



Title	熱測定からみた分子磁性体
Author(s)	俎徠, 道夫
Citation	大阪大学低温センターだより. 1995, 90, p. 4-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10790
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

熱測定からみた分子磁性体

理学部 徂徠 道夫 (内線5523)

1. はじめに

熱測定（ここでは定圧熱容量 C_p ）は特定の核種しか測定対象とならない分光法などと決定的に異なり、すべての核種したがってすべての物質について測定可能となる。熱力学諸量は原子・分子をはじめ電子やスピンのあらゆる自由度に基づくエネルギー準位の占有確率とその変化量だけが反映する物理量である。すべての物質の熱容量は0 Kでゼロになるので、極低温では試料と熱量計の熱容量も極端に小さくなる。そのため1 K以下の極低温ともなると熱容量測定は格段に難しくなってくる。絶対値が小さい熱容量を正確に決定するにはエネルギー測定と温度測定のいずれにおいても高分解能の計測を必要とするのは当然であるが、これらは昨今の計測技術のめざましい進歩で、ある程度の予算があれば解決する。問題は目に見えない熱の、外部との出入りを如何に制御できるかである。熱量計の製作に当たって、建物の床や真空配管からの機械的振動を減らし、電気ノイズの侵入を防ぐのにずいぶん長い年月を取られたものである。苦勞のすえ完成した $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機付き極低温熱量計が図1である [1]。苦勞した甲斐があり、40 mK~25 K温度領域をカバーする世界でも屈指の優秀な極低温熱量計となっており、国の内外から多くの共同研究の申し出を受けている。

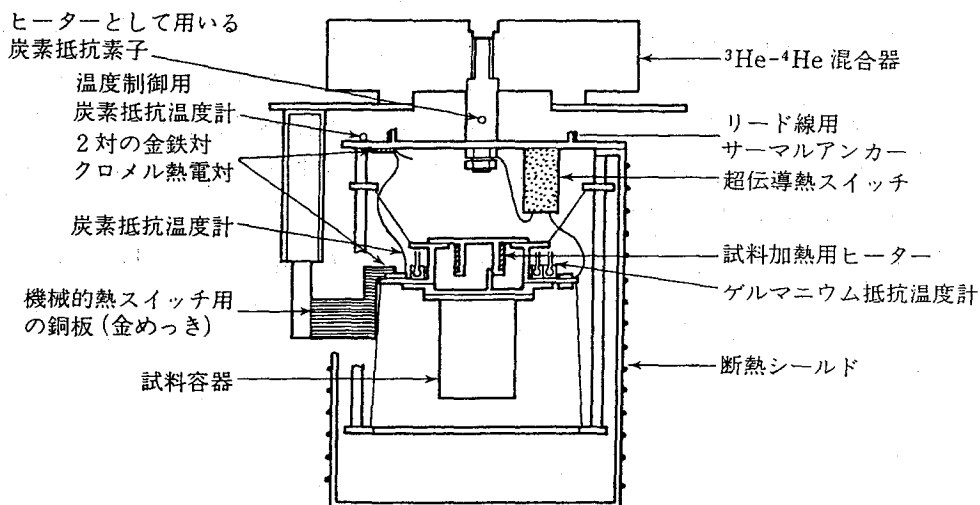


図1 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機を用いた極低温熱量計 [1]。

磁性体といえば金属やその酸化物などの無機化合物というのが従来の常識であった。有機分子で強磁性体を作る試みがなされ、その第1号が木下らにより実現した [2,3]。パラニトロフェニル・ニトロニル・ニトロキサイド (*p*-NPNN) であり、Curie温度は0.6 Kである。純粹な有機分子のみならず、有機金属化合物や遷移金属錯体にも戦略を拡げた、分子磁性体の創成と物性評価が近年盛んに行われてい

る。本稿では熱測定からみた分子磁性体の側面を紹介したい。

2. 熱測定から何がわかるか

定圧熱容量 C_p の定義 $C_p \equiv (\partial H / \partial T)_p$ および $C_p \equiv T(\partial S / \partial T)_p$ からも明らかなように、 C_p の温度変化を測定するとエンタルピー H 、エントロピー S およびギブズエネルギーが $G = H - TS$ より求められる。他方、エネルギー的に等価な微視的状态が特定の自由度につき W 個存在するとき、Boltzmannの原理により系のエントロピーとは $S = Nk \ln W = R \ln W$ で関係づけられるので (N : Avogadro定数、 k : Boltzmann定数、 R : 気体定数)、相転移に基づくエントロピー変化が求まれば、ミクロな状態数の変化を知ることができる。

