

Title	有機分子磁性体における磁気双極子相互作用の役割
Author(s)	川本, 徹; 鈴木, 直
Citation	大阪大学低温センターだより. 1994, 87, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7863">https://hdl.handle.net/11094/7863</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 有機分子磁性体における磁気双極子相互作用の役割

基礎工学部 川本 徹・鈴木 直 (豊中6407)

## 1. はじめに

*p*-NPNNの $\beta$ -相でバルク強磁性が発見<sup>1,2)</sup>されて以来、有機分子磁性の研究が精力的に行われているが、現在までに見つかっている分子磁性体のほとんどは $S=1/2$ のハイゼンベルグ・ハミルトニアンで表わされる局在スピン系である。ハイゼンベルグ・ハミルトニアンで表されてしまえば、従来の $d$ -電子系磁性体と基本的にはあまり変わらないが、それでも分子磁性特有の特徴がいくつか考えられ、その一つとして磁気異方性を挙げるができる。まず、 $S=1/2$ なので単一イオン型の異方性は存在しない。また、 $d$ 電子系と比較してスピン軌道相互作用が小さいので交換相互作用の異方性も小さいと考えられる。従って、分子磁性体の磁気異方性エネルギーはほとんど磁気双極子相互作用に起因すると考えられる。さらに、分子磁性体では擬1次元物質が多いため、鎖間交換相互作用と磁気双極子相互作用が競合することも予想され、その場合には磁気双極子相互作用が3次元磁気構造の決定にも重要な役割を担ってくると予想される。

メタクリル酸テンポール (MOTMP) は理学部の蒲池研究室で合成された磁性体で<sup>3,4)</sup>、単位胞に2個の分子を含みmonoclinicな結晶構造をもつ。MOTMPの低温における比熱や磁気測定が基礎工学部の天谷研究室でなされ<sup>4,5)</sup>、 $T_N=0.14\text{K}$ で長距離秩序を示すことが明らかにされた。また、種々の実験結果から、単位胞内の2個のスピンが反強磁性的に配列していると考えられている。さらに、単結晶での $T=30\text{mK}$ における磁化過程の測定から、 $a$ -軸が容易軸であることが明らかにされており、また $a$ -軸に磁場をかけた場合に $H_M=300\text{Oe}$ でスピントロップ転移が観測されたことから反強磁性秩序が確認されている。

我々は、MOTMPにおける磁気双極子相互作用エネルギーを計算して、スピン容易軸を決定するとともにスピントロップ転移磁場および飽和磁場を評価したのでその結果について報告する。

## 2. 磁気異方性エネルギー

交換相互作用と磁気双極子相互作用を含む系のハミルトニアン (エネルギー) は次のように表される:

$$H = - \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} J_{i\mu, j\nu} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \sum_{ij} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} S_i^\alpha D_{i\mu, j\nu}^{\alpha\beta} S_j^\beta,$$
$$D_{i\mu, j\nu}^{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R}_{i\mu} - \mathbf{R}_{j\nu}|^3} - \frac{3}{|\mathbf{R}_{i\mu} - \mathbf{R}_{j\nu}|^5} (\mathbf{R}_{i\mu} - \mathbf{R}_{j\nu})^\alpha (\mathbf{R}_{i\mu} - \mathbf{R}_{j\nu})^\beta$$

ここで $i, j$ は単位胞を、 $\mu, \nu (=1, 2)$ は単位胞内でのスピンを区別し、また $\alpha, \beta = x, y, z$ である。なお、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ -軸はそれぞれ $a$ 、 $b$ 、 $c$ -軸の方向であるとする (図1参照)。一般に、交換相互作用のフーリエ変換 $J_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ の大きさがスピンの相対的な配列 (強磁性か反強磁性か等) を決定し、 $D_{i\mu, j\nu}^{\alpha\beta}$ のフーリエ変換 $D_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ が結晶軸に対するスピンの向きを決定することになる。MOTMPのように、単位胞内の2つのスピンの反平行、同じ副格子内では平行というスピン配列 (反強磁性配列) では、スピンの向きが $x$ 、 $y$ 、 $z$ -軸それぞれの場合の磁気双極子相互作用エネルギーは、1スピン当たり $(D_{11}^{\alpha\alpha}(0) - D_{12}^{\alpha\alpha}(0))$

(0)  $(g\mu_B S)^2 (\alpha = x, y, z)$  で与えられる。MOTMP で  $D_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(0)$  を評価した結果は、

$$\begin{aligned} D_{11}^x(0) &= -1.537, & D_{22}^x(0) &= 0.561, & D_{33}^x(0) &= 0.976, \\ D_{12}^x(0) &= 0.313, & D_{13}^x(0) &= -0.015, & D_{23}^x(0) &= -0.298, \\ D_{11}^y(0) &= 0.001, & D_{22}^y(0) &= D_{33}^y(0), \\ D_{12}^y(0) &= 0.011, & D_{13}^y(0) &= D_{23}^y(0), \end{aligned}$$

