

有機ラジカル結晶MATMPの磁気相転移

ここ数年、遷移金属や金属酸化物などの無機化合物ではなく、有機化合物からなる、いわゆる「分子磁性体」が話題を集めています。ある種の有機ラジカルはこのような分子磁性体の一つとして注目されています。一般に有機化合物は各原子同士が共有結合しているので、偶数個の電子からなる閉殻構造をとり、磁性を示しません。しかし有機ラジカルは不対電子をもつので磁性を示します。多くの場合有機ラジカルは不安定ですが、かさ高い置換基を導入することにより、不対電子が保護された安定な有機ラジカルが得られます。有機ラジカルの磁性の研究が盛んに行われるようになってきた背景には、このような合成面での進展があります。

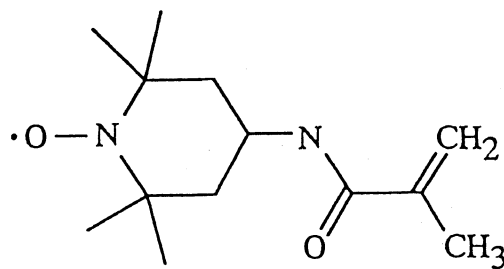


Fig.1 Molecular structure of MATMP.

今回研究対象に選んだ有機ラジカルは図1に示す4-methacryloylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (MATMP)で、空气中室温において極めて安定な橙色結晶です。磁性体の研究には磁気測定を行うのが普通ですが、低温では格子振動の寄与が小さいことにより、磁気熱異常に基づく過剰熱容量を正確に分離できるという理由で、熱容量測定も有効な研究手段となります。私たちは研究室既設の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計を用いてMATMPの極低温熱容量測定を行い、試料の磁氣的性質について調べました。

図2に、MATMPの熱容量を示します。150mKに磁気相転移に伴う鋭いピークが観測

されました。また転移点よりも高温側には、一次元磁性体に特徴的な短距離秩序の存在を示唆するブロードな熱異常が見られました。この磁

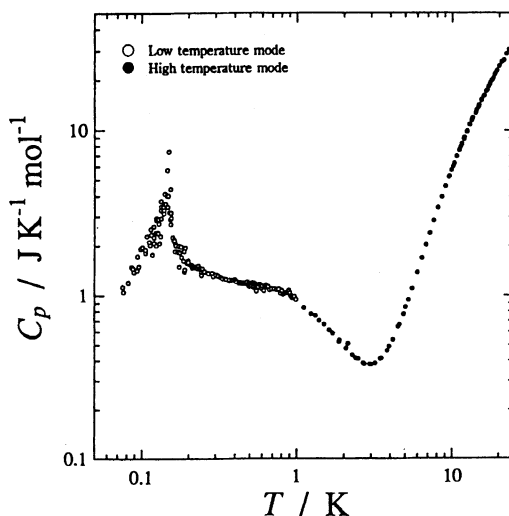


Fig.2 Molar heat capacity of MATMP.

気相転移により獲得されるエントロピー変化は $5.49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この値は $S = 1/2$ のスピンの秩序化に伴うエントロピー変化 $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に近い値となりました。したがって観測された磁気相転移はMATMPの電子スピンの秩序化によるものであると言えます。

転移点の高温側の熱異常からMATMPは擬一次元磁性体とみなすことができます。そこで転移点より高温側では一次元ハイゼンベルクモデル、低温側では異なる交換積分で区別される非等価な相互作用を有する三次元ハイゼンベルクモデルを用いて解析しました。図3は格子振動の寄与を差し引いて求めた磁気熱容量の転移点の高温側を、一次元磁性体の高温展開を用いてフィッティングしたものです。フィッティングの結果、ハイゼンベルク鎖内交換積分として $0.70 k_B J$ という値を得ました。 $(k_B$ はボルツマ

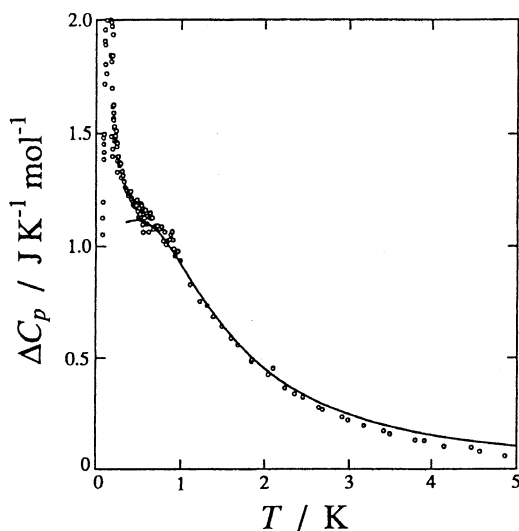


Fig.3 Magnetic heat capacity of MATMP in the short-range order temperature region. The solid curve stands for the theoretical value for a ferromagnetic Heisenberg chain.

ン定数)。つまりMATMPの一次元鎖内の相互作用は強磁性的であることがわかります。このことは磁気測定の結果とも一致しています。転移点より低温側の磁気熱容量に対しては、非等価な相互作用経路をもつ磁性体に対するスピン波理論を適用しました。この理論によると、0 K近傍の強磁性体の磁気熱容量は温度の $3/2$ 乗に比例し、反強磁性体では温度の 3 乗に比例します。対数プロットした磁気熱容量の低温側を直線でフィットしたところ、図4に示したように、傾きは1.57となりました。この値は $3/2$ に近い値なので、磁気秩序相は三次元強磁性体ということになります。三次元強磁性体とみなしてハイゼンベルグ鎖間交換積分の値を求めたところ、 $0.02 k_B J$ となりました。しかし単結晶の磁気測定では、低温相は反強磁性体となり、熱容量測定の結果と矛盾しています。この矛盾はおそらく解析に用いた磁気秩序相の

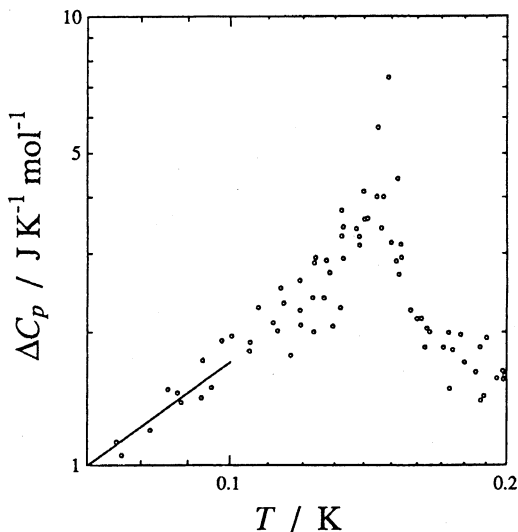


Fig.4 Magnetic heat capacity of MATMP in the spin-wave temperature region. The straight line indicates a spin-wave approximation.

磁気熱容量データの温度が高すぎたためであろうと思われます。より低温のデータで解析する必要があります。

以上、熱容量測定からMATMPの磁気的性質について興味ある知見が得られました。今回のMATMPは本レポートですでに紹介したMOTMP、AOTMPと同系列の有機ラジカルで、置換基を少しずつ変えていくことによって磁気的性質が変化していく様子がわかりました。今後さらに5種類の同系列の有機ラジカルについて極低温熱容量測定を行う予定です。このような系統的な研究により、この種の有機ラジカルの磁性発現の機構が解明されていくでしょう。
(大前徳宏、宮崎裕司)

参考文献

大前徳宏、梶原 篤、宮崎裕司、蒲池幹治、徂徠道夫、第30回記念熱測定討論会（豊中）、3 A20（1994）。