

ラジカルを含む一次元イジング磁性体 ——デカメチルフェロセニウム TCNE 塩および TCNQ 塩——

有機物を用いて永久磁石を作ろうという夢は多くの理論的・実験的研究の原動力となってきました。副題の化合物もその夢の産物の一つで、残念ながら鉄原子を含むのですが、分子性の強磁性体および反強磁性体として有名な物質です。この物質の結晶構造はどちらもほぼ同型で、図1に示した様にデカメチルフェロセニウム陽イオンと陰イオンが互層をなした一次元カラムがあり、それらが三角格子状に束になった構造です。磁気モーメントは陰・陽両イオンが持っているので、接触が密な一次元カラム内に強い磁気相互作用が期待できます。そこで磁気相転移の様子を熱容量を通して調べてみました。

格子振動の熱容量を取り除いた磁気熱容量を図2に示しました。相転移温度における鋭いピークの外に、その高温側の幅広い熱異常が目立ちます。転移点以上では結晶全体に亘るスピンの長距離秩序は失なわれていますが、一次元カラム内の発達した短距離秩序がかなり高温まで残っているため、大きな熱異常を顕すのです。この熱異常を理論モデルと比較してみると、スピン間にハイゼンベルク型の超交換相互作用を、

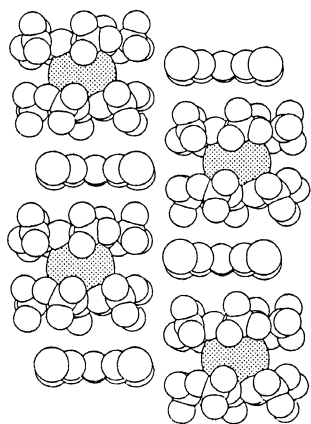


Fig. 1 Crystal structure of decamethylferrocenium tetracyanoethenide. Iron atoms are shaded. (A. J. Epstein *et al.*, *J. Appl. Phys.* **63**, 2952 (1988))

仮定した場合はうまく実測と一致しないのでイジング型の相互作用を考えなくてはなりません。ところで通常の有機ラジカル間の磁気相互作用はその多くがハイゼンベルク型ですが、この物質のイジング性は何に起因するのでしょうか。実はこれはこの物質が完全に有機物ではなく鉄原子を含んでいるためだったのです。デカメチルフェロセニウム陽イオンは軸対称の高い形をしているので鉄の軌道角運動量が完全に消失せず生き残っています。そこでスピンの分子軸方向を向いた時の方が大きな磁気モーメントを持ち、相互作用エネルギーも得ることになり、

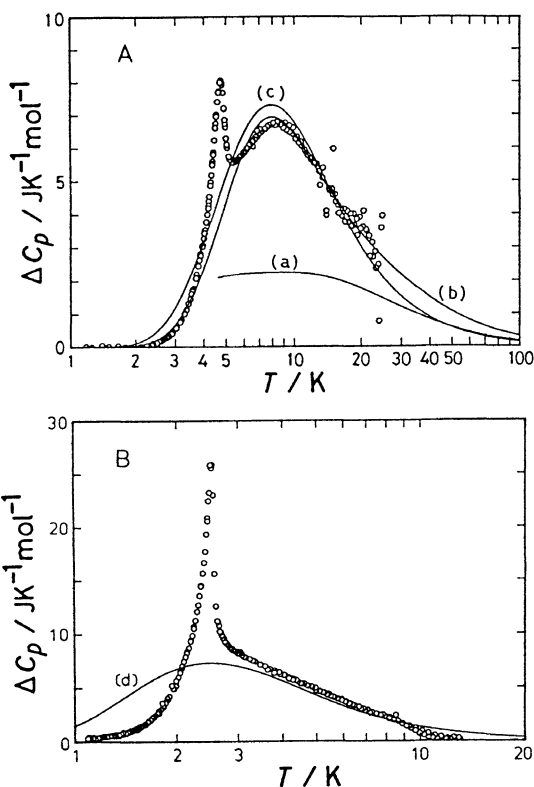


Fig. 2 Excess heat capacities of TCNE salt, (A), and TCNQ salt, (B). Some theoretical curves are shown: (a), 1D Heisenberg model; (b), intermediate case; (c) and (d), 1D Ising model.

