

中間秩序形成の動力学と異常記憶現象

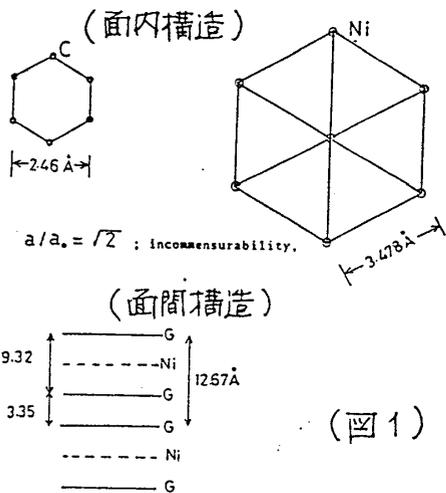
阪大 基礎工 松浦基浩 村上洋一

自然界に見られる多様な相変化の中に中間相として長距離秩序相ではないが所謂短距離秩序とは区別される或る種の“秩序”相を経て秩序化が段階的に進行する場合がある。本稿では二次元XY的強磁性体塩化コバルトのグラファイト層間化合物にみられる特徴的な=段階逐次転移をとり上げ中間相の性格やその形成過程を考える。中間相と低温秩序相において磁化又は消磁過程が遅延=段階緩和現象として観測される温度変化の際に磁化の記憶効果というべき現象が現れる。その様相から中間相は秩序無秩序両相の性格を部分的に併せ有していることが分る。

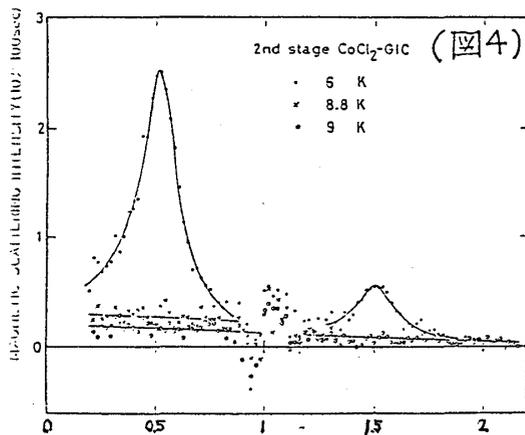
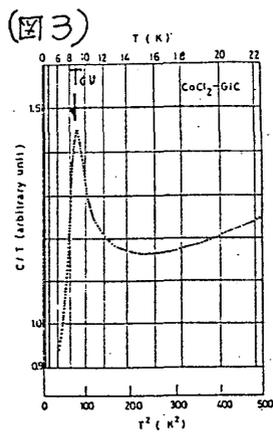
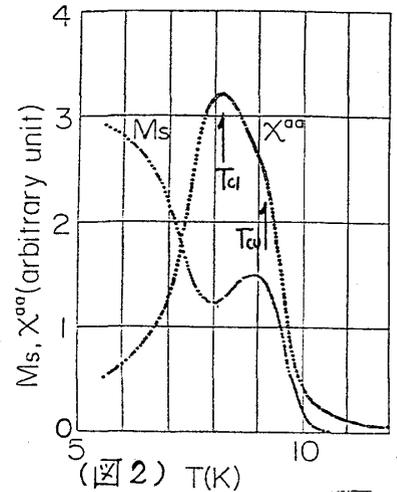
1. 序説 相互作用する多体系においては低温に及ぶと相変化して秩序が形成されるが多くの場合所謂=次相転移として現象し臨界点で一挙に長距離秩序状態に入ることが普通である。中には複数の相互作用の競合等の原因で、いくつかの中間相を経て逐次転移を繰り返す、秩序化が進行する場合もある。双極子相互作用により非整合中間相を形成する三角格子強磁性体などはその一例であるが¹⁾中間相は全て長距離秩序状態として理解されてきた。しかし中間相で相間距離が有限に留り、長距離状態(LRO)は生まれながら自発磁化が現れにくい異常が見られる等通常の常磁性相とは明らかに区別される或る種の中間的秩序状態が形成されている場合が近年ランダム系の中に見出された。有機マンガンという二次元ハイゼンベルグ(2DH)的強磁性体のランダム希釈系の逐次転移がそれによって高温側から順に常磁性相=二次的秩序相=三次的秩序相を経て系全体にわたる三次長距離秩序相へと=段階に秩序化が進行する²⁾。この現象は乱入による対称性の低下に関係しているのがあるが結晶系に外挿して検討してみると、従来の狭い意味でのスケールン規則や普遍性に基づいて理解することは非常に困難でその再検討を要請しているように見える²⁾。

