

Title	ランダム系に関するひとつの話題 蟻酸マンガン、亜鉛混晶の異常な相転移
Author(s)	松浦, 基浩; 山本, 雄二; 長谷田, 泰一郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1975, 10, p. 2-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4737">https://hdl.handle.net/11094/4737</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# ランダム系に関する一つの話題

## — 蟻酸マンガン、亜鉛混晶の異常な相転移 —

基礎工 松 浦 基 浩 (豊中 2370)

山 本 雄 二

長谷田 泰一郎

ランダム系の協力現象が最近活発に研究され始めた。そこでは多体系の協力現象に関する、規則系とは異った新しい断面が見られ、所謂二次相転移の機構の解明に一つの有用な手がかりが得られるに違いない。ランダム系には格子自体がランダムな非晶体や液体などと、規則格子点に二種以上の粒子をランダムに配置したものがある。いずれの場合にも興味ある問題の一つは規則系と同様に比熱等の熱力学的諸量に発散を伴う鋭い相変化が存在し得るかどうか？若し有在すればその特異性はどのようになるか？ということである。この問題は粒子間の相互作用の性格、例えばその対称性とか到達範囲などに深くかかわり合っている。絶縁体化合物の磁性は、局所化したスピン間にハイゼンベルグ型の交換相互作用が働くとしてよく説明され、相互作用は最近接スピン間のもののみを考えれば十分な場合が多い。従って、伝導電子をもち相互作用が長距離に及ぶ金属に比べて、絶縁体化合物におけるスピン系を母体にしたランダム系においては、統計効果がより顕著に観測される事が期待される。理論的には興味ある相変化の可能性が示唆されているが実験的にはまだこれからの段階ではなかろうか？実験的には先ず「本当にランダムな系」を作ることが大問題である。ランダムさの明確な指標を定めるのは困難であるがここでは一応「微視的にはランダムであるが巨視的には均質な系」を「本当にランダムな系」と呼ぶこととしよう。試料作りの難しさに関係した一例として、蟻酸マンガン二水化物という磁気的二次元格子系を亜鉛で稀釈した場合に、我々が遭遇した奇妙な結果を紹介しその問題点を考えてみたい。

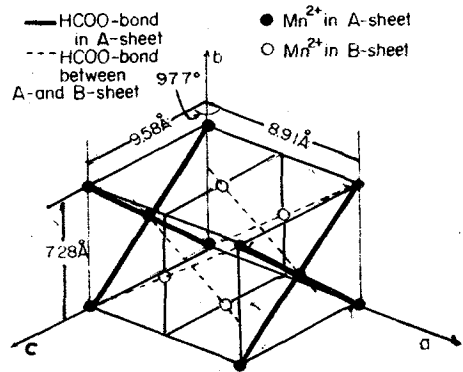


図1. 蟻酸マンガンの構造略図

図1は蟻酸マンガンの構造略図である。黒丸がマ

ンガンイオンで問題の体系であり(100)面内で相互に強い交換相互作用で結ばれている。この塩をモデル系に選んだのは 1) 転移点がシャープに決る ( $\epsilon < \omega^{-3}$ ) 2) 比熱磁化率が転移点附近で高精度に測定出来る上比熱曲線の全貌が観測出来エントロピーの消長がよく分る 3) 同型の蟻酸亜鉛との格子定数の差が小さく  $Mn^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  の全混合比に恒って均一に混り合うことがX線的に確かめられているためである。

上述の本当にランダムな系を作るには混合溶液の濃度が時間的空間的に一定に保持されるように十分な注意が必要である。実際にはプロベラでよく攪拌しつつ、大量の飽和水溶液(約1ℓに溶質約100gr)から少量(数gr)再結晶したところで分離採出している。図2はこのようにして作った亜鉛5

