

稀土類含水塩の極低温熱異常

ランタニド系列を含む化合物は、ランタニドが開殻4f軌道を持つがゆえの、さまざまな興味深い性質を示します。中でも磁気的性質は特徴的であり、鉄族遷移金属元素の磁性とは趣を異にします。稀土類のような重い元素になると、相対論的な効果が増大し、スピナー軌道相互作用が大きくなります。その結果、磁気モーメントは全角運動量 J に依存するようになります。また4f殻は、5s、5p殻などに比べると相当内部に位置し、結晶内においても4f電子の状態は自由イオンの場合に比較的近く、結晶場分裂は小さいと考えられます。これらのことにより、鉄族とは逆に稀土類においては、結晶場の影響はスピナー軌道相互作用の効果よりもはるかに小さくなります。自由イオンの基底状態は、スピナー軌道相互作用によって得られます。それゆえ、結晶場のエネルギーレベルへの影響について考える際には、結晶場を自由イオンへの小さな摂動とみなすことができます。

ここで紹介するのは、一連の稀土類含水塩 $[M(NCS)_3(H_2O)_6] \cdot H_2O$ ($M = Ce, Pr, Nd$) であり、図1に示したような歪んだ面冠逆プリズム型の分子構造 (Zhu Naijue *et al.*, in "New

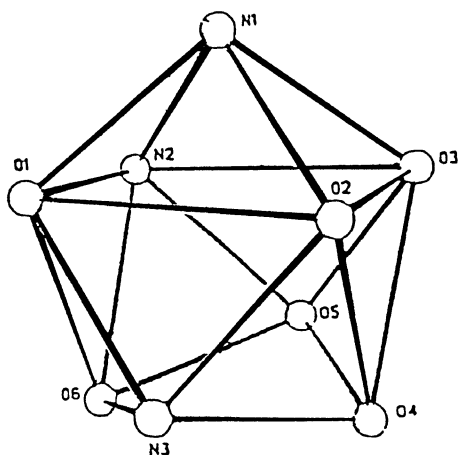


Fig. 1 The coordination polyhedron of the present rare earth complex ions.

Frontiers in Rare Earth Science and Applications" Vol.1 edited by Xu Guangxian and Xiao Jimei, Science Press, Beijing, China (1985), p.304) をもつ9配位錯体です。このように配位数が多くなってくると、配位子場の影響が球型のときのものに近くなって、配位子場分裂における分裂幅が小さくなります。複数個の離散的なエネルギーレベルを持つ系において、エネルギー分離の程度の温度領域においておこる熱力学諸量の異常のことを Schottky 熱異常とい

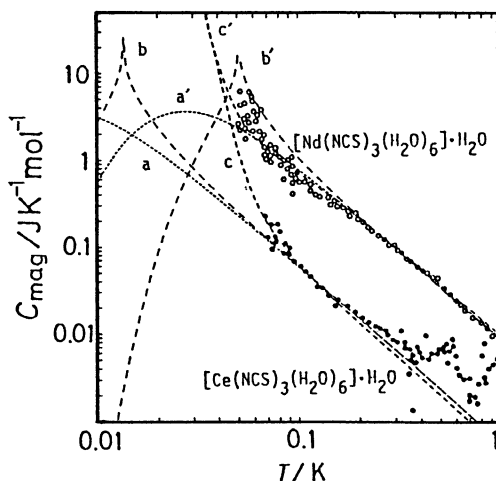


Fig. 2 The excess heat capacities of the Ce compound (closed circles) and the Nd compound (open circles) with several theoretical curves; (a) Schottky anomaly that the degeneracy ratio of the ground and excited state is 1 : 1; (b) Ising model of square lattice with exchange integral parameter $J/k = 0.012K$; (c) Ising model of simple cubic lattice with $J/k = 0.013K$; (a') Schottky anomaly with the degeneracy ratio of 1 : 2; (b') Ising model of square lattice with $J/k = 0.045K$; (c') Heisenberg model of simple cubic lattice with $J/k = 0.023K$.

