

一次元ハイゼンベルグ反強磁性体Cu Pyrazineの鎖間相互作用

柿原, 一喜
九州大学大学院理学府基礎粒子系科学専攻

浅野, 貴行
九州大学大学院理学研究院物理学部門

網代, 芳民
九州大学大学院理学研究院物理学部門

<https://doi.org/10.15017/11056>

出版情報 : 九州大学極低温実験室だより. 3, pp.12-19, 2002-06. Cryogenic Laboratory, Faculty of Science, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

一次元ハイゼンベルグ反強磁性体

Cu pyrazine の鎖間相互作用

大学院理学府基礎粒子系科学専攻 柿原 一喜

大学院理学府物理系物理部門 浅野 貴行、網代 芳民

We performed magnetic susceptibility and electron spin resonance (ESR) measurements of an ideal $S=1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain system, Cu pyrazine. In general, we can find an intra-chain interaction (J) of one-dimensional magnetic system using magnetic susceptibility, specific heat, and neutron scattering measurements. On the contrary, it is difficult to measure an inter-chain interaction (J') by any kinds measurements. As the result of ESR measurement in Cu pyrazine, the J' is estimated to be $J'/J \approx 3.08 \times 10^{-3} \ll 1$ because of having a peculiar crystal structure.

要旨

一次元磁性体の研究はそれが示す量子効果との関連で活発に研究されている。しかし、現実の物質で実験的研究を行う時、必ず存在する鎖間相互作用 J' がどの程度小さいかを知ることが重要である。一般に鎖内の強い相互作用 J は磁化率、比熱などの熱力学量の測定、あるいは直接的に中性子散乱を用いた磁気分散曲線の測定による決定が可能であるが、極端に弱い鎖間相互作用 ($J'/J \leq 10^{-3}$) を決定することは困難である。したがって通常は鎖間相互作用の影響で現れる三次元転移温度 T_N から、例えば $T_N \approx \sqrt{JJ'}$ の関係式を利用して J' の評価を行っている。幸いなことに本研究で取り扱う CuPzN では特殊な結晶構造を反映して ESR 測定から直接 J' を評価することが可能な場合になっている。

1. 試料作成

Copper pyrazine, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{NO}_3)_2$ (以下 CuPzN と略す) の結晶は硝酸銅[copper nitrate]と等モル量のピラジン[pyrazine]の水溶液をゆっくり蒸発させることにより作成した。

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{NO}_3)_2$ を作成する時の反応式は以下のものである、



- 1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ を等モルで水溶液を作る。
- 2) ビーカーにパラフィルムを貼り細かい穴を開けゆっくり蒸発させることにより単結晶試料が得られる。

2. CuPzN の磁氣的性質

Cu(C₄H₄N₂)(NO₃)₂(以下 CuPzN と略す)の結晶構造を図1に示す。CuPzN は空間群 Pmna を持つ、斜方晶の結晶で、格子定数は a=6.712Å、b=5.142Å、c=11.732Åである。図1の a 方向に chain を形成しており、chain にそって銅イオンは pyrazine 分子を介して磁氣的につながっている。これにより、一番強い相互作用は chain 方向で pyrazine 分子を介しているために、距離としては離れることになっている。

