

講座

熱容量 3. 磁気熱容量

徂徠道夫

(受取日：2002年3月11日，受理日：2002年4月8日)

Heat Capacity 3. Magnetic Heat Capacity

Michio Sorai

(Received March 11, 2002; Accepted April 8, 2002)

Magnetic contributions to heat capacities of molecule-based magnets and assembled-metal complexes are explained. Although magnetic moments of both spin and electron-orbitals are involved in the magnetic phenomena occurring in the solid state, primal role is usually played by spins. Since spin is a physical quantity definitely defined by quantum mechanics, magnetic heat capacities experimentally determined are often used as a diagnostic tool to check the validity of the theoretical treatments proposed in the field of solid state physics. Discussed in this paper are (1) low-dimensionality and dimensional-crossover encountered in molecule-based magnets and assembled-metal complexes, (2) heat capacity of single-molecule-magnet under magnetic field, (3) magnetic phase transitions due to order-disorder mechanism of spin orientation, (4) spin-crossover phenomena in which the electronic state itself is altered by temperature, (5) interplay between charge-transfer and spin-state conversion, and so on.

1. はじめに

熱力学には他の分光学でみられるようないわゆる選択則が存在しないので、熱容量には分子や電子のすべての自由度からの寄与が含まれている。したがってある自由度に注目する場合には、実測の熱容量からその自由度に基づく寄与を分離する必要がある。電子や核の磁気モーメントが関与した熱容量を磁気熱容量と呼んでいる。磁気熱容量で思い出されるのは、デバイ (Debye) とは独立に断熱消磁による低温生成の原理を見出し実証したジオーク (Giauque) による常磁性塩の熱容量の磁場依存性に関する系統だった研究¹⁾である。しかし近年の磁気熱容量はもっぱらスピン間相互作用を研究対象としたものである。スピンの主役を担う磁性は量子化された系であり理論との対応が明確なので、磁気熱容量は理論モデルの検証にも用いられている。

30年ほど前になるが、磁気熱容量について整理してみたいと思い「低温における磁性と比熱」と題する解説²⁾を書き、槇書店発行の雑誌「物性」に掲載してもらったことがある。当時は2次元ハイゼンベルク (Heisenberg) スピン系での相転移の有無の議論や、磁気相転移を含めた臨界現象の研究が盛んであった。また有機ラジカル結晶の熱容量が散発的ではあるが報告され始めたので解説に取り入れた。今日の分子磁性体、集積型金属錯体、単分子磁性体に関するこれほど盛んな研究を予想することはできなかった。磁性体の研究がかくも盛んになったのは、機能性材料の開発をめざした世界的な動きの中で、特異な磁気的性質を有する新規化合物が次々と創製されていることにある。磁性体といえば金属や金属酸化物を連想しやすいが、近年は金属元素をまったく含まない有機ラジカルや遷移金属元素を含んだ錯体の結晶でも強磁性や反強磁性状態を示すことが

見出され大きな注目を集めている。従来の無機物による磁性体と区別して、分子磁性体や集積型金属錯体と称している。化学修飾で磁気特性を微妙に制御でき、薄膜や繊維状に加工できるのもこれら分子磁性体の利点である。

電子が関与する磁性体には、金属・合金のようにバンド構造を形成する非局在電子系と、絶縁体化合物のように強い電子相関のために磁性イオンを中心に磁性を担う電子が局在している局在電子系がある。本講座では局在電子系の磁気熱容量を取り上げ、最近の話題を紹介する。磁性の原因となる磁気モーメントはスピン角運動量と軌道角運動量から成っており、最も代表的な磁気現象はスピンの配向に関する秩序・無秩序転移である。化合物磁性体の磁気熱容量については de Jongh/Miedema³⁾ Carlin⁴⁾ 筆者^{5,6)}などの文献が手頃であり、本誌にも中野⁷⁾による有機強磁性体の熱容量に関する解説や、竹田⁸⁾によるスピン整合相中の部分的無秩序状態に関する熱力学的解析が出ている。スピン量子数の値そのものが変化するスピנקロスオーバー現象や分子内電子移動に基づく相転移現象については、筆者らの総説^{9,10)}がある。また強相関電子系の電子熱容量に関する西尾¹¹⁾および中澤¹²⁾による解説が本誌に掲載されている。分子磁性体に関する熱容量以外の物性や分子構造にも興味のある読者のために文献¹³⁻¹⁸⁾をあげておこう。

