

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性とプロトンNMR

浜崎 達一

1. 序

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は単斜晶系に属し，空間群は $P2_1/c$ ，格子定数は $a=7.716 \text{ \AA}$ ， $b=9.122 \text{ \AA}$ ， $c=11.457 \text{ \AA}$ ， $\beta=91.46^\circ$ である⁽¹⁾。八面体 $[\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ がClを共有して b 軸方向に連なり，1次元チェーン構造を形成している。チェーンは互いに水素結合で結びつき， bc 面内で層を形成しており(図1参照)， CH_3NH_3 イオンがこれらの層を分離している。(図2) 温度を下げていくと，188.5Kで構造転移をおこす。 a 軸方向の構造が重なり斜方晶系の構造になるとされているが詳細な構造は不明である。

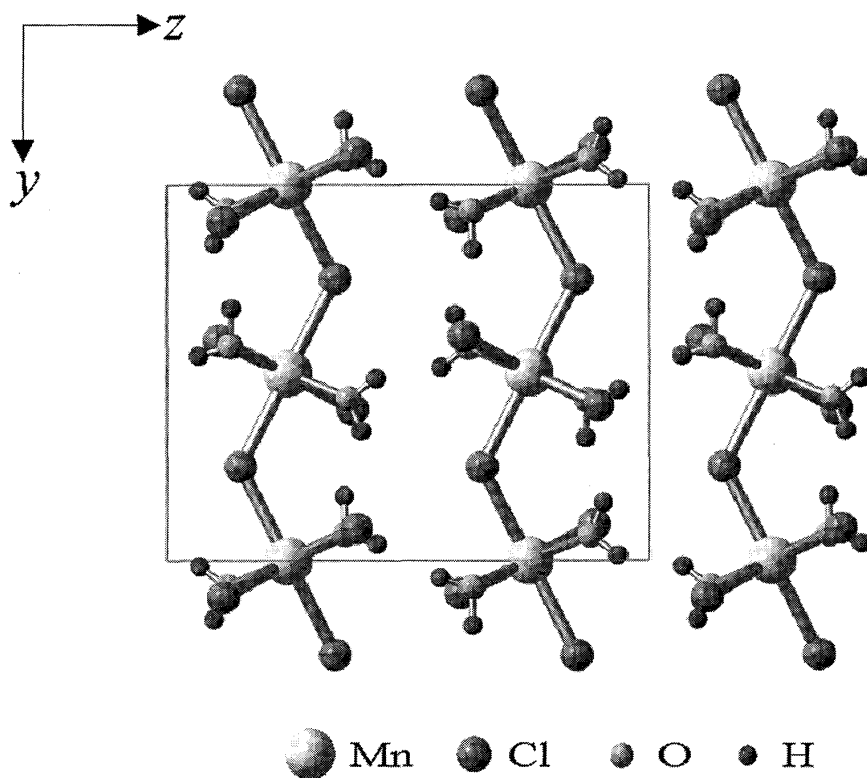


図1 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の bc 面投影図。見やすくするために CH_3NH_3 イオンは省略した。図中の四角で囲んだ部分が単位格子。