S=1/2 である Cu²⁺(3d⁹) の間の相互作用は pyrazine 分子を介した超交換相互作用によるものである。

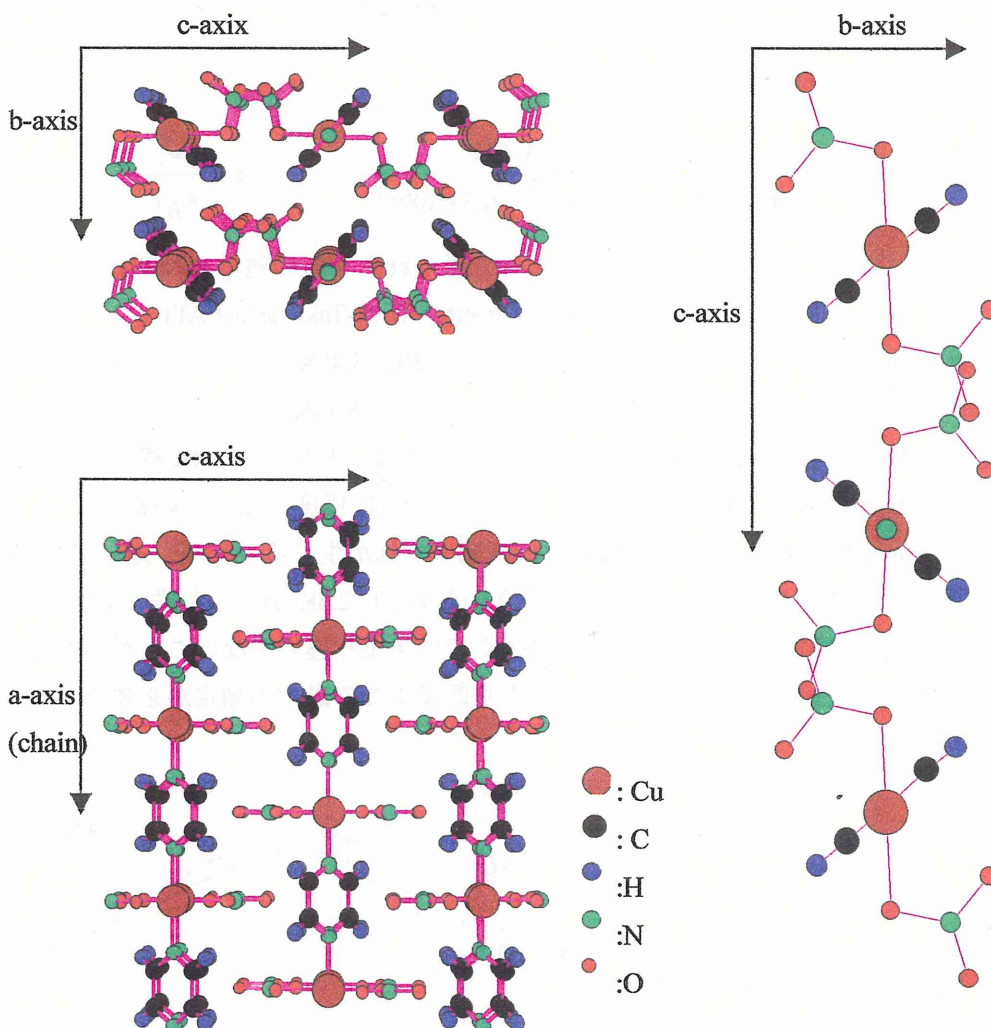


図1. CuPzN の結晶構造

図2. bc面の結晶構造の拡大図

CuPzN は以前の磁化率と比熱の研究から、 $H = \sum_i 2J_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$ で鎖内交換相互作用

$J/k_B \approx 5.3K$ であることがわかっている。三次元秩序は 0.1K まで観測されていないので、

J.Villian and J.M.Loveluck, J.Phys. (France) Lett.38,L77(1977)の論文の T_N と J 、 J' の表式

$T_N = \sqrt{|JJ'|}$ で、鎖内交換相互作用と鎖間相互作用の比 $J'/J < 10^{-4}$ であると示唆される。

3. 磁化率

図 3-1 の χ -T のグラフに対しては Bonner-Fisher によって求められた近似式

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.12692x + 0.056345x^2}{1 + 1.374709x + 2.3353733x^2 + 1.435062x^3} \quad x = \frac{J}{k_B T}$$

と、Eggert-Affleck-Takahashi(EAT)の理論の近似式

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \frac{1 + 0.08516x + 0.23351x^2}{1 + 0.73382x + 0.13696x^2 + 0.53568x^3} \quad x = \frac{J}{k_B T}$$

