

5 配位銅錯体が示す極低温における 2 次元強磁性

極低温では、物質を構成する原子や分子の熱振動が極度におさえられるので、相当弱い相互作用でも、物質本来の姿として顕現する利点があります。例えば、大きな有機分子が配位した常磁性錯体では、有効なスピン交換相互作用の経路が存在しないことが多く、錯体の中核をなす遷移金属元素間には互に極めて弱い磁気的双極子間相互作用になる場合が多いわけです。しかし、たとえ相互作用が弱くとも、極低温では熱振動というバックグラウンドが小さいために、問題となるシグナルを精度良く分離することが可能となります。

ここに紹介するのは、2 価の銅イオン（スピン量子数 $1/2$ ）に、L-イソロイシンというアミノ酸 2 個と水分子 1 個がピラミッド型に 5 配位した錯体（図 1 参照）の、スピン間相互作用に基づく極低温での熱異常の研究例です。この結晶は斜方晶系（空間群 $P2_12_12_1$ ）に属し、単位胞に 4 個の分子を含みます。また、アミノ基と水分子の間に水素結合が形成され、ac 面に平行な層状構造を成しています（C. M. Weeks, A. Cooper and D. A. Norton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25, 443 (1969)）。そのために、磁気的にも 2 次元の低次元磁性体と考えられています。事実、磁化率や ESR の研究（P. R. Newman, J. L. Imes and J. A. Cowen, *Phys. Rev. B*, 13, 4093 (1976)）から、この結晶は、層状構造の面内で強磁性的相互作用があり、面間の弱い反強磁性的相互作用のために、0.117 K で磁気相転移を示すことが報告されています。

0.05 K から 18 K までの熱容量を示したのが図 2 です。確かに磁気相転移が存在し、2 次元磁性体に特有な短距離秩序に基づく高温側の幅広い裾が観測されました。ピークの温度は 0.120 K で、磁化率で求められた転移点 0.117 K とよく一致

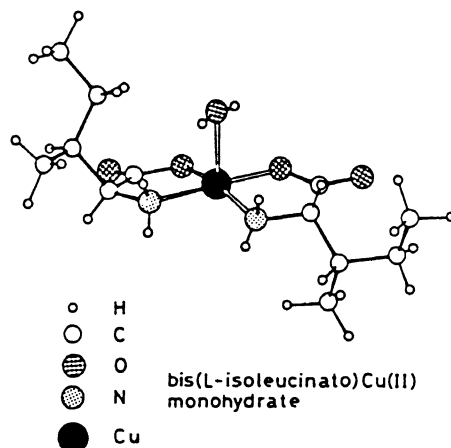


Fig. 1 Molecular structure of bis(L-isoleucinato)Cu(II) monohydrate, after C. M. Weeks *et al.* (1969).

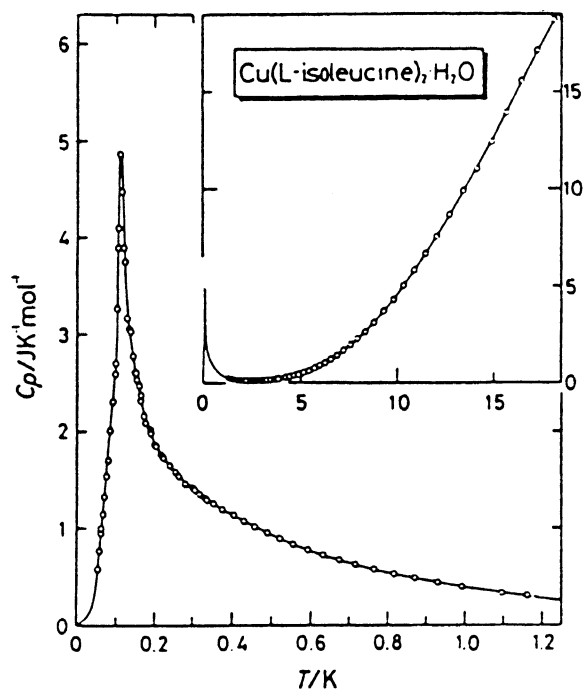


Fig. 2 Molar heat capacity of $[\text{Cu}(\text{L-isoleucine})_2(\text{H}_2\text{O})]$ between 0.05 and 18 K.

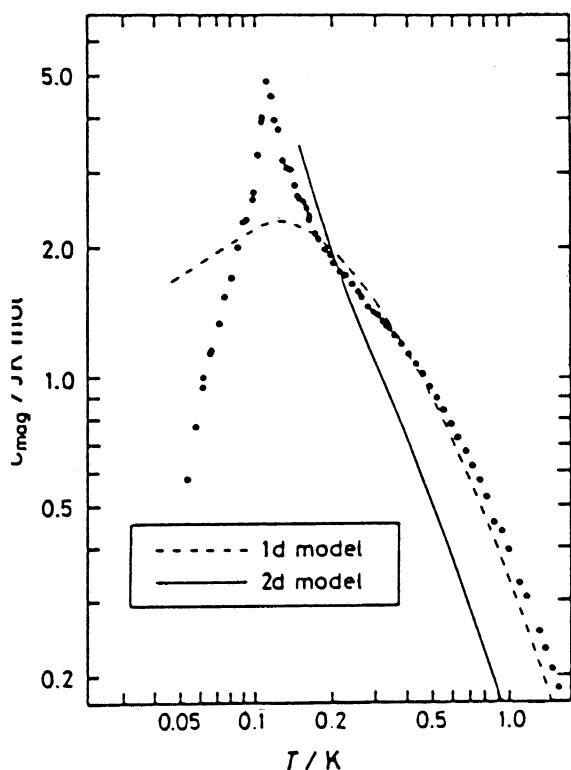


Fig. 3 Magnetic heat capacity of $[\text{Cu}(\text{L-isoleucine})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

しています。転移のエントロピーは $5.07 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり, Cu^{2+} イオンのスピン多重度からの寄与 $R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) で説明されることから, この相転移はスピンの配向に

関する磁気相転移であることがわかります。

実測の熱容量から格子振動の寄与を差し引いた残りを磁気熱容量 C_{mag} とし, その温度変化を全対数目盛でプロットしたのが図3です。図の実線は, ハイゼンベルク型の強磁性的相互作用をする2次元正方格子の理論曲線で, 交換相互作用のパラメータとしては, 上述の文献値 $J/k = 0.120 \text{ K}$ をそのまま使用しました。相転移点直上の温度領域の C_{mag} の挙動を再現しています。しかし転移点から少し離れると, もはやこのモデルでは説明が付きません。そこで異方性を考慮した1次元の強磁性ハイゼンベルクモデル

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} [J_{\perp} (S_{xi} S_{xj} + S_{yi} S_{yj}) + J_{//} S_{zi} S_{zj}]$$

を用いて計算してみました。図の破線は, $J_{//}/J_{\perp} = 0.5$ 及び $J_{\perp}/k = 0.31 \text{ K}$ とした場合の理論曲線ですが, 相当広い温度領域にわたって, 実測の C_{mag} を再現することがわかりました。1次元の磁気的な相互作用の経路が存在することが, 極低温での熱容量の解析から明らかになったわけです。

参考文献

若松富夫, 徂徠道夫, 菅 宏, 第20回熱測定討論会(大阪), O-314 (1984).