

中間秩序形成と乱れ

阪大 基礎工 松浦基浩 小山晋之 村上洋一

単純規則系では、或る種の状態の縮重のため隠れて見得なかつた自然界の法則が、乱れによる対称性の低下の初果として顕著に呈現することが多い。本稿では、僅かの乱れが相転移の標相モトドラマテップに変える一例として、二次元ハイゼンベルグ的交換磁性体、蟻酸マンガンのランダム希釈による T_N の分裂と中間秩序形成について述べる。この特徴的な臨界現象は希釈リオン濃度を零に外挿することにより、純粋系の相転移が示す T_N 上下での非対称性に連続的に移行することが分る。

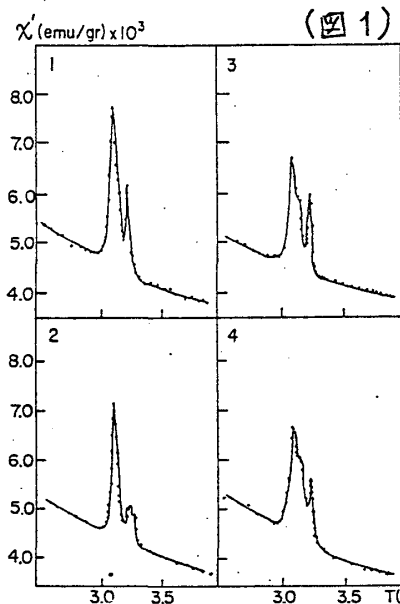
1. 序説 磁気的、二次元系の実験的理論的研究は、近年所謂二次相転移の機構の解明に大きな役割を果した。スケーリング則や普遍性が法則として定着するから、*Kosterlitz-Thouless* 転移をはじめとするトポロジ的相転移が見出され、秩序化にたいする理解は新しい段階に入りつつある。一オ、協力現象のしくみを又別の側面から探る試みとして所謂スピングラスをはじめとするランダム系の研究が盛んに行われてきた。しかし、規則系と異ってランダム系の研究には必ず試料の作成という大難題が立ちふさがる。乱れをどう定義しどう評価するか、その本質が明瞭でないだけに、むしろ「良い」試料の作成は難しい。希釈系にしる液晶系にしる。従来のほとんどの系において、相転移には著しい「鈍化」が見られ、巨視的尺度での濃度の平均値に帰するのが一般であつた。近年 Ikeda は二次元(2D)イオンブ(I)の交換磁性体(AF), Rb_2CoF_4 の Mg イオンによる希釈系において、このような濃度平均値のやうな試料の作成に成功した。¹⁾ 相転移は純粋系と同様に鋭く、得られた臨界指数は純粋系と同じで、何ら特別の変化は見られなかった。¹⁾ しかしランダム系の本質は三率空間的不均質にあると私は考えており、その意味では上述の結果は大変に不思議に思われる。一般には平均値はミクロからマクロまで一様々々スケールに存在するであろうし、その場合複雑さが増すであろうが、純粋系とは質的に異った秩序化の標相が見られと期待されるからである。やがし、上述の場合には乱れをうまく制御してミクロスケールにのみ抑え込み得たのだとすれば、純粋系の場合に比して或る種の平均化に起った結果として一応理解され得るかも知れない。一オスピングラス等は、恐らく不均質がミクロからマクロまで連続的に発生しているものと推定されるが、この場合には、秩序化は確かに大変特徴的であるが²⁾ その理解は、多年にわたる膨大な研究の集積に由るから、まだまだ不十分なのが現状である。

ところで、多様なランダム系の中には、不均質がミクロとマクロの中間の尺度に生じている場合もあるに違いない。その場合には、これらのいふれと異なる新しいタイプの秩序化の標相が見出されるかも知れない。こゝに述べる希釈系 $Mn_{1-x}Zn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ は2Dハイゼンベルグ(H)AFのランダム希釈モデルと考えられる系であるが、この秩序化は常磁性領域からミソの転移点を至り、段階的に起り、このうちの場合を彷彿とせしめるのである。即ち、蟻酸

