

研究紹介 2

有機強磁性体 BATMP ラジカルの熱容量と磁気構造の次元性

有機物質が中心的構成要素となっている磁性体、いわゆる「分子磁性体」の中で、特に純粋な有機物質から成る「有機磁性体」は、通常の磁性体に比べて多様な分子構造や結晶構造を設計しやすいという点で、応用の面で盛んに研究・開発されています。また、有機磁性体は非常に小さい磁気異方性を示すため、理想的なハイゼンベルグスピン系と見なすことができ、学問的に興味深い量子スピン系を作ることができるという点でも注目されています。しかしながら、実際には構成分子の異方的な分子構造のために、磁気相互作用に異方性が生じ、結果として大部分の有機磁性体は低次元磁性を示します。

熱容量測定による磁性体の研究では、磁気相転移温度が正確に決定できるばかりでなく、磁気エントロピーや磁気熱容量の解析から、磁気秩序の度合いや磁気構造の次元性、磁気相互作用の大きさなどを求めることができます。私たちの研究グループは、これまでに多くの有機磁性体に関して共同研究を行ってきました。そして何れの有機磁性体も低次元磁性体であることを熱力学的に解明してきました（本レポート No. 12, 13, 15, 18, 19, 21 参照）。

今回紹介する有機磁性体は、TEMPO ラジカル的一种である 4-benzylideneamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl (BATMP) ラジカル結晶です (Fig. 1(a))。この化合物は同族化合物である 4-(4-chlorobenzylideneamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl (CATMP, Fig. 1(b)) と共に、電気通信大学の野上隆教授の研究グループで合成されたものです。磁気測定や μ SR 測定から、BATMP ラジカル結晶は 0.17 K 以下で 3 次元強磁性体になることがわかっています。また、X 線結晶構造解析から CATMP ラジカル結晶と同様、2 次元的な磁気構造をもつことが示唆されています。

熱容量測定は、極低温領域は $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付断熱型熱量計で、低温領域は微量試料用断熱型熱量計で行いました。Fig. 2 にモル熱容量を示します。0.19 K に強磁性相転移に

よる熱容量ピークが観測されました。さらに、磁気転移温度以上で 1 K を中心とする低次元磁性体特有の短距離秩序による熱容量の山が見出されました。3 K から 10 K の熱容量データを用いて格子熱容量を決め (Fig. 2 中の実線)、全体の熱容量から差し引くことにより、磁気熱容量を求めました。その結果を Fig. 3 に示します。この磁気熱容量から磁気エントロピーを見積もったところ、 $\Delta S = 5.64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この値は磁気量子数 $S = 1/2$ のスピン系の秩序化による磁気エントロピーの予想値 $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (R は気体定数) に非常に近い値となりました。従って、今回の試料は確かに $S = 1/2$ の電子スピンをもつ純粋な有機ラジカル分子から成ることがわかります。

磁気転移温度以下の磁気熱容量の温度依存性を調べてみると、最低測定温度付近の磁気熱容量が温度の $3/2$ 乗に比例していることがわかりました (Fig. 3 中の破線)。スピン波理論によると、このことは磁気転移温度以下では試料が 3 次元強磁性体であることを示唆しています。この結果は μ SR の測定結果とも良く一致しています。ところが、磁気転移温度以上の熱異常をいろいろな磁気モデルと比較したところ、X 線結晶構造解析結果からの予想に反して、鎖内

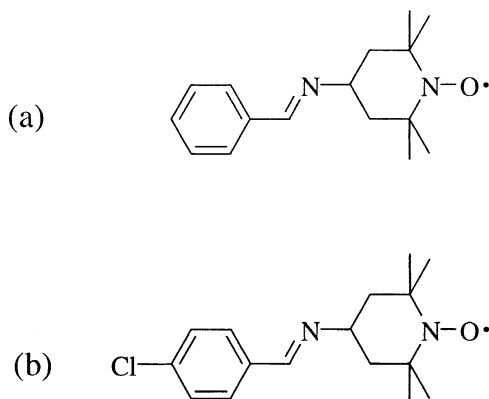


Fig. 1. Molecular structures of (a) BATMP and (b) CATMP organic free radicals.