大変長らくは逐次転移の現象が遷移金属塩化物(MCl₂)をグラファイトに挿入した一連の層間化合物(GIC)において最近見出されてきた。以下ではCoCl₂ GICを例としてとり上げて中間秩序相の性格を動力学的観測から探る試みについて述べる。

2. MCl₂・GICにおける段階的秩序化 GICは母体の炭層層と挿入物質とが大変よく結合したサンドイッチ構造をしており(図1)挿入物質の種類に応じて多様な興味深い物性を示す⁶⁾。とくにステーション数に応じて挿入物質の面間距離が系統的に変化した2D系の研究に格好のモデル系として注目されている。図2はCoCl₂ GICの零磁場での自発磁化Mと帯磁率の同時測定結果であり³⁾T_{cu}とT_{cl}で=段階に逐次転移する様子が一目で分る。図3は鈴木等によるX線曲線であり⁷⁾T_{cu}の近傍のピークを示している。又図4は池田等による中性子散乱のプロファイルである⁸⁾T_{cl}以下では面間強磁性の三次秩序が形成されている



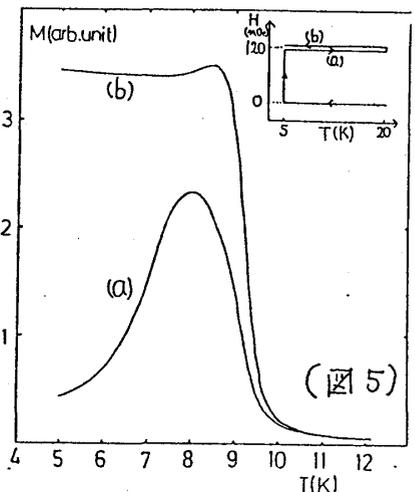
るが T_{Cu} と T_{Cl} の間の温度域では散乱が峰の形をしていて秩序が二次元的に生じていることを示しており注目すべきことである。何故ならこのような純二次元的秩序相の出現は通常の擬二次規則系に対しては普遍性の法則から自由エネルギー的考察¹⁰⁾から平衡状態として期待しを得ないからである。



近年 Jose, Kadanoff 達 (J-K) は 2DXY 系に 6 階対称の外場が加わると高温側の常磁性相から所謂 Kosterlitz-Thouless 相 (K-T 相) 強磁性相の順に逐次相転移が起るとを理論的に指摘した⁹⁾ ところでグラフアイトに押入された $CoCl_2$ の面内構造は $CoCl_2$ 単結晶のものとほとんど変わらないので相互作用

異方性は容易面型で 6 階対称性を有していると推測されている。従って中間相は u によって $J-K$ の指摘した K-T 相になっているのではないかと期待もありこれを確かめようとする試みもなされてきたがまだ何も分かっていないのが現状であろう。若し仮にこの中間相が K-T 相だとすれば弱い面内相互作用を有する K-T 秩序面の集合は K-T 転移後と直ちに三次元的秩序を形成しないことになる。そのようなことは可能かどうか？可能とすればいかなる条件の下で可能であるか？ K_2CuF_6 における三次元的秩序形成などと比較して興味ある問題である。

3. 磁化(常磁)過程における二段階緩和現象 2. で述べた $MCl_2 \cdot GIC$ の特徴的な二段階秩序化の機構についてはこれまでに α のと異なる新しい角度から光を当ててみるのに中間相低温相における緩和現象を調べてみることは興味ある試みであろう。図 5 は押図に示したような過程において測定された磁化曲線である。先ず十分な高温 (20 K) からゆっくりと零磁場冷却すると磁化はほぼゼロ。十分に低温 (5 K) の秩序状態に落ちたところで等温的に外場 H_0 ($=120$ mOe) をかけると直ちに磁化が一掃生じる。(曲線 (a) の 5 K と H_0 の値に相当) α と



