

Cu-CO₃系スピンラダーCu(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆の磁性

(広島大院理¹・広島大 IAMR²) ○西原 禎文^{1,2}, 張 笑¹, 中野 佑紀¹, マリュニナ
クセニヤ¹, 井上 克也^{1,2}

Magnetic Properties of Molecular Spin Ladder, Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆

(¹Department of Chemistry, Hiroshima University; ²Institute for Advanced Materials
Research, Hiroshima University) Sadafumi NISHIHARA,^{1,2} Xiao ZHANG,¹ Yuki
NAKANO,¹ Kseniya MARYUNINA,¹ Katsuya INOUE^{1,2}

【序論】

$S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性スピンラダーは、一次元反強磁性鎖を複数本並べることで構成される。スピンラダーはその足の数によって物性が大きく異なる。例えば、奇数鎖のスピンラダーは一次元 Heisenberg 反強磁性鎖に近い物性を有しているが、偶数鎖スピンラダーはその物性が高温超伝導体の母体と類似しており、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に指摘されている^[1-3]。このことから、スピンラダーに多くの注目が集まり、精力的に研究されるようになった。実際、無機・有機スピンラダーに通して唯一 Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ に Ca をドーピングした系において、高圧下で超伝導転移を示すことが報告されている^[4]。この系は Cu-O-Cu によってラダー骨格が形成されており、高温超伝導体とスピンラダーを繋ぐ重要な化合物であるとされている。しかし、このような骨格をもつスピンラダーは現在までに 3 種類しか報告されていない。加えて、その一つである LaCuO_{2.5}系では、キャリアドーピングに成功しているが、高圧下でも超伝導相は出現しなかった^[5]。この理由として、ラダー間に弱い相互作用の存在があるためと考えられている^[6]。このような背景から、本研究では磁氣的に孤立し、かつ Cu-O 系のスピンラダーが重要であると考え、その作製を目指した。その結果、Cu²⁺ ($S = 1/2$)と CO₃²⁻からなるスピンラダー構造を有する化合物 Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆ (**1**)が得られたので、その構造と磁性について報告する^[7]。

【実験】

化合物 **1** は、CuCO₃・Cu(OH)₂ と Cu(ClO₄)₂・6H₂O をアンモニア水とエタノールの混合溶液に溶解させ、室温で蒸発させることで青色単結晶として得た。また、結晶構造及びその物性を評価するため、単結晶 X 線構造解析と磁気測定を行った。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析によって得られた化合物 **1** の結晶構造を図 1 に示す。図 1a のラダー構造は二つの Cu²⁺と一つの

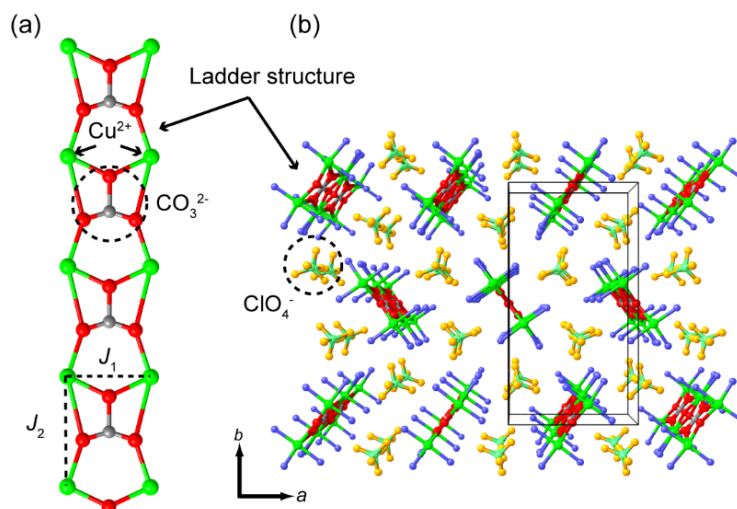


図 1 化合物 **1** の (a) ラダー構造 ; (b) c 軸投影図.

CO₃²⁻が交互に配列することで構成されており、ラダーラングとレッグが Cu-O-Cu によって形成されていた。ラダー内には結晶学的に独立な銅イオンが1種類のみ存在していた。この構造から予測される磁気交換相互作用はラング方向 (J_1)とレッグ方向 (J_2)のみであると示唆された。また、図 1b に示すように、ラダー間にはカウンターイオン ClO₄⁻が存在しているため、化合物 **1** 内のラダー構造は磁氣的に孤立していることが期待された。

化合物 **1** の磁化率温度依存性 (χ_m - T) を図 2 に示す。磁化率曲線は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近でピークを示した後、指数関数的に減少していることが明らかになった。このことから、化合物 **1** 内では反強磁性的な相互作用の存在が示唆された。この χ_m - T 曲線を Isolated Spin Ladder Model^[8]でフィッティングした結果、良く再現され、この時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用 (J_1/k_B) は-364 K、ラダーのレッグ方向に相当する磁気交換相互作用 (J_2/k_B) は-27.4 K と見積もられた。このことから、化合物 **1** は磁氣的に孤立したスピンのラダーであることが示唆された。

当日は、得られた化合物 **1** の詳細な構造を述べ、得られた磁気物性との相関について詳しく説明する。

【参考文献】

1. E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino, *Phys. Rev. B* 1992, **45**, 5744.
2. T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, *Europhys. Lett.* 1993, **23**, 445.
3. E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* 1996, **271**, 618.
4. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996, **65**, 2764.
5. Z. Hiroi, M. Takano, *Nature* 1995, **377**, 41.
6. M. Troyer, M. E. Zhitomirsky, K. Ueda, *Phys. Rev. B* 1997, **55**, 6117.
7. X. Zhang, S. Nishihara, Y. Nakano, E. Yoshida, C. Kato, X. -M. Ren, K. Y. Maryunina, K. Inoue, *Dalton Trans.*, accepted.
8. D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. V. Mahajan, L. L. Miller, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 2000; 1-63, arXiv:con-mat/0001147.

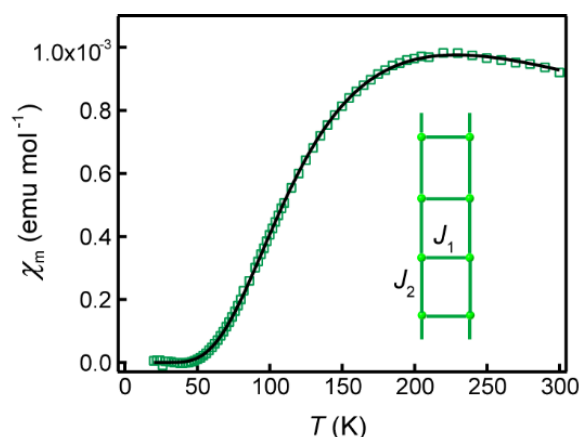


図 2 化合物 **1** の磁化率の温度依存性曲線およびフィッティング曲線，挿入図：スピンラダーの模式図．