

有機ラジカル結晶 (MOTMP) の磁気相転移

有機材料で磁石を作る, そのための基礎研究が世界中で始まっています。磁石の持つ強い磁性 (強磁性: キュリー温度以下で自発磁化を形成) は, 異なる軌道を占める電子のスピンの間に働く交換相互作用に由来します。強磁性体になるような金属, 合金, 金属酸化物では, d 軌道, f 軌道の電子スピンのフント則によって平行になり, 原子上に局在するこれらの電子スピンの磁性の源となりますが, 有機分子では構成原子の電子が対になって共有結合を作り, この時パウリの排他律より電子対のスピンは反平行で磁気モーメントを互いに打ち消しあいます。そのため, ほとんどの有機化合物は反磁性体になります。ただしラジカル分子は不対電子を持ち, 常磁性 (キュリー則に従い, 自発磁化は現れない) を示します。

有機分子が強磁性体になるためには, (1) 有機分子がスピンを持つ (すなわち磁気モーメントが存在する) こと, さらに (2) 分子間に強磁性的相互作用が存在することが必要です。そのために様々なアプローチがなされています。

(a) 低スピン有機分子

スピン多重度が小さい有機分子。例えばスピン量子数 $S = \frac{1}{2}$ のフリーラジカルの結晶を調べます。ただし, この種の分子結合のほとんどすべてのものは反強磁性的分子間相互作用を持ちます。つまり隣り合ったスピンの負の交換相互作用を持つため反平行に整列してしまうのです (最近 *p*-ニトロフェニルニトロニトロキシド (*p*-NPNN) が, 初めてこのタイプの強磁性体と確認されました)。

(b) (超)高スピン有機分子

ラジカルを共役系で連結して一次元有機ポリラジカルとします。このとき各ラジカルの不対電子が平行に整列し, 高いスピン多重度を持つように分子を設計するのです。もっとも, 全体として強磁性体であるためには, 鎖間相互作用が強磁性的でなくてはなりません。

(c) 二次元, 三次元有機ポリラジカル

ポリマーの場合, 高次構造まで確定することは困難で, 実験に再現性が乏しいという問題があります。

(d) 有機フェリ磁性体

2 種類の異なるスピン多重度を持つラジカルを用い, その反強磁性的相互作用によってスピンの反平行に整列しフェリ磁性体となる可能性があります。

(e) 配位化合物

有機ラジカルの不対電子ではなく, 配位化合物の遷移金属イオンをスピンの担い手とします。

(f) 電荷移動錯体

電子供与体と受容体を交互に並べた結晶のラジカルイオン対で, スピンが平行に整列する可能性があります。

4-methacryloyloxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (MOTMP, 図 1) は空气中, 室温においても極めて安定な有機ラジカル分子であり, それを重合させたペンダントラジカルを持つポリマーの磁性が研究されてきました。その結果, ポリマーは弱い反強磁性を示し, モノマーは 4.2K 以下の温度領域において強磁性的な相互作用が, ごく弱いながらも存在することが判明しています。今回我々は, 有機強磁性体の可能性があるこのモノマー結晶について, そ

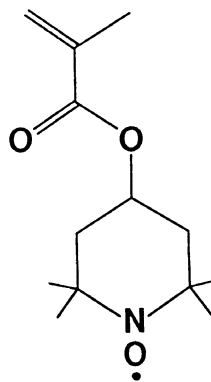


Fig. 1 Molecular structure of MOTMP radical ($C_{13}H_{22}NO_3$).

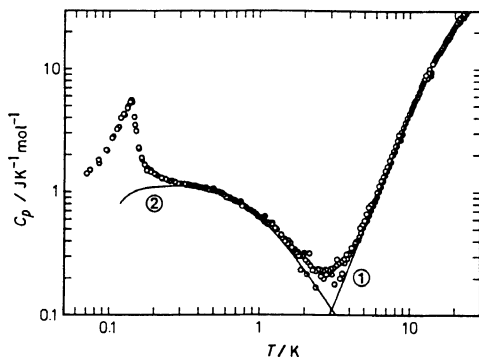


Fig. 2 Molar heat capacity of MOTMP radical.

