

# YMn<sub>2</sub> のフラストレーション

京都大学工学研究科 中村裕之

三次元フラストレート系頂点共有四面体格子における反強磁性相互作用の動的・静的な次元性の低下を、ラーベス相化合物 YMn<sub>2</sub> を例として、議論する。特に、頂点共有四面体を一次元反強磁性鎖の弱結合系として見る見方を紹介する。

## 1 はじめに

ラーベス相金属間化合物 YMn<sub>2</sub> は立方晶の結晶構造をとり、典型的三次元金属磁性体である。従って、ここで YMn<sub>2</sub> を取り上げることは「低次元量子スピン系」の特集の趣旨に反するかもしれない。しかし、ここでは敢えて三次元系の YMn<sub>2</sub> を取り上げ、「フラストレーション」による磁気相互作用の「次元性の低下」を議論する。後で詳しく触れるように、ラーベス相 AB<sub>2</sub> では、B 原子が正四面体をつくり、それが頂点を共有してつながる。これは典型的な三次元の幾何学的フラストレート系である。近年、この頂点共有四面体格子の研究が急速に進んだ。実験的にはパイロクロアと呼ばれる一連の絶縁体化合物が精力的に研究され、最近では一部のスピネル化合物も取り上げられている。一方、YMn<sub>2</sub> の 3d 電子の遍歴性は「フラストレーション」を議論する上で、問題を複雑にするという批判もあるが、比較的早い時期からフラストレーションと磁性との関連が議論され、既に洗練された実験や理論研究が積み重ねられた。特に、反強磁性的な強い最近接相互作用が物性を支配するという単純な系は意外に例が少なく、その意味で YMn<sub>2</sub> は典型物質といえる。

ところで、一般に、三次元フラストレート系では磁気相互作用の次元性の低下が起こるが、「低次元化」というと、一見、抽象的で敷居の高い概念のように思える。しかし、よく考えると、むしろあたりまえで、かつ、本質的なことであることがわかる。また、他の様々な三次元系を同様な視点で眺めることは、それらの異常物性の理解のヒントになる可能性がある。本稿の目的は「低次元化」の意味をなるべく直観的にとらえることであり、実験的にそれがどのように観測され、また、物性にどのように影響するのかを YMn<sub>2</sub> を例として概観する。

## 2 YMn<sub>2</sub> の物性 [1]

まず、YMn<sub>2</sub> の基本的な物性を整理しておく。YMn<sub>2</sub> はおよそ 100 K で一次の磁気転移を起こす。転移点以下では反強磁性に長周期変調を加えたヘリカル状態にある。その周期は 400 Å を越える。YMn<sub>2</sub> の格子定数はおよそ 7.7 Å であるので、その磁気周期は格子周期のおよそ 50 倍にもおよぶ。転移点以下ではおよそ 5 % の体積膨張を示し、この自発体積磁歪は我々が知る範囲で最も大きい。一方、転移点以下でわずかに正方晶にゆがむことも知られている。その度合いは  $1 - c/a$  でおよそ 0.5 % ( $a > c$ ) である。一般

の Mn ラーベス相化合物では Mn の磁気モーメントの安定性が格子体積すなわち Mn 間原子間距離に強く依存しており、体積がある敷居値を越えるとモーメントが安定化する。Y<sub>2</sub>Mn<sub>17</sub> はそのちょうど臨界値に近い格子体積を持つ。従って、その磁性は顕著な圧力効果を示し、容易にモーメントを消失させたり、安定化させたりすることができる。また、低温のへり磁性状態は圧力の印加あるいは原子半径の小さい第三元素による置換（化学的圧力）で消失させることができる。たとえば、Y サイトをわずか 3 % の Sc で置換すると、高温の常磁性状態が低温まで安定化する。Y<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>Mn<sub>17</sub>（Y(Sc)Mn<sub>17</sub> と略記）に対しては、様々な興味深い性質が報告されている。たとえば、重い電子系の振る舞い（3d 系としては異常に大きな電子比熱係数  $\gamma \approx 150 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  を持つ）、あるいは巨大な量子スピン揺らぎを伴うスピン液体的状態などである。また、Y<sub>2</sub>Mn<sub>17</sub> の常磁性状態の磁化率は温度と共になだらかに増大し、高温域で飽和傾向を示す [1]。これが一次元反強磁性体の磁化率に類似していることは注目に値する。現在、これらの異常物性は少なからず Mn 副格子のフラストレーションに起因すると考えられている。

### 3 頂点共有四面体格子の幾何学的フラストレーション

立方晶ラーベス相 AB<sub>2</sub> の結晶構造は C15 型と呼ばれ、空間群は *Fd3m* である。B 原子は 16d サイトに位置し、4つの  $\langle 111 \rangle$  軸のいずれか一つを対称軸とする 3 回対称性 ( $\bar{3}m$ ) をもつ。前述したように、B サイトは頂点を共有する四面体のネットワークである。最近ではパイロクロア格子と呼ばれることもあるが、ここでは「頂点共有四面体格子」と呼ぶことにする。

4つのハイゼンベルグ型スピンの正四面体を組むとき、最近接反強磁性相互作用がフラストレーションをもつことはよく知られている。また、スピンのベクトル和がゼロであるとき、その磁気エネルギーは常に最低である。従って、正四面体が頂点を共有して連続的につながった格子は完全フラストレート系である。これは二次元のカゴメ格子（頂点を共有した三角形）と対照され、三次元版のカゴメ格子ともいえる。頂点共有四面体格子の理論研究は盛んに行われており、最近の研究によれば、基底状態では磁気秩序をもたず、量子スピン液体状態になる。

