

磁気相転移と次元クロスオーバー ——ビフェロセニウム三沃化物の場合——

1. 格子の次元と磁気相転移

結晶の中で磁性イオンが一次元鎖や二次元の網面に並んでいて、鎖と鎖の間、あるいは面間隔の広いとき、これらを「低次元磁性体」と呼びます。低次元磁性体は初めは理論的取扱いの容易さから、後には三次元磁性体と全く異なる新奇な性質を示すことから、興味をひきつけています。

熱容量測定にはこの低次元性は磁気的な熱異常ピークの形状として現れてきます。三次元系と比べると低次元系では隣接するイオンの数が少ないため磁気モーメントが揺らぎやすくなります。そこで相転移エントロピーのかなりの部分が磁気モーメントの短距離秩序化の過程で獲得され、熱異常ピークの高温側の裾が大きくなり、極端な場合、例えば一次元系では相転移が無くなってなだらかな膨らみになってしまいます。相転移の有無には磁気相互作用の型も関係しており、有無の境界にあたる二次元系の場合には、イジング型の時には長距離秩序状態への相転移があり得るのに対しハイゼンベルグ型やXY型では特殊なトポロジカル転移しか存在しないといわれています。

2. ビフェロセニウムラジカル塩

昨年の本レポートでジエチルビフェロセニウム三沃化物（以下DBと略称、図1）の極低温熱容量を紹介しましたが、今回はエチル基のついていないビフェロセニウム三沃化物（以下BFと略称）の結果を報告します。この物質は代表的な有機金属化合物のフェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ が2分子つながった陽イオンを含みます。このイオンは一電子酸化されているので、鉄原子に着目すると一方のフェロセニル基では2価、他方では3価になっており、低スピンの配位環境のため3価の方だけが $S = \frac{1}{2}$ のスピンをもっています。また極低温では静的なヤーン・テラー効果で軌道縮重が解けてスピノンリーのハイゼンベルグ磁性体と考えられます。さて、ここまでは昨年のDB塩と殆ど変わりませ

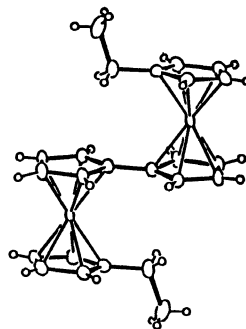


Fig. 1 Molecular structure of the radical cation, diethylbiferrocenium.

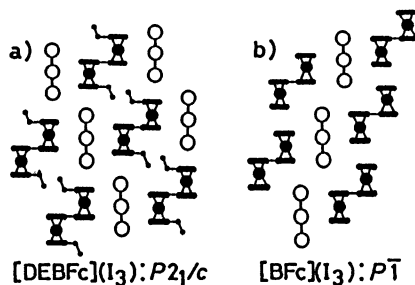


Fig. 2 Schematic drawings a), b) of the crystalline structures of diethylbiferrocenium triiodide and biferrocenium triiodide, respectively.

(after M. Konno and H. Sano, 1988)

んが、結晶構造は大きく違います。図2にみるように、BF塩はラジカル陽イオンが互いのシクロペンタジエニル環の π 電子を押しつけるようにして一次元のカラムを形成しているのに対し、DB塩では陽イオン同志が、立体障害となるエチル基や三沃化物イオンに阻まれて密に接触できず比較的孤立しています (T. Y. Dong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7996 (1985))。この違いが磁気的にはどう現れるのかを、熱容量から検討してみました。

3. 裾の傾きを使った判別法

BF塩の熱容量を $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍型熱量計により80 mK–20 Kの温度範囲で測定した結果、約110 mKに頂上をもつ熱異常を見出し

