

Zn で希釈した $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の NMR による磁性の研究

浜 崎 達 一

(1999年6月1日受理)

1. 序

1.1 磁気混晶系および磁気希釈系と研究目的

二種以上の磁性イオンを格子点にランダムに配置した磁気混晶系, あるいは磁性イオンを非磁性イオンでランダムに置き換えた磁気希釈系では, さまざまな磁気秩序状態が見られる。磁気混晶系においては, 磁性イオン間の交換相互作用がランダムに分布することで生じるフラストレーションによって, 磁気スピンのランダムな向きに配列するスピン・グラス相 (あるいはリエントラント・スピン・グラス相) が生じる¹⁾。また, 異なる異方性をもつスピンの混晶の場合は, それぞれの物質のスピン配列の向きとは異なる中間の向きに配列するオブリーク反強磁性相が出現する²⁾。磁気希釈系においては, 希釈によって生じる交換相互作用のフラストレーションによるスピン・グラス相の出現や¹⁾, 連続する局所的な相転移がおこる Griffiths 相が生じることが指摘されている³⁾。

このような磁性を呈するランダム磁性体の磁気秩序状態をマイクロに研究した例はそう多くはない。本研究は, ミクロな磁気状態のスピン配列を決定するのに有利なプロトン NMR を使って, 結晶水をもつ磁気希釈系のミクロな磁気秩序状態を明らかにすることを目的にしている。結晶水をもつ磁気希釈系についてはそう多くの報告はないので, 比較的強いプロトン NMR 信号が観測される $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性イオンである Mn を非磁性イオン Zn で希釈した試料を作成し, 局所的な磁気状態を調べることにした。

磁気秩序状態では, 磁性体に含まれるプロトンの位置に生じる内部磁場により磁気共鳴信号をゼロ磁場で観測することができる。この内部磁場はプロトンの周りにある各磁性スピンの作り出す磁気双極子磁場の重ね合わせで生じている。双極子磁場は距離の3乗で減少するから, プロトンの近傍にある磁気スピンの作る双極子磁場が内

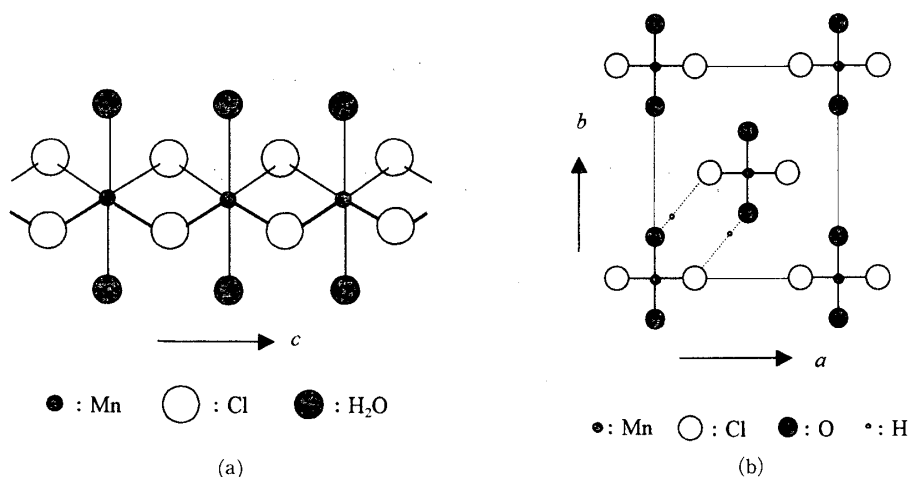


図1 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。(a) c 軸方向に連なるチェーンの図、(b) c 軸方向から見たチェーンの配列図。

部磁場に大きく影響する。したがって、プロトンの近傍にある磁気スピンのミクロな配列を仮定して、プロトン位置に生じる内部磁場を計算した結果とプロトン NMR の実験結果をつきあわせることで局所的な磁気状態を知ることができる。