2. 磁気相互作用と磁気熱容量

2.1 磁気相互作用

鉄族などの常磁性イオンの自由空間における基底多重項状態は、d 電子の軌道角運動量とスピン角運動量によって規定されるが、結晶中では異方的な結晶場によって軌道縮退が除かれ、多くの場合最低エネルギー状態ではスピン縮退だけが残る。スピン磁気モーメントは小さな磁石とみなされるので、スピンは磁場の影響を受け、またスピン間に相互作用が生じる。最も代表的なスピン間相互作用は、電子の交換によってスピン間に働く直接交換相互作用と、非磁性イオンや原子を介して働く超交換相互作用である。i 番目と j 番目のスピン間に働く相互作用は、スピン演算子 S_i と S_j の内積で与えられる：

$$H = -2J S_i \cdot S_j \quad (1)$$

J は二つのスピン間の交換積分または交換相互作用パラメータであり、正の値の場合はスピンが同じ方向を向くほうがエネルギーが低くなる強磁性的相互作用、負のときは反対方向を向く反強磁性的相互作用となる。スピン間相互作用に異方性が存在する場合には、 J は x, y, z の 3 方向で異なる値を取る。式(1)を座標成分で表わすと次式となる。

$$H = -2J [\alpha (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) + \beta S_{iz} S_{jz}] \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \alpha = 1, \quad \beta = 1 & : \text{ハイゼンベルクモデル} \\ \alpha \neq \beta & : \text{異方性ハイゼンベルクモデル} \\ \alpha = 1, \quad \beta = 0 & : \text{XY モデル} \\ \alpha = 0, \quad \beta = 1 & : \text{イジングモデル} \end{aligned}$$

($\alpha = \beta = 1$) の場合は 3 方向の相互作用が等しいハイゼンベルクモデルとなり、($\alpha = 0, \beta = 1$) ではスピンの z 成分のみが寄与する異方性の強いイジング(Ising)モデルとなる。($\alpha = 1, \beta = 0$) のときは x と y 成分のみが作用する XY モデルである。

ある種の反強磁性体では、異なる副格子に属する二つの磁性イオンのスピン S_i と S_j の間に外積の相互作用

$$D \cdot S_i \times S_j \quad (3)$$

が働くことがある。 D は二つの磁気イオンのまわりに存在する正負イオンの配置の対称性によって決まるベクトルである。異方的交換相互作用の一種であり、ジャロシンスキー・守谷 (Dzyaloshinski-Moriya) の相互作用あるいは反対称交換相互作用である。らせん磁気構造やスピングラスなどの不規則系の磁気異方性の起源とされている。

スピンは小さな磁石とみなせるので磁場と相互作用する。磁気量子数に関する縮退が磁場で解け、エネルギー準位が分裂する。この現象はゼーマン (Zeeman) 分裂であり、次式で与えられる。

$$-g\mu_B S_i \cdot H \quad (4)$$

g はランデ (Landé) の g 因子、 μ_B はボーア (Bohr) 磁子、 H は外部磁場である。

鉄族遷移金属イオンの場合には、3d 殻を占める電子の軌道状態が結晶場の影響を受け、これがスピン-軌道相互作用を通してスピン磁気モーメントに異方性を与える。スピンのエネルギー準位に関する縮退は通常は磁場により解けるが、この場合には磁場がなくともエネルギー準位が分裂した形になるので、ゼロ磁場分裂と呼ばれ次式で与えられる。

$$H = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (5)$$

S はスピン量子数、 D と E はそれぞれ 1 軸性および 2 軸性ゼロ磁場分裂パラメータである。

2.2 格子次元と磁気熱容量

球状の原子イオンから構成されている多くの純粋な無機化合物では、磁気相互作用が空間的に等方的であることが多い。ところが有機化合物を構成単位に含む分子磁性体では、磁気相互作用が化学結合を通じた結合経由 (through-bond) 形式や分子軌道を介した分子間の空間経由 (through-space) 形式で起るので、磁気相互作用が分子構造や分子配

