

## 27. フラストレーション系 $ABX_3$ 化合物の相転移 と磁気秩序

—— 1次元鎖三角格子系の統一的理解をめざして ——

京都大学理学部 網代芳民

### §1 序

三角格子反強磁性体 ( $\Delta AF$ ) における秩序化現象は相転移に因り新しい概念を含んでいる。相互作用由りフラストレーションの結果、Ising系における部分的無秩序相、XY系におけるchirality秩序、Heisenberg系における  $\Sigma_2$  vortex秩序などの新しい相転移や秩序相が出現する。

六方晶  $ABX_3$  型物質はC軸方向に磁気鎖をもつ擬1次元磁性体である。磁気鎖がC面内で  $\Delta AF$  を形成していることから鎖内相互作用がフラストレーションを生む。この系において秩序化現象がいかに特異なものであるかについて、これまでの広範な実験事実を整理し、現時点での総合的な理解を試みる。

Ising系  $CsCoCl_3$ 、Heisenberg+weak Ising系  $CsNiCl_3$ 、Heisenberg+weak XY系  $CsMnBr_3$  において、それぞれ固有の特異な振舞いが観測されたが、実験事実の集積を通じて、格子磁化が半巨視的かつ時間スケールで揺らいでいる“動的な長距離秩序”ともいべき描像が得られる。真性の二次元  $\Delta$  のものではない事情が、鎖内の発達した一次元秩序との絡みで興味あるスピン秩序を実現していると考えられる。

### §2 $CsCoCl_3$

$CsCoCl_3$  は弱XY性 ( $\sim 10\%$ ) を含む Ising スピン系で2つの転移温度  $T_{N1} \approx 22K$  と  $T_{N2} \approx 9K$  を持つ。分子場近似に基づいて中間相 ( $T_{N1} > T > T_{N2}$ ) では3つの部分格子のうち1つが無秩序状態にある部分的無秩序相 (PD相)

であると云われている。このことは擬1次元では、三角格子を形成する  
 5本の磁気鎖のうち1本が無秩序性を保持することを意味している。  
 理論的には Monte Carlo 計算などによって2次元 $\Delta$ に限れば、この  
 PD相は安定ではなく部分格子の switching が生じる事が議論され  
 KT転移類似の相であると云われている。

$\text{CsCoCl}_3$  の秩序相において特異な ESR が観測された。(足立) 積分強度  
 が温度上昇と共に  $1/T \exp(-1/T_1/kT)$  に従って急激に増加することから  
 鎖内相互作用の大きさ  $|J| \approx 75\text{K}$  に相当する大きな励起エネルギーを要する  
 励起状態に関係している。1次元 Ising AF の励起状態はスピンの上向き、  
 下向きの繰り返しが1ヶ所だけとされた。いわゆる磁壁が存在する状態  
 である。この磁壁は弱いXY性相互作用 ( $J_{xy}$ ) によって鎖内を伝播する  
 ソリトンである。その通過によって鎖内のスピンは順次反転し、磁気鎖は  
 無秩序性を保持する。観測された ESR は磁壁ソリトンに由来する。

この ESR の線幅の温度変化はソリトンの運動と密接に関係している。  
 低温相で一定であるが、中間相では  $\exp(-1/T_1/kT)$  に従って増加する。(菊池)  
 低温相で静止している磁壁が中間相で動くことにより衝突を発生し有限  
 の寿命を有するため生じる線幅であると考えられる。線幅を寿命の逆数、  
 すなわち励起磁壁の相数  $\exp(-1/T_1/kT)$  と伝播の速さ  $|J_{xy}|/h$  に比較する  
 衝突の頻度で表わすと実験結果が言明できる。

$\text{Mn}^{2+}$  の不純物共鳴から得られる情報も貴重である。低温相では  $\text{Mn}^{2+}$   
 イオンに特徴的な6本超微細構造線が観測される。(菊池)  $\text{Mn}^{2+}$  スピン  
 は  $\text{Co}^{2+}$  に囲まれているにもかかわらず全く静的な環境にありことを証明している。  
 中間相では磁壁が動いて  $\text{Co}^{2+}$  スピンの向きを反転させるから内部磁場に  
 揺らぎが生じ、共鳴線は強度を失って消失する。