1.2 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造と磁性

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を図 1 (a), (b) に示す。4つの塩素イオンと2つの水分子が八面体をつくり中心に Mn が位置する。この八面体が2つの塩素イオンを共有して c 軸方向に連なってチェーン構造をつくる。チェーンは図 1 (b) に示すように配置して結晶になる。チェーン間は水素結合 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ で結びついている。結晶空間群は $C/2m$ 、室温での格子定数は $a=7.409[\text{\AA}]$, $b=8.800[\text{\AA}]$, $c=3.691[\text{\AA}]$, $\beta=98.67^\circ$ である⁴⁾。磁性はネール点が $T_N=6.90\text{K}$ の反強磁性体である。チェーン内での Mn-Mn 間の交換相互作用は -0.45K で反強磁性的、最隣接チェーン間では -0.48K でやはり反強磁性的である⁵⁾。反強磁性用でのスピン配列は Spence らがプロトン NMR で決定した。スピン容易軸は b 軸で、 c 軸方向につらなるチェーン内の Mn スピンは反強磁性的に結合している。 ab 面内の Mn スピンは強磁性的に結合している⁶⁾。

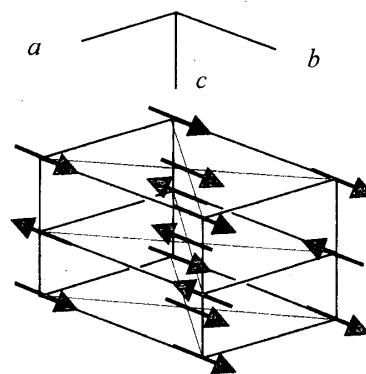


図2 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン配列。 ab 面内は強磁性配列、 ab 面間は反強磁性配列になっている。

2. 試料作成

試料は、市販の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と ZnCl_2 の適量を蒸留水に溶かし、 75°C で水をゆっくり蒸発させて作った。析出した結晶内で Zn の濃度分布ができるのを少なくするために、仕込み量の約半量が析出した段階で、溶液から析出結晶を取り出した。取り出した結晶は針状で、結晶と結晶の隙間に溶液を含んでいた。4 水和物の析出を防ぐため、ろ紙に載せて 75°C で乾燥させた。

作成した試料は、室温で、粉末 X 線回折により結晶構造を確認した。得られた X 線回折パターンを図 3 に示す。x=0.08 の試料の X 線回折パターン図の中に括弧で示した数値は面指数である。いずれの試料も $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じ回折パターンを示し、 ZnCl_2 の反射は見られない。このことから $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Mn が Zn に置き換わった試料ができていると判断した。Zn 置換量は高周波誘導プラズマ発光分光分析 (ICP 発光分光分析) により決定した。Zn の仕込み値と ICP 発光分光分析により求めた析出値との関係を図 4 に示す。Zn の仕込み値の増加とともに、析出値は増えている。Zn の仕込み値が 80% 以上では $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を母体とした結晶はできなかった。ICP 発光分光分析からは、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Mn は最大 $28 \pm 3.5\%$ の Zn で置換できることが分かった。

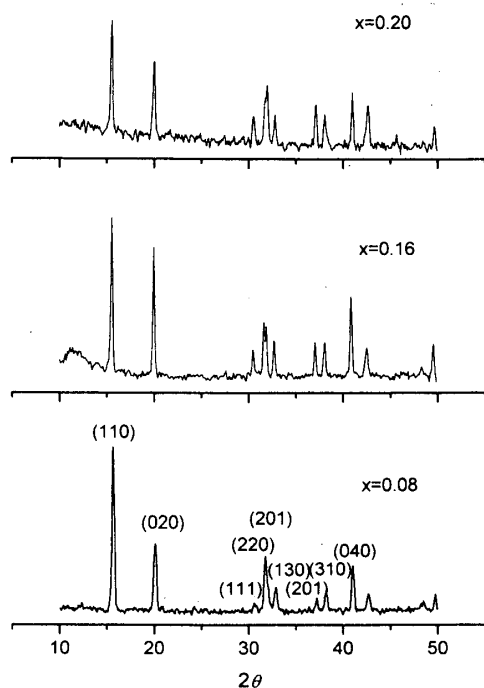


図 3 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折パターン。Zn 濃度 x は ICP 発光分光分析により決定した値である。