マンガンの T_N での鋭い転移は Zn イオンによる希釈により Γ_3 に分裂し、常磁性相から Γ_3 の中間秩序相を経て長距離秩序相に入る。これは中間相はマクロな尺度における所謂長距離秩序相ではないが、同時に、常磁性領域における所謂短距離秩序状態にとらわれている。この様子は尺度によって秩序相と無秩序相とをとり得る或る種の“中間的秩序相”と云うべきと云い形成を主張しているように見える。次節では試料の作成方法について、以下では、零磁率、磁化比熱測定によってとらえた三段階秩序化の全貌について述べ、次に NMR や中性子回折によって未だの相の特徴がどのように観測されるかを述べるとともにこのような秩序化のしくみについて考察を試みる。

2. 試料の作成

“良い”試料の指標として、巨視的な尺度で不均質の少ない系と定め、これを達成すべく細心の注意を払った。結晶育成は通常の蒸発法によっているが、析出による濃度変化を極力抑えるため、大量の飽和溶液を使用した。



(図1)

(軽水塩 ~ 1, 重水塩 ~ 0.2 L) 必ず再結晶を繰り返して十分精製した碳酸マンガンと碳酸亜鉛の混合を水

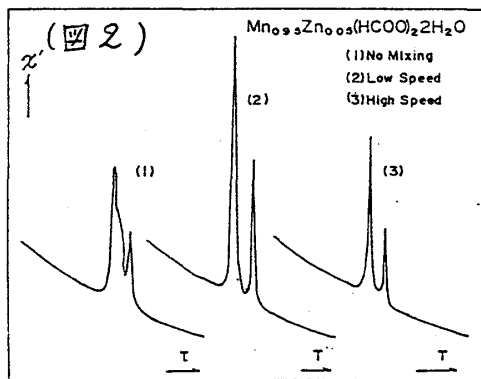
溶液に、出た限り室温(表面が良く成長して透明な)の種結晶を溶液の中ほどに吊り下げ、恒温槽(50 ± 1°C)の中で約3~4ヶ月かけて約5mm角の単結晶を得ている。その間、スターラーで溶液を十分に攪拌し続けることにより、溶液中に空間的濃度不均

質が発生するのを防ぐ。図1は溶液攪拌しなかった場合の試料の零磁率であり、試料毎に形状不規則に変化しているのが分る。図2は攪拌した場合の零磁率で、この場合には鋭い2重

のピークが見られ攪拌の有効性は明らかである。図2は、通常のHartshorn 橋法によって測定した交流零磁率(20 Hz)の分岐 χ' であるが、これに見るように上述の圧力で得た最良の試料では碳酸マンガンの T_N における唯一のピーク(図3, a 参照)と対

照的に2重 (T_{P1} , T_{P2}) に分裂した。この分裂が、何らかの理由で系が成分に分離したためでないかどうかを、出来た結晶の各部の細片をランダムにサンプリングして、ポーラログラフによる微量分析 (~1mg) と、 T_{P1} , T_{P2} の濃度依存曲線を利用して調べた。又光電子顕微鏡によって、その

結晶、界面による χ' のピークの分裂は、偶々発生した濃度の分離でなく、本質的に有意のものと判定された。以下はこのようにして得られた“良い”試料に関する実験結果について述べる。



(図2)