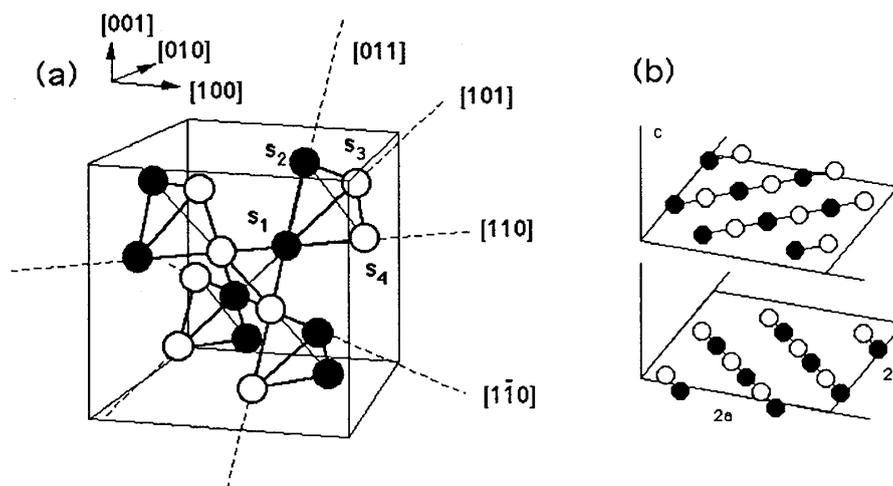


図 1: (a) 頂点共有四面体格子の黒白格子の一例。(b) c 面の配列を強調したもの。

まず、直観的な理解のために、図1の黒白格子から始める。すなわちイジング的なスピン自由度のみを考える。図1(a)は最近接相互作用が反強磁性的なときの最も安定な磁気構造の例である。あるいは、なるべく多くの最近接スピン対が黒白の対になるように並べた例といってもよい。この構造をあらためてよく眺めることは、いろいろな意味で有益である。個々のスピン位置ではその幾何学的特性から3本の一次元的 $\langle 110 \rangle$ スピン鎖が交差する。まず、個々の $c$ 面( $(001)$ 面)に着目しよう。その様子を図1(b)に示す。各 $c$ 面には最近接スピンが反強磁性的に結合した一次元的な $[110]$ (又は $[1\bar{1}0]$ )鎖が存在し、 $c$ 面内では反強磁性的結合が満たされていることがわかる。隣り合う $c$ 面内ではそれらの一次元鎖は互いに垂直である。一方、最近接スピンのつながりを $c$ 軸方向(たとえば $[011]$ 方向)に追ってみると、それは黒黒白白と連結しており、最近接は必ずしも反強磁性的ではない。(すなわち図1(a)は磁気的には正方対称である。)また、 $c$ 軸方向に隣接する鎖上の2つの最近接スピンは一方が黒で他方が白であるため相互作用はキャンセルし、鎖間に磁気相互作用が働かないことになる。全ての $\langle 110 \rangle$ 鎖が結晶学的に等価であるにもかかわらず、一部が反強磁性的に結合する代償として、一部では「デカップリング」が起こることを意味する。すなわち、頂点共有四面体格子反強磁性体の一般的特徴として、 $\langle 110 \rangle$ 方向の一次元的な反強磁性相関が強まる代わりに $\{001\}$ 面間の相関が弱まることが期待される。言い換えれば、頂点共有四面体格子反強磁性体は、複数の一次元反強磁性鎖が弱く結合した系ととらえることができる。

図1(a)では $[001]$ 軸方向が磁気結合に関して特異な軸になっているが、立方対称下では $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向は縮退しており、従って、それぞれを特異軸とする3つの状態の結合状態が基底状態となるであろう。このとき、スピンの揺らぎのスペクトルに「動的な」低次元化が観測されると期待される。

一方、何らかの事情で、格子の対称性が崩れれば(特に正方対称に)、実際に図1(a)のような磁気秩序(静的な低次元化)が実現すると考えられる。 $\text{YMn}_2$ の最初の中性子回折実験の結果から提唱された磁気構造は正に図1(a)である[2]。その後の高分解能の実験から小さな正方対称歪みが生じていることが明らかとなったが、そのときの $c$ 軸は図の上下方向に一致する[3]。すなわち結晶歪みの対称性は図1(a)の磁気的対称性と一致する。観測される歪みは $c < a$ なので $c$ 面内のMn間原子間距離の方が大きいことになるが、一般にMnラーベス相化合物ではMn間距離が離れるほどモーメントが安定化し、反強磁性結合が強まる傾向があるので、矛盾はない。すなわち、 $\text{YMn}_2$ の磁気秩序は、フラストレーションを解消することによるエネルギーの得が格子を歪めて対称性を崩すことによるエネルギーの損を上回るために起こると考えられる。このことは、同時に $\text{YMn}_2$ における強い磁気体積結合を示唆している。ただし、以上の議論はスピンにイジング的な自由度のみを考えた場合である。後述するように、三次元的なスピン方向やヘリカル変調を考慮すると、磁気構造の議論は多少複雑になる。

## 4 常磁性状態の異方的なスピンの揺らぎ

スピンの揺らぎのスペクトルは中性子散乱によって直接観測することができる。 $\text{Y(Sc)Mn}_2$ や $\text{YMn}_2$ の常磁性状態では、強い反強磁性相関を持つ巨大なスピンの揺らぎが観測され、スピン液体的状態が実現している[1]。スピンの揺らぎの異方性、すなわち、磁気相互作用