である。なお、その他の非対角成分は零、単位は  $10^{-2} \text{Å}^{-3}$  である。従って、 $D_{11}^x(0) - D_{22}^x(0) = -1.85$ 、 $D_{11}^y(0) - D_{22}^y(0) = 0.576$ 、 $D_{11}^z(0) - D_{22}^z(0) = 1.274$ 、となり、確かに  $x$ -軸すなわち  $a$ -軸がスピン容易軸であり、また第2容易軸は  $y$ -軸すなわち  $b$ -軸である。

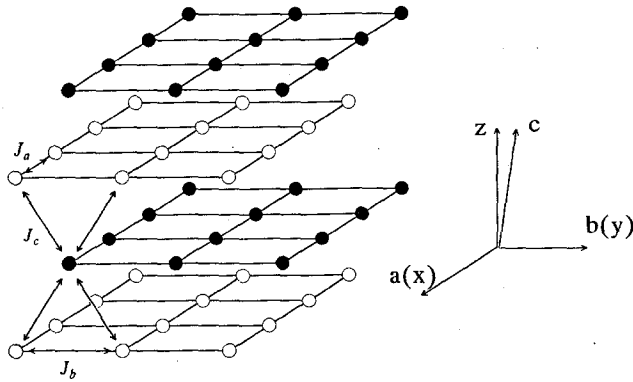


図1 MOTMP結晶の模式図. 白丸と黒丸は単位胞に入っている二つのN-Oラジカルを表す. なお、スピンはN-Oラジカル上に局在している。

### 3. スピンフロップ転移磁場と磁化飽和磁場

一様な外部磁場は反強磁性体のスピン構造に大きな影響を与える。磁場の向きがスピン容易軸と垂直方向である場合には、図2(a)に示したように二つの副格子のスピンの方向に連続的に傾いていき、臨界磁場  $H_c^e$  で飽和する。一方、磁場の向きがスピン容易軸に平行な場合には、スピンは最初スピン容易軸の方向にとどまり、ある臨界磁場  $H_{st}$  で磁場と有限の角度をなす構造をとった後（スピン・フロップ転移）、臨界磁場  $H_c^i$  で飽和する（図2(b)）。

スピン・フロップ磁場や各軸方向の飽和磁場はスピンを古典的に扱えばエネルギーの計算から簡単に求まり、今の場合次のように表される：

$$\begin{aligned} H_c^x &= -4 J_{12}(0) S / (g\mu_B) + g\mu_B S [(D_{11}^x(0) + D_{22}^x(0)) - (D_{11}^y(0) - D_{22}^y(0))], \\ H_c^y &= -4 J_{12}(0) S / (g\mu_B) + g\mu_B S [(D_{11}^y(0) + D_{22}^y(0)) - (D_{11}^x(0) - D_{22}^x(0))], \\ H_c^z &= -4 J_{12}(0) S / (g\mu_B) + g\mu_B S [(D_{11}^z(0) + D_{22}^z(0)) - (D_{11}^y(0) - D_{22}^y(0))], \\ H_{st} &= [\{g\mu_B S ((D_{11}^x(0) - D_{22}^x(0)) - (D_{11}^y(0) - D_{22}^y(0)))\} \\ &\quad \times \{-4 J_{12}(0) S / (g\mu_B) + g\mu_B S ((D_{11}^x(0) + D_{22}^x(0)) - (D_{11}^y(0) - D_{22}^y(0)))\}]^{1/2}. \end{aligned}$$

ここで、 $J_{12}(0)$  は副格子間交換相互作用のフーリエ変換の  $q=0$  成分を表す。通常、スピン・フロップ磁場と飽和磁場は交換磁場  $H_E$  と異方性磁場  $H_A$  を用いて、 $H_c^x = 2H_E + H_A$ 、 $H_c^y = 2H_E - H_A$ 、 $H_{st} =$

$\sqrt{H_A(2H_E-H_A)}$ と表されるが、今の場合には単位胞にスピンの2個含まれるためこの形にはならないことに注意を要する。

$T=30\text{mK}$ での磁化測定<sup>5)</sup>から定められたスピン・フロップ磁場と飽和磁場は

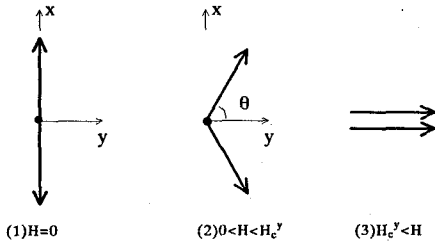
$$H_{sf}=300 \text{ Oe}, \quad H_c^y=H_c^z=750 \text{ Oe}, \quad H_c^x=400\sim 450 \text{ Oe}$$

