

# KMn<sub>f</sub>Mg<sub>(1-f)</sub>F<sub>3</sub>における EPR 線幅への 超微細及び超々微細相互作用の寄与

石川 雄一郎

## 1. 序 論

反強磁性体においては、磁性イオン間に超交換相互作用が働く。その電子常磁性共鳴(EPR)吸収線の形状は山型をなす。その線幅は、超交換相互作用が存在しないと仮定した場合に期待される値より、ずっと狭くなる<sup>1)</sup>。この現象を、交換による狭まりという。

Anderson と Weiss<sup>2)</sup> は、交換による狭まりのある場合の、吸収線の線幅を与える半定量的な理論式を与えた。それによれば、吸収線はローレンツ型で、線幅は吸収線の二次モーメント及び四次モーメントと呼ばれる量と関連づけられる。これらのモーメントは、対象とする物質のスピン・ハミルトニアンが与えられれば、理論的に求められる。従って、ハミルトニアンにおけるどの相互作用項が、線幅にどれだけ寄与するかが、理論的に求められる。

近年、KMnF<sub>3</sub>に関する EPR の実験が行われ、吸収線の形状や幅についての理論の、実験的検証がなされるようになった。KMnF<sub>3</sub>は Néel 温度  $T_N=88.3^\circ\text{K}$  の反強磁性体である<sup>3)</sup>。その結晶構造はペロブスカイト型で、Mn<sup>2+</sup> イオンに着目すれば、それは、単純立方格子位置を占めている。当物質における隣接磁性イオン Mn<sup>2+</sup> 間には、フッ素イオン F<sup>-</sup> を媒介とした超交換相互作用が働く。そのため、EPR 吸収線は交換による狭まりの現象が起っていて、形状はほぼローレンツ型となる。この吸収線幅への主要な寄与は、Mn<sup>2+</sup> イオン間の磁気的雙極子相互作用からくると考えられているが、実験から得られる幅は、理論値の2倍より大きい値となる。そのくい違いは、理論が線の形状を裾の方までローレンツ型としている点に由来するとされる<sup>4),5)</sup>。しかし、くいちがいの原因の一部は、幅の計算において、次の相互作用を無視している点にもあるのではないか。その相互作用とは、(1) Mn<sup>2+</sup> イオンの電子スピンと核スピンの間の、磁気的相互作用の一種である超微細相互作用、(2) Mn<sup>2+</sup> イオンと隣接 F<sup>-</sup> イオンとがわずかながら共有結合性を有するために生ずる、Mn<sup>2+</sup> イオンの電子スピンと F<sup>-</sup> イオンの核スピンの超々微細相互作用 (superhyperfine interaction)、(3) Mn<sup>2+</sup> イオン間の反対称交換相互作用である Dzialoshinsky-Moriya 相互作用、(4) Mn<sup>2+</sup> イオンへの結晶場効果である。Gulley 等<sup>6)</sup> は次の如く指摘する。(3) は g-因子が電子スピンのみの場合の値から余りずれないため、その寄与は無視してよいし、また(4)も Mn<sup>2+</sup> イオンが <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub> 状態にあり、且つ、対称結晶場におかれているから、極めて小さくて無視できる。

そこで、ここでは、(1)と(2)の効果に限定して、線幅への寄与がどれほどになるかを理論的に見積ることとする。ところで、Horai 等<sup>6)</sup> 及び Gupta 等<sup>7)</sup> は、KMnF<sub>3</sub> と KMgF<sub>3</sub> の混晶、KMn<sub>f</sub>Mg<sub>(1-f)</sub>F<sub>3</sub> の f が 1 に近い場合の結晶試料について、EPR の実験を行った。その線幅は Mn<sup>2+</sup> イオン濃度が増すほど広がる。上述の(1)、(2)の、線幅への寄与は、Mn<sup>2+</sup> イオン濃度の増加につれてどう変わるのかをも、ここで合わせて論ずることとする。