用の低次元化は単結晶の中性子散乱実験で直接見ることができる。Ballou らは  $Y(\text{Sc})\text{Mn}_2$  の単結晶に対して非弾性中性子散乱実験を行い、その結果を 1996 年に報告した [4]。原論文にカラーの美しい実験結果が報告されており、その中にほとんど全ての情報が凝縮されている。特徴的なことは [110] 方向に比べて、[001] 方向にフラットな波数分散が観測されることであり、磁気相互作用の低次元化が起きていることを明示している。Ballou らは四面体内ではスピンは強く結合し、隣り合う四面体間では結合が弱まることにより、4 サイトでスピン一重項を形成すると議論している。この実験の後、スピン相関の理論計算がいくつかのグループによって行われ、スピンの揺らぎの異方性が必然であることが明らかになりつつある。

スピンの揺らぎのスペクトルの波数依存性は NMR のスピン格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性からも議論される。上述の中性子散乱実験では単結晶が必要であるのに対し、NMR の測定はパウダーで十分なので実験的に容易な利点がある。常磁性状態の核磁気緩和時間は低エネルギー領域の動的磁化率  $\chi(q, \omega)$  の波数平均に関する情報を与える [5]。反強磁性に近い金属に対しては核スピン格子緩和率  $1/T_1$  は

$$\frac{1}{T_1} \propto T \chi(Q)^\beta \propto \frac{T}{(T - \theta)^\beta}, \quad (1)$$

で表される。スピンの揺らぎが等方的なときは  $\beta = \frac{1}{2}$  である [6]。すなわち、十分高温では  $1/T_1 \propto \sqrt{T}$  である。Lacroix ら [7] は Ballou らの中性子散乱の実験結果を念頭に置いて、異方的磁化率  $\chi^{-1}(\vec{Q} + \vec{q}, \omega) = \chi^{-1}(\vec{Q}) + a_1(q_x^2 + q_y^2) + a_2q_z^4 - i\omega/\Gamma$  を仮定して  $1/T_1$  の温度依存性を計算し、スピンの揺らぎが急速に回復する中間の温度域に対して  $\beta = \frac{3}{4}$  を得た。これは二次元反強磁性金属に対する  $\beta = 1$  と対照される [8]。なお、十分高温では  $1/T_1 = \text{const.}$  (局在モーメント領域) に、十分低温では  $1/T_1 \propto T$  (フェルミ液体領域) に漸近する。

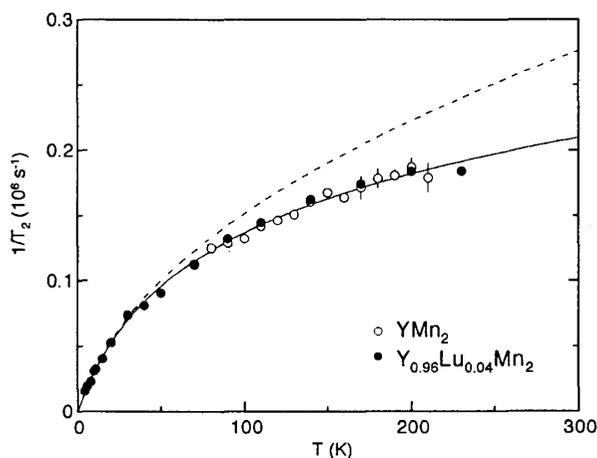


図 2:  $Y_{0.96}\text{Lu}_{0.04}\text{Mn}_2$  および  $Y\text{Mn}_2$  の  $^{55}\text{Mn}$  の  $1/T_2$  の温度依存性。

実際に  $^{55}\text{Mn}$  核に対して測定した結果を図 2 に示す。ここでは常磁性状態を安定化させるために Sc ではなく Lu を用いた。これは、 $^{55}\text{Mn}$  と  $^{45}\text{Sc}$  の核磁気回転比が近く、 $Y(\text{Sc})\text{Mn}_2$  では  $^{55}\text{Mn}$  と  $^{45}\text{Sc}$  の信号をうまく分離できないからである。また、 $1/T_1$  ではなくスピンエコー減衰率  $1/T_2$  の温度依存性を示してある。詳しくは述べないが  $1/T_1$  に

比べて  $1/T_2$  の方が格段に実験誤差が小さく、かつ実験的に  $T_1 \propto T_2$  が確認されているからである。図の点線は式 (1) で  $\beta = \frac{1}{2}$  とし、30 K 以下の実験データをフィットしたものである。明らかに実験結果は高温域で  $\sqrt{T}$  依存性より早く飽和する。実線は式 (1) で  $\beta = \frac{3}{4}$  とし、フィットしたものであり、一致は非常によい。白丸は  $\text{YMn}_2$  の  $T_N$  以上のデータであるが  $\text{Y(Lu)Mn}_2$  とよく一致する。このことは Lu による置換で  $\text{YMn}_2$  の常磁性状態がそのまま安定化したことを示唆している。実験結果の解析では  $\theta$  もパラメータなので、実験誤差のことを考えると、細かいことを議論するのは危険であるが、荒い解析でも定性的な違いが生じ、スピンの揺らぎのスペクトルの低次元化を見ることができる。なお Zheng らは静水圧下で測定した  $\text{YMn}_2$  の  $T_1$  を報告している [9]。