分が小さく、高温側に向って等磁場昇温すると曲線(a)が得られる。再び十分高温で完全に常磁性の状態に放置したのち同じ磁場の下で再び小さく磁場中冷却すると曲線(b)が得られる。曲線(b)はその測定時の条件や後に述べるような緩和過程が見られることから、外場H₀での熱平衡磁化曲線と違って差を仕之がたい。容易に分るように曲線(a)と(b)は常磁性状態では一致するが中間相および低温相では大きく異なる。従って(a)の状態は明らかに非平衡状態であって時間の経過とともに小さく(b)の状態に移行するものである。試みに移行の過程を追跡してみた結果が図6である。この二つの曲線(a)(b)は夫々相図に示したように低温相および中間相における温度での緩和過程をそれぞれ示すものであり、その時間とともに対数関数的に非常に小さく平衡状態に向っている。従って短い観測時間の範囲内では常に平衡から十分離れた状態に留まっていると考へてよく、その二つの測定はこの非平衡状態に関するものとして差を仕之がたい。実際この二つの妥当性は、高温から磁場中冷却して種々の温度で等温消磁した直後の残留磁化を連ねた曲線を作ると図2のM-T曲線とほぼ一致することから確かめられている。さて図5を見て気付くことの一つは曲線(a)が図2のX-T曲線と大抵似ていることである。このことから磁場H₀への磁化のやりかたに依存するものでありDC率磁率曲線とみましても、間違いない。一方図5の(a)と(b)の差は自登磁化に由来するものと考えられるが、この二つはM(b)-M(a)が図2のMと良く一致することから確かめられたといえる。この直接的な比較が図7に示されている。

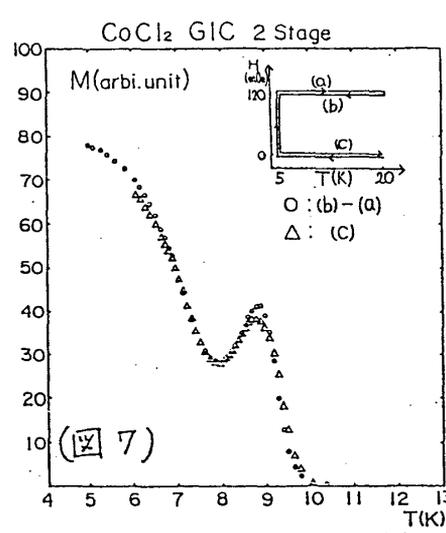
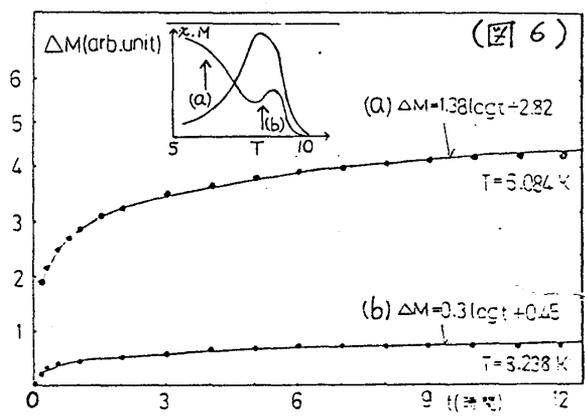


図7は、図6の二つの曲線(a)(b)は夫々相図に示したように低温相および中間相における温度での緩和過程をそれぞれ示すものであり、その時間とともに対数関数的に非常に小さく平衡状態に向っている。従って短い観測時間の範囲内では常に平衡から十分離れた状態に留まっていると考へてよく、その二つの測定はこの非平衡状態に関するものとして差を仕之がたい。実際この二つの妥当性は、高温から磁場中冷却して種々の温度で等温消磁した直後の残留磁化を連ねた曲線を作ると図2のM-T曲線とほぼ一致することから確かめられている。さて図5を見て気付くことの一つは曲線(a)が図2のX-T曲線と大抵似ていることである。このことから磁場H₀への磁化のやりかたに依存するものでありDC率磁率曲線とみましても、間違いない。一方図5の(a)と(b)の差は自登磁化に由来するものと考えられるが、この二つはM(b)-M(a)が図2のMと良く一致することから確かめられたといえる。この直接的な比較が図7に示されている。