磁気交換相互作用 $J/k_B = 0.95$ K (k_B はボルツマン定数) の $S = 1/2$ 1次元強磁性ハイゼンベルグモデルで最もうまく表現できることがわかりました (Fig. 3 中の実線). 本レポート No. 18 で紹介した CATMP ラジカル結晶では, 熱容量測定結果からも結晶構造と一致して 2次元強磁性体であることが示されましたが,

今回は結晶構造と磁気構造が一致しないという結果が得られました. この原因については現在考察中ですが, おそらく両ラジカル結晶におけるスピン間距離の僅かな違いが磁気相互作用の次元性に大きく影響を及ぼしているものと思われます.

(宮崎裕司)

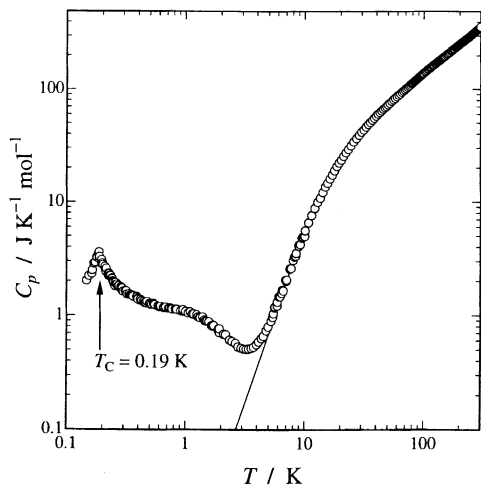


Fig. 2. Molar heat capacities of BATMP crystal. Solid curve indicates the lattice heat capacity. A heat capacity peak at 0.19 K and a hump centered around 1 K are due to the ferromagnetic phase transition and the short-range ordering characteristic of low-dimensional magnets, respectively.

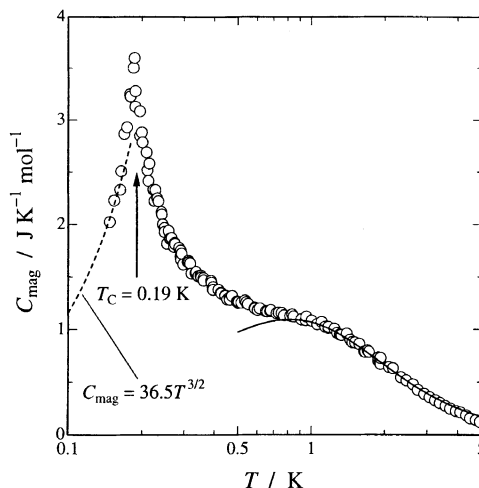


Fig. 3. Magnetic heat capacities of BATMP crystal. Solid curve indicates the heat capacity calculated from high-temperature series expansion for $S = 1/2$ one-dimensional ferromagnetic Heisenberg model with intrachain exchange interaction $J/k_B = 0.95$ K. Broken curve shows heat capacity derived from the spin wave theory for three-dimensional ferromagnets.

Heat Capacity and Dimensionality of Magnetic Structure of the Organic Ferromagnet, BATMP

Heat capacities of the organic ferromagnet, 4-benzylideneamino-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl (BATMP) were measured by adiabatic calorimetry. A heat capacity peak due to ferromagnetic phase transition was observed at $T_C = 0.19$ K. Furthermore, a heat capacity hump was found around 1 K, which arises from the short-range ordering of the spins characteristic of low-dimensional magnets. The entropy gain due to the magnetic transition was estimated to be $\Delta S = 5.64$ J K⁻¹ mol⁻¹, which agrees well with the value $R \ln 2 = 5.76$ J K⁻¹ mol⁻¹ expected for the ordering of the spin quantum number $S = 1/2$ spin systems, where R denotes the gas constant. The heat capacity hump centered around 1 K was expressed quite well by the $S = 1/2$ one-dimensional ferromagnetic Heisenberg model with the intrachain exchange interaction $J/k_B = 0.95$ K, where k_B is Boltzmann's constant. The magnetic heat capacities proportional to the temperature $T^{3/2}$ at very low temperatures suggests that BATMP crystal is a three-dimensional ferromagnet below T_C .

(by Y. Miyazaki)