## 5 長周期ヘリカル磁気秩序 [10]

中性子回折の結果や対称性の考察から、 $\text{YMn}_2$  の基本磁気構造は図 1(a) に示したものと考えて差し支えないと思われる。図 1(a) は磁氣的に正方対称性を持ち、その対称性は  $T_N$  以下で観測される結晶歪みと一致する。従って、取りたてて矛盾はないようにも見える。しかし、スピン方向あるいはヘリカル変調を含めた対称性を考えるならば、議論はそう単純ではない。

$\text{YMn}_2$  のスピン方向に関しては、過去にいくつかの議論があり、現在でも混沌としているので、まず、これまでの経緯を整理する。最初の中性子回折実験 [2] ( $\lambda = 1.0 \text{ \AA}$ ) で図 1(a) のモデル (磁気モーメントは  $2.7 \mu_B/\text{Mn}$ ) が提唱されたが、そのとき中性子回折強度の解析からスピン方向は [111] 方向でコリニアであると議論された。当時、これと呼応して、三方歪みも提唱されたが [11]、後に否定され、現在では正方歪みが確立している [3]。その後、Ballou ら [12] は  $\lambda = 2.483 \text{ \AA}$  の中性子を用いた実験で磁気ブラッグピークのわずかな分裂を見出し、周期がおおよそ  $400 \text{ \AA}$  のヘリカル変調が [100] 方向に存在する ( $\vec{Q} = [\tau 0 1]$ ,  $\tau = 0.02$ ) と議論した。このモデルの範囲ではスピンの (100) 面内で回転するとしたとき、中性子強度を最もよく説明する。ただし、Ballou ら [13] は磁気異方性に関する考察からある種の  $2\vec{q}$  構造も議論している。その後、Cywinski ら [3] はパルス中性子を用いた高分解能実験から、[100] 方向の変調に加えて、[010] 方向にも周期  $2500 \text{ \AA}$  に及ぶ変調が存在する ( $\vec{Q} = [\tau \tau' 1]$ ,  $\tau = 0.018$ ,  $\tau' = 0.003$ ) と報告したが、強度解析はスピンの (100) 面内で回転するモデルをやはり支持している。 $c$  軸方向の正方歪みに対して、スピンの  $a$  面内で均一に分布するというモデルは、違和感を感じる。なぜなら、結晶として等価な  $a$  面と  $b$  面のうち、なぜ特定の  $a$  面がスピン回転面として選ばれるのかという疑問に対する答えがないためである。磁気構造を考える上で、それを積極的に問題点ととらえたのはロシアの Vokhnyanin ら [14] である。彼らは、スピンは  $c$  面内で回転すべきと考え、ある種の  $2\vec{q}$  構造を提唱した。このモデルでは一部の近接スピンは互いに垂直である。このとき  $\vec{Q} = [1 + \tau 0 1 + \tau]$ ,  $\tau = 0.0077$  であり、変調は [101] 方向、周期はおおよそ  $700 \text{ \AA}$  である。ただし、このモデルでは [110] および  $[1\bar{1}0]$  鎖内の近接原子は互いに反平行ではなく、また、ヘリカル変調を導入する以前の基本構造は正方対称性を持たず、ヘリカル変調を考えてはじめて平均としての磁歪 (?) が正方対称になる。以上のように、 $\text{YMn}_2$  のスピン方向には議論の余地が残っている。このことは、 $\text{YMn}_2$  の結晶構造の対称性が高く、そのために中性子回折の強度解析からスピン方向を議論することに限界がある

ことと無関係ではない。

我々は、この問題を正攻法で攻めるのには限界があると判断し、搦め手からアプローチすることにした。そのポイントは次の3つである。

- (1) 本来のスピ構造に何らかの摂動を加え、その変化から元の構造を推定する。
- (2) 逆格子空間の情報に強い回折実験に加え、実空間の情報を与える局所プローブを用いた実験を併用する。
- (3) スピ構造のモデルの選択において、物理的に妥当と思われる制限を設ける。

(1) に関しては、結晶にわずかな不均一を導入する意図で、 $Y(Tb)Mn_2$  の実験を行った。(2) に関しては、磁気秩序状態の NMR 実験を行った。以下で、NMR スペクトルが比較的簡単にスピ回転面に関する情報を与えることを示す。(3) に関しては、 $YMn_2$  の磁気秩序がフラストレーションの部分的解消の帰結として実現したものであることを特に考慮し、さらに、磁気的対称性と結晶の対称性の対応を重視する。

## 5.1 不均一の導入に伴うスピ構造転移

結晶に不均一を導入すると磁気構造に興味深い変化が現れる。ここでは Y サイトを Tb でわずかに置換した系  $Y_{0.97}Tb_{0.03}Mn_2$  ( $Y(Tb)Mn_2$  と略記) の実験結果を示す [15]。なお、Tb は Y に原子半径が近いこと、Mn モーメントの安定性に目立った影響はない。また、Tb は十分希薄なため、少なくとも 1 K 程度までは常磁性的に振る舞い、Mn サイトとの相互作用は無視できる。 $Y(Tb)Mn_2$  の中性子回折を行うと、磁気ピークの位置は変化せず、基本構造 ( $\vec{Q} = [001]$ ) は変わらないことがわかる。一方、磁気ピークの微細構造は質的に変化する。たとえば、最低角の磁気ブラッグピーク (110) は  $YMn_2$  では 2 つに分裂する (図 3(a)) が、 $Y(Tb)Mn_2$  では 3 つに分裂する (図 3(b))。ここで詳しく述べる余裕はないが、これは、変調ベクトルが  $\vec{Q} = [\tau 0 1]$  から  $\vec{Q} = [\tau \tau 1]$  に変化したことを示している。すなわち、ヘリカル変調軸が [100] から [110] に変化する。これに対して、結晶歪みは正方対称のまま変化しないことがわかっている。