(1) No Mixing
(2) Low Speed
(3) High Speed

MnO0.9Zn0.1(HCOO)2·2H2O

MnO0.8Zn0.2(HCOO)2·2H2O

MnO0.7Zn0.3(HCOO)2·2H2O

MnO0.6Zn0.4(HCOO)2·2H2O

MnO0.5Zn0.5(HCOO)2·2H2O

MnO0.4Zn0.6(HCOO)2·2H2O

MnO0.3Zn0.7(HCOO)2·2H2O

MnO0.2Zn0.8(HCOO)2·2H2O

MnO0.1Zn0.9(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

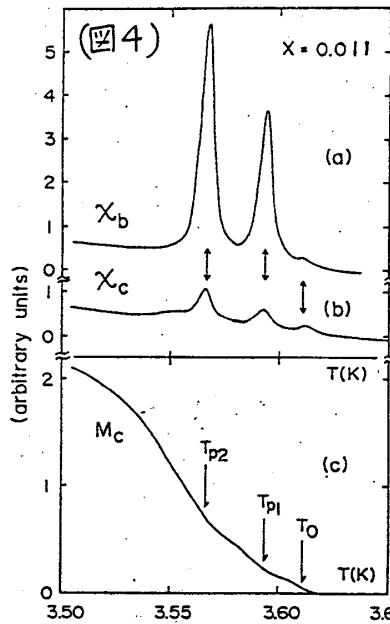
MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

MnO0.0Zn1.0(HCOO)2·2H2O

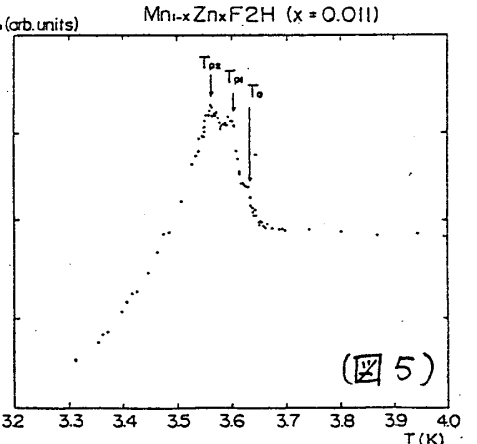
3. 三段階転移の観測

図3は碳酸マンガンの零磁率 χ と自発磁

化 M_0 をSQUID磁束計を用いて測定した結果である。このようにニ率AFでありながら T_N で χ が急激に増加したり M_0 が発生したりするのは、弱い磁化のキヤント機構のため秩序変数たるスカラー磁化の伝播がこれらの諸量に支配されているからである。³⁴⁾この事の詳細は他に紹介している³⁾ので、ここでは、このしくみの下で、このAFの T_N を下での秩序変数の臨界現象が通常の磁化と帯磁率の測定によって高精度に調べ得ることを指摘することに留める。さて図4は亜鉛濃度1.1%の試料



以下 $x=0.011$ の χ と M_0 のSQUIDによる同時測定結果である。実験はまず高温側から磁場($H_c \approx 100$ mOe)中で冷却し秩序状態に入ってから完全零磁場(残留磁場 $H_r \leq 1$ mOe)に消磁しその後昇温して測定するという手順で行った。図2の場合と違って3本のピークが見られる。オのピークは比較的小さいのでHartshorn技法では観測され得なかった。この χ の3本のピークに対して M_0 も3段階に発生成長しているのは注目になる。図5は同一濃度の試料にたいする



別のデータである。3本の χ のピーク温度 T_0 , T_{p1} , T_{p2} で確実にエントロピー変化が見られ、これは相転移の発現を示したものと見てよい間違いないであろう。図6は T_0 , T_{p1} , T_{p2} の濃度依存性である。濃度 x とともに直線的に変化している。 T_0 以上は常磁性相であるが純粋塩化に比べて特に顕著に変化していることはNMRの実験で確かめられている。 T_p 以下の秩序状態ではNMRの線幅や位置強度は