## II. EPR 線幅の計算

今総数  $N$  個の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンが超交換相互作用によって互に結合しているような系  $\text{KMn}_f \text{Mg}_{(1-f)}\text{F}_3$  を考える。超微細・超々微細相互作用をとり入れた、系のスピン・ハミルトニアンは、次の如く書かれる。

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_j^N S_{jz} + A \sum_j^N \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_j + \sum_i^N \sum_k^6 B_{ik} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_k + \sum_{i>j}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (1)$$

ここに、第一項は、Zeeman 項で、外部磁場  $H$  は  $z$  方向に加えられる。 $g$  は  $g$ - 因子、 $\beta$  は Bohr 磁子、 $\mathbf{S}_j$  は  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの電子スピンである。第二項は、超微細相互作用項で、 $\mathbf{I}_j$  は  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの核スピン、 $A$  は等方的超微細定数である。第三項は、超々微細相互作用項で、 $\mathbf{I}_k$  は  $\text{F}^-$  イオンの核スピンである。超々微細定数  $B_{ik}$  は等方的で、添字によらず一定であるものとする。 $\sum_k^6$  は、着目する  $\text{Mn}^{2+}$  イオンに隣接する 6 個の  $\text{F}^-$  イオンについての和を意味する。第四項は、超交換相互作用項で、和は最近接  $\text{Mn}^{2+}$  イオン対に互ってとる。 $J_{ij}$  は交換積分で、添字によらず一定とする。

### A. 二次モーメント

最初に、全電子スピン磁気量子数  $M$  についての、 $\Delta M = \pm 1$  なる遷移のみに着目する。その場合には、(1)式において、 $S_z = \sum_j^N S_{jz}$  と交換可能な項のみをスピン・ハミルトニアンとして採用すればよい<sup>1)</sup>。即ち、

$$\mathcal{H} = g\beta H \sum_j^N S_{jz} + A \sum_j^N S_{jz} I_{jz} + \sum_i^N \sum_k^6 B_{ik} S_{iz} I_{kz} + \sum_{i>j}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2)$$

スピンの交換関係  $[S_{jx}, S_{jy}] = iS_{jz}$ , 等を用いると、次の関係が導かれる。

$$U \equiv \mathcal{H} S_x - S_x \mathcal{H} \\ = ig\beta H \sum_j^N S_{jy} + iA \sum_j^N S_{jy} I_{jz} + i \sum_i^N \sum_k^6 B_{ik} S_{iy} I_{kz}. \quad (3)$$

ここで、 $S_x = \sum_j^N S_{jx}$  である。

EPR 吸収線の、吸収振動数  $\nu$  に関する二次モーメント  $\langle \nu^2 \rangle$  は、次式によって求められる<sup>1)</sup>。

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{-\text{Tr} U^2}{h^2 \text{Tr} (\mathbf{S}_x)^2} \quad (4)$$

ここに、 $h$  は Planck の定数、 $\text{Tr}$  は対角和 (trace) を意味する。対角和を求める際の基底として、個々のイオンの電子及び核スピン関数の積を用いる (高温近似)。そして、

$$\text{Tr} S_{jx}^2 = \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1)^N (2I+1)^N (2I'+1)^n,$$

等の関係を用いる。 $n$  は超々微細相互作用をしている  $\text{F}^-$  イオンの総数、 $S$ ,  $I$  は、それぞれ  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの電子スピン及び核スピン量子数で、 $I'$  は  $\text{F}^-$  イオンの核スピン量子数である。

$$\text{Tr}(S_x)^2 = \frac{1}{3}NS(S+1)(2S+1)^N(2I+1)^N(2I'+1)^N, \quad (5)$$

$$-\text{Tr} U^2 = \left\{ g^2\beta^2 H^2 + \frac{1}{3}A^2 I(I+1) + \frac{1}{3}zB^2 I'(I'+1) \right\} \text{Tr}(S_x)^2. \quad (6)$$