4. 非平衡状態における残留磁化と記憶効果 さて前節に見たように低温側へ相転移の磁化(又は消磁)過程は連続二つの緩和過程として現象するものと分かっている。遅い方の過程によって出現(又は消滅)する磁化は未だα磁場下のDC X₁によるもので磁化の中身を反映したものである。遅い方の過程に従う磁化は自登磁化によるもので未だα磁場下の非平衡状態での秩序のパターンを反映したものである。我々はこの二つの過程を動力学的観測に立って検討し中間相の性格をさらにその形成のしくみを探りつゝある。その方法としてゆらぎ成分について付随的現象を追跡することが考えられる。現在広い周波数領域にわたる磁気分散吸収の観測を試み、あるかこゝに付する。遅い緩和の非平衡状態を観測するところから生じた非平衡状態の残留磁化は、それ以前の秩序化(又は重層化)の過程に依存し、その各々が記憶効果として蓄積されていく。別には既に述べたように一定磁場H₀の下で冷却した後消磁したときの残留磁化は、その冷却の各過程で生成した磁化の増分をその

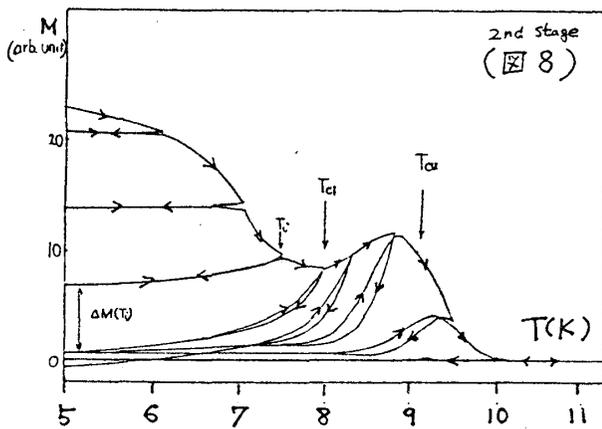
より積分して ΔM のあり方式を導く。

$$M_T = \int_{T_c(\infty)}^{T_f} dM = M_T(f_i, T_f), \quad (1)$$

この積分は如く冷却経路 $f_i(T, H) = 0$ とおきける。又消磁後の昇温過程に T_c 以上述のようにして積分記憶した値を順次とり出して記録していく。しか之れは昇温過程での $M-T$ 曲線は $M_T(f_i, T_f)$ の変数 $T_f \rightarrow T$ と置きかえることにより得られる。例之は図2の $M-T$ 曲線は $f_i(T, H) = 0$ とし特に $H_0 = 120 \text{ mOe}$ の直線上で集積された磁化である。又図5(a)の $M-T$ 曲線は先に述べたように $H-T$ 曲線であり $H=0$ の直線上で集積される磁化は常に零であることを示している。これらの記憶効果をより一般論に確める試みをおこなうがこれはここでは省略する。