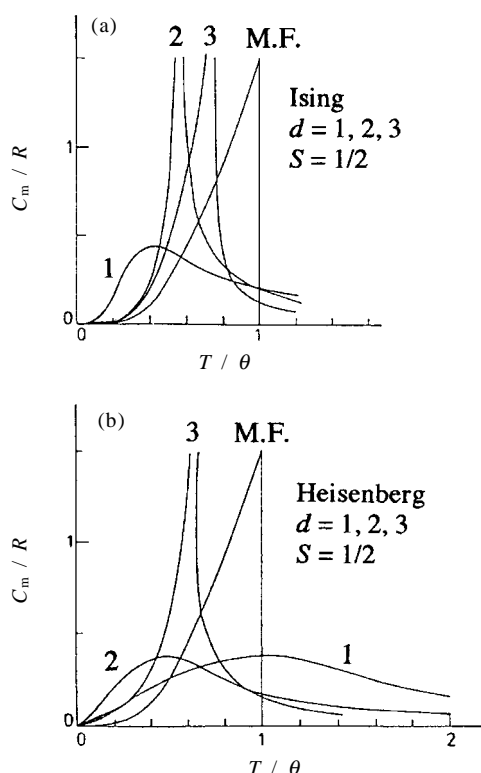


Fig.1 Magnetic heat capacity curves C_m of different dimensional lattices of spin $S = 1/2$. "d" indicates the lattice dimension. The heat capacity derived from the mean-field approximation is labeled by "M.F.". Temperature is reduced by the transition temperature θ of the mean-field model. (a) Ising model: 2d and 3d are calculated for square-planar and simple cubic lattices. (b) Heisenberg model: 1d for antiferromagnetic chain, 2d for ferromagnetic square-planar, and 3d for ferromagnetic body-centered-cubic lattices.³⁾

列の影響を受け、1次元や2次元といった低次元磁性体として振る舞うことが多い。低温ではスピン間相互作用のためスピンの配向を揃えようとする力が働く。通常は相転移で秩序化するが、低次元磁性体場合にはスピン配向の揺らぎが大きく有限の温度では秩序化しないことがある。熱容量はこのような揺らぎを敏感に反映するので、磁気熱容量の温度依存性から磁気的相互作用の(格子)次元やスピン間相互作用の種類を決定することができる。

Fig.1³⁾はスピン量子数 $1/2$ を有するイジングおよびハイゼンベルクモデルの熱容量の格子次元依存性を示したものである。横軸は平均場近似での相転移温度 θ で換算した温度である。1次元鎖では揺らぎが大きいため短距離秩序に

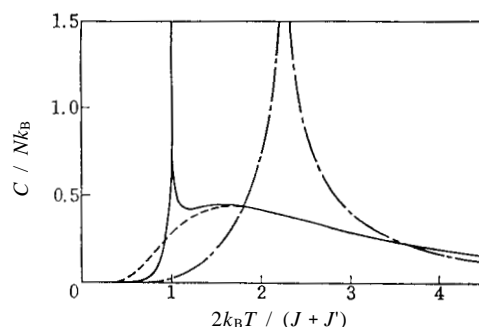


Fig.2 Dimensional crossover between one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) lattices for the spin $S = 1/2$ ferromagnetic Ising model. Dashed and dot-dashed curves correspond to 1D and 2D models, respectively, while solid curve indicates the dimensional crossover between them. J and J' mean the intra- and inter-chain interaction parameters, respectively.²¹⁾

よるなだらかな熱異常のみで相転移が起らないことが理論的に証明されている。2次元格子になると様相が一変する。イジング正方格子の場合、磁気相転移が存在することをオンサーガー (Onsager)⁹⁾が厳密に証明した。Onsagerの2次元格子の厳密解には二つの大きな特色があり、その一つは熱容量が相転移温度 T_C の両側で $-\ln |T - T_C|$ に比例し対称的であり、 $T = T_C$ で無限大に発散することである。この温度発散は臨界現象と密接に結びついている。二つ目は熱容量曲線が T_C の高温側で大きくすそをひくことであり、このことは相当程度の近距離秩序が転移点の高温側でも存在することを意味している。同じ2次元でも相互作用がハイゼンベルクモデルになると相転移が存在せず²⁰⁾ Fig.1(b)に示したように短距離秩序のみのブロードな熱異常となる。3次元の場合にはイジングとハイゼンベルクのいずれのモデルでも相転移が出現し、相転移の高温側のすそが小さくなる。短距離秩序の揺らぎが少なくなっている証である。極端な例として、長距離秩序のみを考慮した平均場近似モデルでは、転移点の高温側に熱容量のすそは現れない。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、高温側のすそも極端に減少する。