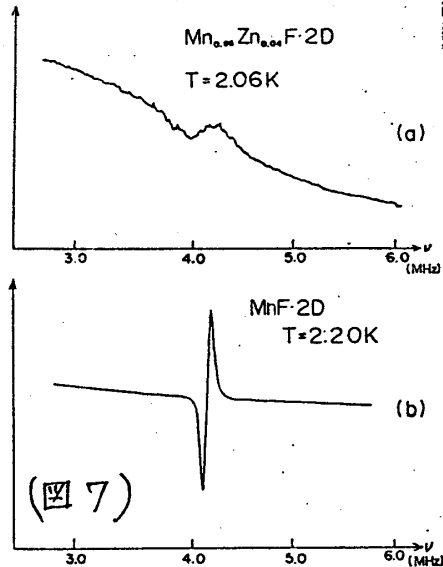
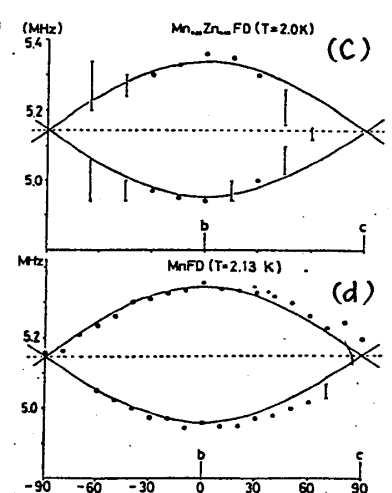
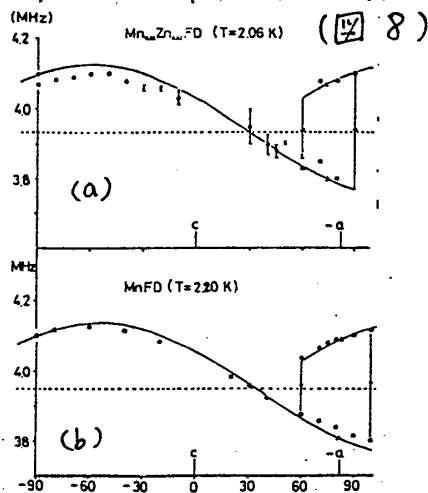
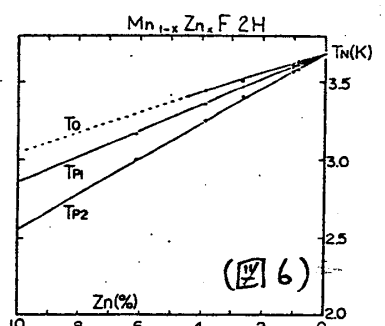


図7に示したように著しく変化があるが、共鳴周波数の角速度依存性は純粋塩化の場合とほぼ同じであり(図8)磁気偏進は純粋塩化の場合と変わっていない事が分る。問題は中間に現れている二つの相が

直線的に変化している。 T_0 以上は常磁性相であるが純粋塩化に比べて特に顕著に変化していることはNMRの実験で確かめられている。 T_p 以下の秩序状態ではNMRの線幅や位置強度は



どのような状態で、どのように形成されたかにあり、以下の実験の焦点はこの点に絞られた。

4. 面内面間のスピン相関と中間秩序形成

これまでに見たような、僅かの乱れによって相転移が複数に分裂して段階的に秩序化するというような特徴的な現象は、本例を見ないように思われる。最近、擬二次ランダム希釈系において、何らかの理由で、 T_c に近づいて面内の相関距離が無限に伸びるという事態が偶々起ったとすれば、常磁性相→二次秩序相→三次秩序相という段階的秩序化が起り得ることを自由エネルギー的考察によって指摘した。⁵⁾しかし、若しこの系にスケール性則や普遍性が適用され得るのであれば、 T_c に近づいたときに相関距離が有限に留まるべきということはあり得ない。従って上にはばた可能性はよくよくの事態となり生じない。オカー可能とすれば、僅かの乱れが、この法則を適用し難くする場合に限られる。ところで、酸マンガンは構造的に擬二次系であり、優れたハイゼンベルグ性を有している。⁶⁾従って希釈系における段階的秩序化の過程を通して、面内面間のスピン相関発達の様相を直接観測し比較してみることが一応有意義で興味ある試みであろう。図9は、中性子散乱によって得た(a)面内二次秩序相の発達を示す(0,0,1)ブラッグ線のピーク強度と(b)面間三次秩序相を示すブラッグ線(0,0,1)のピーク強度を温度変化を示す(図10参照)。面内相