不対電子のスピンの相互作用により磁気熱異常や磁気相転移が出現する。熱容量曲線には磁気格子の次元性や相互作用の違いが敏感に反映するので磁気熱容量の解析から磁気的相互作用の経路や仕組みを調べることができる。磁気格子とは、磁気的相互作用の経路に注目した格子構造であり、実際の結晶構造を眺めただけでは予測がつかないことがしばしばある。磁気的相互作用には種々のものがあるが、二つのスピン S_i と S_j の間の最も一般的なスピン間相互作用は次式のスピンハミルトニアンで表わされる超交換相互作用である：

$$\mathcal{H} = -2J_{\parallel}(S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) - 2J_{\perp}S_{iz}S_{jz}$$

- (1) (等方性)Heisenbergモデル ($J_{\parallel} = J_{\perp}$)
- (2) 異方性Heisenbergモデル ($J_{\parallel} \neq J_{\perp}$)
- (3) XYモデル ($J_{\parallel} = 0$)
- (4) Isingモデル ($J_{\perp} = 0$)
- (5) 強磁性的 ($J > 0$)、反強磁性的相互作用 ($J < 0$)

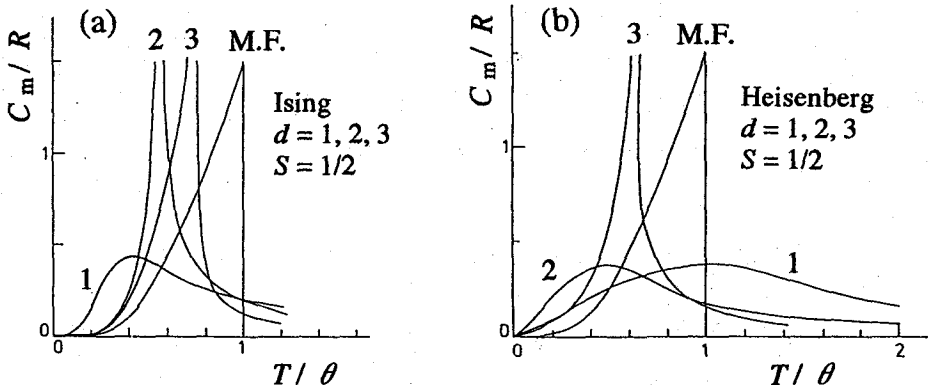


図2 (a) スピン1/2のIsingモデルによる磁気熱容量の格子次元 d 依存性：1 d は1次元鎖、2 d は正方格子、3 d は単純立方格子。(b) スピン1/2のHeisenbergモデル：1 d は反強磁性的相互作用する1次元鎖、2 d は強磁性的相互作用する正方格子、3 d は強磁性的相互作用する体心立方格子。M.F.は分子場モデル。横軸の θ は分子場モデルでの相転移温度 [4]。

図2はスピン1/2を有するIsingおよびHeisenbergモデルの熱容量の格子次元依存性を示したものである [4]。1次元鎖では揺らぎが大きいため短距離秩序によるなだらかな熱異常のみで相転移は現われ

ない。2次元格子の場合、Isingモデルでは鋭いピークを伴った相転移が出現するが、Heisenbergモデルでは相転移は存在しない。2次元でも短距離秩序の効果が依然として大きいので、熱容量曲線は転移点の高温側に大きな裾を引いている。3次元格子になると短距離秩序の影響は極めて小さくなり、高温側の裾も極端に減少する。実際の化合物結晶では相互作用の空間的な異方性のため、温度変化により磁気格子の次元クロスオーバーを起こすことがしばしばある。たとえば、鎖内の相互作用が強い場合は高温側で1次元鎖特有の振る舞いをするが、弱いながらも鎖間相互作用が存在すると低温で相転移を示し、3次元的な磁気秩序を生ずる。

IsingモデルやXYモデルでは磁気格子の次元が同一ならば、相互作用が強磁性的でも反強磁性的でも熱容量曲線の形は変わらない。他方、Heisenbergモデルでは相互作用の種類に大きく依存する。図3はスピン1/2の1次元鎖の熱容量の相互作用依存性を示したものである[4]。相互作用の違いが熱容量に敏感に反映するので、実測の熱容量曲線をこれらの理論曲線と比較することにより、相互作用の中身を調べることができる。

