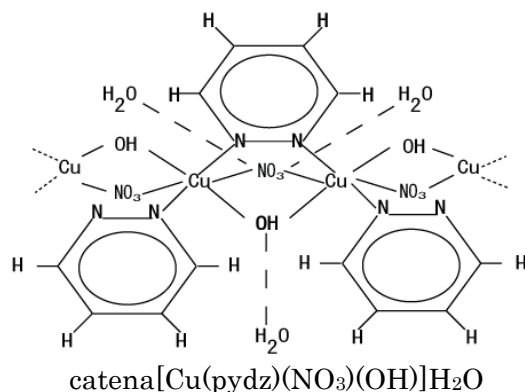


スピングャップが期待される  $S=1/2$  ハイゼンベルグ反強磁性鎖の磁気構造

(北大院理) ○山田 哲也, 丸田 悟朗, 武田 定

【はじめに】従来、基底状態からのエネルギー準位が連続していると考えられていた  $S=1/2$  ハイゼンベルグ反強磁性鎖において今までの常識を覆す、すなわち極低温で磁場印加時にエネルギーギャップが開く錯体が近年いくつか報告されている。この条件となるのが *staggered-field* の発生と極低温での一次元性の維持である。一般的に、一次元性は鎖間に対する鎖内の交換相互作用の比が大きいほどよく維持される。我々は大きな鎖内相互作用を持つ一次元鎖に注目して、エネルギーギャップの存在の有無を検証してきた。

*Staggered-field* は、錯体の持つ特徴的な対称性により現れる、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用と  $g$  テンソルの交替があれば発生する事がわかっており、結晶構造が分かればこの効果の有無は予測可能である。一方で、一次元性が低温まで厳密に保持されることは普遍的ではない。我々は  $S=1/2$  一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖として三架橋銅錯体  $\text{catena}[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pydz}=\text{pyridazine}$ ) のエネルギーギャップの有無を調べてきた。この錯体は一次元性の良さの尺度となる鎖内交換相互作用 ( $J_{\text{intra}}$ ) と鎖間交換相互作用 ( $J_{\text{inter}}$ ) の比が、 $J_{\text{intra}}/J_{\text{inter}} > 200$  と良い一次元性を持っているにもかかわらず、極低温では一次元性を保持しておらず、エネルギーギャップの存在は見られなかった。なぜ良い一次元性を持つはずの錯体が極低温で一次元性を保たなかったかを調べることはエネルギーギャップの有無を調べる上で重要である。実験の結果、この錯体は温度が下がるにつれて、一次元構造→短距離秩序→三次元構造と、2段階の磁気転移が起こることがわかった。しかし中間の短距離秩序でどのような変化が起きているか依然はっきりとせず、その状態を明らかにすることが必要である。

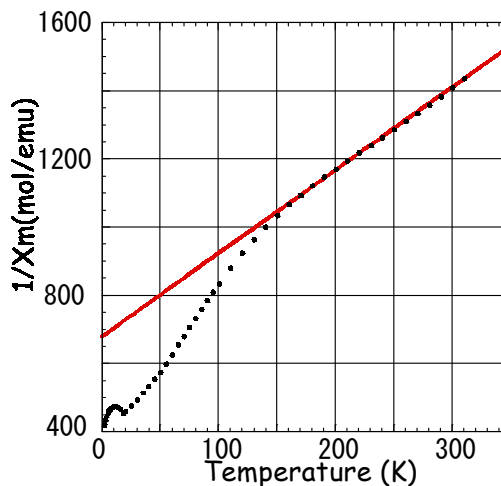


本研究では  $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$  の短距離秩序で起きる磁気転移の挙動を詳しく調べるために NMR を用いて緩和時間測定を行った。また他に結晶構造は知られていないが、鎖内相互作用を持つ一次元鎖の候補として室温で  $1.32 \mu\text{B}$  と小さな有効磁気モーメントを示す  $S=1/2$  の反強磁性錯体  $\text{CuCl}(\text{tr}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{tr}=1,2,4\text{-triazole}$ ) について磁気測定を行い、その磁気特性を調べた。

【実験】  $[\text{Cu}(\text{pydz})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$  …<sup>2</sup>H-NMR を用いて、パルス飽和後のスピンエコー信号の回復を測定することにより  $T_1$  緩和時間測定を行った。

