

析した。スピン緩和時間  $T_2$  は  $1/T_2 \propto T^7$ ,  $1/T_2 \propto \exp(-\frac{J}{kT})$  のいずれでも記述可能であった。

## § 5. 議 論

$D$  の値は計算で求められ、<sup>4)</sup> 線幅の解析より求めた  $D$  は計算値の数倍の値を示すが、定性的温度変化とオーダーは一致している。(table. 1) スピン拡散導入による改善点は、

- (i) すべてのパラメーターに周波数依存性を導入しないですんだこと。
- (ii) 低磁場側のモードの位置をより実験値に近づけられたこと。

である。CoS<sub>2</sub> の場合、スピン拡散による緩和の導入は正しい方向を示しているように思われる。

- (ref) 1) K. Manabe, (1979) 修士論文.  
 2) Ament-Rado, Phys. Rev. 97 (1955) 1558.  
 3) F.J. Dyson, Phys. Rev. 98 (1955) 349.  
 4) L.L. Hirst, Phys. Rev. 141 (1966) 503.

## 7. 核磁気共鳴に依る強誘電体相転移の研究

中 村 力

強誘電体相転移の研究には、分極や誘電率を求める電氣的測定をはじめとし、多様な手段が用いられている。これらのなかで NMR は結晶の静的な構造や動的な振舞いの変化を、原子核をプローブとして観測しているために、非常に微視的なレベルの情報を得られるという特徴がある。例えば動的な振舞いの変化については、スピン-格子緩和時間:  $T_1$  を測定することにより有益な情報を得られる場合が多い。これについては MASD [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O] に於ける <sup>1</sup>H 核の  $T_1$  を測定し、その温度依存性が相転移点:  $T_c$  の近くで整列-不整列型強誘電体に特有の対数発散 ( $T_1^{-1} \propto \ln(T-T_0)$ ,  $T_0$ : 常誘電的 Curie 温度) となることを見出した<sup>1)</sup>。又、静的な構造の変化については、核の共鳴周波数のズレを測定することにより、個々の核の位置に於ける対称性等についての知見を得ることができる。今回は、この観点から Incommensurate な構造をとる中間相をもつ Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> について行なった <sup>87</sup>Rb 核の NMR について報告する<sup>2)</sup>。

## § 1. 序 論

Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> は高温相で結晶構造 D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Pmcn をとり、302K, 193K でそれぞれ Normal-Incommensurate-Commensurate (N-INC-C) 相転移を起こし C 相では強誘電体となることが知られている。<sup>3,4)</sup> (Table I) INC 相とは基本構造(この場合 N 相)が INC な波数ベクトルを持

つ変調波で変調を受けた構造として理解されている。このため微視的に見れば INC な波数ベクトルを持つ変調を受けることにより、非等価な位置の種類が増加することになる。故に、核の位置の局所場の変化を反映する電気四重極相互作用による擾動を受けた NMR 信号を観測すれば、変調構造についての微視的情報が得られるであろうと期待される。

## § 2. 実験方法

$\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  の単結晶は水溶液から温度降下法で作製した。この単結晶の面角を測定して結晶軸方向を定め、相転移点決定のための誘電率測定用の試料、及び NMR 用の試料を切り出した。NMR 用の試料は研磨して  $a$  軸及び  $c$  軸に平行な軸をもつ円柱状に整形した。又、 $a$  軸方向の誘電率の測定から INC-C 相転移点： $T_c$  は  $-81.5^\circ\text{C}$  であることがわかった。又、 $30^\circ\text{C}$  附近での誘電率の測定に於いて異常は検出できず、N-INC 相転移点： $T_i$  は NMR 共鳴線の分離が始まる温度  $30^\circ\text{C}$  とした。

NMR は Larmor 周波数を  $8.0000\text{MHz}$  として磁場を掃引し  $^{87}\text{Rb}$  の中心線 ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  遷移) を観測した。試料と同一磁場中に置かれた重水中の  $^2\text{D}$  核の信号を別の NMR 分光器で検出し磁場の較正に用いた。

温度制御は窒素ガス又は空気の吹きつけにより行ない、測定中の温度のバラつきは  $0.1^\circ\text{C}$  以内、又試料の上下の温度差は  $0.5^\circ\text{C}$  以内に抑えてある。

## § 3. 実験結果

N 相 ( $35.0^\circ\text{C}$ ) に於いて結晶を  $c$  軸と  $a$  軸のまわりで回転させ  $^{87}\text{Rb}$  核の電気四重極相互作用の 2 次の擾動による共鳴磁場シフトの角度依存性を測定した (Fig. 1 (a), (b))。これから Rb 核の位置での電場勾配 (EFG) テンソルの主値と主軸方向を求めた (Table II)。この結果、N 相では全ての Rb は  $a$  軸に垂直な鏡面内にあり、更に単位胞内の Rb の非等価な位置の種類は 2 種類であることが見い出された。 $b/H_0$  の場合の 2 次シフトの温度変化も測定された (Fig. 2)。N 相の共鳴線は  $T_i$  でそれぞれ 2 本づつに分離し、