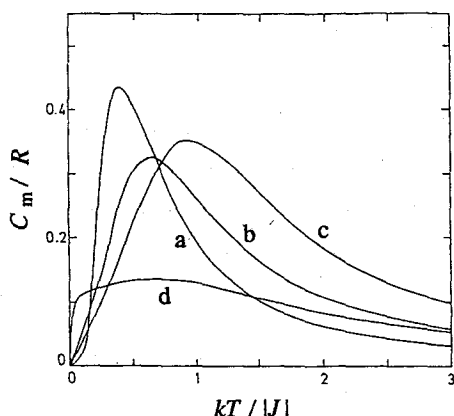


図3 スピン1/2の1次元鎖の磁気熱容量 C_m の相互作用依存性。(a) Isingモデル、(b) XYモデル、(c) 反強磁性的Heisenbergモデル、(d) 強磁性的Heisenbergモデル[4]。

3. 強磁性を示す電荷移動錯体

デカメチルフェロセニウムTCNE塩（化学式： $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2]^+[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]^-$ 、以後 $[\text{DMeFc}][\text{TCNE}]$ と略記）は4.8 K以下で強磁性体となる電荷移動型の分子磁性体である[5]。結晶中では陽イオンラジカルと陰イオンラジカルが交互に積層した1次元構造を取っている。図4はこの錯

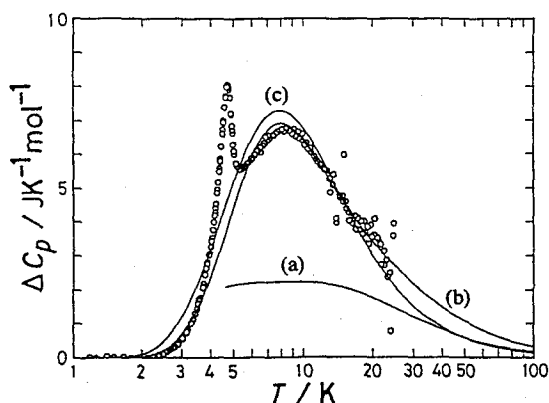


図4 $[\text{DMeFc}][\text{TCNE}]$ の磁気熱容量。白丸は実験値。曲線(a)はスピン1/2の強磁性的Heisenbergモデル、(b)は $J_\perp/J_\parallel=0.5$ の異方性Heisenbergモデル、(c)はIsingモデル。理論曲線はいずれも2 mol当りの熱容量[6]。

体の磁気熱容量 ΔC_p である [6,7]。4.74 K をピークとする相転移と 8.5 K 近傍を極大とするなだらかな熱異常が観測された。この図では横軸の温度を対数でプロットしているので、曲線が囲む面積が磁気エントロピーとなる。ちなみに実験値は $\Delta S = (12 \pm 1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。本錯体は陽イオンラジカルと陰イオンラジカルを 1 mol ずつ含んでいるので、スピン多重度に起因するエントロピーの期待値は $\Delta S = 2R \ln 2 (= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ である。実験値が期待値と良く一致している事実は、錯体が 2 mol のスピンを含んでいることを支持している。

高温側の熱異常は 1 次元構造から予期される短距離秩序に、また低温側の相転移は 3 次元的磁気秩序への移行に対応し、次元クロスオーバーが起こっている。興味深いことにこの電荷移動型ラジカル錯体におけるスピン間相互作用は、一般の有機ラジカルで適用される等方性 Heisenberg モデル (図 4 の曲線(a)) ではなく Ising モデル (図の曲線(c)) に近いという事実である。実験結果をよく再現しているのは $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$ の異方性 Heisenberg モデル (図の曲線(b)) であった。これは $[\text{DMeFc}]^+$ イオンの g 因子の異方性と関係づけて説明できた [6]。

4. 有機ラジカル磁性体

図 5 に示したニトロキシラジカルが磁性を担う安定な有機分子結晶が、当理学部高分子学教室の蒲池研究室で合成された。磁化率の温度変化より求めた常磁性 Curie 温度から判断すると、MOTMP と MATMP は強磁性的、AOTMP は反強磁性的であった。

これら 3 種類の有機ラジカル磁性体の熱容量を測定し興味深い事実を幾つか見出した。図 6 は最初熱測定を行った MOTMP 結晶のモル熱容量である。140 mK に磁気相転移に基づくピークが現れ、その高温側になだらかな熱異常が観測された [8-10]。この熱異常は低次元磁性体に特徴的な短距離秩序によるものと考えられるが、結晶構造を眺めても分子の配列に関して低次元性は見られない。図 6 の曲線①は格子振動に基づくいわゆる正常熱容量であり、曲線②はスピン 1/2 の 1 次元強磁性 Heisenberg モデルによる実験値への最適化曲線である。実験値をよく再現していることから、本ラジカル結晶中で最も