- ① Lattice heat capacity.
- ② 1D Heisenberg ferromagnet ($J/k_B=0.45\text{K}$).

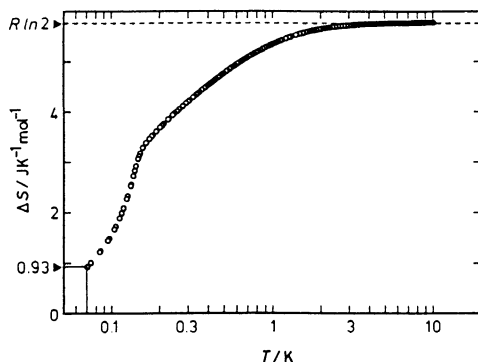


Fig. 3 Temperature dependence of the magnetic entropy of MOTMP radical.

の磁気的性質をより詳細に研究するため、極低温における熱容量測定を行いました。

モル熱容量 C_p を図2に示します。140mKに磁気相転移に伴う鋭いピークが観測されました。まず、格子振動の熱容量への寄与を、温度 T の奇数べき多項式でフィットして見積もりました(図2の曲線①)。転移点より高温側では0.4K付近に盛り上がりが見られ、その高さはおよそ $1.11\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、6 K付近まで長く裾を引いています。これは一次元磁性体に特徴的な短距離秩序の存在を示しています。そこで $S = \frac{1}{2}$ の強磁性的一次元ハイゼンベルグモデルの高温展開にパーデ近似を適用してフィットさせたところ、交換相互作用 $J/k_B = 0.45\text{K}$ (k_B はボルツマン定数) という値を得ました(図2の曲線②)。

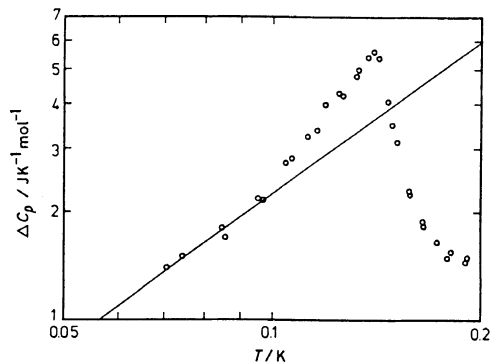


Fig. 4 Magnetic heat capacity of MOTMP radical in the spin-wave temperature region.

図3は磁気エントロピーの温度変化を示したものです。最低測定温度70mKより高温側で獲得した磁気エントロピーは $4.83\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、0 Kからのエントロピー変化として期待される収束値 $R \ln 2 = 5.76\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ との差は $0.93\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました (R は気体定数)。

スピン波理論によれば、熱容量は極低温では $T^{d/n}$ に比例します。ここで d は格子次元 n は強磁性体のとき2、反強磁性体のとき1となります。そこで磁気熱容量 ΔC_p と温度 T を対数プロットし0.1K以下の実験値を直線フィットすると、傾きが1.41となりました(図4)。すなわち $T^{1.41}$ の温度依存性となり、この値は $T^{3/2}$ に極めて近いことから、磁気秩序相は三次元強磁性体の可能性が示唆されました。しかもこの場合の0 Kから最低測定温度70mKまでのエントロピー変化は $0.98\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、先に求めたものに極めて近い値となりました。

なお、低温相が強磁性相であることを確証するために、自発磁化の存在を調べるための実験が現在行われています。

参考文献

大前徳宏, 中野元裕, 杉本裕之, 蒲池幹治, 徂徠道夫, 第27回熱測定討論会(京都), 3211B (1991).

H. Sugimoto, H. Aota, A. Harada, Y. Morishima, M. Kamachi, W. Mori, M. Kishita, N. Ohmae, M. Nakano, and M. Sorai, *Chem. Lett.* (in press).