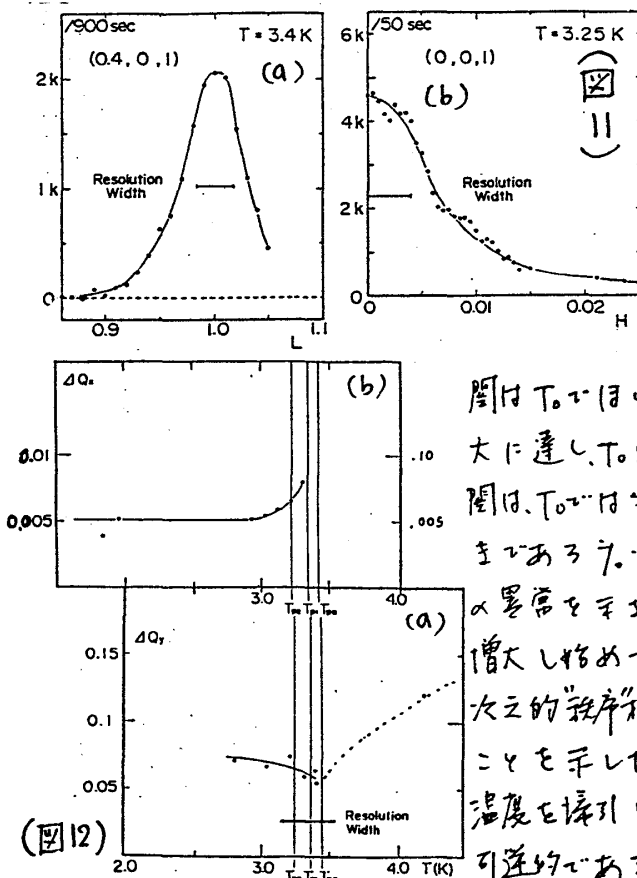
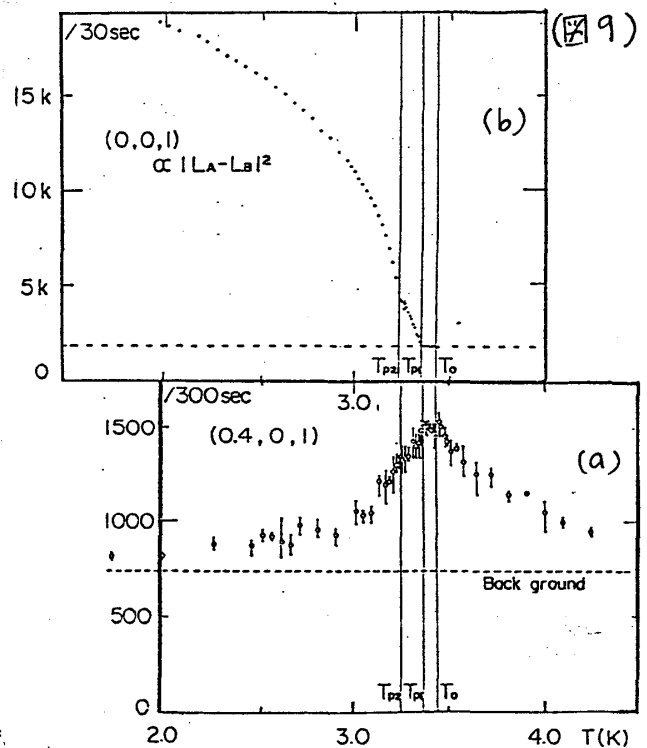
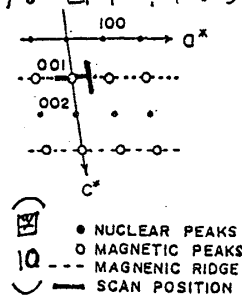