この変化をもう少し詳しく考えてみる。前述したように、図 1(a) の構造では [110] と  $[1\bar{1}0]$  反強磁性鎖が存在する。ここで、ある原子の c 面内の座標を  $(x, y)$  とする。[100] 方向にヘリカル変調を導入すると、ヘリカル変調の位相は  $\psi \propto x$  (あるいは  $\psi \propto y$ ) で与えられる。このことは位相が [110] および  $[1\bar{1}0]$  鎖内の両方で変化し、スピンの回転に関して [110] および  $[1\bar{1}0]$  鎖は等価であることを意味する。一方、変調方向が [110] のときは  $\psi \propto x + y$  である。すなわち  $[1\bar{1}0]$  鎖内では  $\psi = \text{一定}$  となる。このことは、スピンは [110] 鎖内のみで回転し、 $[1\bar{1}0]$  鎖内ではコリニアになっていることを意味する。すなわち、[110] 鎖と  $[1\bar{1}0]$  鎖は磁気的にもはや等価ではなく、対称性の低下が起こっている。Tb 置換に伴うこの転移では、スピ回転面も変化することが次に示す NMR の結果からわかる。

## 5.2 NMR でみたヘリカル構造

NMR は局所プローブなので結晶軸に対するスピンの方向の変化を、比較的是っきり検出する。通常、磁気秩序状態の NMR では、特定周波数で観測される信号強度は、対応する内部磁場を感じている核スピンの個数に対応する。図 4 に  $YMn_2$  および  $Y(Tb)Mn_2$  の

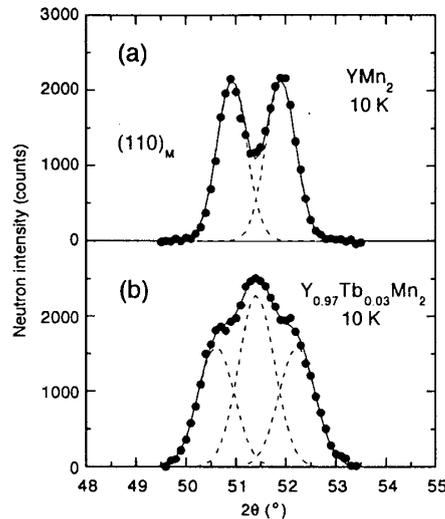


図 3:  $\text{YMn}_2$  および  $\text{Y}_{0.97}\text{Tb}_{0.03}\text{Mn}_2$  の  $(110)$  磁気ブラッグピーク。

低温域のスピンエコースペクトルを示す。これらは適正な強度補正を行ったものである。実は、 $\text{YMn}_2$  系ではスピンエコー減衰時間  $T_2$  に著しい周波数依存性があるが、過去の研究ではそれが無視されていたため、混乱が生じていた [16, 17]。  $T_2$  の著しい周波数依存性は、それ自体、特異な現象であり、 $\text{YMn}_2$  系の強い（局所的な）磁気異方性に関連していると考えられるが、ここでは詳しく述べない。図 4 に見られるように、 $\text{YMn}_2$  ではほぼ強度の等しい 2 つのピークがあり、Tb の置換に伴い、それが顕著に変化する。以下で、これらのスペクトルの説明を試みる。

ここでは内部磁場の異方性（内部磁場がスピンと結晶軸の相対方向に依存）が内部磁場分布の原因であると考えられる。このとき、（内部磁場の大きさに比例する）共鳴周波数は、第一近似で

$$\nu(\theta) = \nu_0 + \frac{1}{2}\nu_1(3\cos^2\theta - 1), \quad (2)$$

で与えられる。ここに、 $\theta$  はスピンと局所対称軸がなす角であり、 $\nu_0$  および  $\nu_1$  は、それぞれ、角度に依存しない（等方的な）および依存する（異方的な）成分に対応するパラメータである。ここでは、ある特定の面内でスピンの回転するヘリカル構造を考える。なお、この解析では、 $T_N$  以下で観測される正方歪みは、十分小さいとして無視してよい。スピンの回転する面内の（特定の結晶軸を基準とする）回転角を  $\phi$  としたとき、 $\phi$  が均一に分布すれば、期待されるスペクトル形は  $I(\nu) \propto (d\nu(\phi)/d\phi)^{-1}$  で計算される。従って、 $\theta$  と  $\phi$  の間の数学的関係がわかればよい。ここでは、立方晶の高対称面である  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  および  $\{111\}$  でスピンの回転する場合の計算結果を図 5 に示す。スピン回転面によって  $\theta$  のとり得る範囲が異なるため、幅や発散位置が異なる。図上部に対応する角度  $\theta$  も示してある。ここで、結晶内では局所対称軸が 4 種類あることに注意してほしい。このために、 $\theta$  と  $\phi$  の間の関係が複数存在する場合がある（図 4 の右側の四面体を参照）。計算結果（図 5）と実験結果（図 4）との定性的な比較から、 $\text{YMn}_2$  ではスピンは  $\{100\}$  面内で回転し、 $\text{Y(Tb)Mn}_2$  では  $\{111\}$  面内で回転することがわかる。この解析では、等価な面、たとえば  $(001)$  面と  $(100)$  面の区別はできないが、Tb の置換に伴い、スピン回転面が不連続に変化することを明確に示している。なお、この解析では様々なステップで著しい単純化を