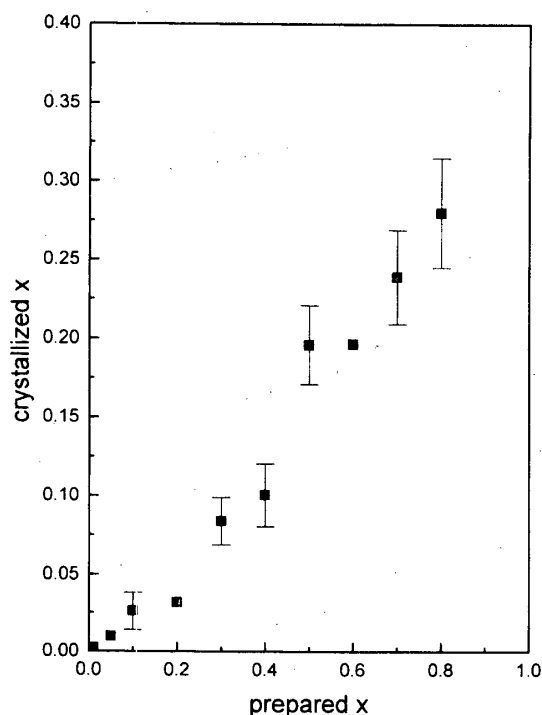


図 4 仕込んだ Zn の濃度と析出した結晶の Zn 濃度の関係。析出した結晶の Zn 濃度は ICP 発光分光分析により決定した。

た。

3. 磁気測定

磁化は、粉末状の試料で、SQUID 磁束計 (Quantum Design 社製 MPMS) を使って測定した。図5はいくつかの試料について帯磁率の温度変化を示したものである。全体的に帯磁率は低温に向かって増大している。図中に矢印でネール点を示す。ネール点ではわずかな帯磁率の変化しか見えていない。ネール温度は Zn 置換量が増えるとともに減少しているが、減少量はわずかである。図6にネール温度の Zn 置換量依存を示す。図には磁性イオンである Co や Fe で置換した場合も含めて示している^{7,8)}。Co や Fe で置換したときのネール点の減少に比べ Zn で置換したときのネール点の減少は小さい。

