

ラジカル銅錯体(NIT-Im)₂Cu(ClO₄)₂の 低温熱容量と磁気相転移

無機化合物ではなく、有機化合物が主役を担う「分子磁性体」の研究は、世界中で注目を集めている研究の一つです。合成面では、これまでは有機ラジカルや電荷移動錯体、金属錯体などを単独で利用して、分子磁性体を作られる場合がほとんどでした。しかし最近では、新しい合成手段として、これらの物質を組み合わせることで合成するという方法が使われ始めています。今回の研究対象のラジカル銅錯体(NIT-Im)₂Cu(ClO₄)₂は、共に磁性発現の可能性のある遷移金属と有機ラジカルを組み合わせることで合成された分子磁性体です。この錯体は、1個の銅イオンの両端に2個のnitronylnitroxide-imidazole (NIT-Im)ラジカル(Fig.1参照)がキレート配位した構造をとっています。すでに磁化率測定が行われており、冷却方向で80 K付近に、加熱方向で100 K付近に磁気相転移が観測され、この相転移が大きなヒステリシスを示す一次相転移であることが報告されています。相転移の高温側の磁化率を3個の $S = 1/2$ スピンから成る等方的な直線状スピンのモデルで解析すると、 $J = 71.9 \text{ cm}^{-1}$ と直線スピン内に強磁性的相互作用があることは判明しましたが、全体的にはこのモデルではうまく表現できていません。私たちは、この大きなヒステリシスを示す磁気相転移の機構を熱力学的立場から解明するために、この錯体の低温熱容量測定を行いました。

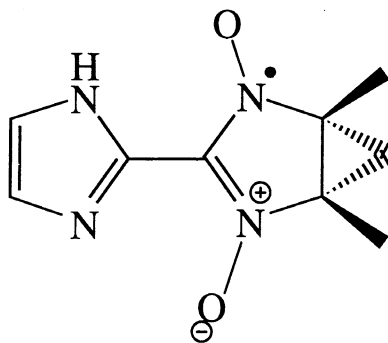


Fig.1 Molecular structure of NIT - Im radical.

測定試料量が約0.4 gと少なかったため、熱容量測定には微量試料用断熱型熱量計を用いました。Fig.2に熱容量の測定結果を示します。99.1 Kに磁気相転移による熱容量のピークが観測されました。この相転移についてさらに詳しく調べるために、相転移の冷却到達温度依存性を見ました。Fig.3はいろいろな冷却到達温度から測定した相転移温度付近の熱容量をプロットしたものです。80 Kまで冷却して測定したシリーズでは、相転移は全く起こっていませんが、50 Kまで冷却したシリーズでは相転移の大部分が見えているのがわかります。この実験結果は、観測された磁気相転移が少なくとも20 Kもの大きなヒステリシスをもつ一次相転移であることを示しています。

磁気相転移により獲得されるエンタルピー・エントロピー変化はそれぞれ 547 J mol^{-1} 、 $5.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この相転移量は構造変化の部分と磁気秩序化の部分の両方の寄与を含んでいると考えられます。室温での単結晶X線構造解析によると、特に無秩序化している分

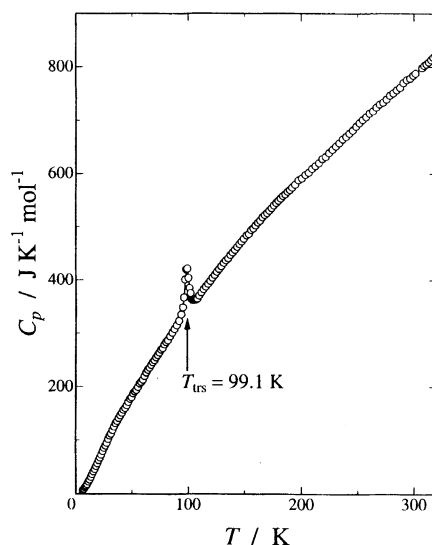


Fig.2 Molar heat capacities of (NIT-Im)₂Cu(ClO₄)₂.