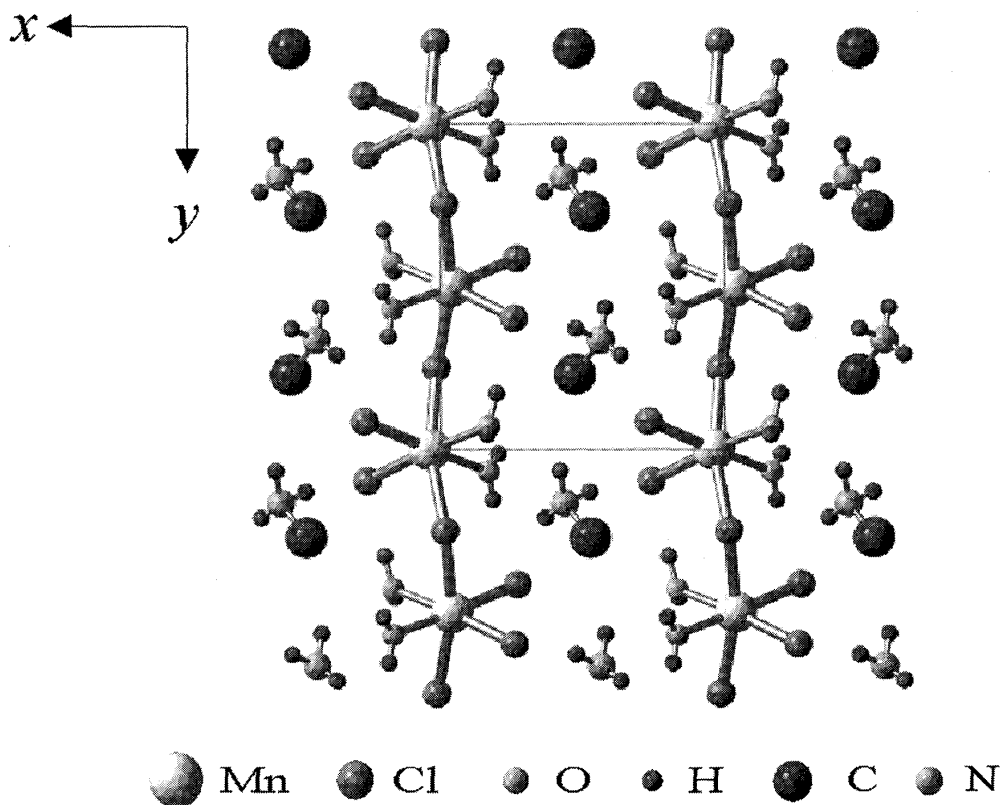


図2 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の ab 面投影図。見やすくするためにメチル基の水素は省略した。図中の四角で囲んだ部分が単位格子。

このような結晶構造から、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Mn^{2+} スピンはチェーン方向に反強磁性的に結合し、約10K以上での帯磁率の温度変化は $S=5/2$ の1次元反強磁性ハイゼンベルグ・モデルで良く記述できることが報告されている⁽²⁾。温度を下げていくと、4.12Kで3次元反強磁性相に転移する。スピン容易軸はほぼ a 軸である。

最近、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のMnをCdで希釈していくと、微小な自発磁化が現れることが報告された⁽³⁾。その起源は明らかになっておらず興味を持たれる。一方、われわれは希釈磁性体の局所的な磁気構造に関心を持ち、なかでも結晶水をもつ3次元ハイゼンベルグ型希釈磁性体を作成し、プロトンNMRを使って研究してきた。今回は1次元のハイゼンベルグ反強磁性体である $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を対象に、MnスピンをCdで希釈したときの局所磁性を調べるべく、AC磁化、比熱、プロトンNMRを測定したので報告する。

2. 実験

試料は $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ と $(1-x)\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + x\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ を2:3の割合で蒸留

水に溶かし、室温で水をゆっくり蒸発させて作った⁽²⁾。試料の均一性をよくするため、蒸留水に溶かした総量の約半分が析出した段階で取り出した。Cdの仕込み量が2～3%を超えると、最初の段階で白色の結晶が析出した。この結晶は磁性を持たなかった。この結晶を取り除くと、その後、薄いオレンジ色がかったピンク色の細い角柱状の結晶が析出した。この結晶は磁性を持っていた。2:3とは異なる比率で析出させた場合は(CH₃NH₃)₂MnCl₄あるいはMnCl₂·4H₂Oの析出の可能性が指摘されているが⁽²⁾、結晶の色からこれらが析出してはしないと判断した。出来上がった試料のMnおよびCdの濃度比はICP発光分光分析により決定した。その結果を図3に示す。Mnと置換できるCdの濃度は約4%が限度であることが分かる。