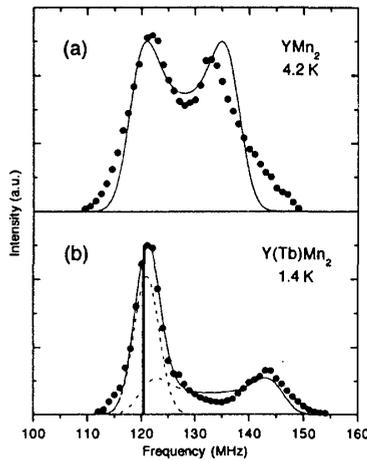


図 4:  $YMn_2$  および  $Y_{0.97}Tb_{0.03}Mn_2$  の磁気秩序状態の NMR スペクトル (補整済)。

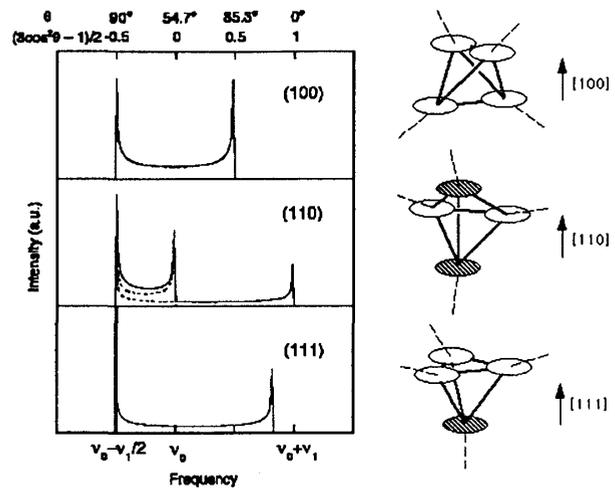


図 5: スピン回転面が  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  のときに期待される NMR スペクトル。右側の図はそれぞれの場合の局所対称軸 (点線) とスピン回転面 (楕円) との関係を示す。白抜きの楕円と斜線をかけた楕円は対称軸と回転面の相対関係が異なるものを示す。

行なっているので、実験と計算の細かな不一致を問題視することにはあまり意味がない。

### 5.3 2軸ヘリカル構造の可能性

ここでは、結晶の対称性を念頭に置いて、物理的に自然なスピン構造を探することを試みるが、ポイントとなるのは次の2点である。

- (1) フラストレーションの部分的解消、すなわち、 $[110]$  および  $[1\bar{1}0]$  鎖内で反平行に強く結合し、 $(001)$  面間の結合が薄れることが、歪みの原因の本質であるとするなら、 $[110]$  および  $[1\bar{1}0]$  鎖内では反平行な結合を保持したモデルを考えるべきである。逆に  $(001)$  面間ではむしろ比較的自由的な結合を考えて良いことになる。
- (2) たとえ、結晶歪みの主因が磁気相互作用の低次元化にあるとしても、最終的な結晶歪みが正方対称であることは重く見る必要がある。すなわち、スピン方向も含めて、正方対称とつじつまの合うスピン構造を考えるべきである。また、Tb の置換によって変調ベクトルの方向が変化しても (スピンの位相が部分的に固定されても)、正方対称歪みに変化はないので、歪みの起源は局所的なものと考えた方がよさそうである。従って、長距離の対称性より局所的な正方対称性を優先して、モデルを考慮すべきである。

ここでの考え方の根底にあるのは、 $YMn_2$  は複数の一次元反強磁性鎖が弱く結合した系である、ととらえることである。すなわち、三次元磁性体であるという呪縛から逃れて、まず、一次元反強磁性鎖から出発して、それに全体としての対称性や局所的な嗜好 (スピンの容易方向) につじつまが合うように全体の構造を考えることが真理に近づく早道であると考える。ここでは、上の2つの条件を満たし、かつ中性子回折と NMR の実験結

果を満たす構造を探すことを目的とするが、それは比較的簡単に達せられる。一例を図6に示す。これは単位となる四面体の基本スピン構造（ヘリカル変調導入前の構造）を  $c$  面に射影したものである。(a)は前節で  $YMn_2$  に対して考えたものに対応する。(c)(d)はそれぞれ(a)(b)に対して、 $[110]$  および  $[\bar{1}\bar{1}0]$  鎖内のスピン方向が互いに垂直になるようにとったものであり、 $c$  面への射影は  $\pi/4$  の回転対称性を持っている。これら(c)(d)は(a)(b)の変調ベクトル  $\vec{q}$  と同じ  $\vec{q}$  を持つ  $2\vec{q}$  状態として与えられる。従って、場合によっては（たとえば(a)と(c)を単位とする構造は）同じ中性子回折パターンを与える。ヘリカル変調は、それぞれの一次元鎖に対して、別の軸方向に導入すれば、中性子回折の結果と矛盾がでない。例えば、 $\vec{Q} = [\tau 01]$  のとき ( $YMn_2$  の場合) は  $[110]$  鎖に対しては  $[100]$  方向、 $[\bar{1}\bar{1}0]$  鎖に対しては  $[010]$  方向である。逆格子空間では  $1\vec{q}$  状態と  $2\vec{q}$  状態は等価なので、対称性の観点からは(c)あるいは(d)を基本とした2軸ヘリカル構造をとる可能性も十分ある。なお、最近接交換相互作用を考えたとき、これらの構造は縮退しているので、これらの構造は二次的な相互作用、たとえば結晶磁気異方性など、によって区別されると考えられる。

