

研究紹介 1

有機ラジカル 2-*tert*-butylaminoxylbenzimidazole (BABI) の熱容量と磁気相転移

近年、有機分子が重要な役割を果たす分子磁性体に注目が集まっています。有機物は化学修飾が容易であるために分子設計の自由度が大きく、新しい磁性体の開発に非常に大きな可能性を持っているからです。これまでも様々な分子磁性体に関する研究が行われてきました。その中でも TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) 部分を持つ有機磁性体は代表的で、当センターでもいくつかの試料について熱測定を行ってきました。これらについては既に本レポートで報告してきました (No. 12, 13, 15, 18, 19)。

今回紹介する有機ラジカル 2-*tert*-butylaminoxylbenzimidazole (BABI) は TEMPO 系に属さず、新しいタイプの有機磁性体と言えます。BABI は Fig. 1 のような構造を持ち、ラジカルの部分が磁性の発現を担っています。結晶全体としては水素結合を介した層状の構造をとっています。これまでに 1.8 K 以上での磁気測定が行われており、その結果から 2 次元反強磁性体であると報告されています。また 1.8 K 以上の温度では磁気相転移は見出されていません。私たちはこの BABI ラジカルの熱容量測定を行い、磁気相転移の有無など磁気的性質について詳しく調べました。熱容量測定は 6 K~300 K の温度範囲では微量試料用断熱型熱量計を、0.2 K~30 K の温度範囲では $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付断熱型熱量計を用いて行いました。測定試料量はそれぞれ約 0.8g でした。

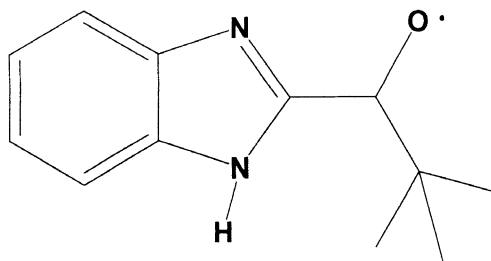


Fig. 1. Molecular structure of BABI radical.

熱容量の測定結果を Fig. 2 に示します。1.7 K に熱容量の折れ曲がりが見出され、また 2.1 K をピークとする幅広い熱異常が見出されました。前者は磁気測定からは見出せなかった磁気相転移によるものであり、後者は低次元磁性体に特有な短距離秩序によるものと考えられます。

全体の熱容量から格子振動の寄与による熱容量と磁気的寄与による熱容量を分離するために、Fig. 2 中の実線で示した格子熱容量を決めました。Fig. 3 は全体の熱容量から格子熱容量を差し引くことによって求められた磁気熱容量です。磁気熱容量から相転移によるエントロピー変化を求めたところ、 $5.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。これは BABI ラジカルのスピン量子数 ($S = 1/2$) から期待される相転移エントロピー $R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) に近い値となりました。また Fig. 3 中の破線は極低温の磁気熱容量を温度のべき乗でフィッティングしたのですが、温度の 3 乗に比例するという結果が得られました。スピン波理論によると、このことは BABI ラジカルが転移温度以下では 3 次元反強磁性体であるということを示しています。

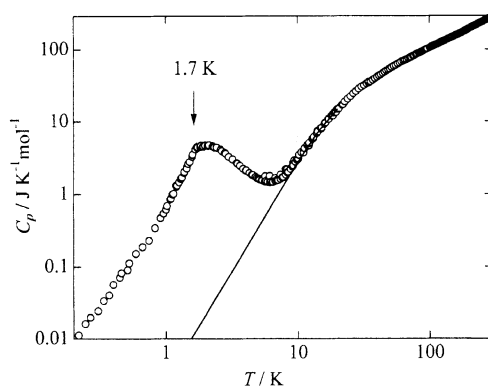


Fig. 2. Molar heat capacity of BABI. Solid curve shows the calculated lattice heat capacity. The heat capacity cusp at 1.7 K is due to the magnetic phase transition, and the broad thermal anomaly centered around 2 K is due to the short range order of the spins.

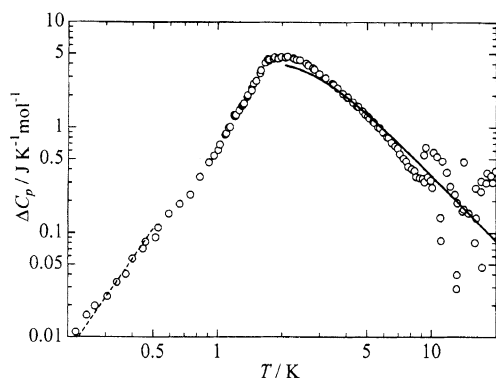


Fig. 3. Magnetic heat capacity of BABI around the magnetic phase transition. Solid curve indicates high-temperature expansion of ($s=1/2$) two-dimensional antiferromagnetic Heisenberg model of square lattice with $J/k_B = -1.6$ K. Broken line shows the heat capacity expected from the spin wave theory for three-dimensional antiferromagnets.

短距離秩序による磁気熱異常を熱容量の高温展開によるモデル計算と比較した結果、Fig. 3中の太線で示したように、($S = 1/2$)の2次元正方格子反強磁性 Heisenberg モデルでうまく

再現できました。そして磁気相互作用の大きさとして $J/k_B = -1.6$ K という値が得られました。これは先に行われた磁気測定の解析結果と良く一致しています。上述の結果を見ると、磁気測定と熱容量測定で同じ結果が出て、いかにも真実を突き止めたかのように見えますが、まだ他の可能性が無いわけではありません。というのは、構造解析からは BABI 結晶がはしご状、又は2重の層状構造を持っているという結果が報告されていながら、磁気測定、熱容量測定共にこれらの構造に対するモデル計算との比較が行われていないからです。これらのモデル計算は非常に複雑になるのですが、今後は見かけ上一番もっともらしいモデルであるこれらの計算を行い、熱容量測定の結果と比較してみようと思っています。

(榊原 武, 宮崎裕司)

発表

榊原 武, 宮崎裕司, Paul M. Lahti, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会 (東京), 2P194 (2000).

榊原 武, 宮崎裕司, Paul M. Lahti, 徂徠道夫, 熱測定討論会 (大阪), 3C1100 (2000).

Heat Capacity and Magnetic Phase Transition of the Organic Radical 2-*tert*-Butylaminoxylbenzimidazole (BABI)

Heat capacity measurements of the organic radical 2-*tert*-butylaminoxylbenzimidazole (BABI) were carried out in the 0.2-300 K temperature region. A heat capacity cusp at 1.7 K and a broad thermal anomaly centered around 2 K were observed. The former corresponds to the magnetic phase transition due to the onset of the long-range order, while the latter is due to the short-range order characteristic of two-dimensional system. The entropy gain estimated from these thermal anomalies is close to $R \ln 2$. The thermal anomaly around 2 K was explained well by the high-temperature expansion of the $S=1/2$ two-dimensional antiferromagnetic Heisenberg model of square lattice with $J/k_B = -1.6$ K.

(by T. Sakakibara & Y. Miyazaki)