を使いそれぞれ解析を行っている。この解析によって得られた J/k_B の値はそれぞれ

	Bonner-Fisher	Eggert-Affleck-Takahashi(EAT)
H//a(chain)	$J/k_B=5.34\text{K}$	$J/k_B=5.49\text{K}$
H//c	$J/k_B=5.10\text{K}$	$J/k_B=5.14\text{K}$

となる。 J/k_B は磁場が chain 方向の a 軸に対して平行な時には、どちらも 5.4K 程度であり、c 軸に対して平行(chain に対して垂直)な時には、どちらも 5.1K 程度になっている。

図 3-3 の様に Bonner-Fisher と EAT の理論では低温域でずれが生じるのだが、違いが生じるのが $T < 0.5 J/k_B$ で、CuPzN の J/k_B が 5K 程度と小さいため、 $T < 2.5\text{K}$ からしか違いが生じない。このため、今回の測定温度領域である、2~100K ではあまり違いがないことがわかる。したがって両理論の妥当性を検証するためには、より低温までの磁化率測定が必要であり、今後の課題である。

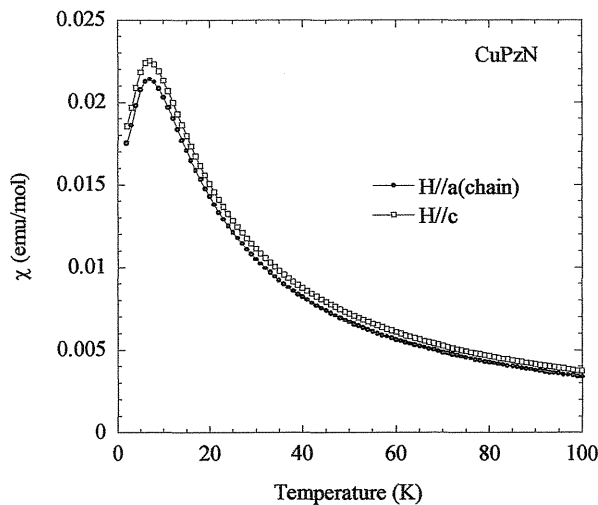


図 3. CuPzN の磁化率 χ の温度依存性

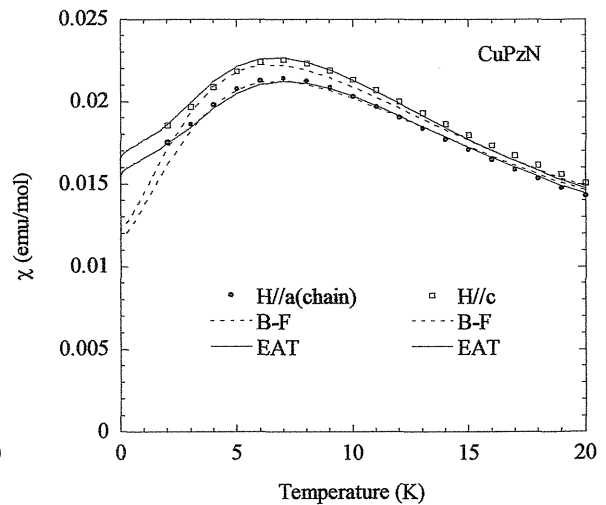


図 4. 図 3 の拡大図(T=20-0K)

4. ESR 測定

1) 角度変化

図5はab面内で角度変化した時のESRのシグナルである。他のbc面、ac面でも同じ様なシグナルになる。このシグナルを解析したものが、図6、7である。

g値は

$$g(\theta, \phi)^2 = g_a^2 \cos^2 \theta + g_b^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_c^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi$$

