

## ラジカル結晶の極低温磁気異常 —相転移か、ショットキー熱異常か？—

結晶の熱容量を測定すると、しばしば熱異常が観測されます。例えば、結晶の構成要素間の相互作用が結晶全体にわたっていて、全ての構成要素が一つのネットワークに所属している系は、熱励起の過程に相転移による熱異常を伴います。一方、いくつかの構成要素が相互作用しあって閉じたグループをつくり、結晶が互いに独立なそういうグループの集まりから出来あがっている系は熱励起によってショットキー熱異常を示します。この二つの熱異常のうち、相転移は熱容量の特異点（発散や不連続）でありショットキー熱異常は滑らかなピークなので通常は容易に区別することができます。しかし、もし熱異常の頂上付近がうまく測定できず、特異的なか判断できない時はどうでしょうか？

今回、熱容量を測定したのは、図1のような構造のラジカル陽イオンを含んでいる結晶です。このイオンはスピン $S=1/2$ を持っており、隣のイオンのスピンとの間に磁気的な相互作用が働くため、極低温で図2のような熱異常を示します。残念なことに熱緩和時間が2時間にも及ぶ

ため、ピークの頂上付近では測定値が荒れており、相転移なのか違うのかははっきり判断できません。そこで、精度よく測定された熱異常の高温側の裾（0.1K以上）を詳しく検討してみました。

ショットキー熱異常の高温側の裾は、概ね $C \propto T^{-2}$ の温度依存性を持っています。より厳密には図3の曲線1に示したように、それより早く減衰します。ところが、今回の測定値は0.1~0.4Kの温度範囲で $C \propto T^{-1.66}$ と、ショットキー熱異常とは異なるずっと緩やかな挙動を示します。これはつまり、熱異常の高温側でまだ各スピンのかなり束縛されていて熱的に励起できるということですから、恐らく相転移に伴うスピンの短距離秩序が生き残っているのでしょう。

しかし、この熱異常が相転移であるとしても一風変わった性格を持っていることが図3から読みとれます。曲線2, 3, 4は三次元格子の、曲線5, 6は二次元格子のハンゼンベルク模型の高温展開の結果です。今回の熱異常の裾の値1.66はかなり小さな値で、三次元模型には該当

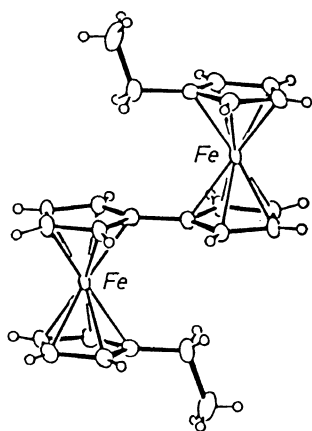


Fig. 1 Molecular structure of the diethylbiferrocenium cation.

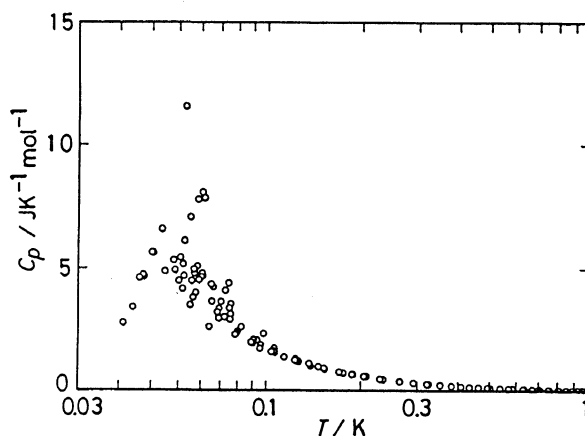


Fig. 2 The molar heat capacity of 1', 1''-diethylbiferrocenium triiodide.