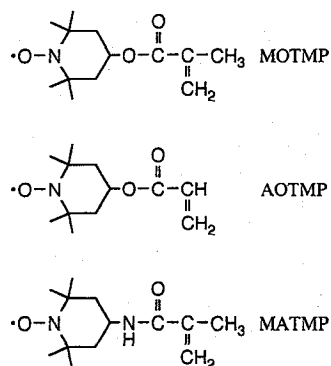


図 5 有機ラジカル構造と略称。

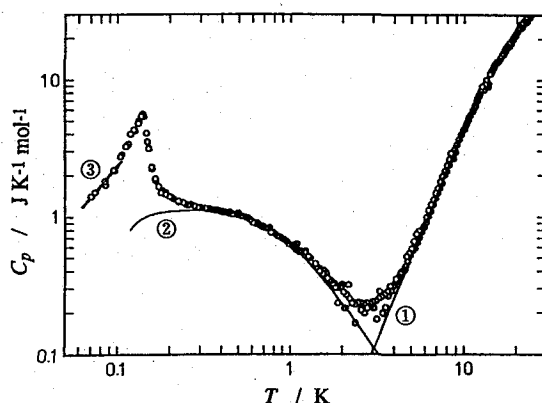


図 6 MOTMP の極低温でのモル熱容量。曲線①は格子熱容量、②はスピン 1/2 の 1 次元強磁性 Heisenberg モデルによる理論曲線、直線③はスピン波モデル [8-10]。

強い相互作用する経路は1次元鎖に沿ってであり、相互作用は強磁性的であることが判明した。ちなみに磁氣的相互作用に基づく過剰エントロピーは $5.88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であった。この値はスピン1/2のラジカルが1 mol存在するときのエントロピー増分 $R \ln 2 (=5.76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ とよく一致している。換言すると、試料のラジカル純度および熱容量測定精度の高さを示している。

ところで低温における磁性体の秩序相ではスピン波という形で素励起が起ることが知られている。スピン波に基づく熱容量の温度依存性は $\Delta C_p \propto T^{d/n}$ で与えられる。ここで d は格子次元、 n はスピン波の分散関係を示す指数であり、反強磁性的のとき $n=1$ 、強磁性的のとき $n=2$ となる。図6の低温側の直線③は実測値にフィットさせたもので、傾き d/n は1.53となった。この値は3次元強磁性体の場合のスピン波励起 $d/n=3/2$ に近似できる。すなわち、極低温におけるこの有機磁性体のスピン波の励起は3次元的であり、高温で1次元構造の特徴が顕現することがわかる。

3種類のラジカル結晶のモル熱容量を比較したのが図7である [8-11]。AOTMPもMATMPもMOTMPと似通った熱的挙動を示した。相転移温度はそれぞれ640 mKと150 mKであり、磁気エントロピーは5.31および5.49 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であった。これら2つの化合物も1次元磁性体とみなせるが、短距離秩序に基づく不自然な熱異常はAOTMPの方がずっと大きくなっている。これは図3に示した反強磁性的相互作用する1次元Heisenbergモデルでよく説明できた。MATMPにはMOTMP同様に強磁性的1次元Heisenbergモデルが適用できた。AOTMPとMATMPのスピン波解析では d/n の比がそれぞれ2.98および1.57となり、秩序相での素励起が反強磁性的 ($3/1=3$) および強磁性的 ($3/2=1.5$) であることを示唆している。