AC磁化と比熱はQuantum Design社製PPMS (Physical Property Measurement System)のACMSオプションおよび比熱測定オプションを用いて測定した。プロトンNMRの測定には通常のスピンエコー法を用いた。

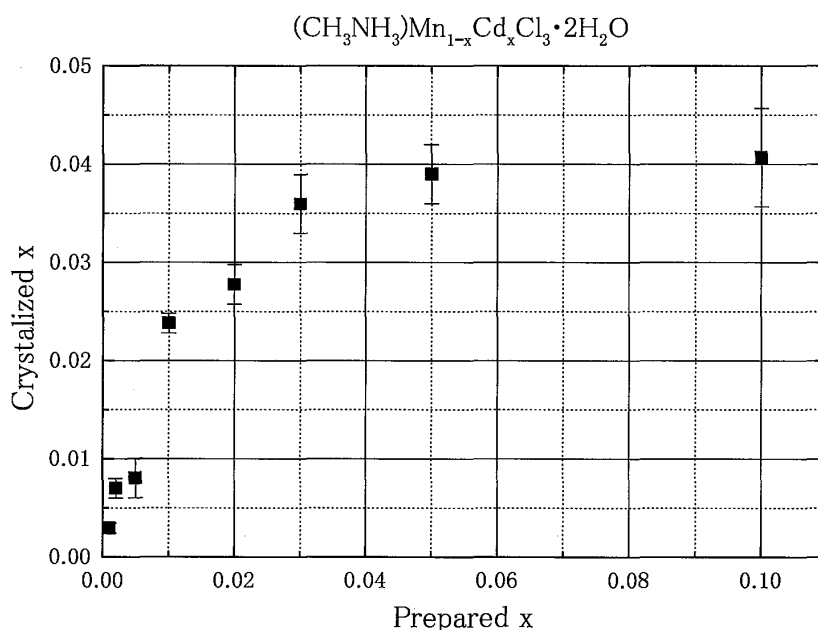


図3 Cdの仕込み量と析出量の関係。

3. 実験結果

3-1 AC磁化と比熱

図4にいくつかの(CH₃NH₃)Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂Oについて、AC磁化の温度変化を示す。わずかな量の非磁性CdでMnスピンを希釈しただけで、低温でAC磁化が急激に

増大する。これは非磁性イオンがMnスピンの1次元鎖を断ち切り、断ち切られた鎖の端にあるMnスピンの常磁性的に振る舞うことによると考えられる。したがって、AC磁化の温度変化より磁気転移温度を決定するのは難しい。

図5に $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のいくつかの試料について、磁気比熱の温度変化を示す。希釈していない $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではλ型のシャープな磁気比熱の変化が見られる。磁気比熱がピークを示す温度はCd希釈量が増加するとともに下がっていく。また、転移点近傍での磁気比熱のシャープさがなくなり、まるまってくる。

転移温度は磁気比熱がピークになる温度とした。図6に転移温度のCd希釈量依存を示す。図にはPaduan-Filhoら⁽³⁾の結果も合わせて示した。転移温度はCd希釈量の増加とともに直線的に低下している。