4. プロトン NMR

プロトン NMR は通常のスピンエコー法を用いて、ゼロ磁場において、液体ヘリウ

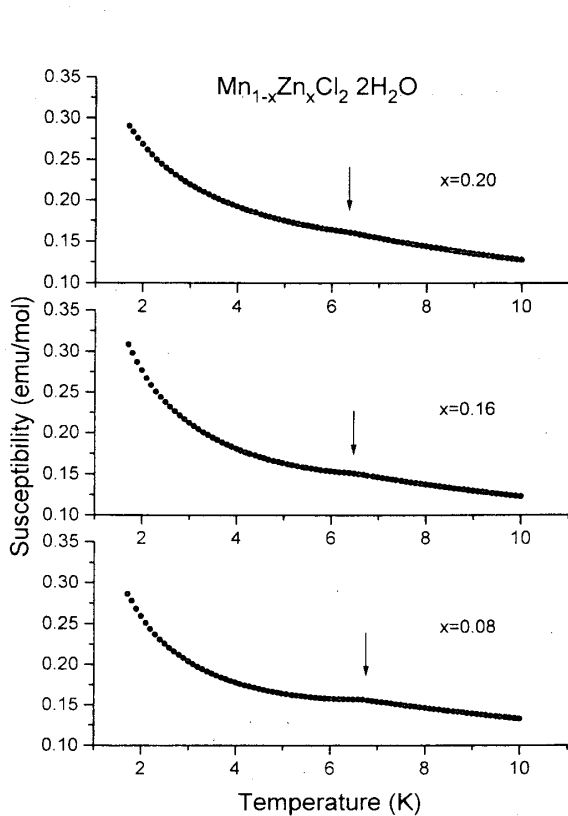


図5 $Mn_{1-x}Zn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ の帯磁率の温度変化。図中に示す矢印はネール点を示す。

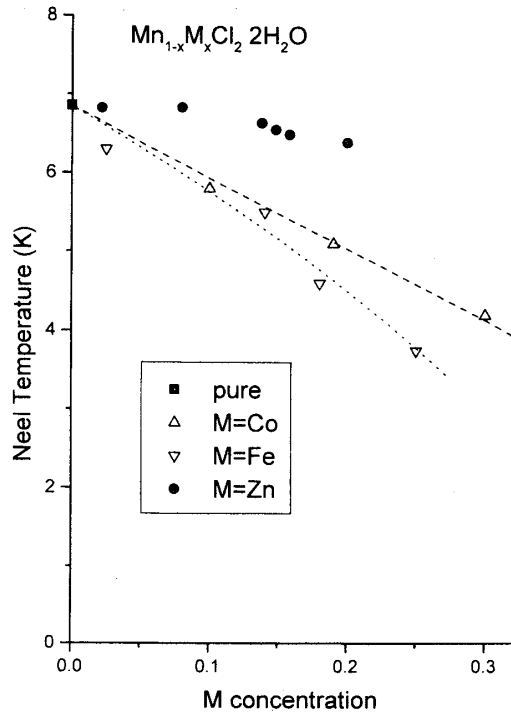


図6 $Mn_{1-x}Zn_xCl_2 \cdot 2H_2O$ のネール点の Zn 置換量依存(●)。同時に磁性イオンである Co (Δ), Fe (∇) で Mn を置換したときのネール点の置換量依存も図示している。図中の点線, 破線は見やすいように測定点を滑らかに結んだ線である。

ム温度4.2K と、液体ヘリウムをポンピングして得られる1.4K の2つの温度で観測した。

4.1 スペクトルと半値幅

1.4K におけるプロトン NMR スペクトルが Zn 置換量 x の増加とともに変わる様子を図7に示す。Zn 置換量の増加とともにスペクトルの線幅が広がっており、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Mn が Zn に置き換わっていることが確認できる。20MHz 近傍で弱いサテライト共鳴線が観測されている。このサテライト共鳴は Zn 置換量が増えるにしたがい強くなっている。スペクトルのピークの位置は Zn 置換量が変わってもほとんど変化しない。Zn 置換量に対するプロトン NMR の半値幅をプロットしたものが図8である。図中の実線はシミュレーションで得られた NMR 半値幅の Zn 置換量依存である。詳細はセクション5で述べる。いくつかの試料について測定した4.2K におけるプロトン NMR の半値幅の Zn 置換量依存を同じ図に示す。1.4K に比べ線幅が狭く、かつ Zn 置換による変化が小さい。