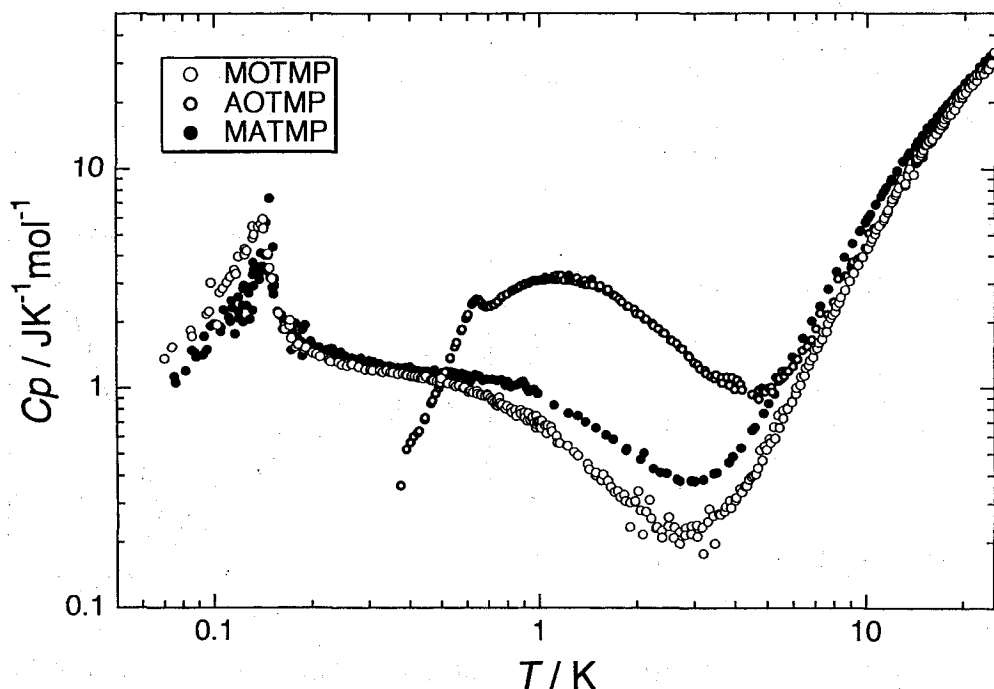


図7 有機ラジカル結晶MOTMP、AOTMP、MATMPのモル熱容量 [8-11]。

MOTMPとMATMPの磁気秩序相に関しては本学基礎工学部天谷研究室での磁気測定の研究[12,13]があり、いずれも反強磁性的秩序が推論されている。この推論は熱容量のスピン波解析からの推論と異なっている。通常の磁性体ではこのような食い違いは生じないので、不可解なことである。これら両化合物は単純な反強磁性体ではなく、相互作用が最も強いのは強磁性的相互作用する1次元鎖であり、これらを束ねた構造になっている。MOTMPでは2次元強磁性、3次元反強磁性となっている。他方、MATMPでは2次元も3次元も反強磁性であるが、極低温では弱強磁性を示すと報告されている[12,13]。

この複雑な状況がスピン波熱容量に反映し、従来のような単純な解釈を妨げている可能性もある。いずれにしろきっちりと解決しなければならない点である。

5. おわりに

極低温では熱振動にマスクされていた物質本来の性質が明確な形となって現れる。スピン間相互作用などの弱い相互作用を研究するとき、格子熱容量の寄与が極端に小さいので実測値から分離する際の誤差が大幅に減少し、定量的な議論が可能となる。ここでは取り上げなかったが、ゼロ磁場分裂の係数やトンネル分裂のエネルギー幅などもSchottky熱異常を解析することによって決定することが出来る。熱測定は一見華やかさに欠けるようにもみえるが、磁性体一つを例に取っても、相転移の有無の判定、相互作用の異方性や次元性の決定など、先導的役割を果たすことをご理解いただけたら幸いである。

極低温における熱測定の今後の夢は、数十ミリグラムの単結晶を試料として正確な熱容量を決定することである。そうなれば研究範囲は一段と広くなり、より核心に迫った研究を展開できるであろう。ちなみに現在は1～数グラムを用いている。

最後に、有機ラジカルの合成をしていただいた蒲池幹治教授、杉本博之、梶原 篤、極低温熱量計の製作や熱測定に情熱を燃やしてもらった研究室の村川恵美、若松富夫、中野元裕、大前徳宏、宮崎裕司の皆さんに感謝したい。

参考文献

- [1] S. Murakawa, T. Wakamatsu, M. Nakano, M. Sorai, H. Suga, *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 1275 (1987).
- [2] M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1225 (1991).
- [3] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 401 (1991).
- [4] L. J. de Jongh, A. R. Miedema, *Adv. Phys.*, **23**, 1 (1974).
- [5] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 769 (1987).

- [6] M. Nakano, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 27 (1990).
- [7] M. Nakano, M. Sorai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 161 (1993).
- [8] H. Sugimoto, H. Aota, A. Harada, Y. Morishima, M. Kamachi, W. Mori, M. Kishita, N. Ohmae, M. Nakano, M. Sorai, *Chem. Lett.*, 2095 (1991).
- [9] M. Kamachi, H. Sugimoto, A. Kajiwara, A. Harada, Y. Morishima, W. Mori, N. Ohmae, M. Nakano, M. Sorai, T. Kobayashi, K. Amaya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 53 (1993).
- [10] N. Ohmae, Thesis for the Master degree, Osaka University (1994).
- [11] N. Ohmae, A. Kajiwara, Y. Miyazaki, M. Kamachi, M. Sorai, *Thermochim. Acta*, in press (1995).
- [12] T. Kobayashi, M. Takiguchi, K. Amaya, H. Sugimoto, A. Kajiwara, A. Harada, M. Kamachi, *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 3239 (1993).
- [13] M. Takiguchi, Thesis for the Master degree, Osaka University (1994).