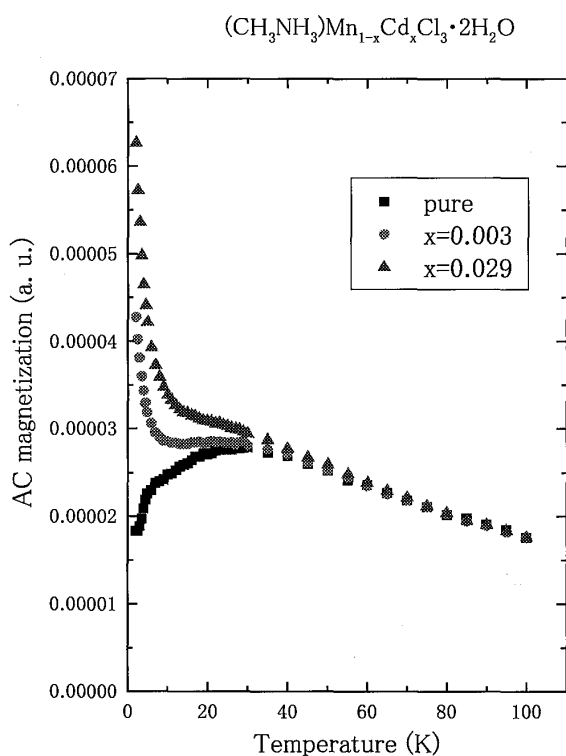


図4 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のAC磁化の温度変化。

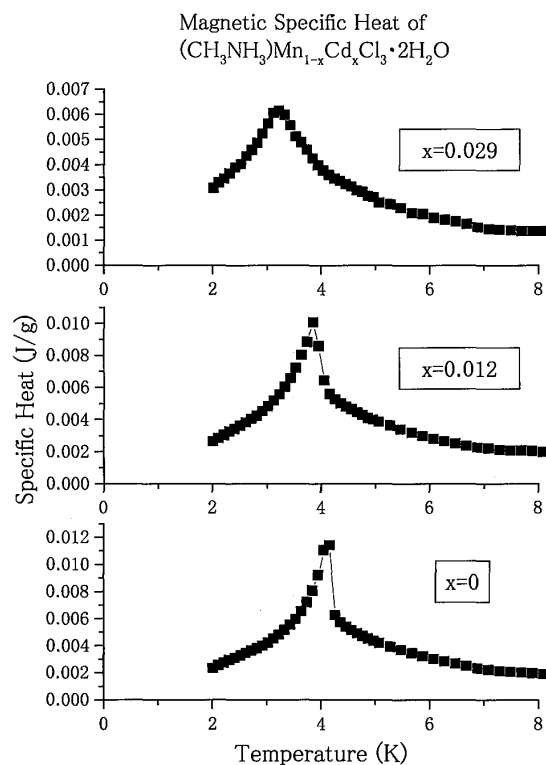


図5 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱の温度変化。

3-2 プロトンNMR

図7にいろいろなCd希釈量をもつ試料についてプロトンNMRのスペクトル（高周波数側）を示す。プロトンNMRは、温度が1.3~1.4K、ゼロ磁場で測定した。この共鳴周波数の領域は、Mnスピンの比較的近い位置に配置する結晶水のプロトンが感じ