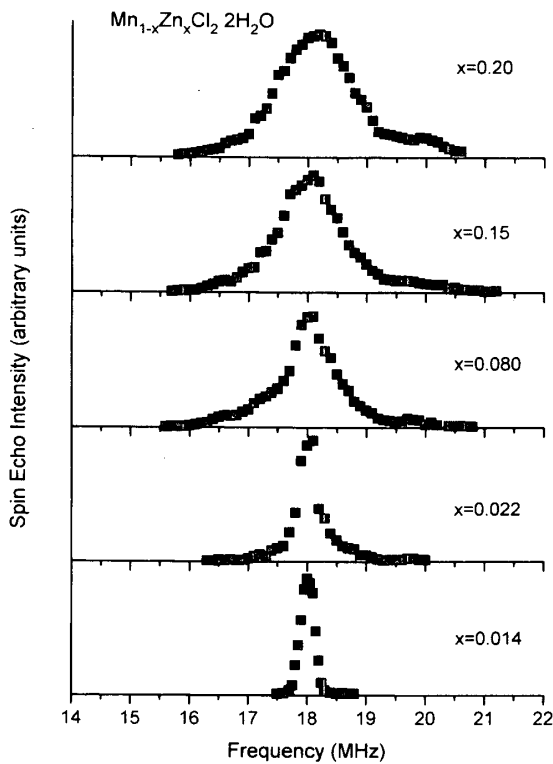


図7 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の1.4K、ゼロ磁場でのプロトン NMR スペクトル。図中の x は Zn 濃度を表わす。

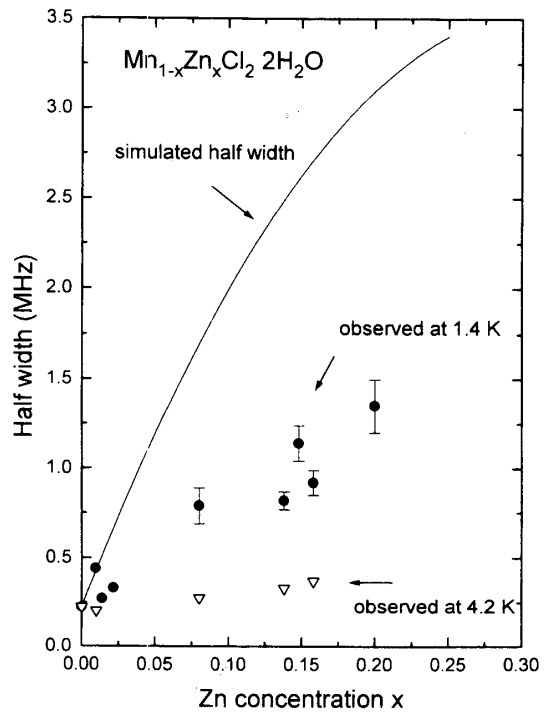


図8 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の1.4K でのプロトン NMR の半値幅の Zn 置換量依存。実線はシミュレーションの結果を示す。(本文参照)

4.2 スピン・エコー・ディケイと緩和時間

図9にいくつかの試料についてスペクトルの強さが最大になる周波数で測定したスピン・エコー・ディケイの様子を示す。横軸はエコーが最大になる時間 2τ (単位は μs)、縦軸はエコー強度の対数 (任意スケール) である。いずれの場合もエコーは振動しながら減衰している。この減衰はひとつのスピン-スピン緩和時間 T_2 で表わされる指数型減衰と減衰振動の和,

$$I = I_0 e^{-t/T_2} + A e^{-t/T_2'} \sin(\omega t + \alpha)$$

でほぼ近似できる。減衰振動の周期 ($2\pi/\omega$) は Zn 置換量が変わってもほとんど変わらなかった。この周期は結晶水の2つのプロトンが互いのプロトンの位置に作る磁気双極子磁場により生じる共鳴線の分離に相当する周期とほぼ一致している⁹⁾。指数型減衰部分より求めたスピン-スピン緩和時間 T_2 の Zn 置換量依存を図10に示す。Zn 置換量の増加とともに T_2 は長くなる。4.2K でのスピン-スピン緩和時間は1.4K に比べ短く、Zn 置換量依存も小さい。