現実の磁性体では、磁気相互作用の経路はそれほど単純ではない。そのため温度領域によって見かけの磁気格子次元が異なることがしばしばある。このような現象を次元クロスオーバーと呼んでいる。Fig.2²¹⁾は強磁性相互作用する $S = 1/2$ イジングスピン系の1次元と2次元の間の次元クロスオーバーの様子を示したものである。1次元鎖内でのスピン間相互作用を J 、鎖間の相互作用を J' とすると、 $J = J'$ の場合は2次元正方格子となる。図中の破線は1次元鎖によ

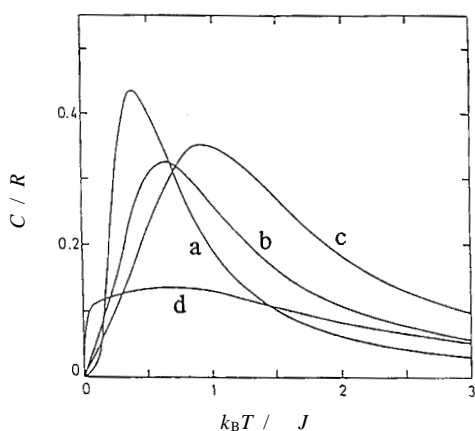


Fig.3 Theoretical heat capacities of magnetic chains with spin $S = 1/2$: (a) Ferro- or antiferromagnetic Ising model, (b) ferro- or antiferromagnetic XY model, (c) antiferromagnetic Heisenberg model, (d) ferromagnetic Heisenberg model.³⁾

熱異常，1点鎖線はOnsagerの厳密解で与えられる2次元正方格子の磁気熱容量で相転移が存在する。鎖間にほんの少しの相互作用 ($J' = J/100$) を導入すると，図中の実線で示したように，高温側では1次元鎖として振る舞うが，低温では2次元性のために相転移が起っている。このような次元クロスオーバーは現実の磁性体ではよくみられることである。

相互作用の違いが磁気熱容量にいかんにか反映するかを1次元鎖で比較したのがFig.3³⁾である。異方的なイジングモデル(曲線a)やXYモデル(曲線b)では，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，等方的なハイゼンベルクモデルでは反強磁性(曲線c)と強磁性相互作用(曲線d)でまったく異なる温度依存性を示す。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，磁性体でのスピン間相互作用の中身を調べることができる。

2.3 スピン波

スピンの整列した強磁性体，フェリ磁性体，反強磁性体などの温度をあげるとスピン配向に乱れが生じるが，極低温では整列の乱れが結晶内をいわゆるスピン波として伝わる。スピン波を量子化した準粒子をスピン波量子またはマグノンという。それぞれのスピンは整列方向に対して小さい角度をもって円錐状に首振り運動(ラーモア歳差運動)し，その運動がスピン間の交換相互作用によってつぎつぎに伝えられる。スピン波の波数 k と角振動数 ω の関係は，長波長においては $\omega \propto k^n$ となる。強磁性体とフェリ磁性体で

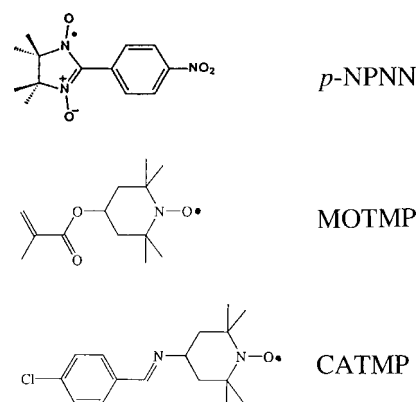


Fig.4 Molecular structure of stable organic free radical compounds exhibiting magnetic ordering.