5. 中間相における異常記憶現象

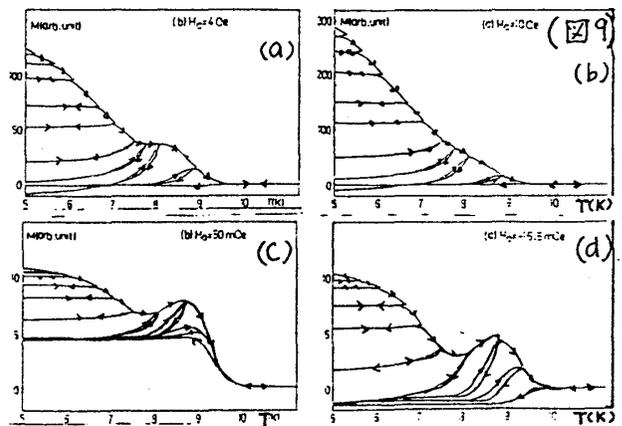
さて残留磁化の温度変化から秩序相の性格をしらべる一つの試みとして一連の昇温降温過程をしらべた結果について述べる。既に述べたように系が一担 T_{cu} よりも高温になり常磁性状態に長く滞在したあとでは低温に向う秩序化の各過程において熱平衡を保持し低温での秩序相に入るとその状態を持続している。即ち外場が与えられれば磁化は常に零である、外場があればその磁場での平衡値をとる。これに



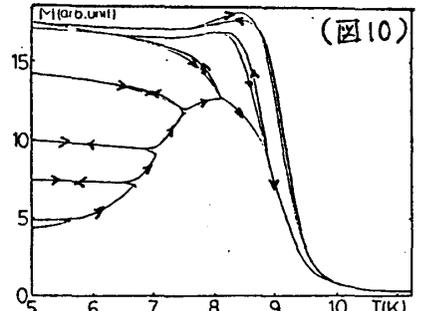
いて系を T_{c1} 以下の或る温度 T_c まで昇温したのを Uターンして温度を下げる時折り返し T_{c1} での残留磁化を保持し続ける。その後再び昇温して T_{cu} までその状態を持続している。そして T_{cu} より高い温度にまで再び最初に記憶している残留磁化値を記録する。図8はこの事情を良く物語っている。

さて面白いことは T_{cu} と T_{c1} の中間の温度 T_c まで昇温した後 Uターンして温度を下げる場合の振舞いである。図8を見れば分かるように磁化は外場の無い場合の平衡値即ち零に向う。この意味では中間相があるか、異常磁性相があるかに見之る。更に驚くべきことは低温で再度 Uターンして昇温すると磁化はまた T_c 道を引き返して T_{c1} と T_{cu} での値に戻ることである。即ち系は低温相で新しい平衡状態に移下するに足らず、むしろ中間相で最初に有していた残留磁化の値をまたもと記憶して行くのである。この現象から見れば系は正しく秩序状態にあるといわざるを得ない。しかしこのエニクな振舞いは最初の磁化記憶の過程即ち多高温からの如く冷却過程の道が T_c に依存していることが図9の (a)(b) を見れば分る。(a)は $H_c = 4 \text{ Oe}$ で (b)は $H_c = 10 \text{ Oe}$ の T_c 磁場中冷却

して系を T_{c1} 以下の或る温度 T_c まで昇温したのを Uターンして温度を下げる時折り返し T_{c1} での残留磁化を保持し続ける。その後再び昇温して T_{cu} までその状態を持続している。そして T_{cu} より高い温度にまで再び最初に記憶している残留磁化値を記録する。図8はこの事情を良く物語っている。



LT 場合、図 8 と同様 の 温度 サイクル を 繰り 返した の ため である。図 9 の (c) (d) は $H_c = 120 \text{ mOe}$ で 処女 冷却 した 後 外場 を 夫々 $+50 \text{ mOe}$ と -16.5 mOe 残した 状態 で 図 8 と 同様 の 温度 サイクル を 繰り 返した の ため であり、担 糸 が 常 磁性 若し く は 常 磁性 的 相 に 入った とき 温度 を 下 げると 新し い 環境 での 平衡 値 に 向う と 比較 目 的 的 である。図 10 は 外場 零 で 処女 冷却 した 後 低温 での 外場 を かけ 後の 温度 サイクル の 様子 を 示した の こと である。図 9 の 場合 と 対照 的 で 中間 相 の T_{ut} から U へ 戻す と 外場 下 での 平衡 状態 に 向う、再 度 U へ 戻す と 再び U の 磁化 値 に 戻る。この 場合 の 磁化 履歴 に 注意 して みる と、DC 磁 場 に よる 磁化 履歴 的 に 残留 磁化 履歴 がある ことを 注意 して みる べき である。以上 の よう に 中間 相 は 低温 相 から 見ると 閉 じた 磁 化 履歴 状態 に ある と し、か ら 思 えば 挙 動 を 示す こと が あり、その 自身 の 残留 磁化 を 記憶 し、或る 種 の 秩序 状態 に ある こと が 又 認め 得る 事 実 がある。従って この T_{cu} と T_u に 対し、この 中間 相 は 秩序 無 秩序 両 相 の 性格 を 部分的 に 兼ね 具 する 文字 通り 中間 秩序 相 と し、か ら 思 えば 得る べき 特徴 的 な こと である。



