

混合金属錯体 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁気相転移

近年、分子を素材とした強磁性体の開発が盛んに行われています。その手段の一つとして、異種金属イオンからなるフェリ磁性一次元鎖をうまく束ねて自発磁化を導く方法があります。 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [obbz=oxamido-bis(benzoato)] はこのような方針の下に、パリ南大学の Kahn らによって合成された物質です (K. Nakatani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5739 (1989))。磁化率測定によれば 2.3 K 以下で磁器秩序を生じますが、残念ながら反強磁性体でした。 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は単結晶が得られていないために完全な結晶構造は分かっていませんが、粉末 X 線構造解析および XANES, EXAFS の結果から、図 1 のような基本構造が三次元的に広がっていると予想されています。図 1 のように 5 個の水分子のうち一つだけが $\text{Mn}(\text{II})$ に配位し、 $\text{Mn}(\text{II})$ と $\text{Cu}(\text{II})$ が、交互に現れる 2 種類の反磁性ブリッジ (oxamido および carboxylato 架橋) によりつながって一次元鎖を形成していると考えられています。

磁化率測定によればこの物質は上述のように 2.3 K 以下では三次元反強磁性体となりますが、4 K よりも高温側ではフェリ磁性一次元鎖構造を持つ物質に特有な振舞いを示しました。Kahn らは、図 1 の構造が左右にのびた一次元磁性体モデルを考えました。鎖間の交換相互作用は非常に弱いため極低温領域でのみ有効に働くと考

えられ、それ故に広い温度領域で一次元磁性体の性質を示すと説明しています。

そこで、 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁気相転移における短距離秩序の熱的な評価および強磁性を示すとされる同族物質 $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の相転移挙動との比較を目的として、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍型断熱熱量計により 0.15–23 K の温度領域で極低温熱容量の測定を行いました。

実測の熱容量から格子熱容量を差し引いて得られた磁気熱容量を図 2 に示しました。2.17 K に鋭いピークを観測し、これを転移温度と決定しました。また、その高温側に幅広い裾が観測

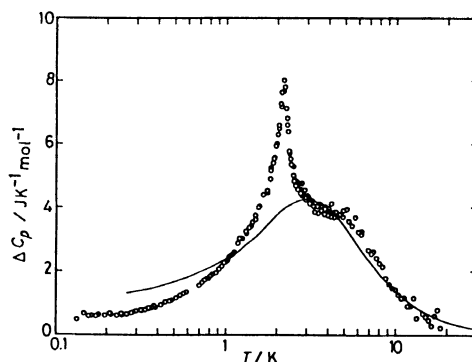


Fig. 2 Magnetic heat capacity of $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The theoretical curve for 1D Heisenberg ferromagnet ($S=2$) is drawn for comparison (after H. W. J. Blöte, *Physica* 79B, 427 (1975)).

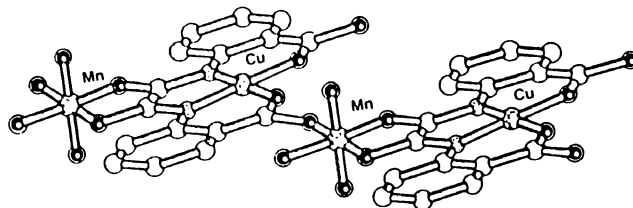


Fig. 1 Proposed structure of $\text{MnCu}(\text{obbz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (after K. Nakatani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5739 (1989)).

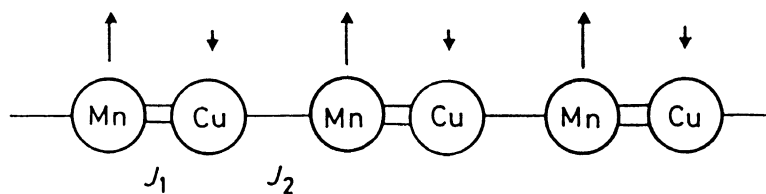


Fig.3 Schematic diagram of the dimer model. The interaction J_1 is much greater than J_2 .

されました。相転移ピークは転移点に関してかなり対称的であり、微粉末試料を用いているにもかかわらず非常に鋭いものでした。転移ピークの高温側にある熱異常は明らかに低次元磁性体特有の短距離秩序によるものであり、MnCu(obbz)・5 H₂Oは転移温度より高温側では一次元フェリ磁性体の性質を持つという、磁化率測定から得られた結論を確認できました。

次に、スピンのどのように秩序化して行くかについて考察しました。磁化率測定からは、一次元鎖内の2種類の交換相互作用の大きさについて $J_1 = -42 k_B K$ (oxamido架橋)、 $J_2 = -7 k_B K$ (carboxylato架橋)と推定されています。但し、 k_B はボルツマン定数です。磁気熱異常の観測された温度領域では、この強い相互作用 J_1 で結ばれる1組のMn(II)とCu(II)の反強磁性的な結合がほぼ完全に起こっていることが判ります。このことから図3のような二量体モデルを考えました。このモデルでは合成スピン $S = 2$ を持つ二量体が温度が下がるにつれ一次元鎖内で強磁性的に秩序化していき、転移温度に至って鎖間の反強磁性的相互作用によって三次元的な長距離秩序が生じます。これから期待される磁気エントロピーの理論値は $R \ln(2S+1) = 13.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。これに対して実測の磁気熱

異常から求めた磁気エントロピーは $11.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、理論値よりもわずかに小さくなっています。この原因としては格子熱容量の見積りがあまり正確でないことが挙げられます。格子熱容量のフィットに関しては用いたデータ数が少ないこと、温度領域が狭いことなどの問題点があるので、さらに高温側の熱容量測定を行う予定です。

最後に、短距離秩序部分の熱容量の理論値との比較を試みました。図2の実線は $S=2$ の強磁性一次元 Heisenberg 鎖について有限サイズスケーリングの方法で得られた理論曲線です(H. W. J. Blöte, *Physica* **79B**, 427 (1975))。一次元鎖内相互作用 $J' = 0.72 k_B K$ のとき高温側の裾とよい一致がみられました。この値は古典スピン模型を用いて磁化率の解析を行って得られた値 $J_2 = -7 k_B K$ の約1/10に相当します。 J' と J_2 はほぼ対応する物理量と考えられるので、両測定の結果から得られた値がこのように大きく食い違うことは興味深い問題です。

参考文献

井上和弘, 中野元裕, 徂徠道夫, 中谷圭太郎, O. Kahn, 第27回熱測定討論会(京都), 3210B (1991).