スピン-格子緩和率 T_1^{-1} はスピンゆらぎを直接表している。従って、スピンの凍結が始まると、温度依存曲線が不連続に変化（折れ曲がり）する。この章では、Cr-ジャロサイトの T_1^{-1} の測定結果について述べる。

7.1 核スピン-格子緩和時間 T_1 の測定

7.1.1 磁化の回復曲線

パルス法では強力な rf パルスで磁化を熱平衡状態からずらし、その回復曲線 $M_z(0) \rightarrow M_z(t)$ を測定する。2 相共存のようにスピン系が構造を持つときには各部分毎に緩和率が違うから、回復曲線はいくつかの指数関数の重ね合わせになる。その上、NMR スペクトルの幅が広がっていて rf パルスが倒すのがスペクトルの一部であるときには、回復曲線の初期にスペクトル拡散の効果が現れる。

K-CrJ の凍結相の回復曲線の一例を図 7-1 に示す。この曲線は回復の速い成分と遅い成分の重ね合わせになっている。回復の遅い成分ははっきりした指数関数で、この部分が凍結相本来の回復曲線である。速い成分は曲がっていて単一の時定数を正確に与えることができない。スペクトル拡散とシャープピーク（CP 相）の裾の影響であるが変化の大きさからスペクトル拡散と考えられる。そこで、遅い成分から凍結相の緩和率を導いた。

常磁性相の緩和率ではスペクトルのどの位置でパルス法を使ったかが問題になる。Cr-ジャロサイトの常磁性相スペクトルは 2 個のピーク（ $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ は 3 個）のピークがあるが、非対称な single line である。測定は S/N が良く観測しやすいスペクトルの個所で行っている。K-CrJ の場合は低磁場側ピーク（Cr 欠損のない個所の OH）、Na-CrJ の場合は非対称スペクトルのピーク（free proton の位置に近く Cr 欠損を置換している H_2O ）、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の場合はスペクトルの中央で行っているから対象にする H のサイトが違っている。常磁性相の T_1^{-1} が試料毎に違うのはこのような理由による。（Na-CrJ の T_1^{-1} は K-CrJ の 5 倍である。）従って、試料による T_1^{-1} の違いは見かけのものである。

$\text{KCr}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$
263.101 MHz
1.59 K

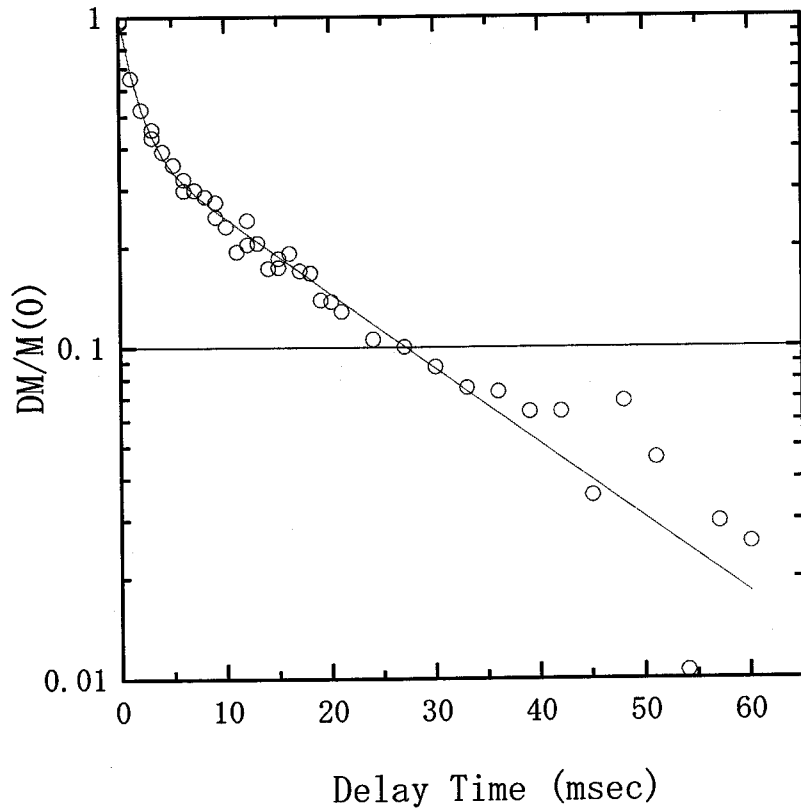


图 7-1 磁化回復曲線 $\text{KC-CrJ H-NMR } f=263.1\text{MHz } 1.59\text{K}$

7.1.2 核スピン-格子緩和率の温度依存性

核スピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化をいくつかの rf 周波数に対して測定した。図 7.2～図 7.6 に各試料について測定した緩和率 (T_1^{-1}) の温度変化を示す。K-CrJ(Kyoto)(図 7.2) に見られるように T_1^{-1} の磁場依存性 ($f=21\text{MHz}\sim 263\text{MHz}$) は大きくなかったため磁場依存性の系統的な測定は行わなかった。K-CrJ (Kyoto) 以外の T_1^{-1} の測定は $f=75\text{MHz}$ で行った。凍結相の測定はブロードピークに対するものである。(ブロードピークとサイドピークの T_1^{-1} の違いは次節で述べる。)

1) K-CrJ

図 7.2 は K-CrJ(Kyoto) の T_1^{-1} の温度依存性である。 $f=21, 75, 263\text{MHz}$ での測定結果をプロットしてある。常磁性相 ($T>30\text{K}$) では温度と共にわずかに減少するが、ほぼ一定である。 $30\text{K}>T>5\text{K}$ の CP 相では、逆に温度の低下と共に T_1^{-1} は増大し、 120° 構造の発達とスピンゆらぎの増大を示している。 T_1^{-1} は 5K で最大となり、 $T_{C1}\sim 4\text{K}$ で折れ曲がって、 T_1^{-1} は温度と共に急激に減少する。 T_1^{-1} の減少は 0.05K でもまだ続いている。

2) Rb-CrJ

Rb-CrJ の T_1^{-1} の温度依存性 (図 7.3) は K-CrJ (Kyoto) とほぼ同じであるが、 $T\sim 30\text{K}$ の極小や $T=4\text{K}$ での折れ曲がり不明瞭である。

3) $\text{NH}_4\text{-CrJ}$

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の温度依存曲線の形 (図 7.4) は K-CrJ(Kyoto) とよく似ているが、 $T\sim 30\text{K}$ での極小、 $T=8\text{K}$ での極大と急激な折れ曲がり K-CrJ(Kyoto) より明瞭である。 $T<2\text{K}$ での停滞は前節で述べたように測定の対象が新しい凍結した強磁性的な相に切り換ったことと、測定誤差によるものと考えられる。

Rb-CrJ、K-CrJ(Kyoto)、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の T_1^{-1} の温度依存性を比べると、NMR における SG 相と $q=0$ 構造の相対的な強度と相関があることがわかる。 $q=0$ 構造 (長距離秩序) が強く、SG 相 (短距離秩序) が弱い程、温度依存性の特徴が強調されている。

4) Na-CrJ

Na-CrJ の T_1^{-1} (図 7.5) は常磁性相では、ほとんど変化しないように思われる。 $T\sim 10\text{K}$ から緩やかに下降し、 $T\sim (0.1\text{-}0.2)\text{K}$ から勾配が急になり温度依存性が他の試料に似て来る。他の試料と違って、全領域で連続的に変化している。 $0.2<T\leq 10\text{K}$ の領域は CP 相に対応すると考えられる。このような Na-CrJ の T_1^{-1} の特徴を示すために、図 7-6 には Na-CrJ、K-CrJ(Kyoto) の T_1^{-1} を重ねて示した。

緩和率の温度依存性
 $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

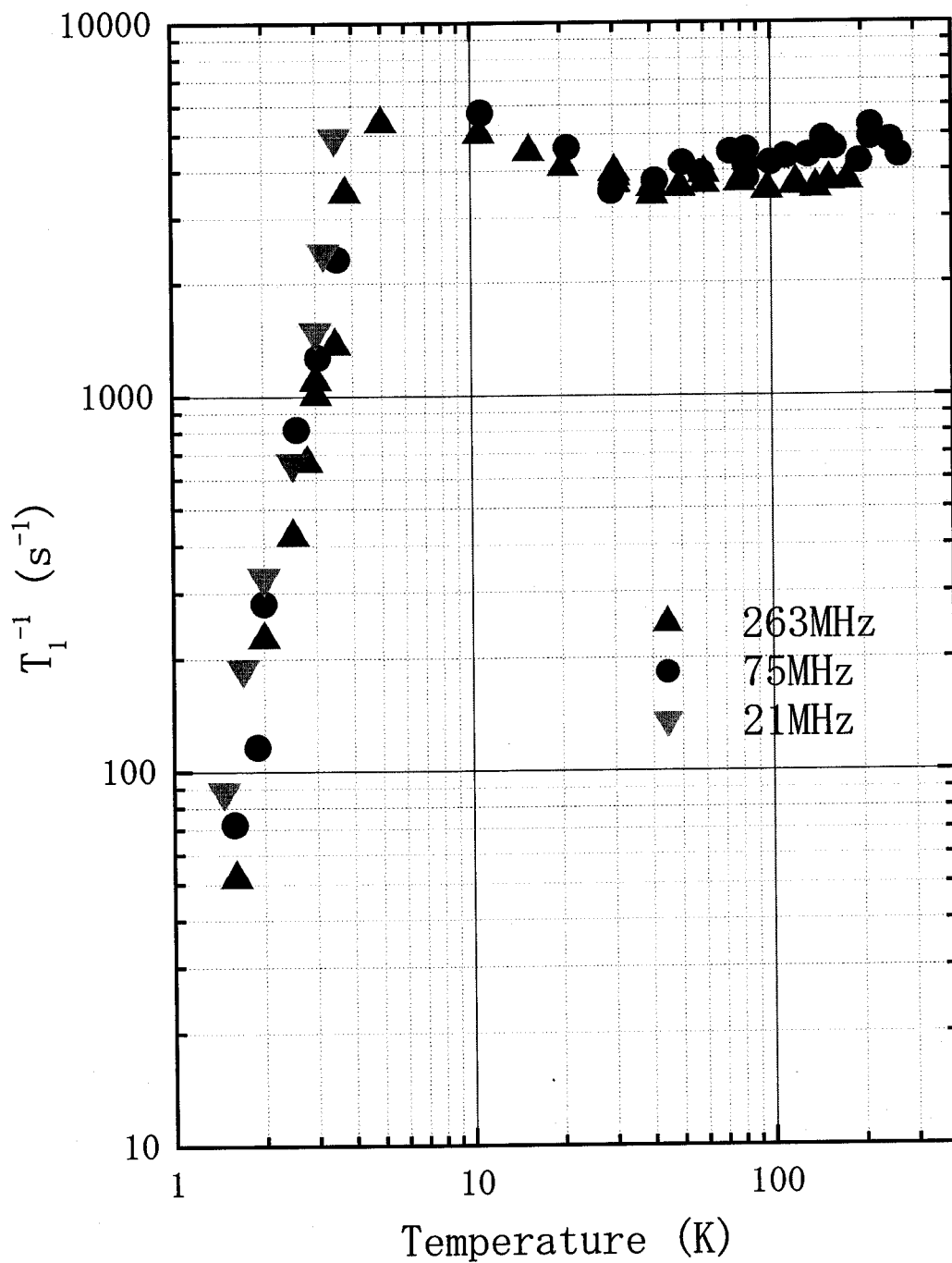
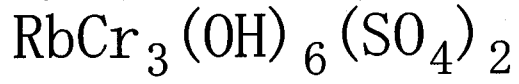


