

2次元ハイゼンベルク反強磁性体(5-CAP)₂CuBr₄の磁気熱容量

従来、磁性は金属元素のスピンを直接利用するものと相場が決まっていた。しかし近年、有機分子が重要な役割を果たす「分子磁性」が、盛んに研究されています。分子磁性は有機分子を扱っているため、化学修飾が可能です。そのため非常に大きな可能性と自由度を持っており、興味深い研究テーマです。また一口に分子磁性といっても、有機ラジカルが磁性を担っているものや、金属錯体を元に構築されているものなど様々なものがあります。

私たちは、このような磁性体の性質を熱測定立場から明らかにすることを目的として、分子磁性体の熱容量測定を以前から行っています。今回私たちが測定した(5-CAP)₂CuBr₄(5-CAP=5-chloro-2-aminopyridine)は、クラーク大学のLandeeらによって合成されたもので、2価のCuイオン(スピン $S=1/2$)の錯体を元にしています。Landeeらによって既に行われた磁気測定の結果で、(5-CAP)₂CuBr₄がスピン $S=1/2$ の2次元反強磁性ハイゼンベルクモデル(交換相互作用 $J/k_B=-3.5$ K)でうまく表せることを示しています。磁化率の結果を見る限り、3次元的な相互作用の存在による秩序状態への転移は観測されていません。理想的な2次元ハイゼンベルク系においては相転移は存在しないと一般的に信じられていますので、本錯体では、一見理想的な2次元系が実現されているように思われます。もし本当ならば極めてめずらしい例になります。しかしながら理想的な2次元磁性体はなかなか考えにくく、実際には3次元相互作用の存在でどこかに反強磁性相転移が存在するものと思われます。そこで今回、磁化率に比べて低温での長距離秩序の形成に対してより敏感である熱容量測定の手法を用いて、この物質の磁気的性質を調べることにしました。測定は断熱型熱量計を用いて、0.3 Kから300 Kの温度範囲で行いました。

熱容量測定の結果を図1に示します。20 K以上の領域には、何の熱異常も見られませんでした。また図2は、実測の熱容量から格子の寄

Title

Magnetic Heat Capacity of Two-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet, (5-CAP)₂ CuBr₄

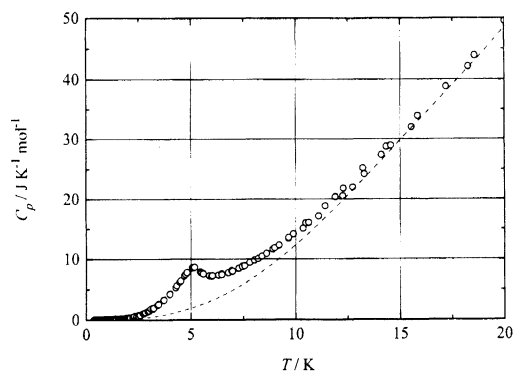


Fig.1 Molar heat capacities C_p of (5-CAP)₂ CuBr₄ vs T . Dashed curve shows the normal heat capacity.

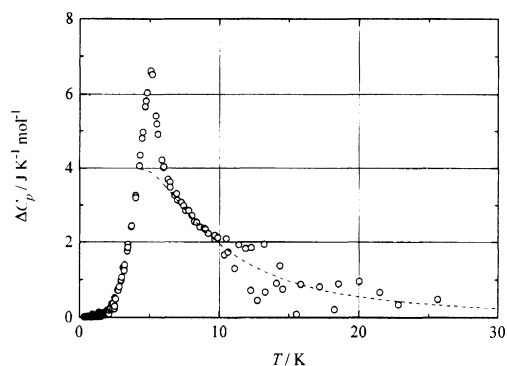


Fig.2 Excess heat capacities ΔC_p of (5-CAP)₂ CuBr₄ vs T . Dashed curve shows high temperature expansion using Pade approximation of $S=1/2$, 2D-antiferromagnetic Heisenberg model. ($J/k_B=-4.0$ K)

与を差し引いた磁気熱容量を示しています。5.13 Kに磁気相転移によるピークが観測され、その高温側は低次元磁性体に特徴的な幅広い裾を引いています。転移によって獲得されたエン

トロピーは、 $5.88 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、 $S=1/2$ のスピン系に予期にされる理論値 $R \ln 2$ ($=5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と良く一致しています。また転移の高温側は、図2の破線に示してあるように、スピン $S=1/2$ の2次元反強磁性ハイゼンベルクモデルでうまく説明することができましたこの理論曲線はパーデ近似を用いた高温展開法で決定したものです。このことは磁化率の結果と良く符号しています。磁気相互作用の大きさとして、 $J/k_B = -4.0 \text{ K}$ という値を得ました。以上のことから、 $(5-\text{CAP})_2 \text{ CuBr}_4$ においては相転移温度以上では2次元反強磁性体として振る舞い、面内でのスピンの短距離秩序がエントロピーの原因となっています。5.13 K で面間での3次元的な秩序化が起こり、それ以下の温度では3次元反磁性体として振る舞っているといえます。

ところで、今回の磁気熱異常は比較的高い温度にあるため、全体の熱容量に対する格子振動の寄与が大きく、分離が非常に困難でした。十分な検討を重ねましたが、より信頼性を高めるためにも、CuをZnに置換した反磁性類似体の熱容量を測定し、格子熱容量算出の妥当性を検討することになっています。

今回の結果は、磁気測定では観測できなかった相転移を、熱測定によって明確に観測することができたという点で、熱測定の威力を示すことができました。 (松本徹也)

参考文献

T.Matsumoto, Y.Miyazaki, T.Hashiguchi, A.S.Albrecht, C.P.Landee, and M.Sorai, The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets(Osaka, Japan), P9(F)(1996).