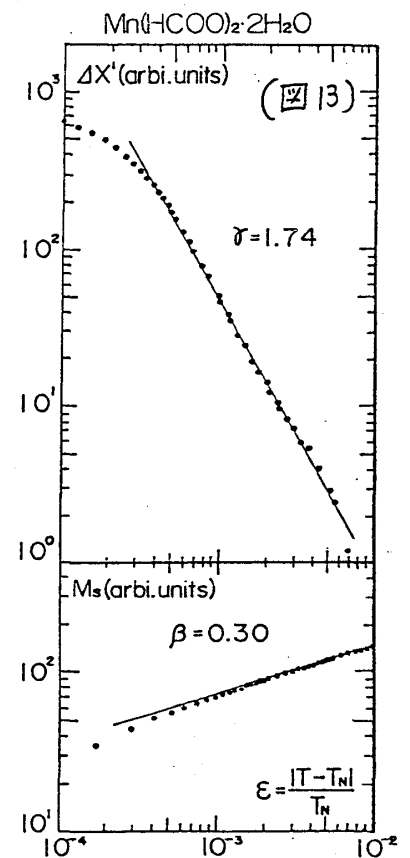
図9は、中性子

散乱によって得た(a)面内二次秩序相の発達を示す(0,0,1)ブラッグ線のピーク強度と(b)面間三次秩序相を示すブラッグ線(0,0,1)のピーク強度を温度変化を示す(図10参照)。面内相

過剰で過濃的なものでないことは銘記しておく必要がある。図11は(a)(1,0,1)ブラッグ線の $l=0.4$ における断面および(b)(0,0,1)ブラッグ線の等緯方向即ち a^* 方向の断面の走査プロフィールを示したものである。夫々 T_0 以下および T_1 と T_2 の間でのデータであるが、いかに分解能中に比べてかなり広中(約2倍)であることが一目で分る。図12はこのようにして得られた線中の温度依存性を示している。特徴的なことは峯の断面中が T_0 付近で極小になっていることが決して分解能中においては狭くなっていること、頂の断面中が T_1 と T_2 の間で随分広中なものである。即ち中間秩序相は、互補的スケールにおける所謂長距離秩序とはいえない。にもかかわらず最初に見たように T_0, T_1, T_2 の各温度で X は鋭い異常を示さず M_0 に対応して三段階に発生している以上、中間相は決して常磁性状態における所謂短距離秩序とも異っている。とあるが T_0 は或る種の二次元的相転移であり T_0 と T_1 の間では或る種の二次元的中間秩序が形成されていることだけは確かである。

5. 純粋系の相転移への連続性整合性

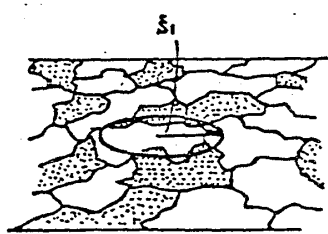
ところで既に見たような三段階秩序化の様相は、希土イオン濃度を零に外押していったとき、その極限として、純粋系の相転移現象とどのように関係するだろうか？ T_0 が二次元的相転移とすれば T_0 以上の温度域での秩序化の様相は二次元的であり、同様の理由で T_2 以下の温度域での秩序化は三次元的である。濃度 X を 0 に近づけると T_0 は T_1 、 T_2 は全て T_N に収束することは図6を見れば明らかである。従って $X \rightarrow 0$ の極限において相転移は T_N の上下で非対称になることが予想される。即ち臨界現象を調べたとすれば $T > T_N$ では二次元的、 $T < T_N$ では三次元的の性質を示すことになる。これは明らかに、従来からの鋭い意味でのスケール不規則や普遍性とほぼ一致する。面白いことに、機敏マンガンの臨界現象は正しくこのような振舞いをすることが最近明らかになった。⁷⁾ 図13は、SQUID磁束計を用いて同時測定した M_0 と X の温度依存性(図3参照)と同じ $\epsilon = (T/T_N - 1)$ の領域で両対数プロットしたものである。⁷⁾ 非対称性は一目で分る。このようにして、これによって純粋系で一つであった相転移が三つに分裂して中間秩序を形成していく様相は純粋系の相転移の性質と完全に連続的につながっていて、いわば整合性を有しているといえる。言い換えると、純粋系が本来有していた相転移の非対称性がこれらの導入によって増や拡大されて、上述のように逐次転移として显现したと見なすことができる。純粋系の相転移の詳細については、ここで紹介する余裕はないので別の機会⁷⁾にゆくりたい。