Table I. Successive phases in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

| IV | III                 | II         | I                    |
|----|---------------------|------------|----------------------|
|    | Ferro               | Para       | Para                 |
|    | $P_B // a$          |            |                      |
|    | $C_{2v}^0 - P2_1cn$ |            | $D_{2h}^{16} - Pmcn$ |
|    | a                   | a          | a                    |
|    | b                   | b          | b                    |
|    | 3c                  | $\sim 3c$  | c                    |
|    | $Z=12$              | $Z=12$     | $Z=4$                |
|    | Com.                | INC.       | Norm.                |
|    | $T_3=72K$           | $T_c=193K$ | $T_i=302K$           |

Table II. The principal values and the direction cosines of EFG tensors of Rb in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  at  $35.0^\circ\text{C}$ .

|       | $ eQq_{zz}/h $<br>(kHz) | Direction cosines with respect to |              |              |
|-------|-------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|
|       |                         | a                                 | b            | c            |
| Rb(1) | 5437                    | 1                                 | 0            | 0            |
|       | 89                      | 0                                 | 0.9888       | $\mp 0.1491$ |
|       | 5398                    | 0                                 | $\pm 0.1491$ | 0.9888       |
| Rb(2) | 510                     | 1                                 | 0            | 0            |
|       | 3755                    | 0                                 | 0.9987       | $\mp 0.0513$ |
|       | 3246                    | 0                                 | $\pm 0.0513$ | 0.9987       |

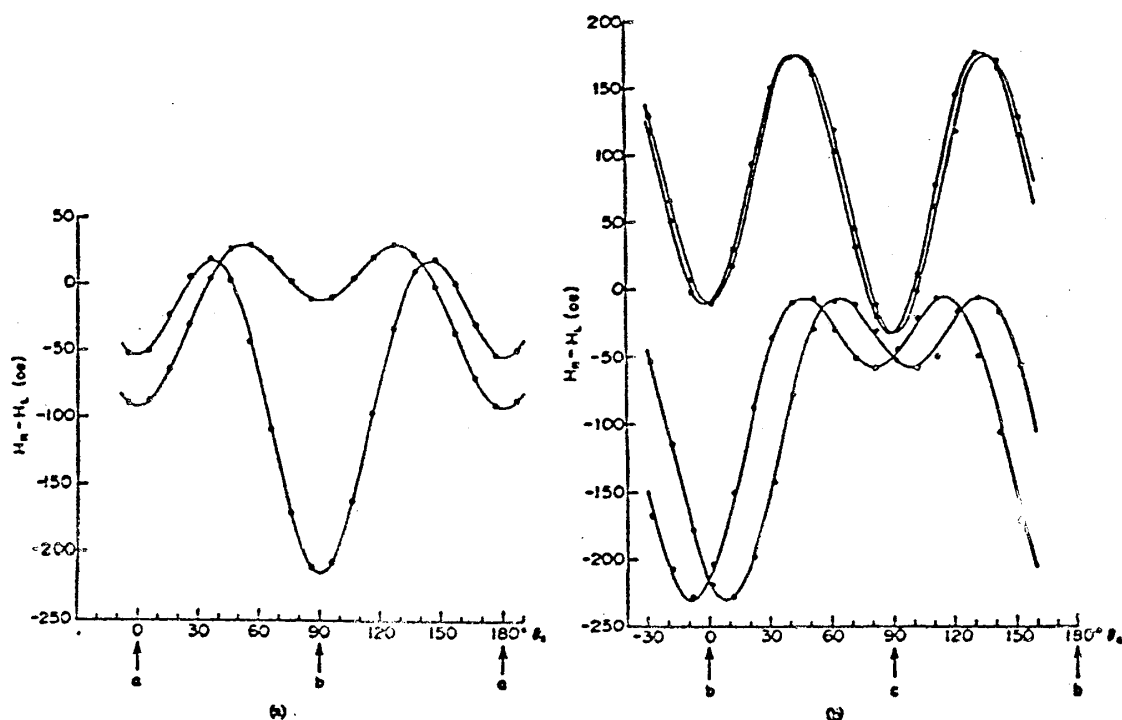


Fig. 1. Angular dependence of the second order quadrupolar shifts of  $^{87}\text{Rb}$  central lines measured at  $35.0^\circ\text{C}$ . The sample is rotated about the  $c$  axis (a) and the  $a$  axis (b). Here,  $H_m$  and  $H_c$  are the resonance magnetic fields of  $^{87}\text{Rb}$  central lines perturbed and not perturbed by quadrupolar interaction, respectively.