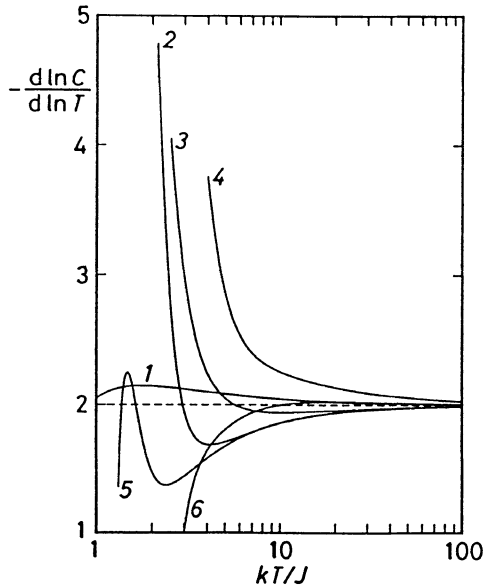


Fig. 3 Temperature dependence of the exponent  $-\frac{d \ln C}{d \ln T}$  of heat capacity. 1; The Schottky anomaly with the degeneracy ratio of 1 : 3, 2, 3, 4; the 3-d Heisenberg models for SC, BCC, FCC lattices, respectively, 5, 6; the 2-d Heisenberg models for square and triangular lattices, respectively.

するものはありません。一般に低次元磁性体は顕著な短距離秩序を持つことが知られていますが、このラジカル結晶も低次元磁性体的に振舞っているといえそうです。このことはエントロピーの検討からも同様に結論されました。ところが実際の結晶構造には残念ながら低次元的部分は見つからないのです。これは同族列にあたる biferochenium triiodide 結晶が一次元鎖構造をとっているのと対照的です (M. Konno and H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 1455 (1988))。

さて、今回この物質の熱容量を測定した目的は次のようなものです。現在、磁性体の捉え方には局在電子系と遍歴電子系の二つの極端なモデルがあります。実際の磁性体は図4に示したようにその中間のいろいろな位置を占めているわけです。この両極端のモデルに橋架けする試みは主として遍歴電子系の側から進められ、守谷-川端の理論、守谷-高橋の理論などが発表されていますが、局在電子系の側からはあまり華々しい成果はあがっていません。そこで、局

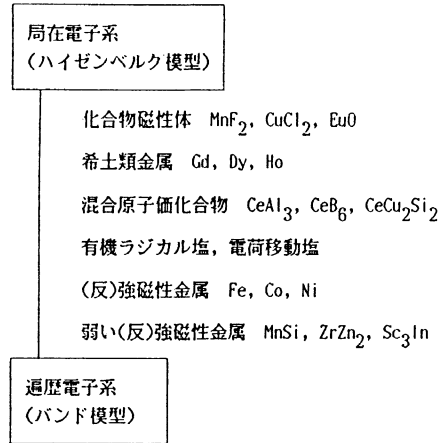


Fig. 4 Several examples of the magnets located between the localized electron model and the itinerant electron model.

在電子系に近いけれど不對電子が一つの原子上に局在しておらず分子全体に分布しているラジカルを対象として実験データを集めてみようとしたのです。先程、低次元な構造はないのに短距離秩序が顕著で不思議だという結論を述べましたが、これは飽くまで局在電子系を記述するハイゼンベルク模型と比較しての話です。もしかしたらラジカルではあたりまえのことなのかもしれません。これについては更にいくつかのラジカル結晶の熱容量を測定して検討してみる予定です。

また、この物質で特に注意しておかなくてはいけないことに「混合原子価現象」があります。室温では不對電子の分布が大振幅の分子振動とカップルして二つのフェロセニル基の間を振動していますが、極低温ではこの揺動は止まっています。この運動が仮に秩序化せず凍結しているとすれば、不對電子の位置にランダムさが導入されます。ランダム希釈系では浸透閾値において有効次元が低下するという効果がありますから、この結晶を占有率50%の希釈系と考えれば類似の効果も低次元性をもたらしている可能性もあるのです。

#### 参考文献

- 中野元裕, 俎徠道夫, 中島 覚, 益田祐一, 佐野博敏, 第24回熱測定討論会(東京), 1219B(1988).