図 7-2 K-CrJ(Kyoto) H-NMR 緩和率の温度依存性

緩和率の温度依存性



^1H 75.7 MHz

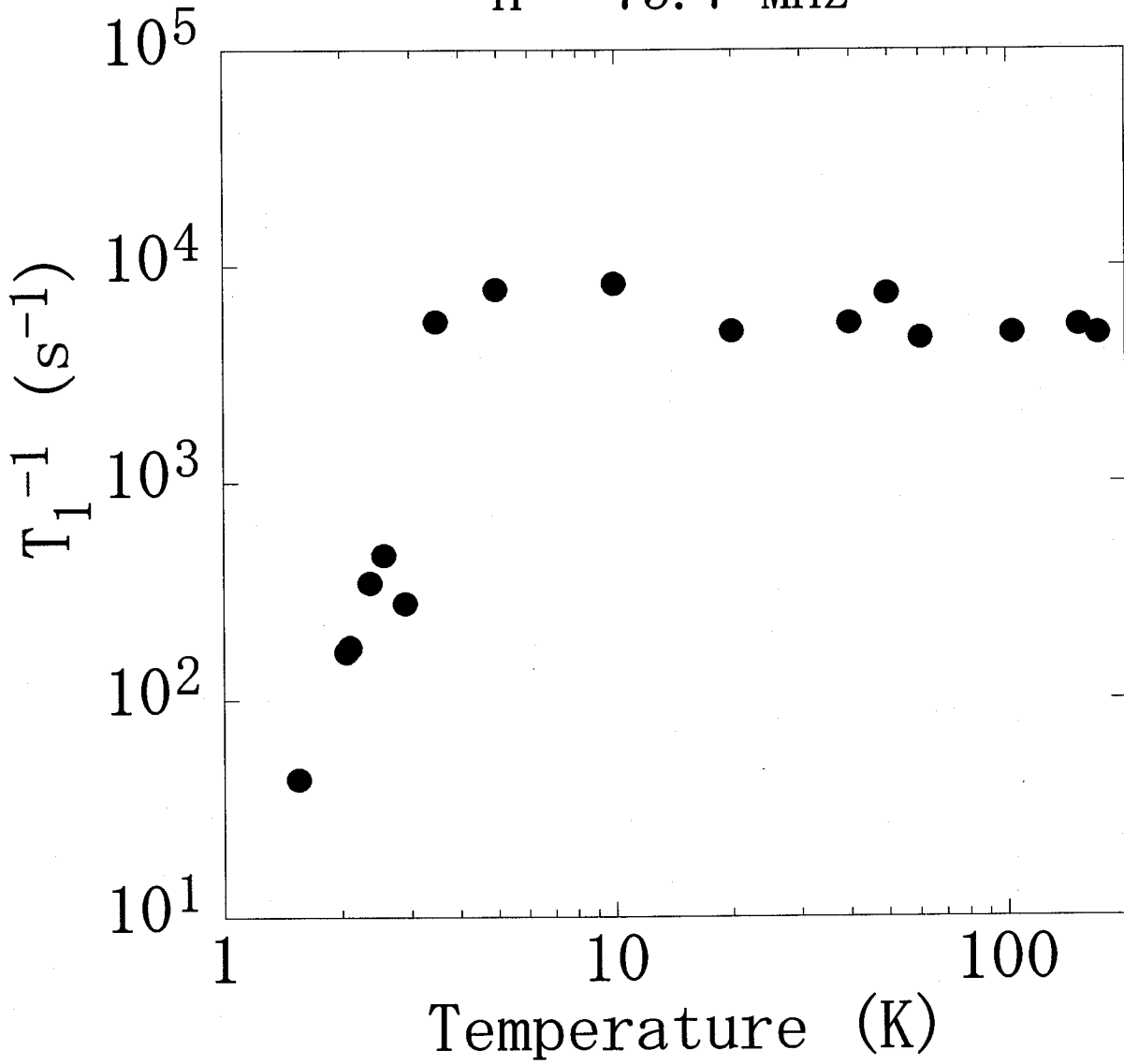


図 7-3 Rb-CrJ H-NMR 緩和率の温度依存性

NH₄-CrJの緩和率の温度依存性

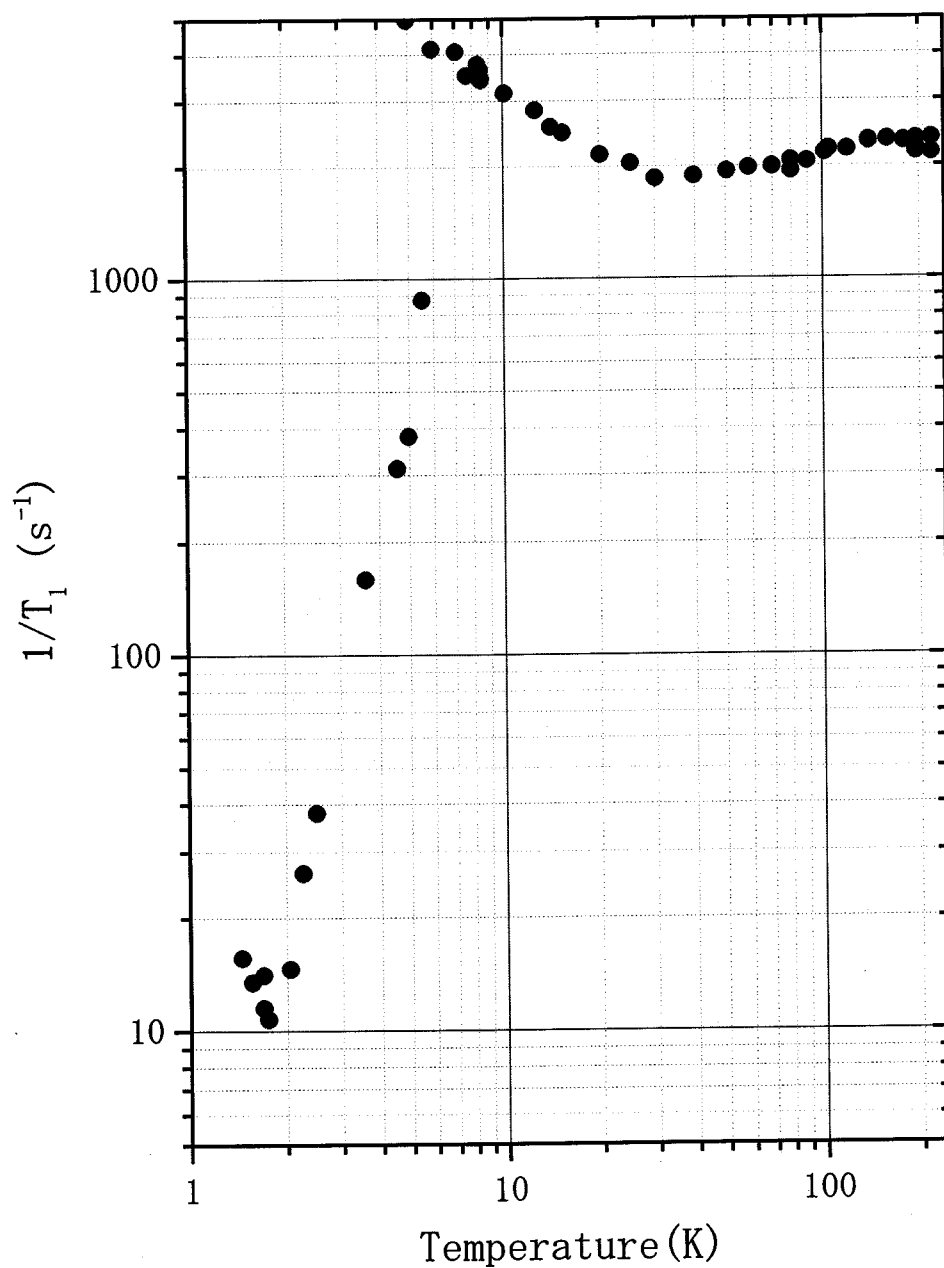


図 7-4 NH₄-CrJ H-NMR 緩和率の温度依存性

NaCr-jarosite

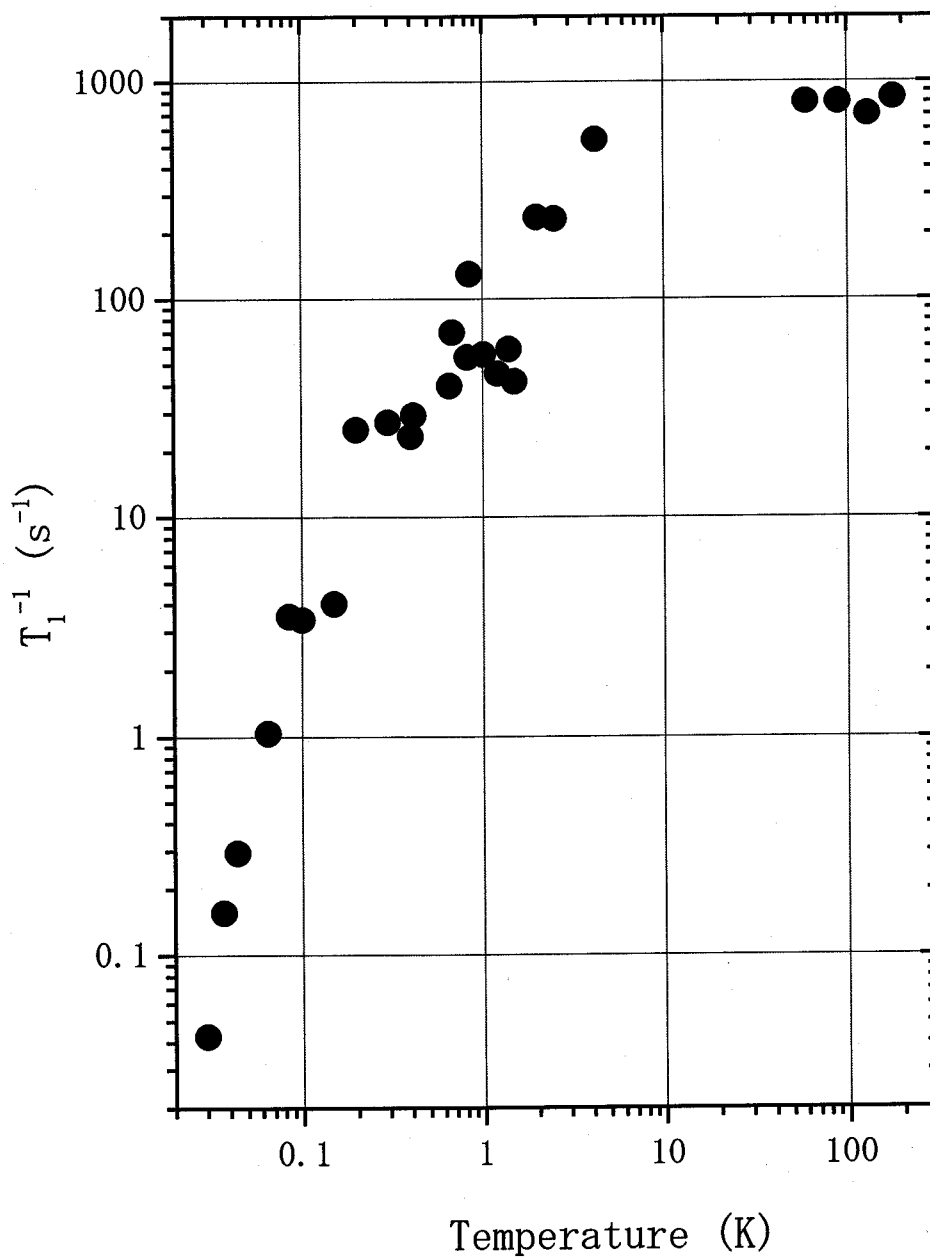


図 7-5 Na-CrJ H-NMR 緩和率の温度依存性

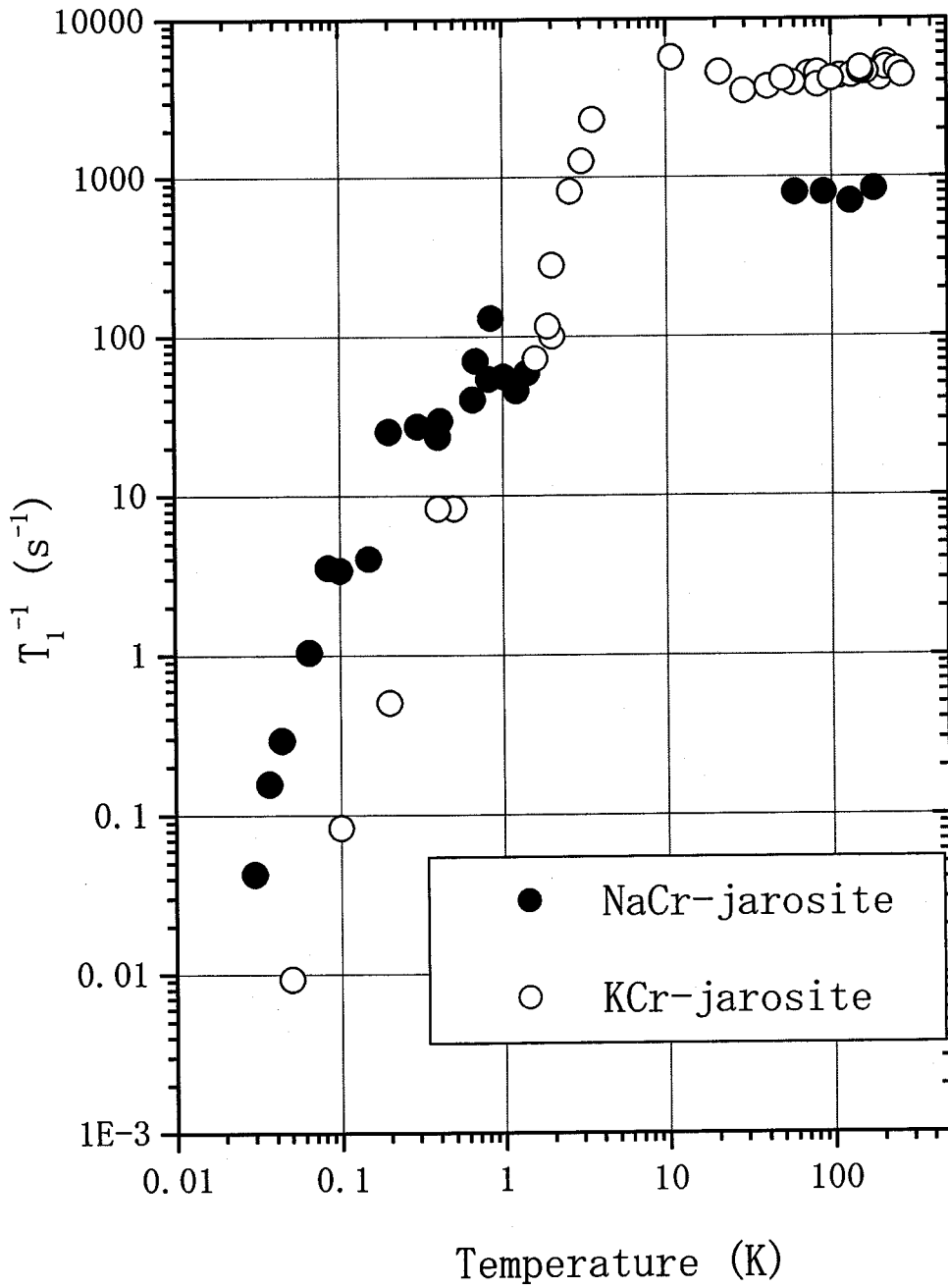


図 7-6 緩和率の温度依存性の比較

7.1.3 凍結相の各成分の緩和率

凍結相のブロードピークとサイドピークの緩和率の温度依存性を示すと図 7.7 のようになる。2つの成分の緩和率は同じ温度依存性を示すことがよく分かる。ブロードピークの緩和率はサイドピークの2倍（スピン-格子緩和時間は1/2倍）で、この比は温度に依存しない。また、試料にもよらない。