ここで、超々微細定数を  $B$  と書いた。 $z (=6)$  は、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンに隣接する  $\text{F}^-$  イオンの個数である。(5)、(6)式を(4)式に代入して次式を得る。

$$h^2 \langle \nu^2 \rangle = g^2\beta^2 H^2 + \frac{1}{3}A^2 I(I+1) + \frac{1}{3}zB^2 I'(I'+1); \quad z=6. \quad (7)$$

次に、中心振動数  $\nu_0 = g\beta H h^{-1}$  についての二次モーメント  $\langle \Delta\nu^2 \rangle = \langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle$  を求める。一次モーメント  $\langle \nu \rangle = g\beta H h^{-1}$  であるから

$$\langle \Delta\nu^2 \rangle = \langle (\nu - \nu_0)^2 \rangle = \langle \nu^2 \rangle - \langle \nu \rangle^2$$

となる。これに(7)式を代入して次式が得られる。

$$h^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle = \frac{1}{3}A^2 I(I+1) + \frac{1}{3}zB^2 I'(I'+1); \quad z=6. \quad (8)$$

(8)式は  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの濃度  $f$  に依存しない。そしてこれは、 $N=1$ 、即ち  $\text{KMgF}_3$  中に  $\text{Mn}^{2+}$  イオンが孤立して存在する場合に対する結果と同一である。

#### B. 四次モーメント

吸収線の振動数  $\nu$  に関する四次モーメント  $\langle \nu^4 \rangle$  は、次式によって求められる<sup>1)</sup>。

$$\langle \nu^4 \rangle = \frac{\text{Tr}[\mathcal{H}U - U\mathcal{H}]^2}{h^4 \text{Tr}(S_x)^2}. \quad (9)$$

更に、 $\nu_0$  についての四次モーメント  $\langle \Delta\nu^4 \rangle = \langle (\nu - \nu_0)^4 \rangle$  を求める。

$$\langle \Delta\nu^3 \rangle = \langle (\nu - \nu_0)^3 \rangle = 0, \quad \langle \Delta\nu \rangle = \langle (\nu - \nu_0) \rangle = 0$$

であるから、

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle = \langle \nu^4 \rangle - 6\langle \nu \rangle^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle - \langle \nu \rangle^4.$$

従って、結果は次のようになる\*).

$$\begin{aligned} h^4 \langle \Delta\nu^4 \rangle = & \frac{1}{15}A^4 I(I+1)(3I^2+3I-1) + \frac{2}{3}zA^2 B^2 I(I+1)I'(I'+1) \\ & + 2B^4 \left\{ 5 I'(I'+1) + \frac{1}{5}(3I'^2+3I'-1) \right\} I'(I'+1) \\ & + \frac{2}{9}\bar{z} A^2 J^2 S(S+1)I(I+1) + \frac{10}{9}\bar{z} B^2 J^2 S(S+1)I'(I'+1). \end{aligned} \quad (10)$$

ここに、 $\bar{z} J^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,j(i \neq j)} J^2_{ij}$  で、交換積分を一定値  $J$  と書いた。 $\bar{z}$  は、一つの  $\text{Mn}^{2+}$  イオン

\*) 対角和の計算のための公式は、例えば、次の文献にある。

E. Ambler, J. C. Eisenstein, and J. F. Schooley : J. Math. Phys. 3 (1962)118.

をとりまく最近接  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの個数の平均値である。

$\text{KMnF}_3$  に対しては、(10)式において  $\bar{z}=z=6$  とおいたものになる。即ち、

$$\begin{aligned} h^4 \langle \Delta\nu^4 \rangle &= -\frac{1}{15} A^4 I(I+1)(3I^2+3I-1) + 4A^2 B^4 I(I+1)I'(I'+1) \\ &\quad + 2B^4 \left\{ 5I'(I'+1) + \frac{1}{5}(3I'^2+3I'-1) \right\} I'(I'+1) \\ &\quad + \frac{4}{3} A^2 J^2 S(S+1)I(I+1) + \frac{20}{3} B^2 J^2 S(S+1)I'(I'+1). \end{aligned} \quad (11)$$