$^{133}\text{Cs}$  の NMR 緩和時間  $T_1$  は  $T_1$  でなく  $T_1^2$  で顕著な異常を示す。(沖田)  
 $T_1$  の両側相でスピン揺動の性格が余り変化せず、 $T_1^2$  の両側相で大きく  
 変化することを示している。 $T_1^2$  以上の中間相、常磁性相では磁壁ソリトン  
 によるスピン揺動が期待される温度変化  $1/T_1 \propto \exp(1/T_1/kT)$  であり、

低温相では磁壁の静止に於てスピン系の揺動はさやめて小さく、格子振動をも考慮したランダム過程 (ノイズ) で説明できる。更にこの初期緩和時間とは別に低温相では例えば  $4.2\text{K}$  で数時間乃至数週間緩和を伴った時間に対して対数的な変化をする。局所的な平衡の後、マクロな平衡に向かうような二段階過程の緩和である。低温相ではスピンの動きは緩慢で、多数のスピンから成るブロックが近接したエネルギーを持つ準安定状態にとどまっておき、磁壁ソリトンの静止に見られるように乱れが局所的に保持されていると考えられる。温度が上昇し、 $T_{N2}$  近傍の熱的揺動が大きくなって乱れの凍結を解除すると磁壁はソリトンとして伝播する。

最近の NMR スペクトルの詳細な研究 (菊池) によると低温相、中間相における内部磁場の角度変化は、分子場理論から期待されるフェリ相、PD 相の存在を支持する。同時にスペクトルの温度変化から、温度上昇につれて  $T_{N2}$  近傍でフェリ相の部分格子のうち  $1/2$  が次に上向き、下向きのスピン反転頻度を増しながら PD 相に移行する過程が示された。この PD 相も更に温度が上昇すると次に時間的に変動し、 $T_{N1}$  以上の常磁性相に移行する。

### §3 $\text{CsNiCl}_3$

$\text{CsNiCl}_3$  は C 軸を容易軸とする Ising 性を示す Heisenberg スピン系である。二つの転移温度  $T_{N1} \approx 4.9\text{K}$  と  $T_{N2} \approx 4.3\text{K}$  を持つ。低温相では AC 面内  $120^\circ$  構造の三角スピン配列になる。中間相 ( $T_{N1} > T > T_{N2}$ ) の秩序状態がどのようなものか Ising 系  $\text{CsCoCl}_3$  との比較において興味深い。

Q バンド ESR の結果は示唆に富んでいる。(図 4) 共鳴が  $T_{N1}$  を横切つて連続的に観測され、 $T_{N1}$  以下で共鳴位置が結晶方位によるほぼ等方的に低磁場側に移行する。通常、秩序化に伴って現れる線幅の異常増大が  $T_{N1}$  でなく  $T_{N2}$  で生じる。ESR で見る限り、 $T_{N1}$  で臨界異常がなく中間相は短距離秩序状態が連続しているかのように振舞う。系が異方性を示さないという意味ではスピンの向きが決まっていな

ごく常磁性的であり、線幅の増大でわかるように  $T_{N2}$  に向かってスピン揺動が次第に緩漫となり  $T_{N2}$  でゆがみに異常が生じている。この事実は、中性子回折でスピンの  $c$  軸成分の秩序のみが中間相で観測されることを考慮してもなお、中間相が動的な状態にあることを示唆している。最近の NMR スペクトルの詳細な研究(前川)によつて、中間相においては 3 つの部分格子磁化が低温相と同様に  $ac$  面内で三角配置をとりながらも、この面内で相対的にゆがりと回転し、更に  $c$  軸まわりにも回転しているモデルが提案された。このモデルでは  $T_{N1}$  で動的な  $ac$  面内三角配列が形成され、 $c$  軸成分の磁化は 3 つの部分格子上で位相を  $120^\circ$  ずらして時間と共にゆがりと正弦波(角数的)に変化する一方  $c$  面内成分は  $c$  軸回転のため消失している。動的な三角配置により生じた XY 的性格の chirality が  $T_{N2}$  で秩序化する。 $c$  軸回転が静止するのに対応して  $c$  面内成分が  $T_{N2}$  から出現する。

$ac$  面内回転は近接したエネルギーを持つ縮退  $120^\circ$  構造間の移行に対応しており、相転移を伴うことなく次第に緩漫となり約 3K 附近で巨視的時間スケールの運動に移行するところが NMR スペクトルの変化として現われ、ESR においてもこの温度以下で明確な反強磁性共鳴が観測されるに至る。Ising 系  $CsCoCl_3$  の低温相でみられた巨視的な長時間緩和を伴う縮退状態間の移行から、異方性が弱い  $CsNiCl_3$  の場合 NMR, ESR の時間スケールで観測されている。ここで述べた秩序化現象の様子は室下による 2 次元系の理論結果と類似している。