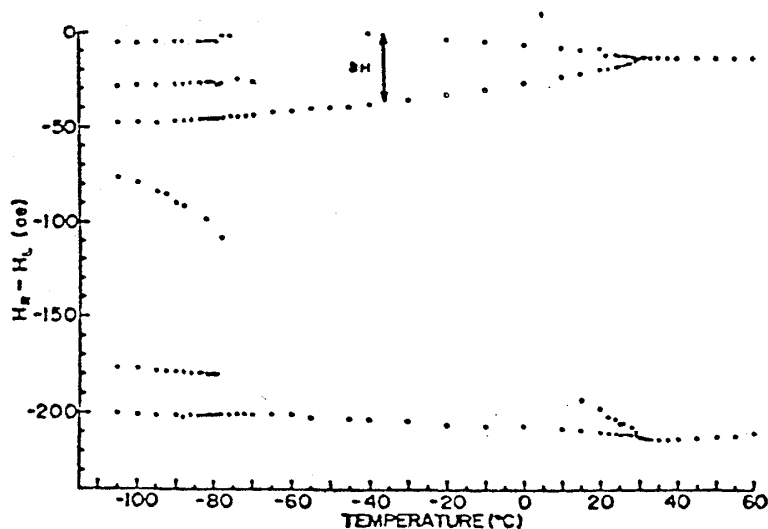


Fig. 2. The temperature dependence of the second order quadrupolar shifts of  $^{87}\text{Rb}$  central lines measured from  $60$  to  $-105^\circ\text{C}$ . The sample was oriented with its  $b$  axis parallel to the magnetic field.

更に温度を下げ  $T_c$  に近づくと C 相と同じ数の共鳴線がほぼ対応する磁場のところに観測されるようになる。これは  $T_c$  の近くでは INC 相が微視的には C 相と同じ構造 (Discommensurate 構造) となっていることを示唆している。

Blinc 等により FT-NMR を用いた測定もなされており, INC 相の  $T_i$  に近いところでの

共鳴線形は基本構造が INC な波数の正弦的な変調波で変調を受けた構造と考えることで説明できると報告している<sup>5)</sup>。

これらを纏めると、INC 相は  $T_i$  の近くでは平面波で変調を受けた構造、 $T_c$  の近くでは一種の分域構造として理解することが妥当と思われる。

- 1) T. Nakamura, M. Kasahara and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 882.
- 2) T. Nakamura, M. Kasahara and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 1429.
- 3) S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto, M. Takashige and M. Matsuo: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 2099.
- 4) K. Gesi and M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 697.
- 5) R. Blinc, S. Juznic, V. Rutar, J. Seliger and S. Zumer: Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 609.

## 8. 競合する異方性をもつ反強磁性体混晶 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ の磁性

俵 谷 忠 浩

### § 1. 序 論

最近、ランダム磁性体の磁性、特にその磁気的な秩序状態が非常な関心を持って研究されている。我々はそのうちの“競合する異方性を持つ反強磁性体混晶”に属する  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$ <sup>1)</sup> の磁性を実験的に調べた。理論的には分子場近似<sup>2),3)</sup> やくりこみ群論<sup>4)</sup> を用いて調べられており、転移温度対濃度の相図にランダム系に特有な秩序相 (OAF 相<sup>2)</sup>) 又は mixed ordering 相<sup>4)</sup> が存在することが予想されていた。実験例としては我々の研究室で行なった  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>,  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2$  の他に  $\text{K}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{F}_4$ <sup>6)</sup>,  $\text{Rb}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$

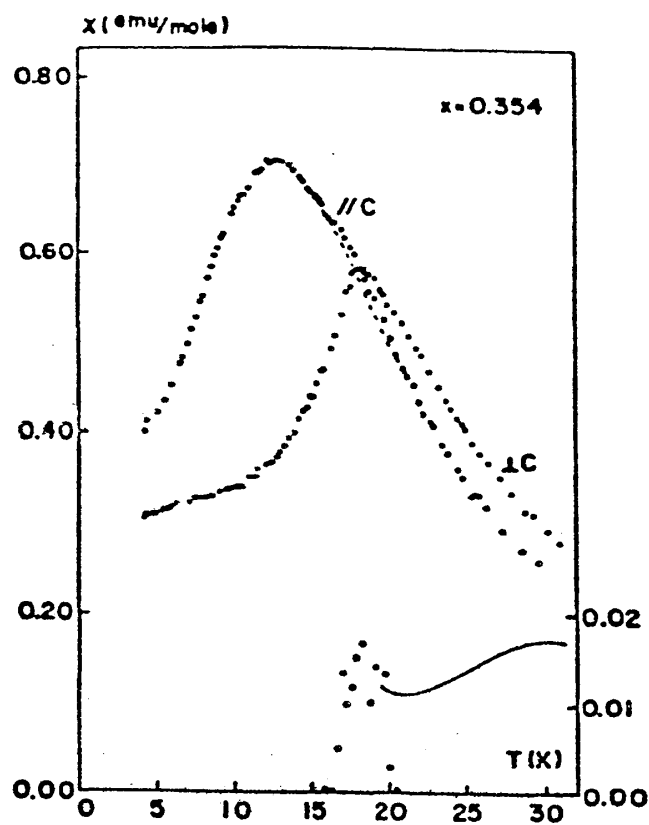


Fig. 1. Temperature dependence of the susceptibilities in an  $x=0.354$  single crystal. The anomalous part of the susceptibility along the  $c$ -axis is shown at the lower part of this figure with the ordinate multiplied by  $10^2$ .