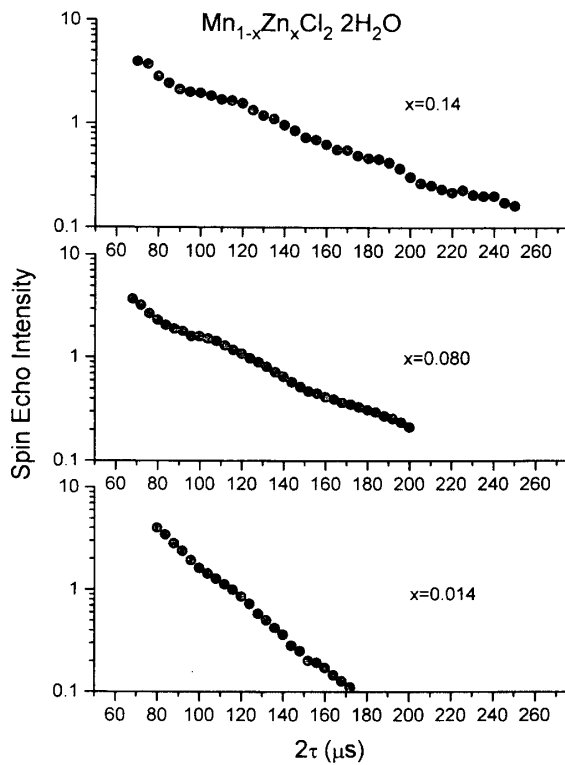


図9 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン・エコー・ディケイ。

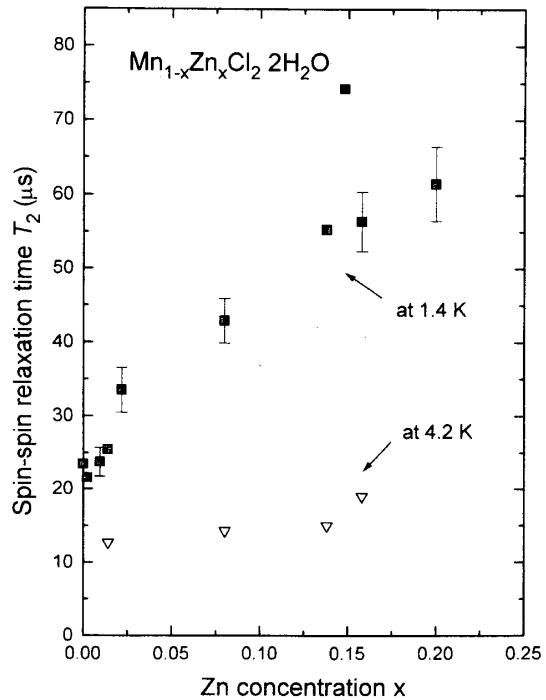


図10 スピン-スピン緩和時間 T_2 の Zn 置換量依存。

5. 議 論

5.1 スペクトルのシミュレーション

$\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性イオン Mn^{2+} がプロトンの位置に生じさせる内部磁場を計算し、スペクトルを求め、実験結果と比較検討する。磁性イオンは点磁気双極子モーメントであると仮定する。プロトンからの距離が最も近い磁性イオンから数えて i 番目の位置にいる磁性イオンがもつ磁気双極子モーメントを μ_i 、プロトンから見た位置を r_i とすると、双極子磁場 H_d は

$$H_d = \frac{1}{r_i^3} \left\{ \mu_i - \frac{3(\mu_i \cdot r_i)r_i}{r_i^2} \right\}$$

となる。この双極子磁場を計算するのに、Morosin ら⁴⁾が求めた室温での $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と水素の原子位置座標

$$x=0.0863 \quad y=0.3031 \quad z=0.098$$

を使った。Mn スピンのスピン値は Mn^{2+} イオンのスピン値 ($S=5/2$) に等しいとして、磁気双極子モーメントの大きさは $5\mu_B$ とした。内部磁場を計算するためにはプロトンのまわりにある個々の Mn イオンがプロトンの位置に作り出す双極子磁場のベクトル和を求める必要がある。まず、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造は、Zn で置換されずに残る Mn が母体の $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じスピン配列を保ったままであるとした。実際の和は、次のようにして計算した。プロトンに近接する20から30個の格子点に Mn と Zn を濃度比でランダムに配置させる。幾通りも考えられる配列のそれぞれについて Mn イオンが作る双極子磁場を計算し、それに対応する内部磁場を求める。このようにして求めた各内部磁場による共鳴は実験で求めた $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の線幅と同じ線幅を持つとしてスペクトルを計算した。最終的なスペクトルは個々のスペクトルの重ね合わせとして求めた。図11はいろいろな