で解析しており、得られたg値は以前に得られたg値と非常に近い一致を示している。

線幅は

$$\Delta H(\theta) = A + B(1 + \cos^2 \theta)$$

で解析を行った。この角度変化は双極子相互作用および異方性交換相互作用による線幅で予想される。

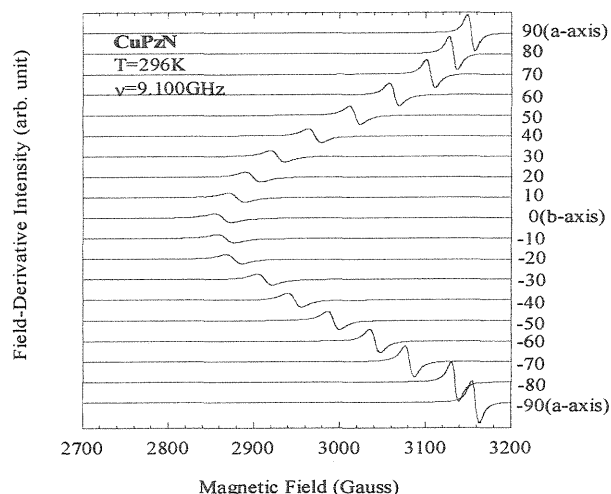


図5. ab面内でのESRスペクトル(室温)

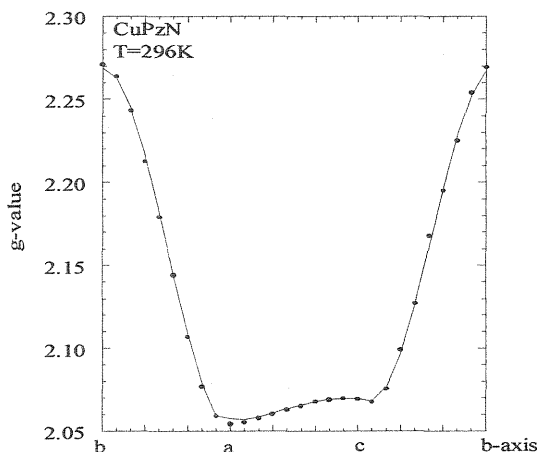


図6. g値の角度依存性

図7を見るとbc面の線幅だけが他の面に比べずれている様に見えるので、図8にbc面だけの線幅の図を示す。図8のbc面の線幅の角度変化を見ると二つのピークが見られる。こ

のことは、 $\Delta H(\theta) = A + B(1 + \cos^2 \theta)$ 以外に別の機構による線幅が生じていることを示唆している。bc面の結晶構造を拡大し(図2)、よく見てみるとわずかに傾いた二つのサイトが見られるので、この傾きを調べると 2.6° の傾きを持っていることがわかった。ESRシグナルは一本なのだが、図1の結晶構造をよく見るとchainごとに違う二つのサイトが見られる。この二つのサイトが完全に違っているならば、ESRシグナルは二本に見えるのだが、鎖間相互作用が働いているためため平均化され一本に見えると考えられる。

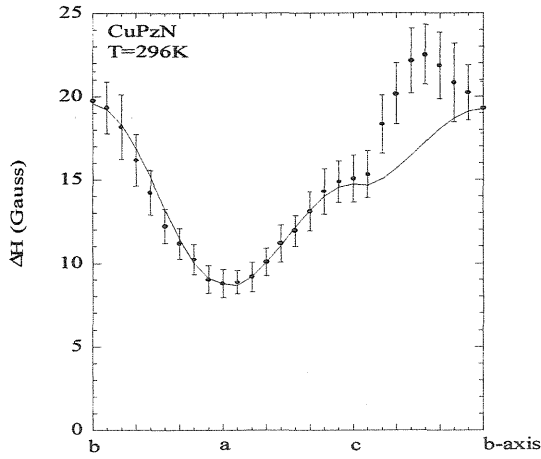


図 7. ΔH の角度依存性

そこで、bc 面の g 値を二つのサイト間の傾きで解析すると、図 9 の様になる。黒丸が実験で得られた g 値で、実線が平均化された $g(\theta)$ 、下の点線が $+2.6^\circ$ ずれた $g_1(\theta)$ 、上の点線が -2.6° ずれた $g_2(\theta)$ となっており、 $g_1(\theta)$ 、 $g_2(\theta)$ はそれぞれ