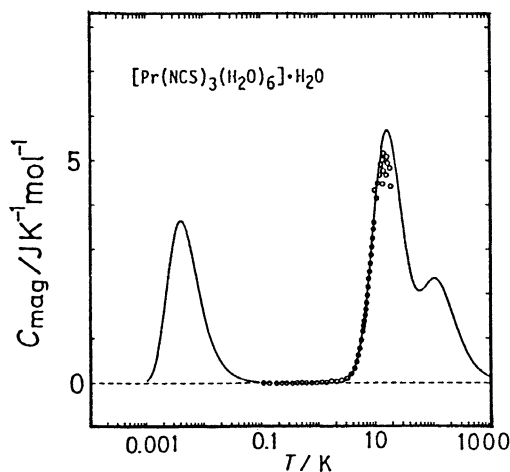


Fig. 3 The excess heat capacities of the Pr compound and the theoretical curve for the Schottky anomaly of the system with nine energy levels shown in Fig. 4.

いますが、このように小さな分裂幅をもつ系においては、Schottky 熱異常が比較的低温で観測されます。また、分子間の磁氣的相互作用は、あるとすればかなり弱いと考えられます。なぜなら、多くの反磁性配位子で囲まれているため、磁気双極子-双極子相互作用は弱いし、また 4f 電子のオービタルと配位子のオービタルの重なりが小さいので、超交換相互作用も弱いからです。それ故、極低温において磁気相転移現象が見られるかもしれません。

このような見地に立って行なった極低温熱容量測定の結果、得られた過剰熱容量（磁気熱容量）を図2及び図3に示しました。Ce 塩と Nd 塩については、過剰熱容量にみられる熱異常は相転移であると結論づけられました。なぜなら、80mK 以下の鋭い立ち上がりは、Schottky 熱異常では説明できないからです。また、これらの化合物の結晶場分裂によってできた基底準位はクラマース縮退が解けずに残っているので、もし水素結合を介した超交換相互作用とか磁気双極子-双極子相互作用のような分子間磁氣的相互作用があって、それが結晶全体に協同現象的に広がって自発磁化を発生させて、クラマー

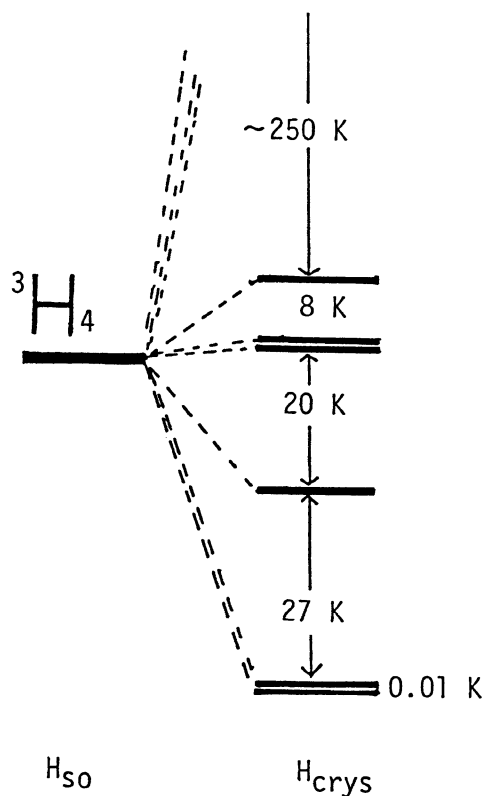


Fig. 4 A trial energy-scheme for the Pr compound.

ス多重項を分裂させれば、それが相転移です。それ故、相転移と考えるのは理にかなっています。一方、Pr 塩の熱異常は、自由イオンの基底項 3H_4 が結晶場の影響で分裂してできた幾つかの準位における Schottky 熱異常と結論づけられました。実験から得た熱異常のデータを Schottky 熱異常に最適化することによって図4のエネルギースキームを得ました。分光学による追試がなされると面白いと思います。

参考文献

橋口孝夫, 譚 志誠, 中野元裕, 徂徠道夫, 菅宏, 第25回記念熱測定討論会（豊中）, 1101A (1989).