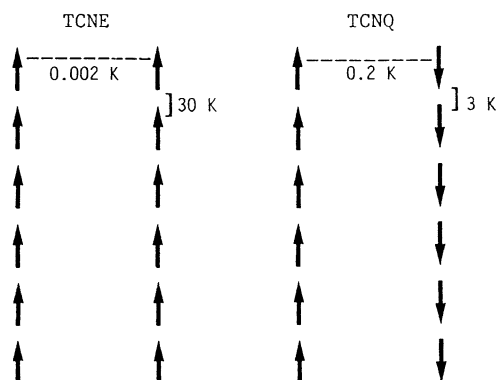


Fig. 3 Schematic diagrams of spin arrangements and interaction strengths.

これが即ちある軸方向の相互作用が支配的となるイジング性をもたらすわけです。相互作用の相手である陰イオンの方は g 因子が等方的で、イジング性の原因とはなりません。

さて、一次元磁性体の性格が強いことは判りましたがこの一次元性はどの程度理想的なのでしょう。簡単な平均場近似を用いてカラム内とカラム間相互作用の大きさを見積ってみました。結果をまとめると図3の様になります。TCNE 塩ではカラム間相互作用がカラム内の約 $1/10,000$ と一次元性が非常に高いのに対し、TCNQ 塩では約 $1/10$ とあまり高くありません。同様の結果はエントロピーからも得られます。一次元性の指標となる短距離秩序エントロピーが、TCNE 塩では全磁気エントロピーの87%にも達するのに比べ、TCNQ 塩では65%に留まります。これを理解するために各イオンの寸法を調べてみました。図4に描いたのは両陰イオンラジカルの磁気オービタルと陽イオン側のシクロペンタジエニル環を重ねたものです。TCNQ イオンではスピン密度が末端のシアノ基に偏っており五員環との重なりが小さいことが判ります。この事はカラム内の相互作用がTCNE 塩より小さい事を示唆しています。またカラムの間隔に大きな差がないのにスピン密度がずっと外側に張り出したTCNQ 塩ではカラム間相互作用が大きくて当然です。この様に定性的には矛盾なく説明することができました。

TCNQ 塩の相転移については結晶構造の変

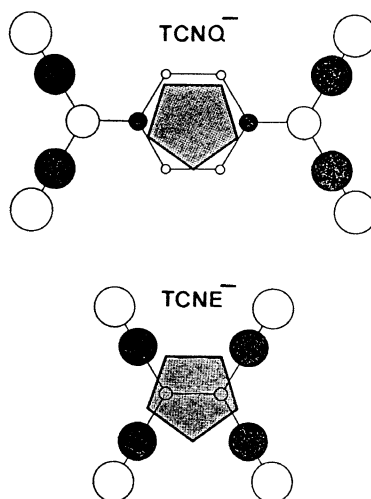


Fig. 4 Overlap between cyclopentadienyl ring and SOMOs of anion radicals.

化を伴っている可能性が指摘されています。メスバウアー分光によるとネール温度以下で2種類の非等価な鉄原子座が存在するというのです。原子座の存在比が1対2であることから、 $\cdots \text{C A C A C A C A} \cdots \rightarrow \cdots (\text{C A C}) (\text{A C A}) (\text{C A C}) \cdots$ (Cは陽イオン, Aは陰イオン) という三量化が有力な解釈として提案されています。今回の熱容量測定によれば熱異常のエントロピーはほぼ磁気エントロピーの理論値 $2 R \ln 2$ と一致しており、格子変態の影響は殆どありません。またTCNQ 塩がカラム内は強磁性体的、カラム間は反強磁性的なメタ磁性体であることから、各々のカラムを巨大なスピンとみなして二次元三角格子反強磁性体を考え、その二次元面内ではじめから非等価なカラムを想定するモデルの方が考えやすい様に思われます。この問題については今後の研究が俟たれるところです。

参考文献

M. Nakano and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 27 (1990).

中野元裕, 徂徠道夫, 第40回錯体化学討論会(金沢), 2B13 (1990).

中野元裕, 徂徠道夫, 第26回熱測定討論会(福岡), 1117A (1990).