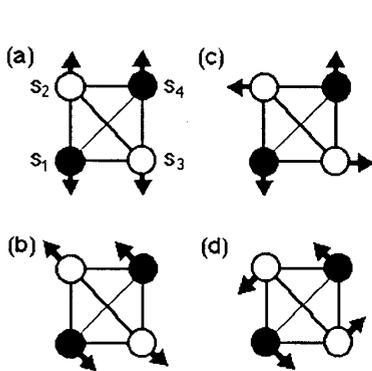


図 6: 単位四面体の  $1\vec{q}$  状態 (a)(b)、および  $2\vec{q}$  状態 (c)(d) の例。(●:  $z = 0$ , ○:  $z = 1/4$ )

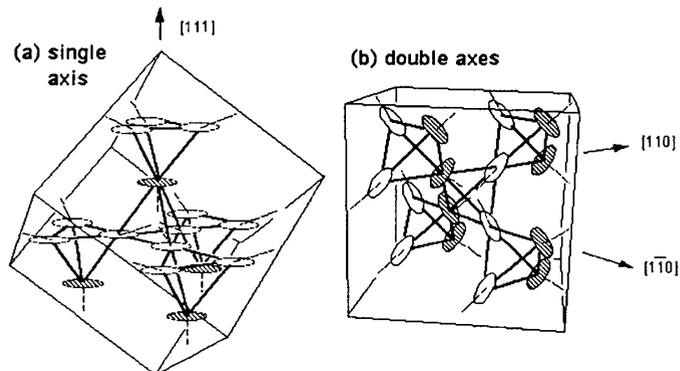


図 7:  $Y(Tb)Mn_2$  の1軸ヘリカル構造と2軸ヘリカル構造の略図。楕円はスピン回転面を、点線は局所対称軸を表す。白い楕円と斜線をかけた楕円は、スピン回転面と対称軸との関係が異なるものを表す。

では、このような  $1\vec{q}$  状態と  $2\vec{q}$  状態とを実験的に区別できる可能性があるだろうか？ 上でも触れたように、一般に、多重- $\vec{q}$  構造とそれに対応する  $1\vec{q}$  状態を通常の中性子回折で区別するのは難しいが、局所プローブとしての NMR が有効な場合がある。結論を先に言えば、 $YMn_2$  型の構造に対しては区別できないが、 $Y(Tb)Mn_2$  型の構造では区別可能である。すなわち、 $Y(Tb)Mn_2$  型の構造では  $1\vec{q}$  状態と  $2\vec{q}$  状態で期待される、NMR スペクトルが異なる。その理由を説明するために、両状態の略図を図7に示す。スピンの  $\{111\}$  面で回転する場合は、局所対称軸とスピン回転面との間の角度関係に2つのパターンが存在する。すなわち、(a) スピンが一定の角度  $\theta = 90^\circ$  を持つ場合 (図の斜線をかけた楕円)、および、(b)  $\theta$  が  $19.5^\circ$  と  $90^\circ$  の間で分布する場合 (図の白抜きの楕円)、である。(a) はデルタ関数的なスペクトルを与え、(b) は強度の等しい2つのピークを与える。その重ね合わせとして、結局は、強度の異なる2つのピークが期待される (図5参照)。ここで、重要なのは  $1\vec{q}$  状態と  $2\vec{q}$  状態とで (a) と (b) の存在比が異なることである。図7を見れば

明らかのように、 $1\bar{q}$ 状態ではその比は1:3、 $2\bar{q}$ 状態では1:1である。実験結果(図4(b))は実は後者を支持している(図4(b)の実線は不均一幅を考慮した積分強度比を1:1としたものである)。一方、 $\text{YMn}_2$ に対しては、不幸にして、このような違いが現れない。というのは、 $1\bar{q}$ 状態でも $2\bar{q}$ 状態でも局所対称軸に対する $\{100\}$ 面の相対関係が1パターンしかないからである。実は、Ballouら[13]は、ここで $\text{Y(Tb)Mn}_2$ に対して議論した $2\bar{q}$ 状態によく似たものを、 $\text{YMn}_2$ に対する可能性として議論している。ここで議論した構造の安定性については、以下で議論する。

#### 5.4 スピン再配列および長周期ヘリカル変調の起源

わずかな不均一の導入によって、スピン再配列が起こる理由を考える。一般に、スピン方向は交換相互作用および(広い意味での)磁気異方性で決定されると考えられる。ここで、後者は一イオン異方性のみならず、異方的交換相互作用や高次の相互作用も含むものとする。前者は単純で高対称な磁気構造を好み、後者はスピンを容易方向に向ける傾向がある。ここでは、触れなかったが、 $\text{YMn}_2$ では、元々、局所対称軸に垂直な面( $\{111\}$ 面)内の容易面異方性があり、スピンは局所的には対称軸に垂直に向きたがる傾向がある。また、すでに強調したように、 $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 鎖内では反平行配列を好む傾向があると考えられる。従って、 $[110]$ および $[1\bar{1}0]$ 鎖内では反平行配列を保ちつつ、なるべく多くのスピンを局所対称軸に垂直に向けた構造として、 $\text{Y(Tb)Mn}_2$ 型の構造が安定になると考えられる。異方性エネルギーの観点から $1\bar{q}$ 状態より $2\bar{q}$ 状態の方が安定なのは明らかである。一方、 $\text{YMn}_2$ に対して考えた $2\bar{q}$ 状態では、全てのスピン回転面が容易面からずれているが、その代わり、全てのスピン回転面は等価であり、ヘリカル変調も含めて、対称性の高い構造が実現している。これは、ヘリカル変調軸とスピン回転面が垂直ないわゆるプロパースクリュー構造である。 $\text{Y(Tb)Mn}_2$ では、Tb置換に伴い長距離のコヒーレンスが分断された結果、対称性は低い局所的に好まれる構造に相転移したと考えられる。なお、 $\text{YMn}_2$ が容易面異方性を持つことは、強い結晶磁気異方性あるいはスピン軌道結合を示唆しており、このような典型的な遍歴電子系でも「軌道」の効果が無視できないことを示唆している。また、図6(c)(d)のような $2\bar{q}$ 状態は広い意味では「軌道」が秩序化した状態とって良いかもしれない。