$$g_1^2(\theta) = g_b^2 \cos^2(\theta + 2.6) + g_c^2 \sin^2(\theta + 2.6)$$

$$g_2^2(\theta) = g_b^2 \cos^2(\theta - 2.6) + g_c^2 \sin^2(\theta - 2.6)$$

$$g_b = 2.2712 \quad g_c = 2.0673$$

となる。

図 10 は bc 面の線幅から、計算で得られた線幅を引いた図である。この $\Delta H - \text{cal } \Delta H$ の角度変化とさきほど得られた $g_1(\theta)$ 、 $g_2(\theta)$ を使い、二つのサイト間の相互作用を

$$g\mu_B \Delta H \approx \frac{|g_1(\theta) - g_2(\theta)|^2}{J} \mu_B^2 H^2$$

でおおよそ評価し、

鎖間相互作用 $J/k_B = 1.63 \times 10^{-2} K$ が得られた。

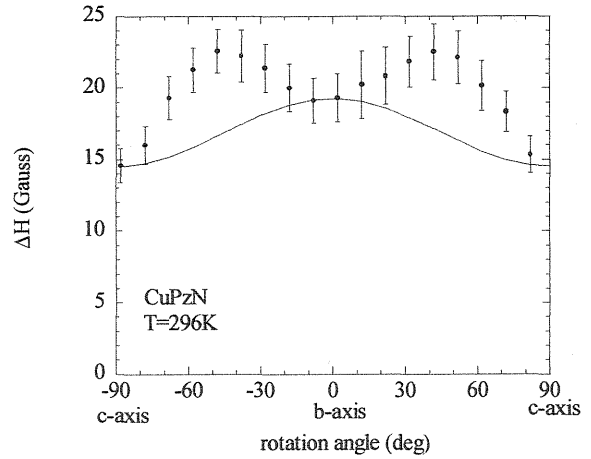


図 8. bc 面での ΔH の角度依存性

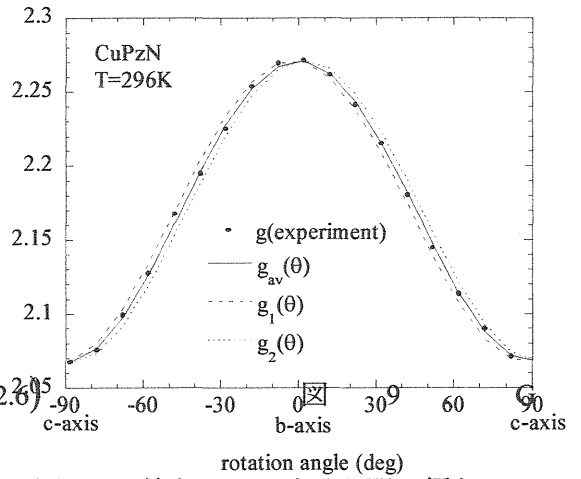


図 9. G 値を二つのサイト間の傾き

2.6° で解析した図

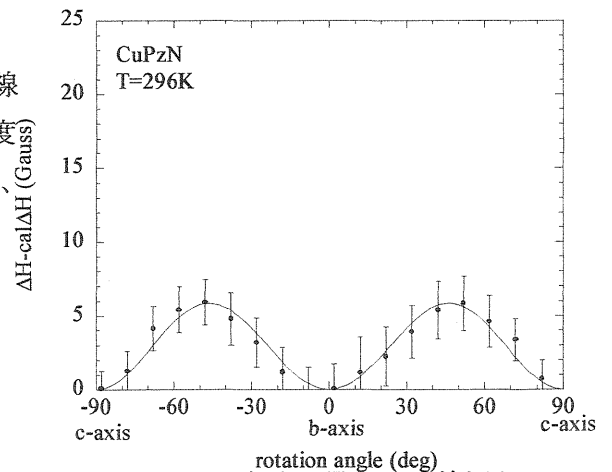


図 10 実験で得られた線幅を

計算で得られた線幅で引いた図