である。ここで、実験で得られた $H_{sf}$ の値を再現するように $-4J_{12}(0)S/(g\mu_B)$ の値を定めると $-4J_{12}(0)S/(g\mu_B)=560 \text{ Oe}$ となる。このとき、各軸方向の飽和磁場は

$$H_c^y=780 \text{ Oe}, \quad H_c^z=790 \text{ Oe}, \quad H_c^x=390 \text{ Oe}$$

と求まり、実験結果との対応は非常によい。なお、図3に、磁化過程の実験結果<sup>5)</sup>と計算結果を示す。スピン容易軸に磁場をかけたときのスピンの飽和値が小さいのは、理由ははっきり分らないがこの方向に磁場をかけた場合には温度上昇が起こってしまうためと考えられている<sup>5)</sup>。

(a)  $H//y$ -axis



(b)  $H//x$ -axis

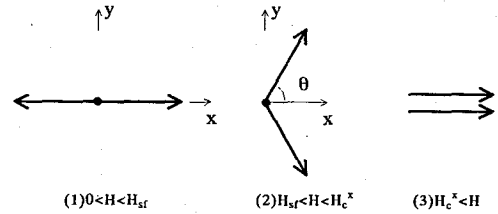


図2 磁場が加えられた場合のスピン構造の変化。

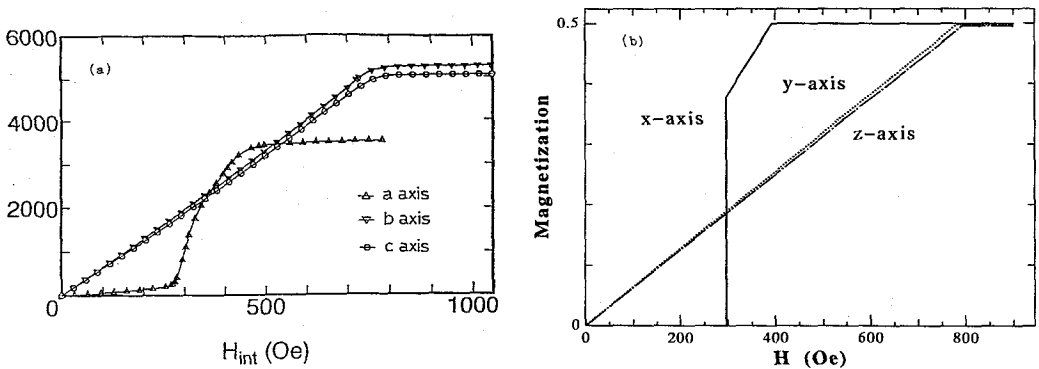


図3 MOTMPの磁化過程。(a)実験結果<sup>5)</sup>:(b)計算結果。

#### 4. おわりに

以上の結果から、MOTMPの場合には磁気双極子相互作用が磁気異方性のほとんどを担っていることが明らかになったが、他の有機分子磁性体でも事情は同じであると考えられる。また、上の結果から明らかのように副格子間の交換相互作用エネルギーと磁気双極子相互作用エネルギーは同程度であり、

転移温度の評価等にも磁気双極子相互作用を考慮する必要があると思われる。

なお、ここで報告した研究成果の詳細な内容は文献6) に発表される予定である。

## 謝 辞

この研究を行うにあたり、基礎工学部の天谷喜一教授、小林達生博士、瀧口雅史君に有益な討論をしていただきました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- [1] Y.Nakazawa, M.Tamura, N.Shirakawa, D.Shiomi, M.Takahashi, M.Kinoshita and M.Ishikawa: Phys. Rev. **B46** (1992) 8904.
- [2] M.Takahashi, M.Kinoshita and M.Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3745.
- [3] H.Sugimoto, H.Aota, A.Harada, Y.Morishima, M.Kamachi, W.Mori, M.Kishita, N.Ohmae, M.Nakano and M.Sorai: Chem. Lett. (1991) 2095.
- [4] M.Kamachi, H.Sugimoto, A.Kajiwara, A.Harada, Y.Morishima, W.Mori, N.Ohmae, M.Nakano, M.Sorai, T.Kobayashi and K.Amaya: Mol. Crys. Liq. Cryst. **232** (1993) 53.
- [5] T.Kobayashi, M.Takiguchi, K.Amaya, H.Sugimoto, A.Kajiwara, A.Harada and M.Kamachi: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3239.
- [6] T.Kawamoto and N.Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** No.8 (1993).