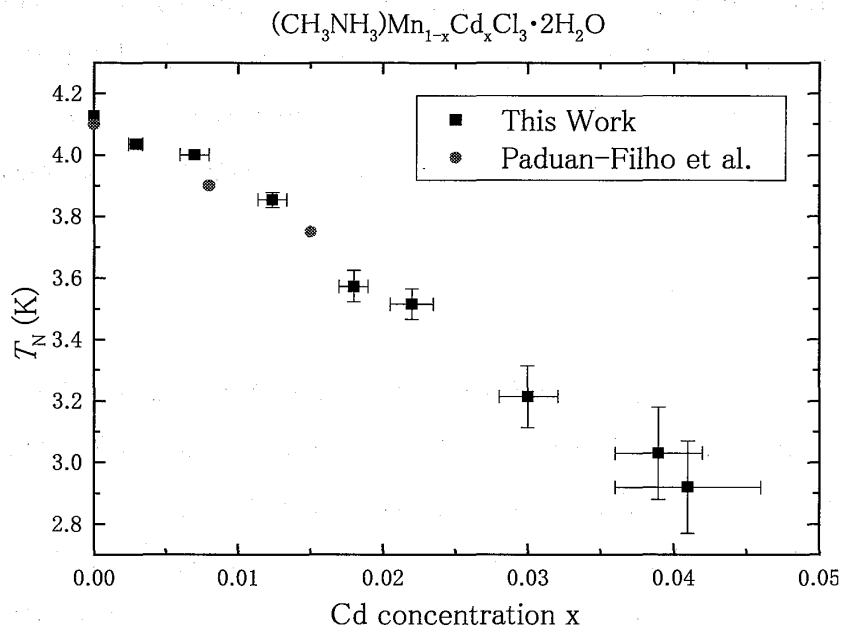


図6 (CH₃NH₃)Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂Oの転移温度のCd希釈量依存。

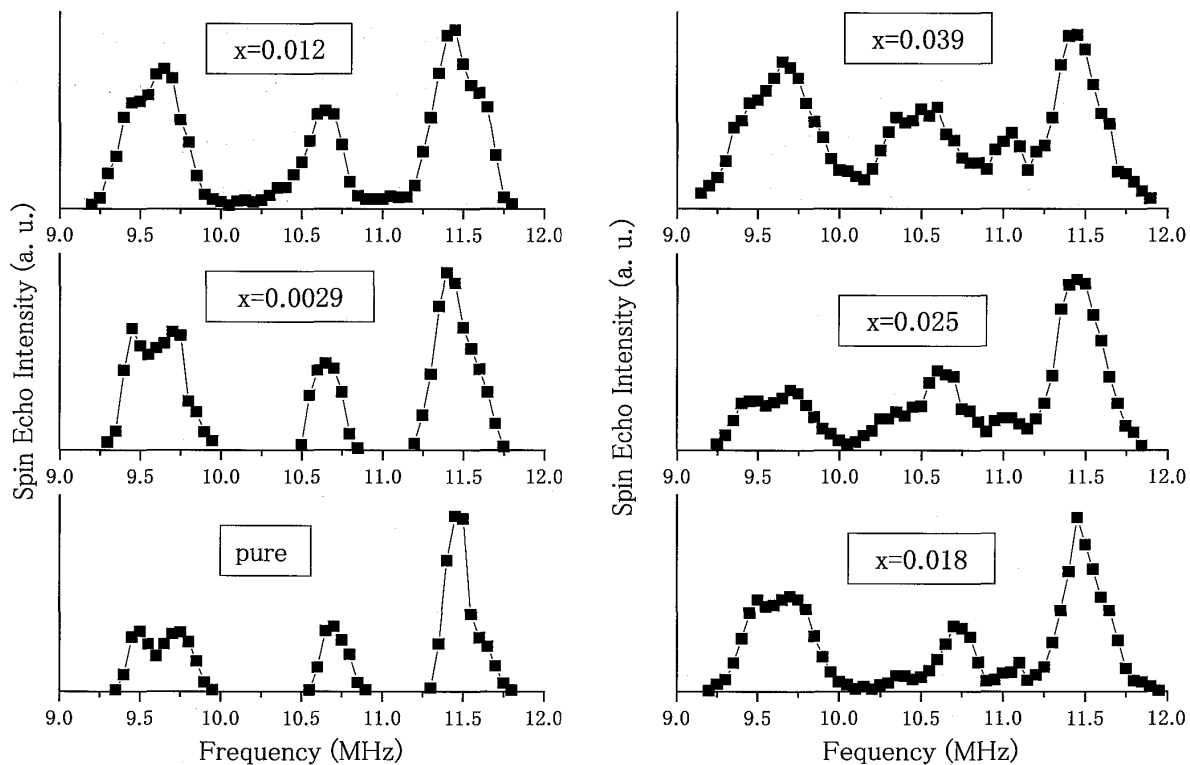


図7 (CH₃NH₃)Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂Oのゼロ磁場プロトンNMRのスペクトル (高周波側)。温度は1.3~1.4K。

る内部磁場に相当すると考えられる。図に示した周波数帯域より低い周波数でもプロトンNMRが観測されるが CH_3NH_3 イオンのプロトンによる信号であり、煩雑を避けるために省略した。希釈によりプロトンNMRの線幅が広がるとともにいくつかのサテライトが生じる。これらのサテライトはCd希釈量の増加とともに強さが増す。