### C. 線幅への寄与. $\text{Mn}^{2+}$ 濃度依存性

Anderson と Weiss<sup>2)</sup> によると、交換による狭まりの起っている吸収線の形状は、ローレンツ型で、その二次モーメント、四次モーメントの間には次の関係がある。

$$\langle \Delta\nu^4 \rangle = 3 \langle \Delta\nu^2 \rangle^2 + \frac{\pi}{2} \langle \Delta\nu^2 \rangle \nu_e^2. \quad (12)$$

$\nu_e$  は交換振動数と呼ばれる。この場合の吸収線の幅  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  は次式で与えられる。

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{\langle \Delta\nu^2 \rangle}{\nu_e}. \quad (13)$$

まず、 $\text{KMnF}_3$  について、超微細及び超々微細相互作用の幅  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  への寄与を求めてみる。

モーメントの計算に必要な  $\text{KMnF}_3$  に関するパラメータの値は次の如くである。

$$\text{超微細定数 } A = (91.2 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad ^{8)},$$

$$\text{超々微細定数 } B = (16.26 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad ^{8)},$$

$$\text{交換積分 } J = 4.95 \text{ cm}^{-1} \quad ^{7)}. \quad \text{Mn}^{2+} \text{ イオンの電子スピン } S = \frac{5}{2}, \text{ 同じく核スピン}$$

$$I = \frac{5}{2}, \text{ F}^- \text{ イオンの核スピン } I' = \frac{1}{2}.$$

二次モーメントは、(8)式へ上記値を代入して次のように求まる。

$$h^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle = 2.466 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}. \quad (14)$$

この中で、超々微細相互作用の寄与は、超微細相互作用のその  $\frac{1}{60}$  程度であって無視できる。四次モーメントは、(11)式を用いて、

$$\begin{aligned} h^4 \langle \Delta\nu^4 \rangle &\approx \frac{4}{3} A^2 J^2 S(S+1)I(I+1) + \frac{20}{3} B^2 J^2 S(S+1)I'(I'+1) \\ &\approx \frac{4}{3} A^2 J^2 S(S+1)I(I+1). \end{aligned} \quad (15)$$

(12)式と(15)式の比較から、

$$h^4 \cdot \frac{\pi}{2} \langle \Delta\nu^2 \rangle \nu_e^2 \approx \frac{4}{3} A^2 J^2 S(S+1)I(I+1).$$

この左辺に、(8)式からの  $h^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle \approx \frac{1}{3} A^2 I(I+1)$  を代入して、交換振動数に関する値

を得る。

$$h\nu_e \approx \sqrt{\frac{8}{\pi} S(S+1) J} = 23.36 \text{ cm}^{-1}. \quad (16)$$

ところで, (15)式より,

$$h\langle \Delta\nu^4 \rangle^{\frac{1}{4}} \approx 6.775 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

中心振動数  $\nu_0$  から少なくとも上記の値附近まで吸収線の裾が延びていることになるから, 線幅の計算には,  $h\nu=0, 2g\beta H, \dots$  に中心をおく, 強度の弱い副次的な吸収線の寄与も含めなければならない。即ち,  $\Delta M=0, \pm 2, \dots$  なる遷移も考慮する必要がある。従って, スピン・ハミルトニアンは, (2)式ではなくて, むしろ(1)式を採用すべきである<sup>2)</sup>。この場合の二次モーメントは,

$$h^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle = \frac{2}{3} A^2 I(I+1) + \frac{2}{3} z B^2 I'(I'+1), \quad z=6 \quad (17)$$

で, (8)式の丁度 2 倍となる。この場合の値は,

$$h^2 \langle \Delta\nu^2 \rangle = 4.932 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}. \quad (18)$$

超微細及び超々微細相互作用の, 線幅への寄与は, (16), (18)を(13)式に代入して,

$$h\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 0.211 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

