

有機強磁性体 CMTMP の極低温熱容量と相転移

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、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。中でも TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) 部分をもつ有機ラジカルは数多く合成されており、そのうちのいくつかは極低温において有機強磁性体として振る舞うことが示されており、特に興味深い系です (Fig. 1)。それら一連の物質は似たような結晶構造をとりなが

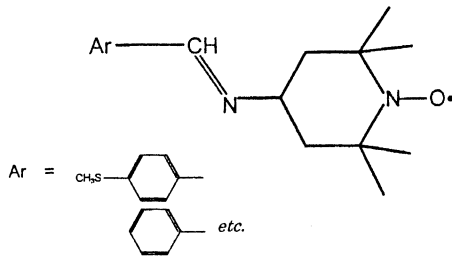


Fig. 1 Two examples of TEMPO-based ferromagnets.

らも、置換基の違いにより磁性を担うラジカル部分どうしの距離は異なるため、その距離が磁気相互作用および相転移温度とどのように関係付けられるかということに注目した研究がなされています。そのため正確な相転移温度、磁気構造および磁気相互作用の強さ等を決定することは重要な問題です。CMTMP (4-(*p*-chlorophenyl)methyleneamino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (Fig. 2) はそのような有機強磁性体の一つです。この物質は野上らによって合成されたもので、磁気測定および構造解析がすでに行われています。交流磁化率の結果からは 0.4 K で強磁性相転移を起こすことが報告されており、結晶構造からは 2 次元的な磁気構造をもつことが予想されています (T. Nogami *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1841 (1996)). 熱容量測定は、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り、磁気異常や磁気相転移を明確に観測することができます。また、磁気格子の次元性や相互作用の違いも熱容量に

敏感に反映されます。そこで今回私たちは、CMTMP の極低温における熱容量測定を行うことにより、相転移温度および磁気構造の決定を試みました。

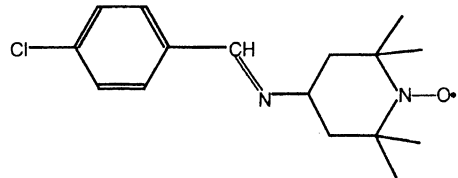


Fig. 2 Molecular structure of CMTMP.

熱容量測定は研究室既設の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計および微量試料用断熱型熱量計を用いて行いました。前者の測定は 0.1 K から 14 K の温度領域で行い、ペレット状に成形した 0.95 g の試料を用いました。後者は 10 K から 310 K の温度範囲で 0.53 g の試料を用いました。

モル熱容量を Fig. 3 に示します。0.28 K に磁気相転移に伴うピークが観測されました。この結果は野

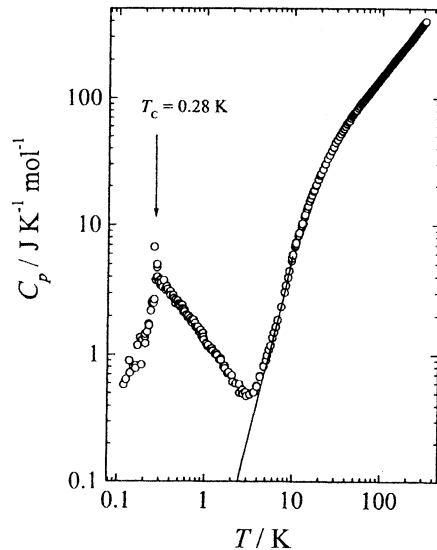


Fig. 3 Molar heat capacities C_p of CMTMP vs T . The solid curve shows the normal heat capacity.

上らによって行われた μSR の結果と非常に良く一致しています。実測の熱容量から格子の寄与を差し引いた磁気熱容量を Fig. 4 に示します。転移によって

獲得されたエントロピーは、 $5.42 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり、 $S = 1/2$ のスピン系に予期される理論値 $R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) と良く一致しました。また転移の高温側はハイゼンベルクモデルの高温展開を用いてフィッティングを行い、Fig. 4 の破線で示したように、磁気相互作用の大きさとして $J/k_B = 0.45 \pm 0.05 \text{ K}$ という値をもつ2次元正方格子強磁性体と

してうまく説明することができました。転移の低温側については、対数プロットした磁気熱容量を直線フィットすることにより、磁気熱容量が温度の1.38乗に比例することが見出されました。スピン波理論によれば、3次元強磁性体では熱容量が温度の3/2乗に比例すると予想されており、本試料ではこの値で近似できます。さらにこの時、面間の相互作用は $J'/k_B = 0.012 \pm 0.003 \text{ K}$ 程度であると見積もることができました。

以上のことから、CMTMP は相転移温度以上では2次元強磁性体として振る舞い、0.28 K で面間での3次元の秩序化が起こり、それ以下の温度では3次元強磁性体として振る舞うと結論できます。これは TEMPO 部分を持つ一連の有機ラジカルを研究していく上で、非常に意味のある結果であると同時に、熱測定がこれらの研究に対して有効な手段であることが示されました。また、今回の一試料の結果だけでは不十分ですが、今後同系列有機ラジカルの測定を行うことにより磁気測定とは違った解析ができることを期待しています。

(松本徹也)

参考文献

松本徹也, 宮崎裕司, 石田尚行, 野上隆, 徂徠道夫, 分子構造討論会(名古屋), 4PB07 (1997).

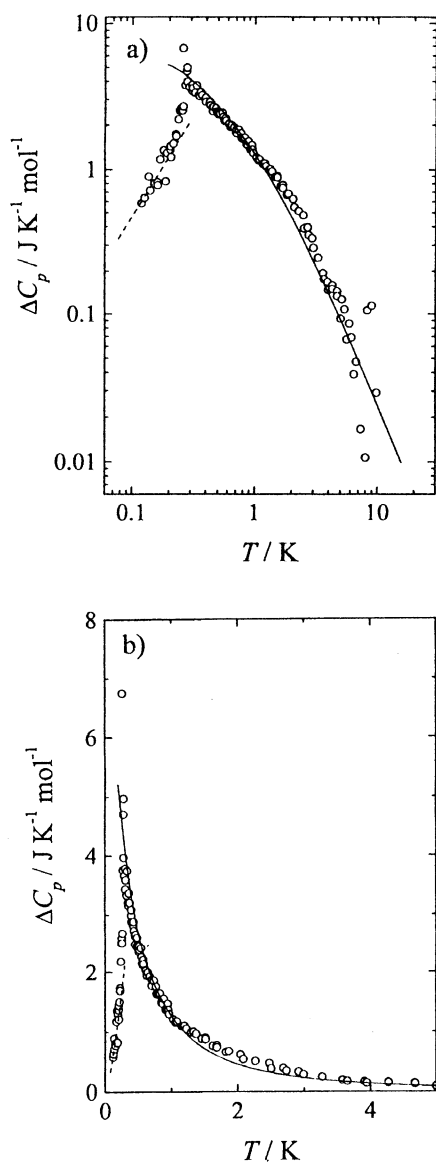


Fig. 4 Excess heat capacities ΔC_p of CMTMP vs T . (a: log - log, b: normal scale) The solid curve shows high temperature expansion of $S = 1/2$, 2D-ferromagnetic Heisenberg model ($J/k_B = 0.45 \text{ K}$). Dashed line shows spin wave fitting ($C_p \propto T^{1.38}$).