

有機ラジカル結晶AOTMPの磁気相転移

磁性体といえば、合金や金属酸化物などの無機物質であるというのが従来の常識でした。しかし、この常識を破るような、有機分子で磁性体をつくる研究が最近活発におこなわれています。有機分子は一般に、安定な閉殻電子構造を持ち、パウリの排他律より電子対のスピンは反平行となり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となります。ただし例外的に安定ないくつかの有機ラジカル分子は不対電子を持ち、この電子スピンの磁気源となりうるのです。このような有機ラジカル分子はすでにいくつか知られていますが、これらから強磁性体（キュリー温度以下で自発磁化を形成する）をつくるには、電子スピンの平行に秩序化するような強磁性的なスピン間相互作用が存在しなくてはなりません。

4-Acryloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (AOTMP, 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す。これと類似の物質で、AOTMPの α 位にメチル基のついた有機ラジカル分子MOTMPはすでに磁気測定ならびに熱容量測定がおこなわれており、分子間に一次元的な強磁性相互作用が存在し、

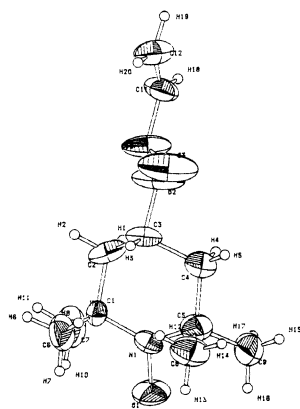


Fig.1 Molecular structure of AOTMP radical.

また一次元鎖間には弱い反強磁性的相互作用が存在することが判明しています。一方 AOTMP は磁気測定より反強磁性的な分子間相互作用の存在が確認されています。このように分子構造のわずかな違いから、両者の磁気的性質は大きく変わってしまうのです。そこで、今回我々は、AOTMPについて、その磁気的性質の詳細を熱力学的立場より明らかにするために極低温における熱容量測定をおこないました。

モル熱容量 C_p を図2に示します。0.65 Kに磁気相転移に伴うピークが観測されました。また転移点より高温側では1 K付近に大きな盛り上がりが見られ、その高さはおよそ $3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、6 K付近まで長く裾を引いています。これは低次元磁性体に特徴的な短距離秩序の存在を示唆しています。図中の実線は格子振動の熱容量への寄与を表したものであり、温度 T の奇数べき多項式でフィットして見積りました。スピン波理論によれば、0 K付近の極低温では磁気熱容量 ΔC_p は温度の d/n 乗に比例することが知られています。ここで d は格子次元、 n は強磁性体では2、反強磁性体では1となります。スピン波理論は0 K付近では正しいのですが、温度の上昇に伴って多数のスピン波が励起され、スピン波間の相互作用が無視できなくなるため厳密には成り立たなくなります。そこで0.4~0.5 Kのデータを用いて対数プロットした磁気熱容量を直線フィットすると傾きは3.13となりました(図3)。すなわち ΔC_p は $T^{3.13}$ の温度依存性をたもち、これは T^3 に極めて近いことから、磁気秩序相は三次元反強磁性体であると考えられます。磁気エントロピーを図4に示します。0 Kから測定最低温度0.39 Kまでのエントロピー変化を、スピン波理論から得た熱容量で計算すると、 $0.16 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ また0.39 K以上の温度でのエントロピー変化は $4.88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、その和は0 Kからそのエントロピー変化として期待される値 $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ に比べてやや小さい値となりました。

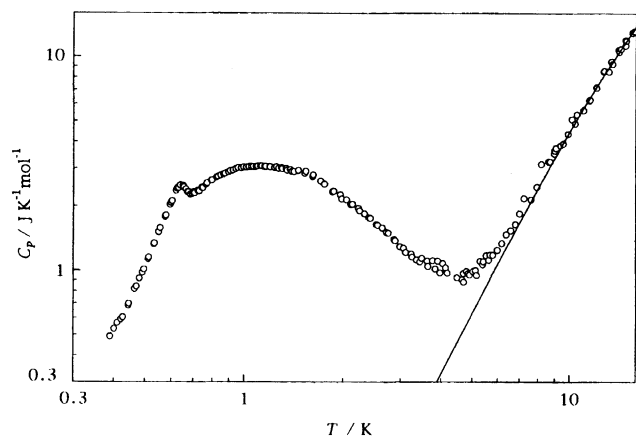


Fig.2 Molar heat capacity of AOTMP.

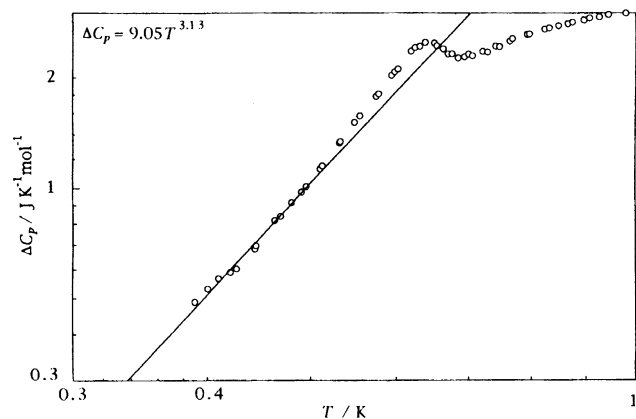


Fig.3 Magnetic heat capacity of AOTMP in the spin-wave temperature region.

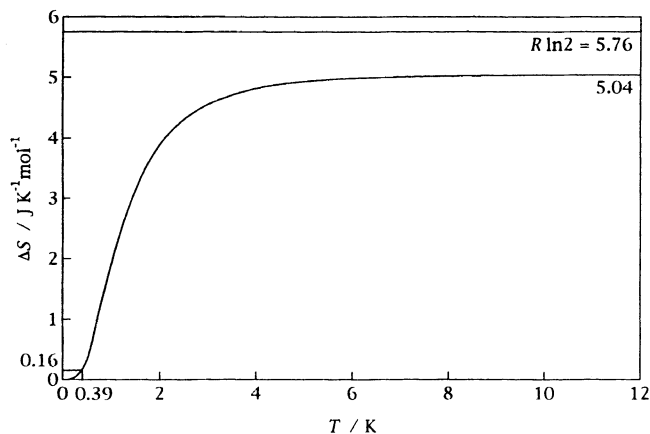


Fig.4 Temperature dependence of magnetic entropy of AOTMP.

これは、1.4 K 以下の温度領域ではサンプルをペレットに成形して、特に熱媒体を用いずに測定をおこなったために、セルとサンプルの熱的接触が不十分で、熱容量を真の値よりわずかに小さく測定してしまったためではないかと考えられます。

参考文献

大前徳宏, 中野元裕, 杉本博之, 蒲池幹治, 徂徠道夫, 第28回熱測定討論会(東京), 1209B (1992).