低磁場で現れる $q=0$ 構造の緩和率の測定を試みた。しかし、K-CrJ や Rb-CrJ のように SG 相が優勢な試料では $q=0$ 構造からの信号が弱く、他の緩和率から分離して測定することは出来なかった。

NH₄-CrJ の場合は2つの $q=0$ 構造の方と SG 相が重なるので、測定された T_1^{-1} の表す所は K-CrJ のように単純ではない。 $T < T_{C3} \sim 2\text{K}$ では強磁性的な成分のスペクトルが優勢になるので、同じ磁場 H でも $T > T_{C3}$ と $T < T_{C3}$ では対象が違う可能性がある。 $T < T_{C3}$ では強磁性相の T_1^{-1} に切り換っているとすれば、2K 以下での T_1^{-1} の振る舞いが理解できる。

緩和率の温度依存性 (K-CrJ)

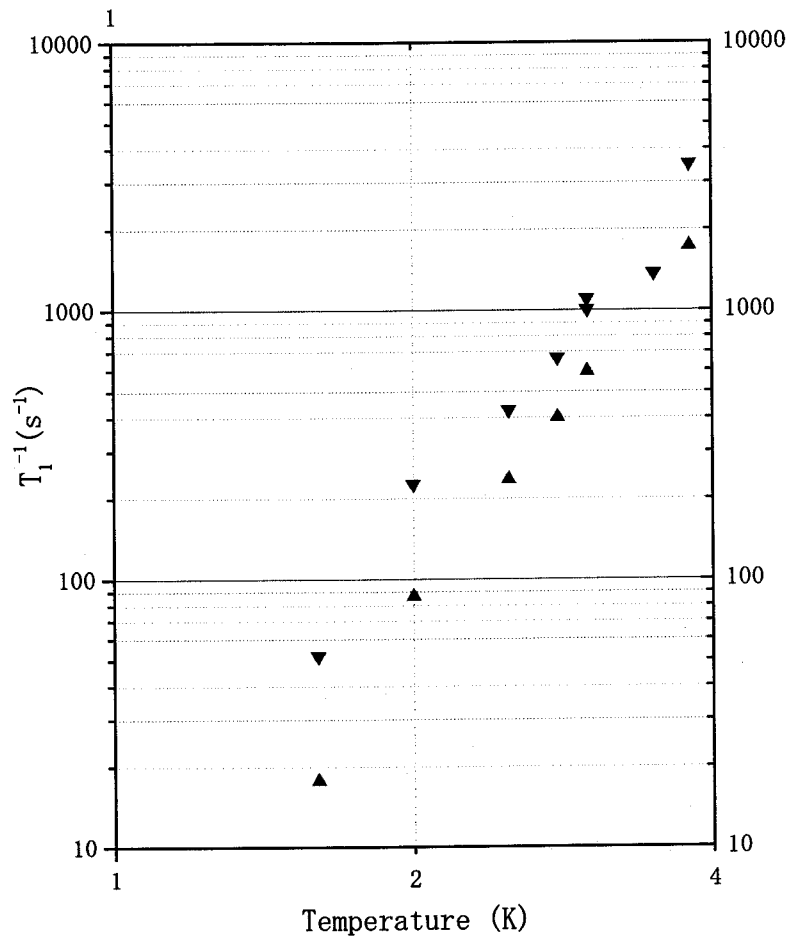


図 7-7 K-CrJ(Kyoto) $f=75\text{MHz}$ ブロードピークとサイドピークの緩和率の温度依存性

7.2 核スピン-格子緩和

7.2.1 核スピン-格子緩和の機構

Cr-ジャロサイトの中の非磁性原子の核スピン (H, D, Rb 等) は Cr イオンの作る強い局所場の中であって、この局所場のゆらぎの Larmor 振動数に相当するスペクトル成分によってスピン-格子緩和する。核スピンに対しては Cr の電子スピン系が熱浴の役目をする。Cr の電子スピンは結晶場との相互作用 ($L \cdot S$ 結合) を通して結晶格子系と強く couple していて、常に格子との間に熱平衡を保っている。

7.2.2 常磁性相の核スピン緩和

常磁性相では Cr スピンは独立にゆらいでいるから、核スピン-格子緩和率は超微細相互作用を仮定すれば、

$$\frac{1}{T_1} \cong 2\hbar^{-2} \sum_k |A_{ik}^{0+}|^2 \int \langle S_k^z(t) S_k^z(0) \rangle e^{-i\omega_n t} dt \quad (7.1)$$

の形に書ける。 A_{ik}^{0+} は超微細相互作用ハミルトニアンで i 番目の核スピンと k 番目の Cr スピンを含む $I_i^+ S_k^z$ 項の係数である。フーリエ変換を用いると

$$\frac{1}{T_1} \cong 2\hbar^{-2} \sum_k |A_{iq}^{0+}|^2 \int \langle S_q^z(t) S_{-q}^z(0) \rangle e^{-i\omega_n t} dt \quad (7.2)$$

$\omega_n \rightarrow 0$ 、 $q=0$ (長波長) 優勢のとき、(7.1)、(7.2)は

$$\frac{1}{T_1} = \text{const} \cdot T \cdot \chi_0 \quad (7.3)$$

と書くことができる。 χ_0 は静的磁化率である。この式は高温近似であって、Curie の法則の成立する領域で成立し、 $\chi_0 \propto T^{-1}$ だから T_1^{-1} は温度に依存せず、一定になる。(7.2) から見れば、スピン相関の発達がない高温領域では温度によってスペクトル密度が変化しないから T_1^{-1} は一定の値に留まる。

実験的な常磁性相の T_1^{-1} は、高温領域 ($T > 100\text{K}$) では一定で、Cr スピンが独立にゆらいでいることを示している。しかし、温度の低下と共に短距離相関が発達して T_1^{-1} は減少する。

7.2.3 Cooperative Paramagnet (CP) 相のスピンの緩和

$30\text{K} > T > T_c$ (K, Rb-CrJ では $T_c = T_{cr} \sim 4\text{K}$, $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ では $T_c = T_{co} \sim 8\text{K}$) の領域では 120° 構造の plaquette の発達とそのゆらぎが T_1^{-1} の温度変化を支配する。 $T \sim 30\text{K}$ では極小となった T_1^{-1} は温度の低下と共に上昇し、 $T \sim T_c$ で最大になる。 $T \sim T_c$ 附近の温度変化は

$$T_1^{-1} \propto |T_c - T|^{-p} \quad (7.4)$$

$$p = \begin{cases} 0.45 & (\text{Rb} \cdot \text{CrJ}) \\ 0.54 & (\text{NH}_4 \cdot \text{CrJ}) \end{cases}$$

でよく表される。但し、ここに与えた p は通常の critical exponent に対応するものではない。(7.4) は plaquette の発達を表している。

7.2.4 凍結相のスピンの緩和

温度が低下して凍結が始まる ($T_{co} \sim 8\text{K}$, $T_{cr} \sim 4\text{K}$) と、凍結部分では plaquette の回転ゆらぎが収まるので急激な T_1^{-1} の低下が始まる。このために T_1^{-1} の温度曲線は凍結開始温度で折れ曲がる。NMR スペクトルでは、plaquette の凍結部分は SG 相や $q=0$ 構造のブロードなピークに、残存する CP 相成分は中央のシャープなピークとして現れる。

$T < T_c$ の温度依存性を

$$T_1^{-1} \propto T^n$$

とおくと、

$$n = \begin{cases} 4.2 \pm 0.3 & (\text{K, Rb} \cdot \text{CrJ} \text{ の場合}) \\ 3.7 \pm 0.1 & (\text{NH}_4 \cdot \text{CrJ} \text{ の場合}) \end{cases}$$

で与えられる。K-CrJ や Rb-CrJ は SG 相が主であるが、 $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ は $q=0$ 構造が主である。 n の値の違いは 2 相における相関距離の違いを反映するものであろう。

スピン波理論の簡単な近似では $T_1^{-1} \propto T^3$ である。従って、上の温度依存性は少しずれている。長波長近似での magnon の分散式を用いた 2magnon 過程の T_1^{-1} は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\pi \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar}{2k} \sum_{i,j} G_{ij} \frac{T^5}{(T_m^2 - T_0^2)^3} \int_{x_0}^{x_m} (x^2 - x_0^2)(x^2 + x_m^2) \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

で与えられる[1]。ここに γ_e , γ_n は電子、原子核の磁気回転比、 \hbar はプランク定数、 k はボルツマン定数、 G_{ij} は dipole-dipole 相互作用の幾何学的因子を表すテンソルである。また、 $T_m = \hbar \omega_m / k$, $T_0 = \hbar \omega_0 / k$, ω_m , ω_0 は magnon の cut-off 振動数である。 $\hbar \omega_0$ は magnon のゼロエネルギーモードと他のモードの間のエネルギーギャップを表す。 $x_0 = T_0 / T$, $x_m = T_m / T$ である。

T_0 , T_m をパラメーターとして $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ の実験結果にフィッティングすると、図 7-8

のようになる。パラメーターを

$$T_0=1.5\text{K}, T_m=22\text{K}$$

とすると、計算結果は実験の温度依存性と一致する。

Cr-ジャロサイトのスピン波理論は Appendix 4 に述べられている。高次隣接相互作用を導入するとパラメーターの数が増えるので、簡単のために最隣接相互作用のみの場合を引用すると、エネルギーギャップは、

$$\Delta_2 = 4S\sqrt{3J_1\{E(1+\cos^2\theta) D\sin^2\theta\}}$$

$$\Delta_3 = 2S\sqrt{6J_1(D+E)\cos 2\theta}$$

θ は Cr イオンを囲む正八面体のかごめ面からの傾き角で $\theta=20^\circ$ である。

一般に $|D| \gg |E|$ であると考えてよいから、上に得たギャップの値を用いると、

$$D = -3.4 \times 10^{-2}\text{K} \quad (D < 0 \text{ のとき})$$

$$D = 1.0 \times 10^{-2}\text{K} \quad (D > 0 \text{ のとき})$$

となる。異方性エネルギーは、ゼーマンエネルギー ($\sim 2\text{K}$) に比べてはるかに小さい。従って、plaquette の回転を妨げないと考えてよいであろう。



緩和率の温度依存性

$$T_0=1.5\text{K}, T_m=22\text{K}$$

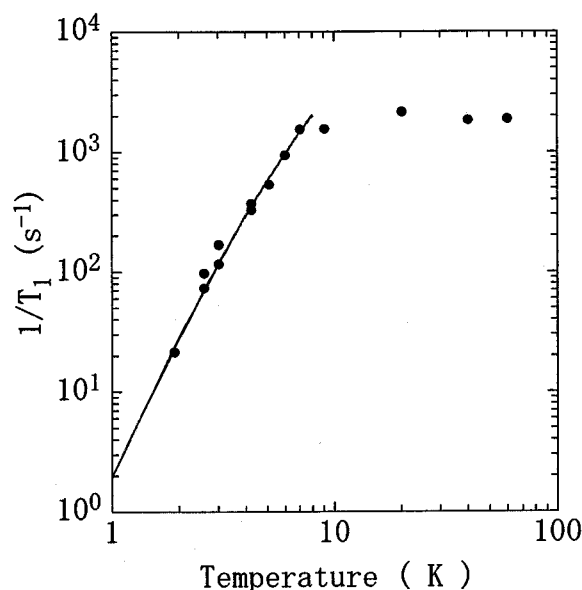


図 7-8 NH₄-CrJ H-NMR 緩和率の温度依存性の実験結果と計算結果

7.2.5 Na-CrJ の陽子スピン緩和

Na-CrJ の凍結特性は既に述べたように、他の Cr-ジャロサイトと全く違う。

T_1^{-1} は温度によらない常磁性領域から $T \sim 10\text{K}$ 付近で $T_1^{-1} \propto T^{0.9}$ に従って変化する領域に入り、この領域が $0.1 \sim 0.2\text{K}$ まで続く。 T_1^{-1} に極小は見られないが、この領域は CP 相の領域と思われる。理由ははっきりしないが、Na-CrJ の plaquette の発達はゆっくりしていて、温度が低いのでゆらぎの相関時間が長くなる割合が plaquette の発達を上回り、CP 相が $5\text{K} < T < 30\text{K}$ にある他の Cr-ジャロサイトの場合と違う温度依存性を与えるのであろう。

$T < (0.1 \sim 0.2)\text{K}$ では温度の低下と共に T_1^{-1} は急速に減少する。しかし、 $T_1^{-1} \propto T^{3.4}$ は K-CrJ や $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ に比べてややゆっくりした変化を表している。NMR スペクトルの様子から考えると、 T_1^{-1} の温度変化はもっとゆっくりしていても良いように思われる。これは、磁化の回復曲線の間接点でのフィッティング誤差が大きく、裾の方でフィッティングしているから、凍結相の T_1^{-1} を見ているためである。このような温度依存性が少なくとも $T=0.03\text{K}$ まで存続する。しかし、Na-CrJ では最低温度でもほとんどの領域が CP 相にあり、速い大きなスピンゆらぎを保持し続ける。

[第7章参考文献]

-
- 1 S. Maegawa, Phys. Rev. B51, 15979 (1995).