$$\frac{J}{J} = \frac{1.63 \times 10^{-2}}{5.3} \approx 3.08 \times 10^{-3} \ll 1 \text{ となるので、 良い一次元である事がわかる。}$$

2) 温度変化

図 11 は *a* 軸で温度変化した時の ESR のシグナルである。他の *b* 軸、*c* 軸でも同じ様なシグナルになる。このシグナルを解析したものが、図 12、13 である。

これらの図を見ると、*g* 値はほぼ全温度領域で一定であることがわかる。線幅は室温から 100K 位までの間、角度に依らず 5G 程度線幅が狭くなっている。等方的な線幅の減少はスピナー格子緩和が低温で抑制されることから生じていると考えられる。そして、線幅は 100K あたりから低温まで一定になっている。最近の一次元の理

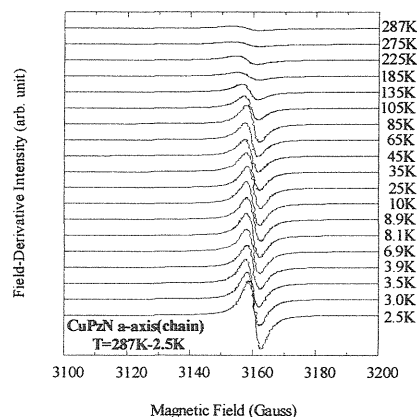


図 11. *a* 軸での ESR スペクトル

論では、図 13 の実線で示したように、低温で線幅は *T* に比例して下がること期待されるのだが、この CuPzN の結晶では下がらないまま一定である。

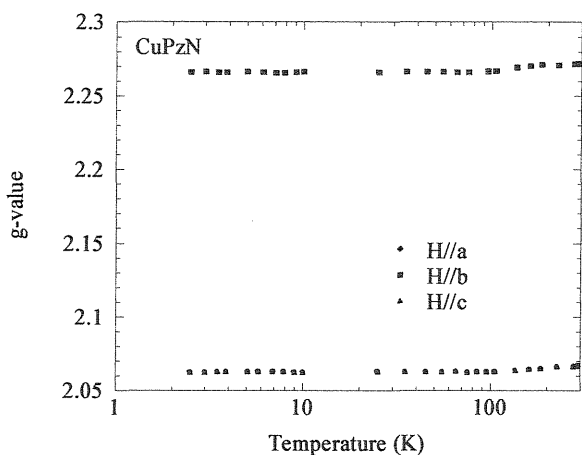


図 12. *g* 値の温度依存性

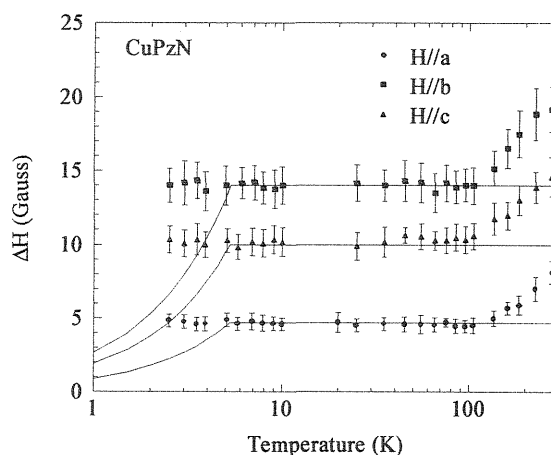


図 13. 線幅の温度依存性

この CuPzN の結晶では、一番強い相互作用である、鎖内相互作用が図 1 を見てわかるように、chain 内で pyrazine を介しているために、距離としては離れている。そのため、となりの chain にある銅サイトの距離が短いことによる双極子の寄与が線幅の原因になっているのではないかと考えられる。

