

有機ラジカル結晶 AATMP の反強磁性相転移とガラス転移

磁石と言えば、一昔前までは金属か金属酸化物のことを指していました。しかし最近、炭素・水素・酸素などの非金属元素から作られる有機化合物が磁石になるという画期的なニュースが世界中を駆け巡ったことは記憶に新しいと思います。現在、いわゆる「分子磁性体」の研究は世界各地で盛んに行われています。特に有機化合物だけで強磁性を示す物質の開発は注目の的となっています。しかし残念ながら、実際に強磁性を示す有機化合物はほんの数えるほどしか作られていません。

TEMPO骨格を有する有機ラジカルは磁性を示す代表的な有機磁性体です。これまでに数多くの誘導体が合成され、それらの分子構造や結晶構造の磁気的性質に及ぼす効果について研究されています。私たちは、数年前から大阪大学理学部の蒲池幹治名誉教授や電気通信大学の野上隆教授のグループとの共同研究で、このTEMPOラジカル結晶の熱容量測定を行ってきました。MOTMP, AOTMP, MATMP, CMTMPの合計4種類の有機ラジカル結晶については、すでに本レポートで紹介しました(No 12, 13, 15, 18を参照)。今回はAATMP有機ラジカル結晶の熱容量測定結果について紹介したいと思います。

有機ラジカル4-acryloylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (AATMP) はFig.1に示されるような分子構造をしています。これまでに磁気測定が行われていて、12 Kに磁化率の極大をもつ反強磁性体であることがわかっています。しかし磁気相転移温度や磁気相互作用の大きさについては、まだわかっていません。私たちはこのAATMPラジカル結晶の熱容量測定を行い、磁気的性質について詳しく調べました。

熱容量測定については、0.3~15 Kの温度範囲では $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き断熱型熱量計を用い、7~300 Kの温度範囲では微量試料用断熱型熱量計を用いました。Fig.2に得られた熱容量曲線を示します。0.89 Kに反強磁性相転

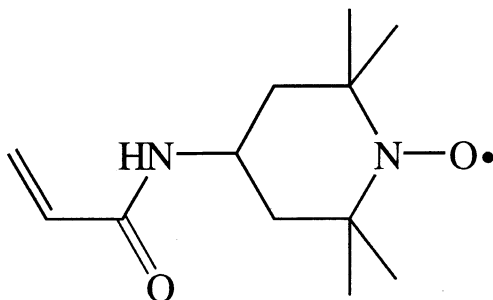


Fig.1 Molecular structure of AATMP radical.

移による熱容量ピークが観測されました。また相転移温度の高温側には、低次元磁性体に特徴的な短距離秩序による熱容量の異常が見られました。さらにこのラジカル結晶では、271 Kにガラス転移による熱容量ジャンプが見出されました。

これらの磁気熱異常を取り出すために、Fig. 2のように正常熱容量を見積もり、全体の熱容量から差し引きました。Fig. 3はそれによって得られた磁気熱容量曲線です。この磁気熱容量から、転移エントロピーの値は $5.08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。この値は $S=1/2$ のスピンの秩序化によって獲得されるエントロピーの期待値 $R \ln 2 (=5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近い値です。したがって、観測された磁気相転移は $S=1/2$ の電子スピンの秩序化したものであることがわかります。また相転移の高温側の熱異常を $S=1/2$ ハイゼンベルグモデルを用いて表しますと、磁気相互作用 $J/k_B = -13 \text{ K}$ の一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルが最も良く表しました。つまり相転移の高温側では一次元反強磁性体であることを示しています。さらに相転移の低温側の磁気熱容量をスピン波理論を用いて解析しますと、磁気熱容量が温度の3乗に比例していることがわかりました。このことは相転移温度以下では三次元的な反強磁性秩序状態にあるこ

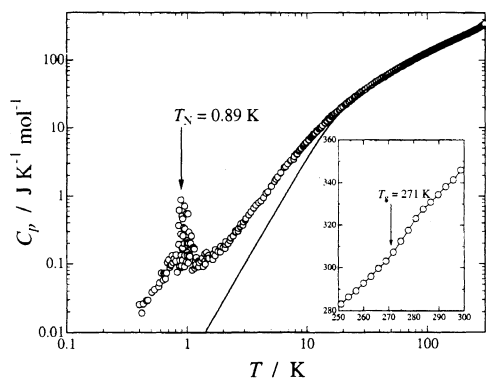


Fig.2 Molar heat capacities of AATMP radical. Solid curve indicates the normal heat capacity. Inset shows the heat capacities around a glass transition.

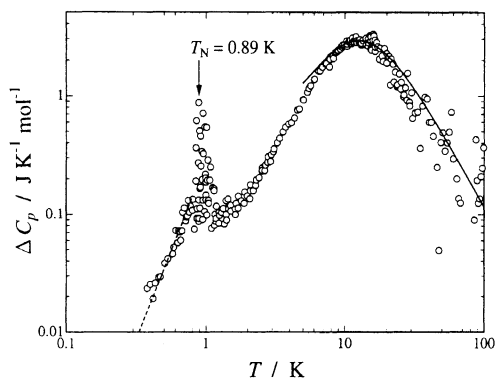


Fig.3 Magnetic heat capacities of AATMP radical. Solid curve indicates high-temperature expansion of $S=1/2$ one-dimensional antiferromagnetic Heisenberg model with $J/k_B = -13$ K. Dashed line shows a spin-wave heat capacity proportional to T^3 .

とを示唆しています。

先ほども述べましたように、AATMPラジカル結晶ではガラス転移が観測されました。ガラス転移より低い温度範囲では、通常のガラス転移で見られるような自発的な発熱緩和曲線が得られました。この緩和曲線から緩和時間を求め、その温度依存性から活性化エンタルピーを計算したところ、 59.6 kJ mol^{-1} という値が得られました。このラジカル結晶については、すでに室温での単結晶X線構造解析が行われていて、室温ではガラス転移を生じるような配向無秩序は今のところ見出されておりません。またガラス転移温度付近では、磁気異常は観測されていませんので、このガラス転移がAATMPラジカル結晶の磁気的性質に、特に影響を与えているとは今のところ言えません。何れにしても、さらなる詳しい結晶構造解析が必要です。

今回のAATMPラジカル結晶の熱容量測定で

は、磁気相転移以外にガラス転移が見出されました。実は、他のMOTMP, AOTMP, MATMPラジカル結晶については、まだ室温までの熱容量測定が行われていません。ですから、AATMPラジカルと似通った分子構造をもつこれらのラジカル結晶でも、ガラス転移が見られるかもしれません。最も興味深いことは、ガラス転移が本当に磁気的性質に影響を及ぼさないかということです。このような観点から、これらのラジカル結晶の研究が新たな展開を見せるかもしれません。

(橋口孝夫, 宮崎裕司)

参考文献

橋口孝夫, 宮崎裕司, 梶原篤, 蒲池幹治, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会(名古屋), 4pB10(1997).