第8章 結論

この研究は、幾何学的フラストレーション系の基底状態が長距離秩序を持つかどうかを明らかにするために、現実的には最も単純なフラストレーション系と考えられるかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体 $ACr_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($A=K, Na, Rb, NH_4$) の低温における磁性的振舞いを NMR を用いて初めて実験的に調べた。

8.1 Cr-ジャロサイトの磁氣的性質の系列

Cr-ジャロサイトの実験結果をまとめると、磁氣的性質に表 8-1 のような系列があることに気付く。

	Rb	K(Kyoto)	NH ₄	Na	K(Wien)
PM	lower	equal	triplet	higher	higher
Weiss 温度 (θ)	-51K	-49K	-52K	-39K	-52K
μ_{eff}	3.7 μ_B	3.6 μ_B	3.6 μ_B	3.6 μ_B	3.6 μ_B
J	5.1K	4.9K	5.2K	3.9K	5.2K
T_{C0}	no	no	8K(q=0)	No	No
T_{C1}	4K SG	4K SG, q=0	4K q=0	No	No
T_{C2}	no	2K	>2K(FM)	No	No
T_{C3}	no	no	no	0.1K(FM)	
q=0	no	yes	yes	no	no
SG	strong	strong	weak	weak	weak
χ	L $T_{C1}(\text{break})$	L $T_{C1}(\text{break})$	S $T_{C0}(\text{break})$	S 3K(cont)	S 4K(cont)
Cr 占有率	91%	87%	87%	85%	85%
hysteresis	L	L	S	S	S
$T_{I^{-1}}$	$T_{C1}(\text{break})$	$T_{C1}(\text{break})$	$T_{C0}(\text{break})$	0.2K(cont)	4K(cont)

表 8-1 Cr-ジャロサイトの磁氣的性質

Cr-ジャロサイトは1価陽イオンの欠損部を H_3O^+ で置換するため約20%の $\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CrJ}$ を含むが、公称の1価イオンによって示すことにする。PMは常磁性相スペクトルの様子で優勢なピークをlower(低磁場側)又はhigher(高磁場側)によって表す。tripletは $\text{NH}_4\cdot\text{CrJ}$ の場合で、スペクトルがlower, higherの2つのピークに NH_4 のHのピークが加わった3つのピークから成っていることを示す。 J は交換相互作用の大きさである。 $T_{c0}, T_{c1}, T_{c2}, T_{c3}$ は実験に現れた一連の凍結温度で、試料毎に磁化率とNMRスペクトルの測定結果から推定される凍結温度の値(凍結しない場合はnoとする。)と特徴的な凍結相を示す。 $q=0$ は $q=0$ 構造、SGはスピングラス的な相、FMは強磁性的な相である。

α は凍結相における磁化率の大きさ(L:large, S:small)と凍結時の立ち上がりの様子(break:不連続的, cont:連続的)を示す。hysteresisはヒステリシスの大きさである。 $T_{1/2}$ は陽子スピン-格子緩和率の温度依存性に急激な変化が見える温度とその様子(break:折れ曲がり, cont:連続的変化)を表す。

まず、Na-CrJの特別に低い凍結温度 $T_{c3}=0.1\text{K}$ が目につくが、他の点でも系列の一方の端にあることが分かる。 $\text{NH}_4\cdot\text{CrJ}$ は $T_{c0}=8\text{K}$ を持つ点が特徴的である。

磁氣的性質の系列は常磁性相NMRスペクトルと α , hysteresisからRb, K, NH_4 , Na-CrJの順に並んでいる。常磁性相スペクトルの様子は第5章に述べたようにCr欠損量を大きく反映している。しかし、欠損率の差はRb-CrJに対してNa-CrJでも~6%と推定され、極端に大きくなることはない。磁性イオンの欠損量に試料の磁氣的性質を極端に変える臨界量が存在する可能性がある。また、Cr-ジャロサイトの場合には、A⁺イオンの欠損部に入る H_3O^+ によるCr-H₃O-Crの面間結合の可能性や余剰に含まれる H_2O の量が重要な影響を及ぼしている可能性も存在する。

Cr-ジャロサイトはFe-ジャロサイトより超交換相互作用が小さいこと、 $S=3/2$ で量子ゆらぎが大きいことなどから、小さな摂動が大きな影響を与えることが可能である。

Cr-ジャロサイト化合物の磁氣的な傾向は、一応公称の化学組成(1価陽イオン)によって示されるが、合成された試料のCrや1価陽イオンの欠損率、その置換の状態を反映するから、何がこのような傾向を与えているかは単純でない。この傾向は今の所現象論的なものである。

8.2 これまでの Cr-ジャロサイトの実験との比較

これまでに行われた KCr-ジャロサイトに関する過去の実験を表 8-2 にまとめておく。

研究グループ	Lee et al.		Inami et al.
試料	K-CrJ[D]	K-CrJ[H]	K-CrJ[D]
Cr 占有率	100%	75±5%(化学) 90%(磁化率)	95±5%(中性子) 86±1%(磁化率)
実験方法	比熱測定	比熱測定 中性子散乱	中性子散乱
θ_w	/	-54±2K	-49K
T_c	1.55K	≤1.55K	4.0K
凍結状態	/	q=0 構造	q=0 構造 (カイラリティー不定)
μ_{eff}	(1.1±0.3) μ_B		1.98 μ_B
短距離相関	/	3.6K 存続 4.1Å	/
長距離相関	/	≥1000Å	/
ゆらぎ	/	0.1K 存続	/

表 8-2 Cr-ジャロサイトに関するこれまでの実験結果

これらの研究の結果と比較して、本研究の結果をまとめると次のようになる。

1. Cr 占有率は～90%で Lee 等の重陽子試料に近い。
2. θ_w は Lee 等の値に近い。
3. $T_{c1}=4K$ 、 $T_{c2}=2K$ を観測した。 $T_{c1}=4K$ は、もちろん、Inami et al.と記した結果と同じであるが、Lee 等の 1.55K とは合わない。
4. 常磁性短距離相関は～30K まで発達するが、 $5K < T < 30K$ では 120° 構造の短距離相関が発達する。相関距離は Cr-Cr 間距離程度 (Lee 等の場合は Cr-Cr 間距離の 2 倍程度) である。
5. NMR によって $T < 4K$ で観測された凍結状態は低磁場 (<5kG) では q=0 構造が現れるが SG 状態及び CP 状態と共存している。高磁場 (≥9kG) では CP 状態と SG 状態が共存するが、q=0 構造は現れない。(外部磁場による q=0 構造の抑制)
6. NMR スペクトルは 1.4K から 0.03K まで変わらない。SG 成分の幅は～1kG で一定であり、ゆらぎの存在を示す。従って、ゆらぎは 0.03K でも存続していると考えられる。残留するシャープピークが CP 相を表しているとすれば、CP 相が 0.03K でも SG 相と共存していることになる。

7. $\langle \mu \rangle / \mu$ は $\leq 1/2$ で Lee 等の結果に近いが、共存する凍結状態毎に違っているらしい。

8.3 まとめ

フラストレーション系の基底状態が長距離秩序を持つかどうかは統計力学的に重要で興味深い問題である。反強磁性フラストレーション系については多くの理論と実験の研究があり、基底状態に関しては $T=0\text{K}$ まで激しいゆらぎを持つスピン液体状態、スピングラス状態への凍結、長距離秩序相などの様々な可能性が示されてきた。かごめ格子反強磁性体は典型的な幾何学的フラストレーション系であり、隣り合うスピン 3 角形同士の結合が最も緩い格子である。Fe ジャロサイト及び Cr ジャロサイトと呼ばれる化合物 [化学式 $\text{AM}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (A は 1 価の陽イオン、M は Fe^{3+} または Cr^{3+})] はかごめ格子 Heisenberg 反強磁性体である。磁性イオンが 3 価の鉄イオン (Fe^{3+} , $S=5/2$) の場合、1 価陽イオンが H_3O^+ でない場合は長距離秩序状態 ($q=0$ 構造)、 H_3O^+ の場合はスピングラス状態に凍結することが示されている。しかし、より基本的なスピン $3/2$ の Cr^{3+} 化合物 (以下、Cr ジャロサイト、1 価イオン A を指定する場合は $\text{A}\cdot\text{CrJ}$ と書く) については $\text{K}\cdot\text{CrJ}$ に関する僅かな実験しかない上に、それらは相互に矛盾して低温の凍結相すらはっきりしていない。

本研究は Cr ジャロサイトの低温におけるスピン状態を実験的に明らかにすることを目的として行われた。5 種類の化合物 ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ および $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$) を用意し、それらの磁化測定、パルス核磁気共鳴 (NMR) 法による NMR スペクトル、陽子スピン-格子緩和率の測定を通して Cr ジャロサイトの磁性的な振舞いを観測した。実験の温度範囲は $0.03\text{-}300\text{K}$ 、磁場範囲は $1.5\text{-}62\text{kG}$ である。実験結果を解析して Cr ジャロサイト系の相転移の全体像を明らかにすることができた。主な成果は、常磁性相からスピン凍結に繋がる温度領域で Cr^{3+} 欠損のない完全なかごめ格子でスピン系は CP 相 (Cooperative Paramagnet 相) と呼ぶ状態になること、スピン凍結相として低い外部磁場の中では $q=0$ 長距離秩序状態とスピングラス状態が共存するが、強い外部磁場の中ではスピングラス状態のみが存在すること、スピングラス状態はスピン折り込みによるトポロジカルスピングラスであることを見出したことにある。1 価陽イオンの異なる化合物の凍結状態の比較からは、1 価陽イオンを通しての面間相互作用の可能性が示唆される。

1. Cooperative Paramagnet 相

磁化率測定の結果は室温から 30K までの広い温度領域で高温展開の理論によく一致する。実験データの理論曲線へのフィッティングから、反強磁性相互作用定数 $J=5\text{K}$ 、Weiss 温度 -50K 、 Cr^{3+} 磁気モーメント $3.6\mu_B$ が得られた。磁気モーメントの値から Cr^{3+} 欠損量は 10% 内外と推定された。高温の陽子 NMR (H-NMR) スペクトルは 2 本のピークに分離している。重陽子化試料の D-NMR を用いて低磁場側のピークが完全なかごめ格子に属する H によるものであることを明らかにした。このピークは室温から 30K までは温度の低下とともに

に低磁場側にシフトするが、30K 以下、スピン凍結温度以上の温度領域ではシフト方向は反転し、急速に線幅が広がる。陽子のスピン格子緩和率は同じ温度領域で温度の低下とともに大きくなっている。これらは完全なかごめ格子における反強磁性的な性質、局所磁場とゆらぎの発達を示している。シフトの大きさは磁化率に比例するから、完全なかごめ格子の磁化率を磁化測定で得られた試料のバルク磁化率から分離することが出来た。

この結果は、完全なかごめ格子スピン系が 30K で常磁性相から新しい相に入ることを示している。スピン凍結相の基本構造が 120° 構造であることを考慮すると、新しい状態はスピン 3 角形(plaquette)内でスピンの 120° 構造が発達しつつ、plaquette 内のフラストレーションと plaquette の方向のランダムなゆらぎによる激しいスピンゆらぎを伴う 1 種の Cooperative Paramagnet(CP)状態である。格子の幾何学的対称性を崩す摂動や面間相互作用がなければ CP 相は $T=0\text{K}$ まで存続し、純粋なかごめ格子反強磁性体の基底状態はスピン液体的なものになるだろうと予想できる。

2. スピングラス相

K-CrJ、Rb-CrJ 試料では 4K 付近でスピン凍結が始まる。スピン凍結は 1.4K まで続き、それ以下の温度で NMR スペクトルは変化しない。凍結相のスペクトルは、低磁場(5kG 以下)では、長距離秩序相 ($q=0$ 構造)、スピングラス的な相、および、線幅の細い凍結されていない相の共存を示した。しかし、高磁場(5kG 以上)では $q=0$ 構造は現れない。最も特徴的なスピングラス的な相のスペクトルについて解析して、この相は plaquette の折り込み (spin folding)を伴うトポロジカルスピングラス相であることを見出した。トポロジカルスピングラス相の存在はこの実験によって初めて具体的に確かめられた。

$\text{NH}_4\text{-CrJ}$ ではスピン凍結が 8K で起こり、且つ、高磁場でも凍結相としては長距離秩序状態 ($q=0$ 構造) しか現れない (スピングラス相は極めて小さく、明確ではない)。 Na-CrJ ではスピン凍結が他の試料と異なっている。スピン凍結温度は 0.1K で、凍結状態はスピン系の極一部に限られる。実験の最低温度の 0.03K でも H-NMR スペクトルは見かけ上やや非対称な裾を引く single line であり、スピン系の殆どの部分で激しいゆらぎが存続していることを示す。凍結相は他の試料に見られる $q=0$ 構造でもスピングラス相でもない。

3. 面間相互作用の可能性

スピン凍結温度は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ のみが飛びぬけて高く、且つ、 $q=0$ 構造のみが現れる。これは 2 枚のかごめ面の間にある陽イオンの違いに起因すると考えられる。かごめ面間に比較的強い Cr- NH_4 -Cr 結合があるとすれば、凍結温度は高くなり、高い磁場の中でも plaquette をかごめ面内に固定して $q=0$ 構造の長距離秩序相を作ることができるだろう。一般に、1 価陽イオンを通しての面間相互作用が考えられれば、K-CrJ や Rb-CrJ の面間相互作用は $\text{NH}_4\text{-CrJ}$ より弱いので、凍結温度が低く、spin folding が起こり易いことになる。さらに、Cr-Rb-Cr 結合が Cr-K-Cr より少し弱いとすれば、K-CrJ と Rb-CrJ の間で観測された磁気

的振舞いの小さな違いをすべて説明することができる。合成することのできた Cr ジャロサイト化合物の中で Na-CrJ は最も小さな 1 価イオン半径を持つもので、Na 欠損量は他の化合物よりも大きいと考えられる。Na-CrJ の凍結における特殊な振舞いはこのような事情に起因するものであろう。

これらのことから、Cr ジャロサイトの 2 枚のかごめ面の間には 1 価陽イオンを通しての面間相互作用が存在し、それがスピン凍結に大きな影響を持っている可能性が示唆される。