#### §4 $CsMnBr_3$

$CsMnBr_3$  は弱い XY 性を含む Heisenberg スピン系で、前二者と異なつて Ising 性があることを反映して逐次相転移がなく  $T_N = 8.3$ K を持つ。2D XY  $\Delta$  では自発磁化の LRO はなく chirality の秩序のみが期待される事から、擬 1D 性の強い  $CsMnBr_3$  の転移の性格を調べることは興味がある。

この相転移の性格を調べるために中性子回折(中島)比熱(竹田)による臨界指数の決定を行なった。臨界指数 $\beta$ は $0.25 \pm 0.01$  ( $0.1 > \epsilon > 0.003$ )で、これに上り理論的考察から導かれる積層 $2DXY \Delta$ に対する値と非常によく一致する。他の臨界指数 $\nu, \gamma, \alpha$ の値も予備的ながら理論値と矛盾しない。XY性スピン対称性 $S_1$ とIsing性Chirality対称性 $\Sigma_2$ を含む $\Sigma_2 \times S_1$ 対称性支配される新しいユニバーサリティを持つ相転移であり、このことを示している。

ところがNMRによると $T_N$ 以下において副格子磁化の出現に伴ない生じると期待される内部磁場が $^{133}\text{Cs}$ 核(中島) $^{79}\text{Br}$ 核(久保)の位置で観測されない。このことはNMR観測周波数では $T_N$ 以下でも副格子磁化の時間平均が消失していることを示している。今までのところXY面内での $120^\circ$ 構造の動きを直接に証明できていないが、 $T_N$ 以下で副格子磁化が $C$ 面内 $120^\circ$ 構造が達成された後も、 $C$ 面内での回転が生じていると考えている。 $\text{CsNiCl}_3$ でのIsing異方性軸を含む $C$ 面内での回転運動に関連して、 $\text{CsMnBr}_3$ ではXY的な $C$ 面内での回転であり、その動きは更に短時間で起る。

### 5 まとめ

スピンフラストレーションの関連において1次元鎖三角格子系として知られる六方晶 $ABX_3$ 化合物の相転移と磁気秩序に関して、異なるスピン対称性を有する3つの場合について述べた。いずれの場合にも、副格子磁化が動的に大きく揺らいでいる秩序状態が実現されていると考えられる。常識的には仲介受け入れ難い事ではあるが3次元結晶において、副格子磁化が時間平均としてそれ自身の方位を決めて存在する静的な秩序ではなく、半巨視的な時間スケールで揺らいでいる“動的な長距離秩序”とも言うべき現象が得られる。

通常フラストレーションのなりの3D磁性体(3D $\square$ )では $T_N$ において副格子磁化の静的秩序が出現する。2D $\Delta$ では副格子磁化の秩序を伴わない

相転移 例えば  $2D \Delta \times Y$  における *chirality* 秩序が実現される。真性の  $3D \square$  格子でもなく、真性の  $2D \Delta$  格子でもない、いわば「中間的な性格」の擬  $1D \Delta$  に両者の特質が反映されている。

この場合、*Frustration* と  $1D$  性とか  $3D \square$  で生じる副格子秩序を抑制しており、同時に  $2D \Delta$  を  $1D$  に積層したものとして  $2D \Delta$  で生じる副格子秩序を促進していると考えられる。結果として、個々のスピンの *Micro* な時間スケールで揺るぐ  $2D \Delta$  での動きが、時間スケールを拡大して半巨視的な時間スケールの揺るぎとして観測されることになる。この観点から  $CsCoCl_3$  において  $T_M$  以下の秩序域で磁壁ソリトンの存在が明確になったことの意義は重要である。磁壁が磁気鎖の中を動くことが凍結こそ自体がフラストレーションに由来するこの系の特徴であり、相間距離をもち磁気鎖が単一の磁気元素のように振舞っていると考えられる。  $3D \square$  との比較で言えば、副格子の出現それ自体と磁化の静的秩序を分離して考えこことによって、副格子が出現しか磁化が動的である二面性のある秩序が実現されていると考えられる。