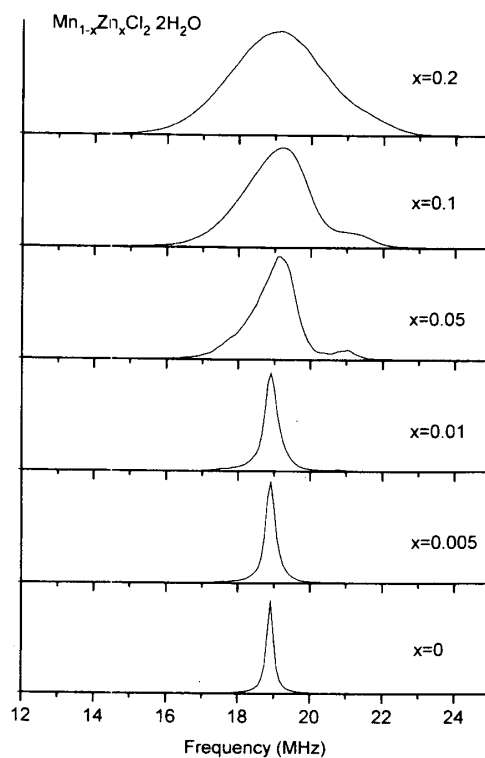


図11 スペクトルのシミュレーション結果。図中の x の値は Zn 濃度を表わす。

Zn 置換量においてシミュレーションで求めたプロトン NMR のスペクトルである。

スペクトルの共鳴の強さが最大になる位置はシミュレーションでは約19MHz となっており実験との一致は悪いように見える。この不一致の原因は、NMR を1.4K の温度で観測していることから、この温度では Mn スピンの熱平均値が熱攪乱により $5\mu_B$ より小さくなっていることによると考えられる。それに、双極子磁場の計算に室温での格子定数、原子座標を使っていることも影響していると思われる。スペクトルは Zn 置換量が増えるにつれて広がるとともに、スペクトルの高周波側にサテライト共鳴が現れ、大きくなっていく。しかし $x=0.2$ になると、スペクトルの広がりが大きくなってしまいうため、サテライト共鳴は広がりの中に隠れてしまう。スペクトルの強さが最大になる共鳴の位置は Zn 置換量によらずほぼ一定である。

5.2 実験結果との比較

図11のシミュレーション結果と図7の実験結果と比較してみると、両者は定性的には一致している。しかし、図8に示すように、線幅を Zn 置換量に対してプロットしてみると、同じ Zn 置換量における線幅のシミュレーションと実験結果との違いは大きい。この違いを、 $x=0.15$ の試料について詳細に検討してみる。実験で得られたスペクトルの強さが最大の位置とシミュレーションで得られるスペクトルの強さの最大の位置を合わせるために、Mn の磁気モーメントの大きさを5.0から $4.74\mu_B$ に小さくして求めたシミュレーションの結果と実験結果を一緒にして図12に示す。実験結果はシミュレーション結果に比べて線幅がかなり狭い。約20MHz 近傍のサテライト共鳴の強さもシミュレーション結果と比べて小さい。いろいろなスピン構造を仮定してスペクトル