Appendix 1 Rb の四重極相互作用

1. 四重極相互作用

原子核は有限の大きさを持ち電荷が広がっているから、電子と原子核の静電相互作用ハミルトニアンは

$$H = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

のように書くことができる[1]。 $\rho(\mathbf{r})$ は原子核の電荷分布、 $V(\mathbf{r})$ は電子の作る静電ポテンシャルである。原子核の広がり小さな範囲だから、 $V(\mathbf{r})$ を原点(原子核の中心)のまわりに展開して

$$\begin{aligned} H &= \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{ V(0) + \sum (\partial V / \partial x_\alpha) \rho x_\alpha + (1/2) \sum (\partial^2 V / \partial x_\alpha \partial x_\beta) \rho x_\alpha x_\beta + \dots \} \\ &= V(0) \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \sum (\partial V / \partial x_\alpha) \rho \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) x_\alpha \\ &\quad + (1/2) \sum (\partial^2 V / \partial x_\alpha \partial x_\beta) \rho \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) x_\alpha x_\beta + \dots \\ &= Ze V(0) - pE + (1/2) \sum V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \dots \end{aligned}$$

第1項の Z は原子番号で通常静電ポテンシャルと呼ばれる。第2項は電気双極子相互作用である。電荷分布が中心対称であるから、 $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) x_\alpha = 0$ となるから、第2項は0になる。第3項が四重極相互作用である。 $V_{\alpha\beta}$ は電場勾配テンソル、 $Q_{\alpha\beta}$ は原子核の四重極テンソルである。 $V_{\alpha\beta}$ の主軸座標系で考えると対角項だけになって

$$\text{第2項} = (1/2) \sum V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha}$$

と書くことができる。 $V_{\alpha\alpha}$ 、 $Q_{\alpha\alpha}$ はテンソルの主値である。ハミルトニアンは定数項だけ違っていてよいから、 $Q_{\alpha\alpha}$ は traceless tensor にとることができる。たとえば、

$$Q_{zz} = \int (3z^2 - r^2) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

原子核の中では陽子と中性子があるので陽子では $e = e$ 、中性子では $e = 0$ として Q_{zz} を書き換える。原子核の波動関数を $|I, I_z\rangle$ と書き、 $I_z = I$ のときを考えて

$$eQ = \langle I, I | \sum e_i (3z_i^2 - r_i^2) | I, I \rangle$$

とおく。 Q を原子核の四重極モーメントという。 $I_z < I$ のときは、 $Q_{\alpha\alpha}$ の期待値のベクトル成分の部分は Wigner-Eckert の定理によって原子核のスピン I の成分に置き換えられる。このようにして、展開の第2項は四重極ハミルトニアンとして

$$H_Q = [e^2 q Q / 4 I(2I-1)] \{ 3I_z^2 - I(I+1) + (1/2) \eta (I_z^2 + I^2) \}$$

$$I_\pm = I_x \pm iI_y$$

で与えられる。ここに

$$eQ = V_{zz}, \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

η を非対称パラメーターと呼ぶ。

外部磁場が大きいときゼーマンハミルトニアンに対して四重極ハミルトニアンを摂動ハミルトニアンとしてエネルギー準位を計算する。

2. Rb の四重極相互作用

ジャロサイト化合物のアルカリイオン A は 12 個の酸素イオンに囲まれている。A の斜め上と下に 3 個ずつある SO₄ グループの O(2) の中の 6 個と A の上下にある Cr イオンに結合している 6 個の OH の O(3) である [1]。6 個の O(2) は A の上下にかごめ面に平行な 2 枚の正 3 角形を作る。

SO₄ の酸素イオンは S を囲む正 4 面体を作る。3 個の O(2) はかごめ面に平行な底面に、1 個 O(1) は頂点にある。O(2) がアルカリイオンと一重結合する。O(2) の静電結合の比率は KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ では

$$O(2)\text{-S} \quad 2/3, \quad O(2)\text{-Fe} \quad 1/2, \quad O(2)\text{-K} \quad 1/6$$

である。実際には O(2)-K < 1/6、また、多少の O(3)-A 結合も存在すると推定されている。ここでは O(2)-Rb = 1/6 とし、O(3)-A 結合を無視して計算する。従って、Rb に対する O(2) no 有効電荷は $e' = -e/6$ (一重結合) である。O(2) の電荷は局在していると仮定して、点電荷モデルで計算する。

Rb を原点、かごめ面と平行な面内で O(2) の 3 角形の頂点のひとつに平行に X 軸、それに垂直に Y 軸、かごめ面に垂直に Z 軸を持つ座標系 (かごめ格子の主軸座標系) を用いる。Rb から 6 個の O(2) までの距離は等しく、 r とする。上の O(2) の 3 角形の頂点にある O(2) の座標を $(X_0, 0, Z_0)$, $(-X_0/2, \sqrt{3} X_0/2, Z_0)$, $(-X_0/2, -\sqrt{3} X_0/2, Z_0)$ とする。下の 3 角形は原点对称の位置にある。Rb の位置に O(2) が作る静電ポテンシャルは距離が等しいからすべて等しい。上の O(2) の 3 角形の作るポテンシャルは $V_1 = 3e'/r$ である。電場勾配は

$$\partial^2 V_1 / \partial^2 X = \partial^2 V_1 / \partial^2 Y = -(3e'/r^3)(1 - 3X_0^2/2r^2)$$

$$\partial^2 V_1 / \partial^2 Z = -(3e'/r^3)(1 - 3Z_0^2/r^2)$$

となり、Rb の位置での電場勾配は $e' = -e/6$ を考慮して

$$\partial^2 V / \partial^2 X = \partial^2 V / \partial^2 Y = -(6e'/r^3)(1 - 3X_0^2/2r^2) =$$

$$\partial^2 V / \partial^2 Z = -(6e'/r^3)(1 - 3Z_0^2/r^2) = (e'/r^3)(1 - 3Z_0^2/r^2)$$

で与えられる。X, Y, Z 系が主軸系であることは対称性から明らかであるが、例えば、

$$\partial^2 V_1 / \partial X \partial XY = 0$$

になる。

実際のパラメーターを代入すると

$$r = 2.913 \text{ \AA}, \quad X_0/r = 0.979, \quad 1 - 3X_0^2/2r^2 = -0.468, \quad Z_0/r = -0.316, \quad 1 - 3Z_0^2/r^2 = -0.700,$$

電場勾配の絶対値のもっとも大きいのは $\partial^2 V / \partial^2 Z$ であるから、 $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$ の定義により

$$V_{ZZ} = (e'/r^3)(1 - 3Z_0^2/r^2)$$

$$V_{XX} = V_{YY} = (e'/r^3)(1 - 3X_0^2/2r^2)$$

である。

$E=4.80 \times 10^{10}$ 静電クーロンだから

$$V_{ZZ} = 1.25 \times 10^{13} \text{ 静電ボルト/cm}^2$$

になる。Rb の外側のイオンの作る電場勾配 $V_{\alpha\beta}^e$ によって Rb の電子波動関数がひずみ、それ自身が原子核の位置に $V_{\alpha\beta}^e$ に比例する電場勾配 $\gamma V_{\alpha\beta}^e$ を作る。 γ は anti-shielding factor である [2]。従って、原子核の位置の電場勾配は

$$V_{\alpha\beta} = (1 + \gamma) V_{\alpha\beta}^e$$

Rb では $\gamma=70.7$ である。これから

$$V_{ZZ} = 8.96 \times 10^{14} \text{ 静電ボルト/cm}^2$$

となる。電場勾配テンソルは $\partial^2 V / \partial^2 X = \partial^2 V / \partial^2 Y$ だから Z 軸の回りに対称で、非対称パラメーター $\eta=0$ である。

RB-ジャロサイトの NMR は $\nu=75.7\text{MHz}$ 、 $H_0=54.2\text{kG}$ 、 $T=40\text{K}$ で観測した。常磁性相での Rb-NMR の四重極 splitting から電場勾配テンソルの主知を求めることができる。粉末スペクトルの ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) 成分のピーク間隔を $|H_Q|$ とすると

$$e^2 q Q (2I(I-1)) = \hbar \gamma H_Q$$

NMR スペクトルの splitting は

$$|H_Q| = (4.32 \pm 0.05) \times 10^3 \text{G}$$

である。Rb 原子核の四重極モーメント $Q = 0.14 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ から

$$|eq| = |V_{ZZ}| = 2 \hbar \gamma |H_Q| / eQ = (1.19 \pm 0.02) \times 10^{15} \text{ 静電ボルト/cm}^2$$

を得る。

この値は計算値より約 25% 大きい。電荷が局在化しているとする点電荷モデルを電荷が多少とも Rb イオンの方に広がって共有結合性が混在しているとすれば、 $e/r^3 = -e/6r^3$ は O(2) の電子波動関数による期待値 $\langle -e/r^3 \rangle$ になる。このときには電荷で計算した値より大きくなるだろう。この場合には、O(1)-Rb 結合、あるいは、一般に O(1)-1 価陽イオン間の結合の可能性が残されていることである。O(1) は OH の酸素イオンだから、Cr-O(1)-Rb-O(1)-Cr、あるいは、Cr-O(1)-陽イオン-O(1)-Cr のような面間相互作用が存在することになる。このような弱い面間相互作用が存在して、Cr-ジャロサイトのように Cr-Cr 交換相互作用が小さい系では重要な役割をすることも考えられる。

Appendix 2 四重極相互作用による splitting

結晶の電場勾配と Rb 原子核 ($I=3/2$) の四重極相互作用のために Rb-NMR スペクトルは大きな外部磁場の中で 3 本の成分に分離する。

原子核のゼーマンハミルトニアンに対して四重極相互作用を 1 次の摂動で取り扱えば、NMR 遷移 ($+3/2 \leftrightarrow +1/2$) に対応する line のシフトは

$$h = (1/2) H_Q (3\mu^2 - 1)(m - 1/2)$$

で与えられる。 H_Q は四重極相互作用の強さを磁場に換算して表した量で

$$H_Q = e^2 q Q (2K/F-1) / \hbar \gamma$$

$\mu = \cos \theta$, θ は磁場方向と電場勾配テンソルの主軸との間の角度である。

$H_Q > 0$ のとき、規格化したシフトを $x = h/H_Q$ によって導入する。

$$x = (1/2) (3\mu^2 - 1)$$

NMR の粉末スペクトルは

$$\begin{aligned} f(x) &= 1/|dx/d\mu| \\ &= (1/3)^{1/2} [1/(x + (1/2))]^{1/2} \end{aligned}$$

と書ける。

$x = -1/2$ は $f(x)$ の発散点で粉末スペクトルの外側ピーク (低磁場側) になる。

$x = 1$ は $f(x)$ の端点で、粉末スペクトルの高磁場側の端になる。

1. 常磁性相

1.1 ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) 遷移

$-3/2 \leftrightarrow -1/2$ 遷移に対応する成分のスペクトルは、上のスペクトルを中心磁場に対して対称的に折り返したものである。 $H_Q < 0$ のときは、二つの成分が入れ代わり、全体としての形は変わらない。従って、 $H_Q > 0$ のとき ($+3/2 \leftrightarrow +1/2$) の成分を考えれば十分である。

共鳴磁場のシフトは

$$h = H_Q (1/2 - a)(3\mu^2 - 1)$$

で与えられる。ここに

$$a = H_d / H_Q, \quad H_d = |\langle S \rangle / S| H_{d0}, \quad H_{d0} = 3g\mu_B S / r^3$$

外側のピークとペDESTAL は dipole 場のために四重極相互作用だけのときの比べて $2a$ だけシフトする。

簡単のために規格化されたシフト $x = h/H_Q$ を導入する

$$x = (1/2 - a)(3\mu^2 - 1)$$

$H_Q > 0$ のとき、スペクトルは次のようになる。

$$f(x) = [3(1 - 2a)]^{-1/2} [1 - 2a + 2x]^{-1/2}$$

スペクトルの様子は外側ピークや端点がシフトする他は四重極相互作用だけのときと変わらない。特に、外側の対になっているピーク (Rb-CrJ では小さい) の間隔は dipole 場の

影響を受けない。規格化された磁場(x)をもとに戻すと、外側ピークの対の間隔は H_Q になる。また、対のピークの中心は dipole 場 H_d だけ高磁場側にシフトして、これが常磁性相スペクトルの中心になる。以下では常磁性相スペクトルの中心を単に中心と呼ぶ。また、ピークやペダスタルの位置について、4重極相互作用のときの位置からのずれを単にずれという。

1.2 ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) 遷移

($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) に対応する遷移を得るには2次の摂動まで進まなければならない。この遷移におけるNMRのシフトは

$$x = -(3/16)(H_Q/H_0)(\mu^2 - 1)(9\mu^2 - 1)$$

H_Q は四重極相互作用の強さを磁場換算したもの、 H_0 は外部磁場である。

($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) の成分は、中心が $x_c = (7/48)H_Q/H_0$ だけ高磁場側にシフトしていて、全幅は $\Delta x = (25/48)H_Q/H_0$ である。Rb-NMR では、($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) の成分(中央ピーク)の幅は ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$) 成分の1/20程度になるので、中央の鋭いピークを形成する。

電場勾配が軸対称性を持たないときには、スペクトルの発散する位置付近(外側の対になっているピーク)では $x = \mp(1/2)$ が端となり、実際の発散点は内側にシフトした構造を持つ。

ジャロサイト化合物のRbの電場勾配テンソルの主軸はかごめ面に垂直な方向にあり、この軸の回りに軸対称性が成り立つことがRb-NMRの四重極分離から確かめられている。Rbの位置で上下2枚のかごめ面のCrイオンの作るdipole場のテンソルの主軸もかごめ面に垂直になっているので、四重極シフトとdipoleシフトを重ね合わせることができる。そのためにスペクトルの解析が簡単になる。常磁性相ではdipole-dipole相互作用は四重極相互作用より小さいので、スペクトルは中央ピークの形が少し変わる程度である