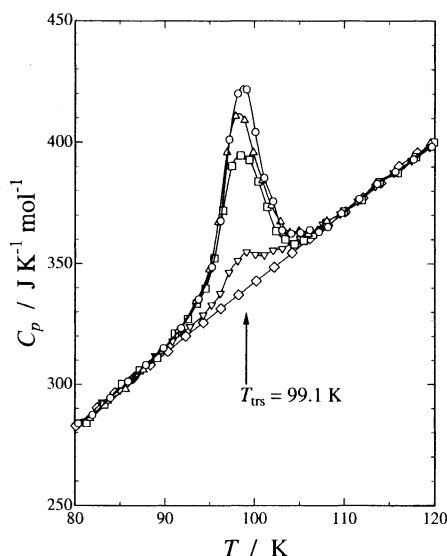


Fig.3 Heat capacities of $(\text{NIT}-\text{Im})_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ around the phase transition. Circles, triangles, squares, inverted triangles, and diamonds indicate the heat capacities measured after cooling down to 6, 50, 60, 70, and 80 K, respectively.

子配向は見られません。ゆえに、この相転移は変位型相転移であると言えます。一般に変位型相転移の転移エンタルピー・エントロピーは小さいので、観測された相転移量の大部分は磁気秩序化によるものと考えられます。この錯体は $S=1/2$ のスピンを3個含んでいるので、転移エントロピーは予想値 $R\ln 8 (=17.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近い値となるはずですが、しかし、実際の値は $S=1/2$ のスピンの秩序化するときの予想値 $R\ln 2 (=5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に非常に近くなっています。

この予想値より小さい転移エントロピーを説明するために、3個の $S=1/2$ のスピンのクラスターを形成しているときのエネルギー準位を計算しました。このモデルにおけるスピンハミルトニアンは次式のように書き表されます。

$$H = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J' \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$$

ここで、 $\mathbf{S}_1$ は銅イオン、 $\mathbf{S}_2$ 、 $\mathbf{S}_3$ はその両端にある NIT-Im ラジカルのスピンを、 J, J' はそれぞれ銅イオンと NIT-Im ラジカルの間および両

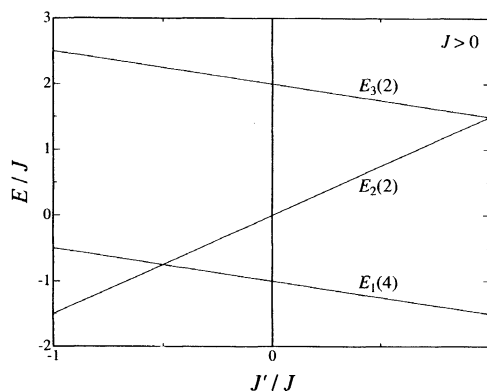


Fig.4 Energy level curve of linear $S=1/2$ three-spin system.

端の NIT-Im ラジカルの間の交換相互作用を表します。このハミルトニアンを計算してエネルギー準位を求めると、次式ようになります。

$$E_1(4) = -J - (1/2)J'$$

$$E_2(2) = (3/2)J'$$

$$E_3(2) = 2J - (1/2)J'$$

ここで、括弧内の数字は縮重度を表します。上式を図に表しますと、Fig. 4 のようになります。 $J'/J < 1/2$ 以下では基底状態の縮重度が2となり、転移エントロピーの値から予測される磁気秩序を矛盾なく説明できます。したがって、このラジカル銅錯体にはこのような磁気相互作用が存在するということになります。しかし、実際にはこのような相互作用は考えにくく、おそらくスピクラスタ間に磁気相互作用があるため、基底状態の縮重度が2になるようにエネルギー準位が分裂しているものと考えのがより妥当でしょう。

今回のラジカル銅錯体の磁気相転移は、構造相転移を伴うため、大きなヒステリシスを示しているものと思われます。しかし、なぜこのような大きなヒステリシスを生じるのかについては、今のところわかっていません。低温相の結晶構造解析等の実験が待たれます。

(宮崎裕司)

参考文献

宮崎裕司, 吉岡直樹, 井上秀成, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会(松山), 4p53(1998).