6. 結語 本研究 において、グラファイト に 挿入 された 遷移 金属 塩化物 に 見られる 特徴 的 な 段階 的な 転移 と、これ に 出現 する 中間 秩序 相 の 性格 を、糸 の 非 平衡 状態 に 対する 磁化 の 記憶 効果 を 追跡 する こと により、いかに 磁 場 的 視 角 に 立って 探索 した。その 結果、これ まで 生 じた よう に 中間 相 は 恐ろしく 過去 に 類例 を 見 ない と 思 った 大 変 興味 あり 性格 を 有 した 或る 種 の 秩序 相 である こと が 分 った。しかし、この 特徴 的 な 性格 は、1 で 述べ た よう な ランガム 糸 と して の 有機 マンガン 混晶 の 場合 と 共通 の 何か 一般 的 な 秩序 化 の 側面 と して 理解 する こと が でき、か ら 思 えば、グラファイト 層間 化合物 に 特有 の 機構 に よって 生 じて いる と 考 えて みる こと が あり 得る こと である。後 者 の 場合 に 2 で 述べ た よう な K-T 転移 と の 関連 性 を 未 解決 に 残 して いる。この 問題 を 解決 する 一つ の 方法 と して 磁化 の 履歴 的 な 性格 を 調べ、この 研究 の いわば 対照 実験 と して の 有機 マンガン 混晶 に 関する 記憶 現象 を 追 ってみる こと が、大いに 参考 に なる こと である。

本研究 は、お 茶 の 水 大 学 の 池田 宏 信 氏、鈴木 正 継 氏、なら び に 筑波 大 学 の 寿 枝 松 宏 仁 氏 の グループ と の 共同 研究 の 一環 と して 始め られた の ため であり、これ ら 諸 氏 の 研 究 的 な 協 力 と 研 究 的 な 支 援 に 厚 い 謝 意 を 表 します。

参考文献

- 1) 新波、鈴木：「三角格子反強磁性体の双極子相互作用による非整合磁気構造」, J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1982) 3488.
- 2) 松浦、小山、村上：「中間秩序形成と乱れ」, 総合研究秩序化過程における協力と乱れ」第一回研究会「ランガム糸の秩序化」報告書 (1984) 83頁.
- 3) 村上、松浦、鈴木、池田：「 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{GIC}$ の秩序化過程」, J. Magn. Magn. Materials; 31-34 (1983) 1171.

- 4) 鈴木,池田,村上,松浦,弄枝,松,西谷,吉崎:「 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{GIC}$ の磁気相転移」,
J. Magn. Magn. Materials; 31-34 (1983) 1173.
- 5) 池田,鈴木,松浦,村上,弄枝,松,西谷,吉崎,遠藤:「 CoCl_2 , NiCl_2 -GIC の磁気相転移」,
田沼等編 "Progress of the Researchs on Graphite Intercalation Compounds"
特別推進研究報告書 4章1節.
- 6) 弄枝,松家:「グラファイト・インターカレーション化合物」,
固体物理, 16 (1981) 434.
- 7) 鈴木,池田,遠藤:「オステージ CoCl_2 -GIC からの磁気的中性子散乱」
Synthetic Metals; 8 (1983) 43.
- 8) 池田:私信
- 9) J. V. Jose, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick, D. R. Nelson;
Phys. Rev. 16B (1977) 1217.
- 10) 松浦:「層状遊離二次元系の遷移転移」,
Physica 108B (1981) 845.