NMRシフトは

$$h = -(3/16)(H_Q^2/H_0)(\mu^2 - 1)(9\mu^2 - 1) - H_d(3\mu^2 - 1)$$

H_0 は外部磁場で、 $H_Q^2/H_0 = 344G$ である。中央ピークは $h = 61 - 260G$ の範囲に広がり、幅は約200Gになる。

2. SG相

2.1 スピン面がかごめ面上にある領域のスペクトル

A. ($+3/2 \leftrightarrow +1/2$) の成分

NMRシフトは

$$h = (1/2)H_Q(3\mu^2 - 1) + H_d[(1 + \kappa)\mu \cos \beta + (1/2)(1 - \kappa)(1 - \mu^2)^{1/2} \sin \beta]$$

第2項はdipole場によるシフトで、 κ はカイラリティである。規格化されたシフトは

$$x = (1/2)(3\mu^2 - 1) + a[(1 + \kappa)\mu \cos \beta + (1/2)(1 - \kappa)(1 - \mu^2)^{1/2} \sin \beta]$$

になる。H-NMRのサイドピークの位置から $a = H_d/H_Q = 0.25$ 、polar angle は $\cos \beta = 0.801$,

$\sin \beta = 0.598$ である。

① $\kappa = 1$ のとき

$$x = (1/2)(3\mu^2 - 1) + 2a\mu(\cos \beta)$$

低磁場側の外側ピークは 4 重極相互作用のときの位置から -170G ずれる。高磁場側端点は $\pm 1.76\text{kG}$ ずれた 2 点になるので、スペクトルの裾は中心から 2.4kG 、 6kG に伸びた 2 段になる。

スペクトルは

$$f(x) = 3[6x + 3 + 4a^2 \cos^2 \beta]^{-1/2} = [3/(1+2x)]^{1/2}$$

となり、4 重極相互作用だけのときとほとんど同じ形である。

② $\kappa = -1$ のとき

$$x = (1/2)(3\mu^2 - 1) + a \sin \beta (1 - \mu^2)^{1/2}$$

低磁場側の外側ピークは $+640\text{G}$ ずれる。高磁場側端点は 4 重極相互作用のときと変わらないから、 4.32kG の位置にある。スペクトルの特徴は、カイラリティーによって外側ピークが 4 重極相互作用のときのピークの前後に分布して、外側ピークの幅が広がることである。

B. 中央ピーク ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) 成分

シフトは

$$x = -b[(3/16)(\mu^2 - 1)(9\mu^2 - 1) + c\{(1 + \kappa) \cos \beta \mu + (1/2)(1 - \kappa)(1 - \mu^2)^{1/2} \sin \beta\}]$$

で与えられる。ここに、 $b = H_Q/H_0$ 、 $c = H_d H_0/H_Q^2$ である。 $a = 0.25$ 、 $b = 0.080$ より、 $c = a/b = 3.19$ を得る。

① $\kappa = 1$ のとき

$$x = -b[(3/16)(\mu^2 - 1)(9\mu^2 - 1) + 2c\mu(\cos \beta)]$$

ピークの中心は 113G 高磁場側にずれるが、4 重極相互作用だけの場合と同じである。

② $\kappa = -1$ のとき

$$x = -b[(3/16)(\mu^2 - 1)(9\mu^2 - 1) + c(1 - \mu^2)^{1/2} \sin \beta]$$

ピークの中心は -344G ずれる。

2.2 スピン折り込み (spin folding) の領域のスペクトル

この領域のスペクトルは、H-NMR スペクトルから見て、スピン面がかごめ面上にある領域のスペクトルを約 1kG 高磁場側にシフトしたものになると考えられる。spin folding は plaquette をかごめ面の X 軸に 90° 回転して、さらに Y 軸のまわりに $-\theta$ 回転した解を用いる。

A. (+3/2 \leftrightarrow +1/2)の成分

NMR シフトは

$$h=(1/2)H_Q(3\mu^2-1)+H_d[\cos\beta+(1/2)\mu(1-\mu^2)^{1/2}\sin\beta]$$

規格化した形で書くと

$$x=(1/2)(3\mu^2-1)+a\cos\beta$$

dipole 場は κ によらず高磁場側にスペクトル全体を 880G シフトさせるが、スペクトルの形は 4 重極相互作用のときと変わらない。

B. 中央ピーク ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) 成分

$$x=-b[(3/16)(\mu^2-1)(9\mu^2-1)+c\{\cos\beta+(1/2)\mu(1-\mu^2)^{1/2}\sin\beta\}]$$

この場合もピークが 880G 高磁場側にずれるだけで四重極相互作用のみのときと同じになる。

Appendix 3 スピン折り込み

SG相 NMR スペクトルのサイドピークのシフトと幅を説明するために plaquette の折り込み (スピン折り込み) を考える。

計算を簡単にするために、磁場はかごめ面に垂直な Z 軸と plaquette の 1 個のスピン (S_1) の向きと同じ方向の X 軸の作る面内にあるとする。Y 軸は Z、X 軸に垂直にとる。スピンの向きは plaquette の 3 角形の重心方向で外向きとする。X、Y、Z 軸がかごめ格子の主軸系である。

1. plaquette の折り込み

3 個のスピンの向きは plaquette がかごめ面内にあるとき、図 A-1 に示すように主軸系で

$$\begin{aligned} s_1 &= (1, 0, 0) \\ s_2 &= (-1/2, \sqrt{3} \kappa/2, 0) \\ s_3 &= (-1/2, -\sqrt{3} \kappa/2, 0) \end{aligned}$$

である。 $s = S/S$ はスピンベクトルを古典ベクトルとすると、スピンの向きを与える単位ベクトルである。 $\kappa = \pm 1$ はカイラリティを表す。

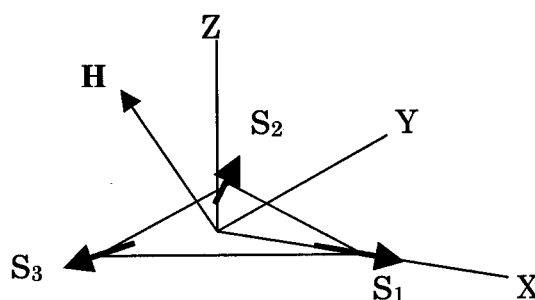


図 A-1 スピン配置

Plaquette を Y 軸のまわりに ϕ 回転して、かごめ面に対して立ち上げる。(ここでは、スピンの弱強磁性成分については考えない。

弱強磁性成分は plaquette の回転に対して、常に、磁場と反平行になるように回転して行くだろう。) 新しい、 s_1 の方向を X' 軸、Y 軸に垂直に Z' 軸をとれば、X'Y'Z' 系で s_i は上と同じ形をとる。

X' 軸のまわり (s_1 のまわり) に χ 回転すると、X'Y'Z' 系で

$$\begin{aligned} s_1 &\doteq (1, 0, 0) \\ s_2 &\doteq (-1/2, \sqrt{3} \kappa \cos \chi/2, \sqrt{3} \kappa \sin \chi/2) \\ s_3 &\doteq (-1/2, -\sqrt{3} \kappa \cos \chi/2, -\sqrt{3} \kappa \sin \chi/2) \end{aligned}$$

となる。

XYZ 系にもどしてやると、

$$\begin{aligned} s_1 &= (\cos \phi, 0, -\sin \phi) \\ s_2 &= (\sqrt{3} \kappa \sin \chi \sin \phi/2 - \cos \phi/2, \sqrt{3} \kappa \cos \chi/2, \sqrt{3} \kappa \sin \chi \cos \phi/2 + \sin \phi/2) \\ s_3 &= (-\sqrt{3} \kappa \sin \chi \sin \phi/2 - \cos \phi/2, -\sqrt{3} \kappa \cos \chi/2, -\sqrt{3} \kappa \sin \chi \cos \phi/2 + \sin \phi/2) \end{aligned}$$

となる。

磁場が一般の方向を向くときは s_1 が磁場の XY 面内成分の方向を向くまで plaquette を Z 軸のまわりに回転してやればここに述べたことと同じになる。

2. 1価陽イオンの位置の dipole 場

$$\begin{aligned} H_d &= H_{d0} \left[\sum s_i - 3 \sum e_i (s_i \cdot e_i) \right] \\ &= -6H_{d0} \sum e_i (s_i \cdot e_i) \end{aligned}$$

第2式の右辺の和は1枚のかごめ面についてとる。6個のCrイオンは等距離にあるから $H_d = q\mu_B s/r^3$ 、 $e_i = r_i/r$ である。120°構造のとき $\sum s_i = 0$ であること、2枚のかごめ面のスピンの向きが同じであることを用いた。 e_i はかごめ面の3個のCrイオン方向の単位ベクトルで、

$$\begin{aligned} e_1 &= (\sin \beta, 0, \cos \beta) \\ e_2 &= \left(-\frac{1}{2} \sin \beta, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta, \cos \beta \right) \\ e_3 &= \left(-\frac{1}{2} \sin \beta, -\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \beta, \cos \beta \right) \end{aligned}$$

とする。

$$\sum e_i (s_i \cdot e_i) = \frac{3}{2} \sin \beta \cdot h_d$$

とおくと、

$$H_d = -9H_{d0} \sin \beta \cdot h_d$$

H が大きいとき、 H_d の H 方向 (z 方向) の成分を考えればよい。NMR のシフトは

$$\Delta H = -H_{dz} = 9H_{d0} \sin \beta \cdot h_z$$

で与えられる。 h_z は h_d の z 成分である。 H と Z 軸のなす角を θ とすると、

$$\begin{aligned} h_z &= h_z \cos \theta + h_x \sin \theta \\ &= \cos \beta \cos(\theta + \psi) + \frac{1}{2} \sin \beta \sin \theta \cos \psi + \kappa \cos \chi \left(\cos \beta \cos \theta - \frac{1}{2} \sin \beta \sin \theta \right) \end{aligned}$$

NMR シフトは h_z で考えればよい。

A. $\chi=0$ 、 $\phi=0$ (plaquette はかごめ面内にある)

$$h_z = A' \cos(\theta - \delta')$$

$$A' = \left[(1 + \kappa)^2 \cos^2 \beta + \frac{1}{4} (1 - \kappa)^2 \sin^2 \beta \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\tan \delta' = \frac{1 - \kappa}{2(1 + \kappa)} \tan \beta$$

シフトはゼロで中心対称に分布する。サイドピークを形成せずに、中央のブロードピークに含まれる。

B. $\chi=0$ (plaquette はかごめ面からそのまま立ち上がる)

① $\phi=\pi/2+\theta$

plaquette は磁場を含み、1個のスピン (s_1) が磁場と平行になる。

$$h_z = -\frac{1}{4}\sin\beta - A\sin(2\theta - \delta) + \kappa B\cos(\theta + \varepsilon)$$

$$A = \left[\cos^2\beta + \frac{1}{16}\sin^2\beta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \tan\delta = \frac{1}{4}\tan\beta$$

$$B = \left[\cos^2\beta + \frac{1}{4}\sin^2\beta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \tan\delta = \frac{1}{2}\tan\beta$$

シフトは負でサイドピーク (シフト正) に合わない。

② $\phi=\pi/2-\theta$

s_1 が磁場と反平行になる。

$$h_z = \frac{1}{4}\sin\beta(1 - \cos 2\theta) + \kappa B\cos(\theta + \varepsilon)$$

第2項が第1項より大きく、負側に大きく振れるのでサイドピークを説明しない。

③ $\phi=0$

弱強磁性成分が plaquette に垂直のままとすれば、 $\pm Z$ 軸方向を向く弱強磁性成分が H と平行、反平行になる。

$$h_z = A\cos(2\theta - \delta) + \kappa B\cos(\theta + \varepsilon)$$

シフトは正負に振れて、サイドピークを形成しない。

④ $\phi=\pi-\theta$

$\pm Z$ 軸を向く弱強磁性成分が H と反平行、平行になる。

$$h_z = -\cos\beta - \frac{1}{4}\sin\beta\sin 2\theta + \kappa B\cos(\theta + \varepsilon)$$

シフトは負側を中心とするので、サイドピークに合わない。

以上より、 $\chi=0$ の場合にサイドピークを説明する解はない。

C. $\chi = \pi/2$ (plaquette は X 軸 (s_1) のまわりに $\pi/2$ 回転してかごめ面に垂直に立つ。
plaquette は H と平行である。)

① $\phi = 0$

plaquette は立ち上がったままである。

$$h_z = A \cos(\theta - \delta)$$

ゼロシフトを中心とするからブロードピークに含まれる。

② $\phi = \pi/2 + \theta$

s_1 が H と反平行になる。

$$h_z = \frac{1}{4} \sin \beta - A \cos(2\theta - \varepsilon)$$

シフトの中心は正であるが、第 2 項の振れが大きく、負側までシフトする。

③ $\phi = \pi/2 - \theta$

s_1 が H と平行になる。

$$h_z = \frac{1}{4} \cos \beta (1 - \cos 2\theta)$$

$$0 \leq h_z \leq \frac{1}{2} \cos \beta$$

シフトの中心は $(1/4) \cos \beta > 0$ にあり、シフトは正方向になるから解の候補である。

④ $\phi = -\theta$

s_1 は H と Z 、 X 平面の 45° の直線について対称の方向を向く。

$$h_z = \cos \beta + \frac{1}{4} \sin \beta \sin 2\theta$$

$$\langle h_z \rangle = \cos \beta > 0, \quad \cos \beta - \frac{1}{4} \sin \beta < h_z < \cos \beta + \frac{1}{4} \sin \beta$$

この解はシフトが正方向で大きく、 θ のすべての解に対して正方向にあるので都合がよい。

⑤ $\phi = \pi - \theta$

$$h_z = - \left[\cos \beta + \frac{1}{4} \sin \beta \sin 2\theta \right]$$

この解は④と対称的でシフトが負側にあるから解ではない。

サイドピークの解としては C③と④がある。具体的な数値として、

$$H_{a0} = 6.38 \times 10^{-2} \text{G}, \cos \beta = 0.80, \sin \beta = 0.60$$

を用いると、④の場合

$$\Delta H = -H_{dz} = 9H_{a0} \sin \beta \left(\cos \beta + \frac{1}{4} \sin \beta \sin 2\theta \right)$$

シフトの中心は、 $2.76 \times 10^3 \text{G}$ 、幅は $\pm 514 \text{G}$ になる。ゆらぎによるスピン短縮を $\langle s \rangle / s = 0.5$ とすると、シフトの中心 $1.38 \times 10^3 \text{G}$ 、幅 $\pm 257 \text{G}$ となって、サイドピークと一致する。

③の解では、シフトの中心は 514G になり、スピン短縮がないとしても小さすぎる。

Appendix 4 かごめ格子系における理論

1. 平均場近似

かごめ格子の平均場近似の計算を Reimers et al. の formalism に従って行った[1].