ところで、ヘリカル変調が現れる原因は、これまであまり議論されてこなかったが、一つのヒントとして、Giebultowiczら[18]によるfcc格子(稜共有四面体からなるフラストレート系)に対する議論がある。彼らはfcc格子に人為的に正方歪みをつくることによって、第一種のfcc磁気構造( $\vec{Q} = [001]$ )に不整合ヘリカル変調が現れる可能性を議論している。彼らのモデルでは、第二近接相互作用 $J_2$ まで考え、正方歪みによって第一近接相互作用 $J_1$ が $J_\perp$ と $J_\parallel$ に分裂したとき、隣接するスピンの傾き $\psi$ は $\cos \psi = (J_\perp - J_\parallel)/J_2$ で与えられる。前述のように、頂点共有四面体格子は4つのfcc副格子からなるので、この議論が適用できるかもしれない。頂点共有四面体格子では実質的な $J_2$ は距離 $9a/8$ に位置する第六近接スピンの相互作用なので、 $|J_2|$ が小さくなり、長周期になる可能性がある。すなわち、このシナリオが $\text{YMn}_2$ に適用できるとすれば、フラストレーション(の解消)のために誘起されたわずかな正方対称歪が、超長周期ヘリカル変調の原因になっていることになる。

## 6 まとめ

主に、中性子散乱・回折と NMR の実験結果から  $\text{YMn}_2$  の磁性を議論した。フラストレーションの帰結としての、磁気相互作用の次元性の低下を議論し、それが、動的にはスピンの揺らぎのスペクトルの特異な  $q$  依存性として観測されることを見た。また、結晶の対称性の低下を伴う磁気秩序状態を、一次元反強磁性鎖の弱結合系としてとらえ、強い結晶磁気異方性と対称性の考察から、2軸ヘリカル構造の可能性を議論した。なお、このように、三次元フラストレート系を低次元系の弱結合系と見る考え方は、他のフラストレート系にも適用可能と思われる。

本研究は全体を通して京大工・志賀正幸先生との共同研究である。中性子散乱・回折実験は東大物性研・加倉井和久先生、西正和氏および原研・目時直人氏との共同研究である。また、様々な議論や共同研究に対して、目片守先生、京大化学・吉村一良氏、志賀研究室の和田裕文氏、家原力太郎技官、学生諸君、特に高柳史一君・鈴木茂弥君に感謝する。

## 参考文献

- [1] M. Shiga, *Physica B* 149 (1988) 293, *J. Magn. Magn. Mater.* 129 (1994) 17, in: K. Tomala, E. A. Görlich (Eds.), *Proc.30th Zakopane School of Physics (Krakow)*, World Scientific, Singapore, 1995, p. 57, and references cited therein.
- [2] Y. Nakamura, M. Shiga, S. Kawano, *Physica B* 120 (1983) 212.
- [3] R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, C. A. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 6473.
- [4] R. Ballou, E. Lelievre-Berna, B. Fak, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2125.
- [5] T. Moriya, *J. Phys. Soc. Japan* 18 (1963) 516.
- [6] K. Ueda, T. Moriya, *J. Phys. Soc. Japan* 38 (1975) 32.
- [7] C. Lacroix, A. Solontsov, R. Ballou, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15178.
- [8] T. Moriya, Y. Takahashi, K. Ueda, *J. Phys. Soc. Japan* 59 (1990) 2905.
- [9] G.-q. Zheng et al., *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13973.
- [10] H. Nakamura et al., submitted to *J. Phys.: Condens. Matter*.
- [11] Y. Tagawa et al., *J. Phys. Soc. Japan* 54 (1985) 591.
- [12] R. Ballou et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 129.
- [13] R. Ballou et al., in: W. Gorzkowski, H. K. Lachowicz and H. Szymczak (Eds.) *Proc. 4th Int. Conf. on Physics of Magnetic Materials*, World Scientific, Singapore, 1988, p. 427.
- [14] A. P. Vokhnyanin, A. Z. Menshikov, A. N. Pirogov, *Fiz. Tverd. Tela* 36 (1994) 340, translated in *Sov. Phys. Solid State* 36 (2) (1994) 186.
- [15] H. Nakamura, M. Shiga, N. Metoki, *J. Magn. Magn. Mater.* 163 (1996) L1.
- [16] K. Yoshimura, Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* 40 (1983) 55.
- [17] Y. Bertier et al., *J. Physique Coll.* 49 C8 (1988) 261.
- [18] T. M. Giebultowicz et al., *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12076.