6. 結語と蛇足

これまで述べてきたように、二次元的ハイゼンベルグ交換磁性体機敏マンガンの亜鉛イオンでランダムに希釈した系では単一の相転移が三つに分裂し段階的に秩序化する。最初の T_0 における転移は常磁性相からの二次元的相転移であり、 T_1 における転移は或る

種の二次元的中間相から三次元的中間相への転移である。最後の T_{P1} における転移は純粋系の秩序相と本格的に同一相への三次元的転移となっている。ところで中間の二つの相に形成されている「秩序」は所謂長距離秩序ではないか？ 又短距離と云ふ文字通り中間的な性格を有している。或らくミクロな尺度で見れば一応長距離秩序的であるが、マクロな尺度で見れば短距離秩序的な性格を有する、或る種の秩序と推測する他はない。以て、このような中間秩序状態を図14に見られるような中間的尺度の相間距離を有するドメインの集まりと見て、これに「地域的秩序」なる名を付けてみたが、⁵⁾実際に中を顕微鏡で覗いて見れば、これは人眼に見えぬのかどうか一切保証はない。相間距離有限の内幕は、或いはからみ合った高分子構造に類似した、何かフラクタルを彷彿とせしめるようなものである。かゝる知るかやそれとて、今は何の保証もない。



UP C-AREA
DOWN C-AREA (図14)

ではないかという点に決してそうでもない。生物の生態から宇宙まで、この広い自然界には所謂「階層構造」という名で呼ばれている秩序化の形態が至る処に存在する。これはよく知られている。階層性とは相互作用する要素が多数集まって一つの組織を形成すると、この組織が一つの要素となって一段高い次元の新しい「組織」を形成していく過程の連鎖のことである。この連鎖を或るレベルで眺めると、一歩下の次元から見ると組織の構成要素の一つ一つが秩序状態にあるが、一歩上の次元から見るとまた何れも構成要素にすぎないのである。丁度とに述べた中間秩序状態と似た性質を有しているといえるのか？ してみれば上の中間秩序形成はこの自然界に広く存在している秩序の階層構造の一つの素朴なひびき型と見なせるであろうか……？ けれど想像の翼が羽振をたずさずたようであり、この辺で止めることにしたい。さて頭を冷やして理髪に立ち寄りてみると、この不思議な中間秩序形成の素顔とそのしくみについて、いよいよ解明を迫るべき科目になってしまった。高分解の中性子散乱による微視的構造の追跡、高分解能の顕微鏡等による秩序構造の年々間観測、超低周波から超高周波領域にわたる誘導率等による動的構造の研明等が今後の研究計画の中心をなすものと考えている。筆者の一人(松浦)がこの研究を耳かきでおよそ10年余の歳月が経過した。その間大変多くの方から支援と指示をいただいた。一々お名前をお書きするのは略せたい。かく、それから全ての人々に心から感謝し、今後とも指導と御鞭撻を頂戴する次第である。

参考文献 1) 池田「二次元的系と強磁性体 $Rb_2CoCl_2F_4$ の磁気相転移」J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3215. 2) 都「スピングラス」日本応用磁気学会誌 11 (1983) 11. 3) 松浦、網代、永田「結晶学的多部分格子系の磁性」日本物理学会誌 31 (1976) 975. 4) 松浦、網代、長谷田「弱いキヤント相互作用をもつ強磁性体の相転移」J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 665. 5) 松浦「希釈型二次元的な遷移」physica 108B (1981) 845. 6) 松浦「複合系の協力現象」物性 13 (1974) 606. 7) 松浦、小山、村上「二次元的ハイゼンベルグ型強磁性体 $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ の非対称臨界現象」表準備中. 8) 清水「生命を捉えなおす」中公文庫 (1978) 中央公論社. 9) 杉本「宇宙の終焉」ブルーバックス (1978) 講談社.