1.1 交換相互作用する系の平均場近似の一般論

系のハミルトニアンは

$$H = 2 \sum J_{ij} S_i S_j + H \sum S_i \quad (1)$$

である。第1項は交換相互作用、第2項はゼーマンエネルギーである。簡単のために、 $\gamma \hbar = -1$ 、 $k=1$ (ボルツマン定数)と置く。

Weiss の平均場近似ではスピンの独立であるように扱うので、密度行列は各々のスピンの密度行列の積で与えられるとする。

$$\rho(\{S\}) = \prod \rho_i(S_i) \quad (2)$$

温度 T の熱浴と接している系は自由エネルギー最小の状態が安定状態である。自由エネルギーは

$$F = E - TS = \text{Tr}\{\rho H\} + T \text{Tr}\{\rho \log \rho\} \quad (3)$$

次の条件のもとで F を最小にする。

$$(1) \text{ 確率の保存 : } \text{Tr}(\rho) = 1$$

$$(2) \text{ エネルギー保存 : } \text{Tr}(\rho_i S_i) = M_i = \text{一定}$$

M_i は磁化でオーダーパラメーターになる。

Landau 理論によれば、 F はオーダーパラメーター M_i の関数で、臨界点近傍では M_i の4次項までの近似でよい。臨界点は F を与える M_i の4次関数の2次項が0になる場合である。 F の一般形は4次までの近似で

$$F(T, H) = N \log \left[\Gamma(n/2) / 2 \pi^{n/2} \right] + [n^2 T / 4(n+2)] \sum M_i^4 \\ + (nT/2) \sum M_i^2 + \sum J_{ij} M_i M_j - H \sum M_i \quad (4)$$

ここに、 N はスピン数、 n はスピンの次元 (Heisenberg 系では $n=3$)、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。

ハミルトニアンを単位セルについて考えやすい形に書く。

$$H_{ex} = 2 \sum \mathcal{J}(\mathbf{R} + \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{R}' - \mathbf{r}'_\beta) M_{R,\alpha} M_{R',\beta} \quad (5)$$

\mathbf{R} , \mathbf{R}' はセルを指定する位置ベクトル、 \mathbf{r}_α , \mathbf{r}'_β は副格子ベクトルである。単位セルの数を N_c としてフーリエ変換すると、

$$H_{ex} / N_c = \sum J_{\alpha\beta}(q) M_\alpha(q) M_\beta(-q) \quad (6)$$

同一セル内で考えて $\mathcal{J}(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta) = J_{\alpha\beta}$ とおいて

$$J_{\alpha\beta}(q) = J_{\alpha\beta} \sum \exp(iq(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)) \quad (7)$$

右辺の和は \mathbf{r}_α のサイトにあるイオンについてセル内と隣接セルの交換相互作用で結ばれているサイトについてとる。 $J_{\alpha\beta}(q)$ は結合行列 $\mathcal{J}(q)$ の行列要素である。ゼーマン項に対しても同様にすれば

$$HzNc = -\sum HM_\alpha(0) \quad (8)$$

このようにして単位セル当たりの自由エネルギーは次のように書くことが出来る。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(T, H) = & (1/N_0) F = \rho T \log[\Gamma(n/2)/2\pi^{n/2}] - \sum HM_\alpha(0) \\ & + (1/2) \sum \sum M_\alpha(q) M_\beta(-q) [nT \delta_{\alpha\beta} + 2J_{\alpha\beta}(q)] \\ & + [n^2 T/4(n+2)] [M_\alpha(q_1) M_\alpha(q_2)] [M_\alpha(q_3) M_\alpha(q_4)] \end{aligned} \quad (9)$$

2次項の中の第2項の符号はハミルトニアン定義による。

Landau理論によれば $\mathcal{F}(T, H)$ の2次項を0にする温度が臨界温度 T_c である。 $T < T_c$ では2次項は負になり、そのとき $M_\alpha(q) \neq 0$ の安定点が存在して、この安定点はオーダーパラメーター $M_\alpha(q) \neq 0$ だからordered stateである。

2次項を0にするには結合行列 $\mathcal{J}(q) = J_{\alpha\beta}(q)$ を対角化する。行列 $\mathcal{J}(q)$ はエルミート行列であるから、適当なユニタリ行列 $U(q)$ によって対角化される。

$\mathcal{J}(q)$ の固有値を $\lambda_\alpha(q)$ 、固有ベクトルを $\Phi_\alpha(q)$ とすると

$$M_\alpha(q) = \sum U_{\alpha\lambda}(q) \Phi_\lambda(q) \quad (10)$$

$$2\mathcal{J}(q) \Phi_\alpha(q) = \lambda_\alpha(q) \Phi_\alpha(q) \quad (11)$$

対角化によって

$$2\text{次項} = (1/2) \sum \sum \Phi_\alpha(q) \Phi_\alpha(-q) [nT + \lambda_\alpha(q)] \quad (12)$$

になる。臨界温度は2次項を0にする最大温度で

$$T_c = -(1/n) \max\{\lambda_\alpha(q)\} \quad (13)$$

で与えられる。最大値は i と q のすべての値に対して考える。

平均場近似は、考察するordered stateに対して与えられた格子の磁気セルを考えて副格子ベクトルから $\mathcal{J}(q)$ を計算し、行列 $\mathcal{J}(q)$ を対角化すればよい。

1.2 かごめ格子の場合

(1) $q=0$ 構造

$q=0$ 構造に対しては、かごめ格子の基本3角形でユニットセルを構成する。次隣接相互作用などはTownsendの定義による[1]。

最隣接相互作用に対して結合行列の要素は次のようになる。

$$J_{1\beta} = J_{31}^* = 2J_1[\exp(iqr_1) + \exp(-iqr_1)] = 4J_1 \cos qr_1$$

格子定数 $a=1$ とおき、 $qr_1 = q_x a = q_x = q_1$ とおくと

$$J_{1\beta} = J_{31}^* = 4J_1 \cos q_1$$

同様に、 $qr_2 = q_2$ とおくと

$$J_{2\beta} = J_{32}^* = 4J_1 \cos q_2$$

$$J_{12} = J_{21}^* = 4J_1 \cos(q_1 - q_2)$$

従って

$$\frac{2J(q)}{4J_1} = \begin{pmatrix} 0 & \cos(q_1 - q_2) & \cos q_1 \\ \cos(q_1 - q_2) & 0 & \cos q_2 \\ \cos q_1 & \cos q_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

$J(q)$ の固有値を求めると

$$\varepsilon_F = -1 \quad (15)$$

$$\varepsilon_{2,\beta} = (1/2)[3 + 2\{\cos q_1 + \cos q_2 + \cos(q_1 - q_2)\}]^{1/2} \quad (16)$$

$q=0$ のとき

$$\varepsilon_{2,\beta} = -1, 2 \quad (17)$$

臨界温度は $\varepsilon_F = -1$ の解をとり、Heisenberg 系で $n=3$ とおいて

$$T_c = -(1/3)(-4J_1) = (4/3)J_1 \quad (18)$$

となる。しかし、次のような理由から最隣接相互作用だけするかごめ格子反強磁性 Heisenberg 系は $T=0$ でも order しないと考えられている。 ε_2 は q に依存する解で $q=0$ と置いたものである。

$\varepsilon_F = -1$ は同じ固有値の解であるから $q=0$ と縮退した解であるが、 q に依存しない。 $\varepsilon_F = -1$ を満たす無限に多くの状態が存在することになり、基底状態は $q=0$ の状態を含み無限に縮退している。

固有ベクトルを求めると、固有値 ε に対して

$$\Phi(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \cos q_1 \cos q_2 + \varepsilon \cos(q_1 - q_2) \\ \varepsilon^2 - \cos^2 q_1 \\ \cos q_1 \cos(q_1 - q_2) + \varepsilon \cos q_2 \end{pmatrix} \quad (19)$$

$\varepsilon_F = -1$ のとき、 $\Phi(\varepsilon)$ は q を含むが、どのような q も許される。つまり、 q について無限に縮退している。

Further-neighbor interaction を導入する。

$$J_{11} = 4J_3 \cos 2q_2 + 4J_4 \cos 2q_1 + 4J_4 \cos 2(q_1 - q_2)$$

$$J_{12} = J_{21}^* = 4J_2 \cos(q_1 + q_2)$$

$$J_{13} = J_{31}^* = 4J_4 \cos(q_1 - 2q_2)$$

$$J_{22} = 4J_3 \cos 2q_1 + 4J_4 \cos 2q_2 + 4J_4 \cos 2(q_1 - q_2)$$

$$J_{23} = J_{32}^* = 4J_4 \cos(2q_1 - q_2)$$

$$J_{33} = 4J_3 \cos 2(q_1 - q_2) + 4J_4 \cos 2q_1 + 4J_4 \cos 2q_2$$

J_{ij} は J_{ji} に加える。これらの要素で結合行列が構成される。

$q=0$ のとき結合行列は簡単になって

$$2J(q) = \begin{pmatrix} 4J_3 + 8J_2 & 4J_1 + 4J_2 & 4J_1 + 4J_2 \\ 4J_1 + 4J_2 & 4J_3 + 8J_4 & 4J_1 + 4J_2 \\ 4J_1 + 4J_2 & 4J_1 + 4J_2 & 4J_3 + 8J_4 \end{pmatrix} \quad (20)$$

この行列の固有値も求めると

$$\lambda_{1,2} = 4J_1 + 4J_2 - 4J_3 - 8J_4, \quad (2 \text{ 重縮退}) \quad (21)$$

$$\lambda_3 = -8J_1 - 8J_2 - 4J_3 - 8J_4 \quad (22)$$

である。反強磁性結合の場合、 $J_1 > 0$ で、最大固有値は 2 重に縮退している。他の J_2, J_3, J_4 の符号は必ずしも分かっていない。 $|J_1| \gg |J_2|, |J_3|, |J_4|$ のとき、 $\lambda_{1,2}$ は反強磁性、 λ_3 は強磁性になる。

$\lambda_{1,2}$ に対する固有ベクトルの解の中に $x^3 - 1 = 0$ の解 $1, \omega = \exp(i2\pi/3), \omega^2 = \exp(i4\pi/3)$ を成分とする。

$$\Phi = (1, \omega, \omega^2) \quad (23)$$

がある。この解は 120° 構造を示している。異方性相互作用やゼーマン相互作用で縮退が解けて、ordering が起きる。

臨界温度は Heisenberg 系では $n=3$ とおいて

$$T_c = -(1/3)(4J_1 - 4J_2 - 4J_3 - 8J_4) = (4/3) |J_1 + J_2 - J_3 - 2J_4| \quad (24)$$

である。

Cr-ジャロサイトでは $|J_1| \gg |J_2|, |J_3|, |J_4|$ である。常磁性磁化率（高温展開へのフィッティング）から $J_1 = 5\text{K}$ で、

$$T_c = (4/3) |J_1| = 6.6\text{K}$$

この値は $H_0 < 5\text{kG}$ での $q=0$ 状態への相転移温度 $T_c = 4\text{K}$ よりも少し高い。次隣接相互作用が強磁性的 ($J_2 < 0$) とする。 J_3, J_4 は小さいとき、 $T_c = 4\text{K}$ とすると $J_2 = -2\text{K}$ になる。

(2) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造

この場合には、単位セルは 9 個の Cr イオンから構成される。前と同様にして計算する。結合行列 $\mathcal{A}(q)$ は 9×9 行列になるが、 3×3 小行列に分解されるのでそれぞれについて解くことができる。

一つの解は $q=0$ 構造と一致する。残りの二つはカイライティがユニットごとに反転する二つの同等な解で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を表す。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の場合の固有値は次のようになる。

$$\lambda_1 = 4J_1 - 8J_2 + 2J_3 + 8J_4 \quad (25)$$

$$\lambda_{2,3} = -2J_1 + 4J_2 + 2J_3 + 4J_4 \quad (2 \text{ 重縮退}) \quad (26)$$

$J_1 > 0$ のとき、 λ_1 が最大固有値である。

この固有値が $q=0$ の固有値より大きいのは

$$2J_2 - J_3 - 2J_4 > 0 \quad (27)$$

のときである。このとき

$$T_c = (4/3) |J_1 - 2J_2 + (1/2)J_3 + J_4| \quad (28)$$

以上をまとめると、

$q=0$ 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の安定性は次隣接相互作用の関係による。

(1) $2J_2 - J_3 - 2J_4 < 0$ のときには、 $q=0$ 構造が安定である。

(2) $2J_2 - J_3 - 2J_4 > 0$ のときには $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が安定である。

さらに、 $|J_2| \gg |J_3| |J_4|$ のときには、次隣接相互作用が
 強磁性的 ($J_2 < 0$) なら、 $q=0$ 構造が安定
 反強磁性的 ($J_2 > 0$) なら、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が安定
 である。