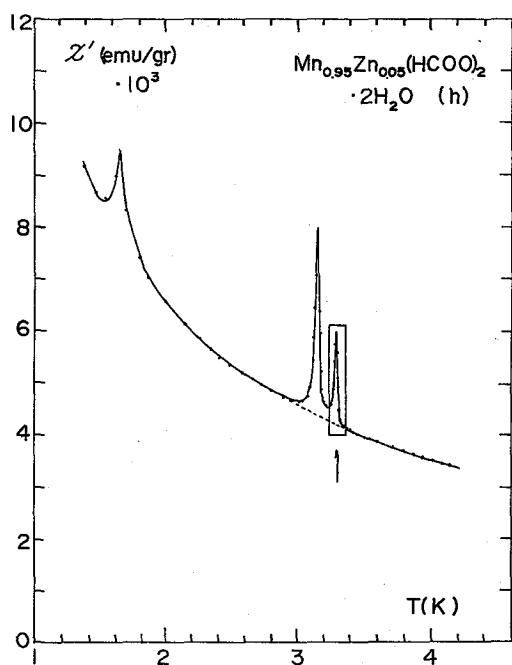


図2. 亜鉛濃度5%の稀釈混晶の磁化率

極く小さいところでも二本に分れ、ピークを示す温度は亜鉛濃度とともに、系統的に低温側にシフトしている(図6)ことである。この原因を究明するために、試料各細片について(約3~6mgr)ポーラログラフによる分析を行った結

の試料の磁化率である。図3には溶液攪拌を行わなかった場合の例を参考までに示した。濃度むらが多少起っているのが見られる。図4, 5は、夫々上述のように注意して作った種々の亜鉛濃度の試料にたいする磁化率と比熱を示す。非常に面白いのは蟻酸マンガンでは一本であったピークが亜鉛濃度の