となる。それを磁場に換算すると, 線幅  $\Delta H_{\frac{1}{2}}$  は,  $0.23\text{Oe}$  となる。 $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の磁気的  
双極子相互作用を理論的に見積った値は  $20 \text{ Oe}$  程度であるから<sup>4)</sup>, これと比較して, 超微細及  
び超々微細相互作用の寄与は無視してよいといえる。

次に, 線幅の  $\text{Mn}^{2+}$  イオン濃度への依存性についてみる。 $\langle \Delta\nu^2 \rangle$  は濃度によらず不変で,  
(17)式で与えられる。一方, 交換振動数  $\nu_e$  は, (10), (17)式と(12)式との比較から,

$$h\nu_e \approx \sqrt{\frac{4}{3\pi} \bar{z} S(S+1) J} \quad (20)$$

となる。 $\bar{z}=zf$  ( $z=6$ ) は, 任意の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンをとりまく最近接  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの平均個数,  
 $f$  は  $\text{Mn}^{2+}$  イオン濃度である。

ところで, Gupta 等は,  $\text{KMn}_f\text{Mg}_{(1-f)}\text{F}_3$  における  $\text{Mn}^{2+}$  イオン濃度と Néel 温度  $T_N$   
との関係を測定した<sup>7)</sup>。その実測値を分析してみると, 濃度  $f$  が増すほど, 従って  $\bar{z}$  が増すほ  
ど,  $J$  は減少の傾向にあるが, それでも  $\sqrt{\bar{z}J}$  は増大することが分る。それ故, (20)式から,  $\nu_e$   
も増大するといえる。

このことからすると, もしも線幅が超微細及び超々微細相互作用によるものとなれば,  $\text{Mn}^{2+}$   
イオン濃度の増加につれて幅は減少すべきである。これに反して, 実験によれば, 線幅は増し  
て行く。従って, 線幅の  $\text{Mn}^{2+}$  イオン濃度への依存性の見地からも,  $\text{KMn}_f\text{Mg}_{(1-f)}\text{F}_3$  にお  
いて, 超微細及び超々微細相互作用の線幅への寄与は無視できると結論される。

### Ⅲ. ま と め

$\text{KMnF}_3$  における EPR 線幅への超微細及び超々微細相互作用からの寄与を, Anderson-Weiss の理論によって計算した。それによると, これら相互作用による寄与は, 約  $0.2\text{Oe}$  である。超々微細相互作用は超微細相互作用の  $\frac{1}{60}$  程度の寄与でしかない。一方,  $\text{Mn}^{2+}$  イオン間の磁気的雙極子相互作用による線幅への寄与は, 理論的には  $20\text{Oe}$  程度と求められている。従って, 超微細・超々微細相互作用による寄与は, 無視してよいといえる。

ところで,  $\text{KMn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{F}_3$  において,  $\text{Mn}^{2+}$  イオン濃度が増して行くと交換振動数が増すから, 線幅が超微細・超々微細相互作用によるものならば, 幅は減少すべきである。然るに, 実験では線幅が増して行く。従って, 濃度依存性の見地からも, 当物質においては, 線幅への超微細・超々微細相互作用の寄与は無視できるといえる。

### 文 献

- 1) J. H. Van Vleck : Phys. Rev. **74** (1948) 1168.
- 2) P. W. Anderson and P. R. Weiss : Rev. Mod. Phys. **25** (1953) 269.
- 3) R. G. Shulman and K. Knox : Phys. Rev. **119** (1960) 94.
- 4) J. E. Gulley, B. G. Silbernagel, and V. Jaccarino : J. Appl. Phys. **40** (1969) 1318.
- 5) J. E. Gulley, D. Hone, D. J. Scalapino, and B. G. Silbernagel : Phys. Rev. B **1** (1970) 1020.
- 6) K. Horai and K. Saiki : J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 397.
- 7) R. P. Gupta, M. S. Seehra, and W. E. Vehse : Phys. Rev. B **5** (1972) 92.
- 8) S. Ogawa : J. Phys. Soc. Japan **15** (1960) 1475.