2. かごめ格子におけるスピン波

次に、Harris 等に従ってかごめ格子のスピン波の考察を行う [2]。主な目的は Harris et al. の示した $q=0$ 状態の高次隣接相互作用を含む解を導くこと、異方性相互作用の影響を調べることである。Fe-ジャロサイトの結果から Cr-ジャロサイトでも基底状態として $q=0$ 構造を想定する。しかし、Cr-ジャロサイトでは次隣接相互作用以下の高次項が重要であると言われ、高次隣接相互作用を含む解が必要になる。

解析の方法は Harris 等に従う。高次隣接相互作用については Townsend 等の記号に従うことにする [3]。Harris 等の J_3 は Townsend 等の J_4 である。Townsend 等の J_3 は Harris 等では無視されている。この Appendix では Townsend らの示す相互作用を全て取り入れる。また、ハミルトニアン of 交換相互作用の係数には $2J$ ($i=1,2,3,4$) を用いるので、Harris らの計算と factor 2 の違いがある。

高次隣接相互作用を含むハミルトニアンを

$$H = \sum \mathcal{J} (R+r_\alpha - R'-r_\beta) S_{R,\alpha} S_{R',\beta} \quad (29)$$

とおく。 R, R' は unit cell の原点、 r_α, r_β は sublattice vector である。最隣接格子点の間隔を a とする。(Harris 等は $a=1$ とおく。) Holstein-Primakoff 変換して次のハミルトニアンを得る。

$$H = (1/2) S \sum [\gamma_{\alpha\beta}(k) C_\alpha^\dagger(k) C_\beta(k) + \gamma'_{\alpha\beta}(k) \{ C_\alpha^\dagger(k) C_\beta^\dagger(-k) + C_\alpha(-k) C_\beta(k) \}] \quad (30)$$

ここに

$$\gamma_{\alpha\alpha}(k) = 8(J_1 + J_2) - 16J_3 \{ 1 - \cos 2k(r_\beta - r_\gamma) \} - 16J_4 \{ 1 - (1/2) \sum' \cos 2k(r_\beta - r_\alpha) \} \quad (31)$$

$$\gamma_{\alpha\beta}(k) = 2J_1 \cos 2k(r_\beta - r_\alpha) + 2J_2 \cos 2k(r_\alpha + r_\beta - r_\gamma) \quad (\alpha \neq \beta)$$

$$\gamma'_{\alpha\alpha}(k) = 0$$

$$\gamma'_{\alpha\beta}(k) = -(3/2) \gamma_{\alpha\beta}(k) \quad (\alpha \neq \beta)$$

(α, β, γ) は cyclic にすべて異なる添え字とする。 $\gamma_{\alpha\alpha}(k)$ の右辺のをは $\alpha \neq \beta$ についての和である。交換関係は

$$[C_\alpha(k), C_\beta^\dagger(q)] = -i \delta_{\alpha\beta} \delta_{k-q} \quad (32)$$

異方性相互作用を導入する。

$$H_A = D \sum (S_{iz})^2 - E \sum \{ (S_{ix})^2 - (S_{iy})^2 \} \quad (33)$$

(x', y', z) は Cr イオンを囲む 6 個の酸素イオン (SO_4 に属す 2 個の O(2) と OH に属す 6 個の O(3)) の作る正 8 面体の主軸座標系である。かごめ面に対する正 8 面体の傾き角を θ とすると

$$H_A = (1/2) S \sum [\delta C_\alpha^\dagger(k) C_\beta(k) + \delta \{ C_\alpha^\dagger(k) C_\beta^\dagger(-k) + C_\alpha(-k) C_\beta(k) \}] \quad (34)$$

ここに

$$\delta = 4[D(1 - 3\sin^2 \theta) + 3E\cos^2 \theta] \quad (35)$$

$$\delta' = 4[E(1 + \sin^2 \theta) - D\cos^2 \theta]$$

まとめて、全ハミルトニアンは

$$H = (1/2)S \sum [\varepsilon_{\alpha\beta}(k) C_{\alpha}^{\dagger}(k) C_{\beta}(k) + \varepsilon'_{\alpha\beta}(k) \{C_{\alpha}^{\dagger}(k) C_{\beta}^{\dagger}(-k) + C_{\alpha}(-k) C_{\beta}(k)\}] \quad (36)$$

ここに

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \gamma_{\alpha} + \delta, \quad (\gamma_{\alpha\alpha} = \gamma_{\alpha}) \quad (37)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}$$

$$\varepsilon'_{\alpha\alpha} = \delta'$$

$$\varepsilon'_{\alpha\beta} = \gamma'_{\alpha\beta}$$

最隣接相互作用のみで高次隣接作用を含まないが異方性相互作用を含むときには、Harris等の計算から次の固有値を得る[4]。異方性相互作用は交換相互作用より弱い($D, E \ll J$)。長波長近似($ka \ll 1$)を用いる。最初の解は、

$$E_1 = 2S[2G(3J_1 + 2F)]^{1/2} \approx 2S[6J_1(D+E)\cos^2 \theta]^{1/2} \quad (38)$$

$$F = E(1 + \cos^2 \theta) - D\sin^2 \theta, \quad G = (E+D)\cos^2 \theta \quad (39)$$

F, G は正数である。この解は波数 k に依存しないから、群速度は $d\omega/dk = 0$ ($E = \hbar \omega$) になりエネルギーを運ばない。次に、

$$E_2 = 2S[3J_1(4F + J_1q^2)]^{1/2} \quad (40)$$

$$E_3 = 2S[3J_1(2G + J_1q^2)]^{1/2} \quad (41)$$

$$q = ka \quad (42)$$

エネルギーギャップは $q=0$ とおいて

$$\Delta_2 = 4S[3J_1F]^{1/2} = 4S[3J_1\{E(1 + \cos^2 \theta) - D\sin^2 \theta\}]^{1/2}, \quad E \geq D\sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta) \quad (43)$$

$$\Delta_3 = 2S[6J_1G]^{1/2} = 2S[6J_1(D+E)\cos^2 \theta]^{1/2} = E_1, \quad 0 \leq \theta \leq \pi/4 \quad (44)$$

$q=0$ では E_1 と E_3 は縮退している。これは平均場近似と同じである。

高次隣接相互作用を含む場合について、Harris等は具体的な計算を示さずに異方性相互作用がない場合のハミルトニアン(36)の normal mode の振動数を行列

$$\Gamma_{\alpha\beta} = (1/4)S^2[(\gamma + 2\gamma')(\gamma - 2\gamma')]_{\alpha\beta} \quad (45)$$

の正の平方根で与えている。ここに、 γ, γ' は $\gamma_{\alpha\beta}, \gamma'_{\alpha\beta}$ 要素とする行列である。

ここでは Harris 等の解を異方性相互作用がある場合に導くことにする。ハミルトニアン(36)を harmonic oscillator の形に書くために Harris らに従って次のような変換を行う。

$$P_{\alpha}(k) = (1/\sqrt{2})[C_{\alpha}(-k) + C_{\alpha}^{\dagger}(k)] \quad (46)$$

$$Q_{\alpha}(k) = (i/\sqrt{2})[C_{\alpha}(-k) - C_{\alpha}^{\dagger}(k)]$$

交換関係は $[P_{\alpha}(k), Q_{\beta}(k)] = -i \delta_{k+q,0} \delta_{\alpha\beta} \quad (47)$

(36)に代入して整理すると

$$H = (1/2)S \sum [A_{\alpha\beta}(k) P_{\alpha}(k) P_{\beta}(-k) + B_{\alpha\beta}(k) Q_{\alpha}(k) Q_{\beta}(-k)] + E_0 \quad (48)$$

$$A_{\alpha\beta}(k) = (1/2)[\varepsilon_{\alpha\beta}(k) + 2\varepsilon'_{\alpha\beta}(k)] \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
B_{\alpha\beta}(k) &= (1/2)[\varepsilon_{\alpha\beta}(k) - 2\varepsilon'_{\alpha\beta}(k)] \\
E_0 &= -(1/2)\Sigma \text{Tr}[\varepsilon(k)]
\end{aligned}
\tag{50}$$

$\varepsilon(k)$ は $\varepsilon_{\alpha\beta}(k)$ を要素とする行列である。

$$P^*_\alpha(k) = P_\alpha(-k), \quad Q^*_\alpha(k) = Q_\alpha(-k)$$

と $A_{\alpha\beta}$ 、 $B_{\alpha\beta}$ が対称行列であることを用いて、定数項 E_0 は除くと

$$\begin{aligned}
H &= (1/2)S\Sigma [A_{\alpha\beta}(k)P^*_\alpha(k)P_\beta(k) + B_{\alpha\beta}(k)Q^*_\alpha(k)Q_\beta(k)] \\
&= (1/2)S\Sigma [P^*(k)A(k)P(k) + Q^*(k)B(k)Q(k)]
\end{aligned}
\tag{51}$$

と書くことが出来る。ここに、 $P(k) = (P_\alpha(k))$, ($\alpha=1,2,3$)はベクトル、 $A(k)$ は行列である。他も同様である。

$[\Delta(k)]^2 = 2[AB]$ であるような行列 $\Delta(k)$

$$\Delta(k) = 2[AB]^{1/2} = \{[\varepsilon(k) + 2\varepsilon'(k)][\varepsilon(k) - 2\varepsilon'(k)]\}^{1/2} \tag{52}$$

を用いる。ベクトル形式で $a(k) = (a_\alpha(k))$, ($\alpha=1,2,3$)として

$$\begin{aligned}
a(k) &= \Delta(k)^{-1/2} \{A^{1/2}P(k) - iB^{1/2}Q(k)\} \\
a^*(k) &= \{P^*(k)A^{1/2} - iQ^*(k)B^{1/2}\} \Delta(k)^{-1/2}
\end{aligned}
\tag{53}$$

と変換すれば

$$H = (1/2)S\Sigma [a^*(k)\Delta(k)a(k) + (1/2)\text{Tr}\{\Delta(k)\}]$$

右辺第2項は定数項であるから省略すると

$$H = (1/2)S\Sigma a^*(k)\Delta(k)a(k) \tag{54}$$

従って、行列 Δ の固有値がハミルトニアン H の固有値を与える。 Δ^2 はHarris等の行列 $\Gamma_{\alpha\beta}$ に対応する。 Δ の固有値は Δ^2 の正の固有値の平方根で与えられる。

Δ^2 は 3×3 行列であるから、永年方程式は3次方程式になる。この3次方程式の解を長波長近似($q=ka \ll 1$, a は格子間隔)として q^2 で展開して求めることができる。ハミルトニアンの固有値は次のようになる。

$$E_1 = 2S[3(J_1+J_2)[2G+3(J_2-2J_3-J_4)q^2]^{1/2} \tag{55}$$

$$E_2 = 2S[3(J_1+J_2)[4F+(J_1+3J_2-8J_3-8J_4)q^2]^{1/2} \tag{56}$$

$$E_3 = 2S[3(J_1+J_2)[2G+(J_1-2J_3-5J_4)q^2]^{1/2} \tag{57}$$

F 、 G は(39)に与えられている。これらの解は、 $F=G=0$ 、 $J_3=0$ 、 $J_4=J_3$ (Harris等の定義)とおけばHarrisらの解と一致する。(factor2の違いは J の定義による。)

最もエネルギーの低い E_1 の場合、異方性項があると(27)において $J_3=0$ の場合Harris等の言うように $J_2 < J_4$ でも E_1 は虚数にはならないから安定な解で、 $q=0$ 構造が基底状態であり得ることになる。

[Appendix 4 参考文献]

1. J. N. Reimers, A. J. Berlinsky, and A. OC. Shi, *Phy. Rev.*, B 43, 765 (1991).
2. A. B. Harris, C. Kallin, and A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. B*, 45, 2899 (1992)
3. M. G. Townsend, G. Longworth, and E. Roudaut, *Phys. Rev. B*, 33, 4919 (1986)
4. M. Nishiyama, Thesis (unpublished, 2002)

謝辞

この論文を完成させるにあたって多くの方々に御協力を頂きました。

京都大学大学院人間・環境学研究科低温磁性研究室の前川 覚 教授には、磁性理論、実験の両面に御指導頂きました。

京都大学大学院人間・環境学研究科低温磁性研究室の後藤 喬雄 教授には、実験、ゼミを通しての御指導と長年に渡っての温かい励ましのお言葉を頂き大変お世話になりました。

京都大学総合人間学部 岡 與志男 教授には、Cr ジャロサイトの貴重な試料を作成して頂き、試料解析の面でも大変お世話になりました。

東京大学物性研究所の石本 英彦 教授には実験解析や論文作成に当たって御指導、御意見をいただきました。

東京大学工学研究科の宮下 精二 教授には、実験結果の解釈、理論的な考察について様々な御助言を頂きました。

高エネルギー加速器機構物質構造科学研究所の門野 良典 教授には、論文に目を通して頂き、貴重な御意見を頂きました。

京都大学大学院人間・環境学研究科低温磁性研究室の小山田 明 助手には、実験、ゼミを通して御指導、御意見を頂きました。

京都大学化学研究所の高野 幹夫 教授には、鉄ジャロサイトの試料を御提供頂きました。

東京大学物性研究所瀧川 仁教授には実験結果の解析に関して貴重な御意見を頂きました。

西山 昌秀氏には実験を直接指導して頂きました。度重なる質問への返答、様々なアドバイス等お世話になりました。

島岡 良之氏、藤井 裕氏には、希釈冷凍機を使用する際のサポート、実験での注意などを頂き、大変助かりました。

京都大学極低温研究室の西下 博紹氏、大塚 晃弘氏には実験に使用した液体ヘリウムを供給して頂きました。春日 巧氏には、サンプルホルダーを作成して頂きました。実験に不可欠な機材、冷媒の供給を頂きました。

実験の進行、論文の作成に御助力頂いた方々に深く感謝致します。