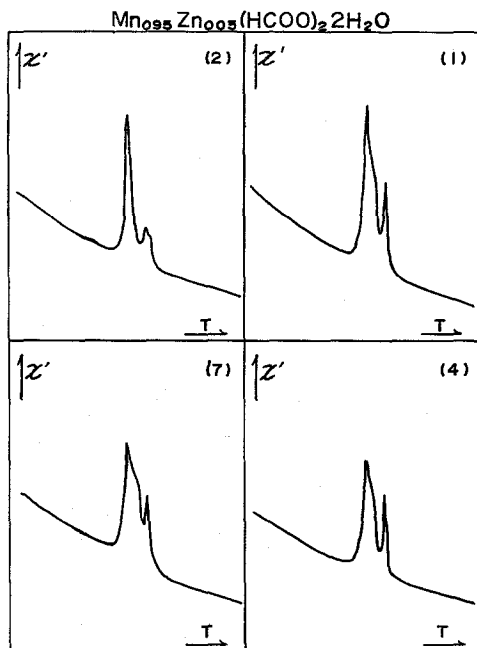


図3. 溶液攪拌せずに再結晶した混晶試料の磁化率。番号は採出の時間的順序を示す。

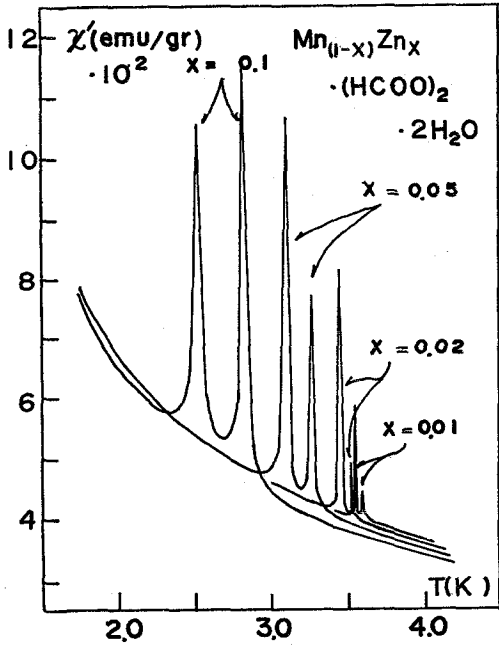


図4. 混晶の磁化率

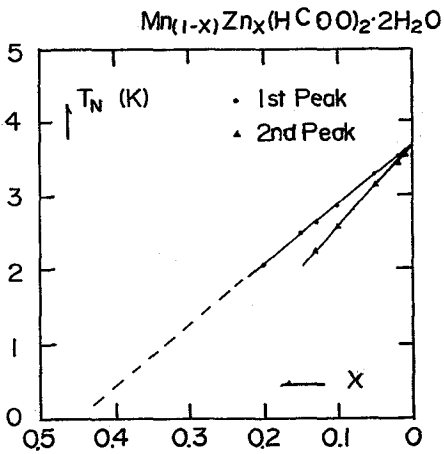


図6. 転移を示すピークの亜鉛濃度依存性

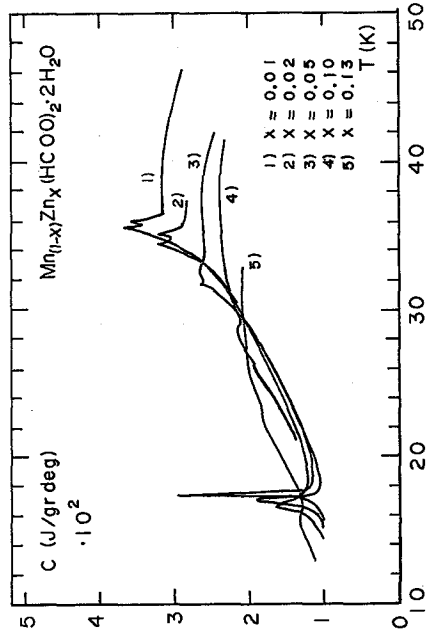


図5. 混晶の比熱

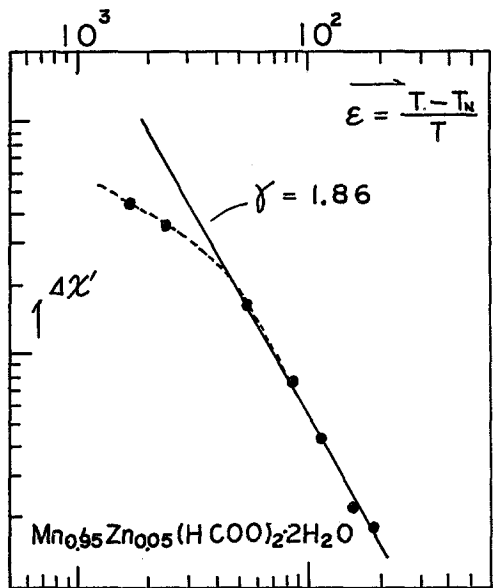


図7. 第1ピーク温度附近での混晶磁化率の温度変化。図2の括弧内の部分を対数プロットしたもの。

果成分比のばらつきは小さく二つのピークを巨視的に、成分比の異なる二つの混合物のものとしては説明出来ない。顕微鏡観察によれば光の波長程度の領域での成分比のむらは見られなかった。又溶液の攪拌速度を大巾に（約一桁）変えてもピークの形や分裂の様子は変化しない。以上の諸事実に加えて、相平衡の考えに従うと、均一な単一溶液から異なる成分比の二固相が積出すとは考えられないので結局ピークが二本に分かれたのは相転移そのものに由来する本質的なものかと思わざるを得ない感がある。若しそうだとすれば非常に面白い現象なわけで、あれこれと迷想？をたくましくしているが未だ決定的な判定をなし得ないのが現状である。

ところで冒頭にあげた問題即ちランダム系で鋭い相変化があるかという問題について少し考えておこう。上のダブルピークの原因はしばらく棚上げにしておいても、第1ピークは少くとも混晶の二次相転移に関係していることは間違いあるまい。その場合例えば磁化率の発散部分について、その温度変化を詳細に調べれば純粋のマンガン塩に比べて発散の指数 $\gamma$ が変るかどうかが鈍化がより顕著に起るのかどうか分る。実際には転移点近傍での磁化率にはCritical Slowing downの効果や磁化曲線の非線型効果が出るので、それを取り除くように（AC法では励起磁場の周波数と振巾を夫々零に外挿する）注意をしなければならぬ。上述のようなダブルピークに気を取られてこの実験が少し遅れている状態である。上記の磁化率は一応低周波（ $\sim 25\text{Hz}$ ）、小振巾（ $\sim 10\text{e}$ ）で測定したものであり、試みにその発散部分（図2の括弧内）を対数プロットしたものを図7に示した。ちなみに鱈酸マンガンは $\gamma = 1.7$ であり鈍化は $\epsilon \sim 10^{-3}$ 以下で起っている。

最後に微結晶の顕微鏡観察を快く引受けて下さった産研桐山教授とポーラログラフによる微量分析に御協力下さった大工試、分析化学研究室萩原博士に謝意を表したい。

## 第 18 回 低 温 研 究 会

2月14日（金）に第18回低温研究会を工学部応用物理学教室ゼミナール室で開催した。今回は物理化学の観点から研究をしておられる方々のお話を伺った。講師と講演題目は次の通りである。

1. 銅(II)化合物の磁性                      産業科学研究所      浅井    彪
2. 低温における分子内結晶運動          理    学    部              千 原 秀 昭

当日の参加者は産研、工学部から18名で、興味ある話題に多くの討論が講演会後交わされた。