ました。熱緩和時間が長いのでピークの低温側の立ち上がりは十分に測定できなかったのですが、観測にかかったエントロピーは約 $5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $R \ln 2 (= 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ とよく一致しており、磁気的な熱異常であることは間違いありません。この異常の顕著な特徴は高温側にとても大きな熱容量を残していることです。この部分を調べるために、まず熱容量と温度を両対数グラフにプロットし、その曲線の『傾き』を計算しました。この『傾き』の便利な点はショットキー型熱異常との比較や、各種の理論モデルの取捨選択が容易だということです。例えばショットキー熱異常は高温の極限で $C \propto T^{-2}$ という挙動を示すので『傾き』は2となり（議論では高温側の裾しか扱わないので符号を逆にしました）、低温に向って単調にそこから減少していきます。それに対し相転移での挙動は模式図（図3）に示したようになります。十分に高温では磁気モーメント間の相関が失われ平均場が厳密になるためショットキー熱異常と同じ極限2をとりますが、転移点の近傍では臨界指数 α に従って発散しようという傾向を示します。そこでその中間の温度領域で『傾き』のグラフは下に凸になるという著しい特徴を現します。

測定結果から算出した『傾き』を図4に示しました。どちらの物質も下に凸の温度領域をもち明らかにショットキー熱異常とは異なる振舞を見せていることから、相転移であろうと判断しました。更に一目して判るようにBF塩の『傾き』はずいぶん小さく、なだらかな熱異常がずっと高温まで持続していることを示しています。いくつかのモデルの高温展開と比較することにより、BF塩は一次元ハイゼンベルグ強磁性体と類似の『傾き』をもつことが判りました。まさに結晶構造を反映している訳です。しかしこの一致は低温側では悪くなってしまう。これは相転移をおこさない一次元系から三次元系へのクロスオーバーが起きているためでしょう。さて、DB塩の方はエントロピーの検討からは二次元系が示唆されるのですが『傾き』は三次元単純格子の強磁性体によく合っています。結晶構造はa軸に垂直な面内にごく弱い二次元性がありますが、殆ど三次元格子とみなせますからよい対応だと考えたいところです。

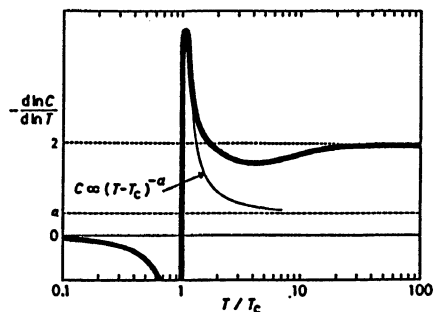


Fig. 3 Temperature dependence of the slope in log-log plot of heat capacity vs. temperature. Schematic diagram representing a phase transition.

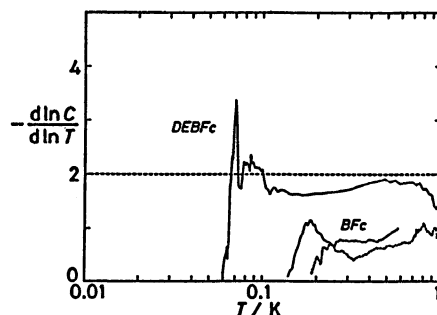


Fig. 4 Temperature dependence of the slope in log-log plot. *DEBFc* and *BFc* denote the data evaluated from the experimental heat capacities for diethylbiferrocenium triiodide and biferrocenium triiodide, respectively. Two distinct series are shown for *BFc*.

しかしワイス定数からは反強磁性的な筈なのではっきりとは結論できませんでした。

最後に、昨年のDB塩ではラジカル陽イオンの「混合原子価」の自由度がクエンチして有効次元の低いランダム磁性体となっている可能性もありうると指摘しましたが、今回のBF塩ではX線回折、メスbauer分光などから電子移動とカップルした大振幅分子振動は低温で完全に秩序化していることが判っており、顕著な短距離秩序効果は明らかに結晶構造の次元性に起因するといってもよいでしょう。

参考文献

中野元裕, 徂徠道夫, D. N. Hendrickson, 第39回錯体化学討論会(水戸), 3B02 (1989).