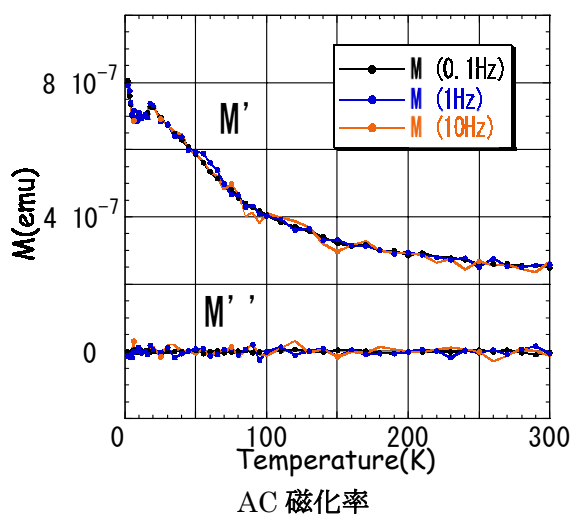
$\text{CuCl}(\text{tr}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ …合成は文献(\*)に従って行った。得られた試料は粉末状の青色結晶であった。結晶構造が知られてない為、元素分析と文献の磁気測定との比較により同定した。磁気測定は  $2 \sim 300\text{K}$  の範囲で直流 (DC) と交流 (AC) 磁化率の温度依存性を調べた。DC 測定では  $1\text{T}$  の磁場を用いた。また磁化の磁場依存性を調べ、温度変化による磁気特性の変化の有無を調べた。

【結果】  $\text{CuCl}(\text{tr}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は水溶液中での合成後たちまち粉末となり沈殿した。得られた試料は少なくとも  $100^\circ\text{C}$  以下では水やエタノールに難溶であった。このことから各分子間に何らかの架橋状態が出来ている可能性が考えられる。磁気測定結果について述べる。右図に  $1/\chi_m$  の温度依存性を示す。  $150\text{K}$  以上の温度では  $1/\chi_m$  は直線になり Curie-Weiss 則に従う。この結果は以前に行われた磁気測定<sup>(\*)</sup>( $100\sim 300\text{K}$ )による挙動と一致している。このことから、試料の同定が出来た。以前の測定では  $100\text{K}$  以下の測定はされておらず、今回低温領域 ( $100\sim 2\text{K}$ ) は初めて明らかになった。また高温での Curie-Weiss 式より  $\theta = -279\text{K}$  が

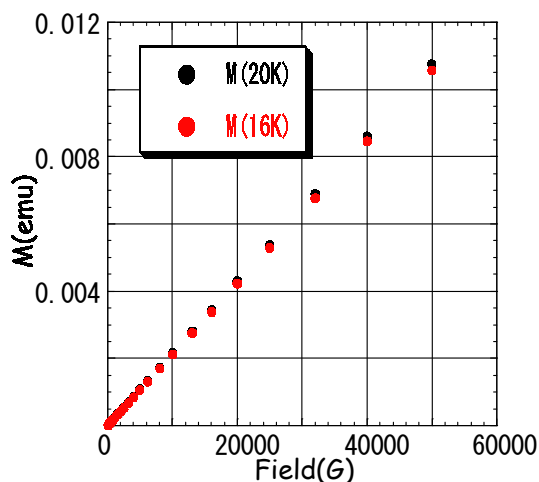


$1/\chi_m$  の温度依存性

求められ、この錯体が強い反強磁性相互作用を持っていることが分かる。この結果は室温において有効磁気モーメントの値が  $1.32\mu_B$  であることに対応しており、また大きな  $J$  値を示唆している。次に低温領域を見ると、Curie-Weiss 式からのずれが生じる  $100\text{K}$  以下では複雑な挙動を示す。磁化率は温度が下がっていくにつれ増加し、 $18\text{K}$  付近でピークを出現させ、極低温で発散する傾向が見て取れた。ピークで起こっている現象について更に調べるため、この温度前後の AC 磁化率と磁化の磁場依存性の測定を行った(下図)。もし磁気転移がこのピークに存在するのであれば、これらの測定結果に何らかの異常が見られるはずである。しかし測定結果からは、明らかに何の変化も見られなかった。これらのことから、ピークが磁気転移ではなく、何らかの短距離秩序形成であると考えられる。このことは磁化率を Bonner-Fisher モデルでフィットしたところ、良いフィットは出来なかったことからとも言える。二核錯体モデルや二次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖モデルをはじめ、いくつかのモデルでもフィットを試みたが、どのモデルでも磁化率の温度依存性を説明できなかった。このことから、この錯体が当初予測した単純なモデルではないと考えられる。現在、結晶構造の情報を得るために、単結晶の育成を試みている。



AC 磁化率



ピーク温度前後での磁化の磁場依存性

(\*) M. Inoue, M. Kishita, M. Kubo, Inorg. Chem, 4, (1965) 626.

(\*\*) M. Lynch, K. E. Hyde, P. L. Bocko, G. F. Kokoszka, Inorg. Chem, 16, (1977) 562.