4. 議論

1次元反強磁性体を希釈して3次元磁気相転移温度がどのように変わるかについての報告は多くはない。最近、Eggertらが1次元ハイゼンベルグ反強磁性体の転移温度の希釈濃度依存性について量子論を用いた理論計算結果を報告している⁽⁴⁾。かれらの結果と比較するために、図6をスケールされた不純物濃度(J'/LJ)でプロットしなおしたものを図8に示す。ここでチェーン間とチェーン内の相互作用の比を $J'/J=6\times 10^{-3}$ とした⁽²⁾。 L は平均的なチェーンの長さで、Cd濃度を x とすると $L=1/x-1$ である。実験結果と理論との一致はよくない。図中点線で示した曲線はDupasら⁽⁵⁾の古典論による理論計算の結果である。Dupasらの計算結果のほうが実験結果と良く合っている。プロトンNMRの解析については、室温の結晶構造のデータを用いて双極子磁場の数値計算を試みたが、実験結果との一致は良くなかった。 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MnCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が低温で構造転移をすることが原因であるが、低温での結晶構造が不明のためこれ以上

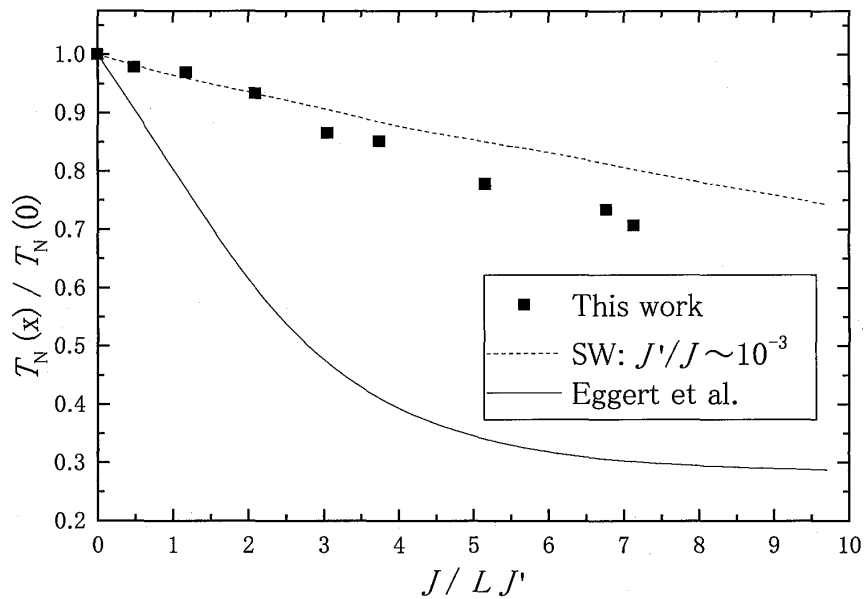


図8 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の転移温度のスケールされたCd希釈量依存。実践はEggertらによる量子論的計算。点線はスピン波と分子場近似による古典論的計算。

の解析は不可能である。低温での結晶構造解析が待たれる。

5. まとめ

(CH₃NH₃)Mn_{1-x}Cd_xCl₃·2H₂Oの磁気相転移温度の希釈量依存を得た。Eggertらの量子論に基づく理論よりはスピン波と分子場近似を用いて計算されたDupasらの古典論による理論のほうが実験結果との一致がよかった。

希釈によりプロトンNMRのスペクトルにサテライトが現れることが観測された。しかし、低温での結晶構造が不明なため、定量的な解析は出来なかった。今後の課題である。

参考文献

- (1) W. Depmeier and K-H Klaska: Acta Cryst. B **36** (1980) 1065.
- (2) S. Shimizu, J-Y. Chen and A. Friedberg: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2398.
- (3) A. Paudan-Filho, C. C. Becerra, and F. Palacio: Phys. Rev. B **58** (1998) 3197.
- (4) S. Eggert, I. Affleck and M. D. B. Horton: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 047202.
- (5) C. Dupas and J-P. Renard: Phys. Rev. B **18** (1978) 401.