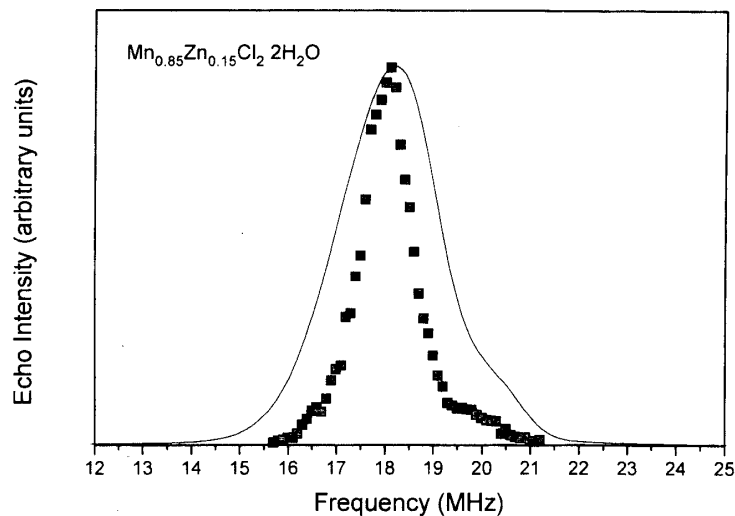


図12 $x=0.15$ の試料における実験結果とシミュレーションとの比較。■が実験で得られた結果、実線がシミュレーションで得られた結果である。

を計算してみたが実験結果に近づけることはできなかった。シミュレーションではスピン配列をランダムにすればするほど線幅は広がる結果となった。

次に考えられることは、Zn 置換量は ICP で求めた値よりかなり小さいのではないかということである。しかし、4.2K の幅に比べ1.4K の線幅はかなり広がっていること、1.4K は絶対零度に比べまだ高温であることなどを考慮すると、より低温ではまだまだ線幅は広がると予測される。ところが、希釈により生じたスペクトルの広がりが温度の上昇とともに狭くなるというスピン構造の変化は考えにくい。そうすると、この希釈系において、スピン系の動的な振る舞いが温度変化し、それがプロトン NMR に反映していると考えるのが適当かもしれない。プロトン NMR の温度変化の測定が望まれる。

6. 結 論

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Mn を非磁性イオンの Zn で置換した試料を作ることができた。ICP 発光分光分析で最大28%の Mn を Zn で置換できることが分かった。プロトン NMR のスペクトルは Zn 置換量が増えると広がるとともに、サテライト共鳴が観測された。すべての試料でスピン・エコーは振動しながら減衰した。指数型で減衰する部分はほぼひとつのスピン・スピン緩和時間 T_2 で記述でき、その緩和時間は Zn 置換量の増加とともに長くなった。Mn を Zn で置換しても、置換されない Mn は母体の $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じスピン構造を保つとして計算して得たスペクトルの線幅に比べ、実験で得られた線幅はかなり狭いものであった。Zn 置換量が大きくなると、線幅は1.4 K と4.2K では大きく変化した。希釈によって広がった線幅が温度上昇とともに狭くなるようなスピン構造の変化は考えにくく、スピン系の動的な振る舞いを考慮する必要がある。

本研究で用いた試料の希釈濃度の範囲ではプロトン NMR の線幅の広がりがそんなに大きくないことからスピングラスが生じている可能性は少ないが、局所的な磁性は希釈することでかなり不安定になっていることが示唆される。

参考文献

- 1) K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58** (1986) 801.
- 2) K. Katsumata, M. Kobayashi and H. Yoshizawa, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 960.
- 3) R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 17.
- 4) B. Morosin and J. Graeber, J. Chem. Phys. **42** (1965) 898.

- 5) J. N. McElearney, S. Merchant and R. L. Carlin, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 906.
- 6) R. D. Spence and K. V. S. R. Rao, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2470.
- 7) G. C. DeFotis, D. S. Mantus, E. M. McGhee, K. R. Echols and R. S. Wiese, *Phys. Rev. B* **16** (1988) 11486.
- 8) G. C. DeFotis, C. Pohl, S. A. Pugh and E. Sinn, *J. Phys. Chem.* **80** (1984) 2079.
- 9) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 327.