5. 結論

CuPzN の ESR 測定での角度変化の結果から、*bc* 面の線幅に二つのピークが見られたことにより、結晶構造に再注目し、*bc* 面には二つのサイトがあることを確認した。それにより、二つのサイト間の鎖間相互作用を $J/k_B = 1.63 \times 10^2 \text{ K}$ とおおよそ評価された。

鎖間相互作用 J' と鎖内相互作用 J の比をとると、 $J'/J \approx 3.08 \times 10^{-3} \ll 1$ となり、良い一次元であることを確認した。

CuPzN の ESR 測定での温度変化から、 g 値には温度による変化はあまりなく、線幅は 100K あたりから低温まで一定になっていることが確認された。最近の一次元反強磁性体の理論では、低温で T に比例して線幅が下がっていくのが期待される。この CuPzN の結晶は今回の研究から $J'/J \approx 3.08 \times 10^{-3} \ll 1$ が結論できるので、良い一次元反強磁性体である。にもかかわらず、何故理論から期待される線幅の温度変化が観測されないのか。

その理由を考える。一番強い相互作用は chain 内で pyrazine 分子を介しているために距離としては離れている。そのため、となりの chain にある銅サイトの距離が短いために、線幅の原因となる双極子の寄与は chain 内ではなく chain 間が支配的となる。この事情のために、chain 内で反強磁性的な相関が発達しても線幅には大きな影響を与えないと考えられる。

最後に、一次元のモデル物質は、モデル物質であるだけであり、当たり前だが実際は三次元の物質である。そのため、低温にいけば非常に弱い鎖間相互作用であっても、鎖間相互作用の働きにより三次元秩序を示す。このことから、 T_N と J' のいろんな表式が考えられている。今後の課題としては、今回の実験で鎖間相互作用を見積もることができたので、極低温での実験を行い三次元秩序を示す温度を見つけ、 T_N と J' の間の表式を決定することである。

参考文献

- 1) 伊達宗行：電子スピン共鳴（培風社、1978）、110
- 2) 固体物理 vol.28 1993、649
- 3) P.R.Hammar et al., Phys.Rev.B. **59**,1008(1999)
- 4) C.P.Landee and M.M.Turnbull, Mol.Cryst.and Liq.Cryst. **335**,905(1999)
- 5) K.T.McGregor and Z.G.Soos, J.Chem.Phys. **64**,2506(1976)
- 6) M.Koyama, H.Suzuki, and T.Watanabe, J.Phys.Soc.Jap. **40**,1564(1976)
- 7) D.B.Losee, H.W.Richardson, and W.E.Hatfield, J.Chem.Phys. **59**,3600(1973)
- 8) G.F.Kokoszka and C.W.Reimann, J.Inorg.Nucl.Chem. **32**,3229(1970)
- 9) A.Santoro, A.D.Mighell, and C.W.Reimann, Acta Cryst. **B26**,979(1970)
- 10) A.Bencini and D.Gatteschi : EPR of Exchange Coupled Systems (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990)、239
- 11) J.Villian and J.M.Loveluck, J.Phys. (France) Lett. **38**,L77(1977)
- 12) J.M.Ziman : Principles Of The Theory Of Solids (丸善株式会社, 1976)

- 13) J.C.Bonner and M.E.Fisher,Phys.Rev.**135**,A640(1964)
- 14) J.W.Hall,W.E.Marsh,R.R.Weller,and W.E.Hatfield,Inorg.Chem.**20**,1033(1981)
- 15) S.Eggert,I.Afflec,and M.Takahashi,Phys.Rev.Lett.**73**,332(1994)