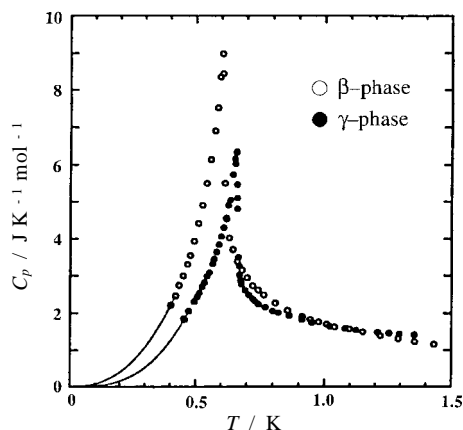


Fig.5 Molar heat capacities of γ - and β -phase samples. The solid curves for these phases at the low-temperature side represent the spin-wave approximation for three-dimensional antiferromagnetic and ferromagnetic systems, respectively.²⁵⁾

は $n = 2$ ，反強磁性体では $n = 1$ となる。スピン波による熱容量への寄与は

$$C_{sw} \propto T^d \quad (d: \text{磁気格子の次元}) \quad (6)$$

となる。3次元強磁性体やフェリ磁性体なら $C_{sw} \propto T^{3/2}$ ，3次元反強磁性体なら $C_{sw} \propto T^{3/1}$ となる。

3. 分子磁性体

3.1 1次元磁性体

1991年にわが国の研究者が世界に先駆けて強磁性有機化合物 p -NPNN (Fig.4: p -nitrophenyl nitronyl nitroxide)²²⁻²⁶⁾

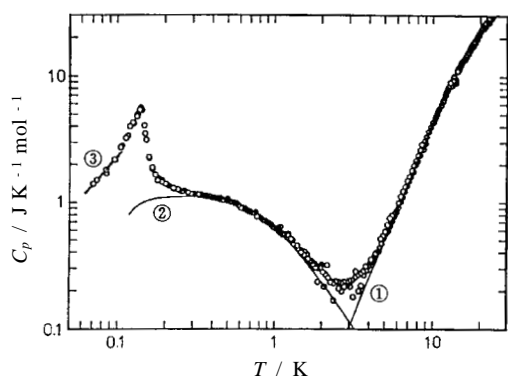


Fig.6 Molar heat capacity of MOTMP. Lattice heat capacity; Ferromagnet one-dimensional Heisenberg model ($J/k_B = 0.45$ K); Spin-wave contribution.²⁸⁻³⁰⁾

を発見した。この化合物には幾つかの結晶多形が存在する。Fig.5は緩和法で測定した γ 相と β 相の熱容量²⁵⁾であり、それぞれ0.65 Kと0.60 Kに λ 型の相転移ピークを示している。最初に強磁性体と報告された γ 相は実は反強磁性体であり、 β 相が強磁性秩序を形成することが判明したので、これらの相転移温度はそれぞれネール温度 T_N とキュリー温度 T_C に対応する。 γ 相の結晶構造解析²⁷⁾では分子は2次元配列をしているが、熱測定および磁気測定の結果²²⁻²⁵⁾1次元鎖方向のスピント間交換相互作用を J 、鎖に垂直な2方向での相互作用を J' および J'' とし、式(1)の定義を用いると $J/k_B = 2.15$ K (k_B : ボルツマン定数), $J'/J = 0.05$, $J''/J = -0.04$ となり、1次元性が大きいことが判明した。 J'' が負の値を取ることで、 T_N 以下の温度では3次元の反強磁性長距離秩序状態が実現する。これは3方向の相互作用の一つでも負の値が混じると理論的に反強磁性体になるからである。他方 β 相では3方向の相互作用がほぼ等しく $J/k_B = 0.3$ Kとなり、3次元強磁性体とみなせる。

TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)誘導体はよく知られた安定な有機ラジカルである。その中のMOTMP(Fig.4)の熱容量を示したのがFig.6²⁸⁻³⁰⁾である。0.14 Kに磁気相転移が見出された。図中の曲線は格子熱容量であり、これを実測値から差し引くことにより過剰熱容量が得られる。過剰エントロピー 5.8 J K⁻¹ mol⁻¹が $R \ln 2 (= 5.76$ J K⁻¹ mol⁻¹)と一致していることから、この相転移は不対電子のスピンの配向に関する磁気転移であることが分かる。転移点の高温側のなだらかな熱異常は低次元磁性体に特徴的なゆらぎに基づく短距離秩序の効果である。結晶構造²⁹⁾を見る限り分子は2次元配列をしているが、この熱異常は強磁性的相互作用する1次元ハイゼンベルクモデル(曲線: $J/k_B = 0.45$ K)でよく再現できることが判

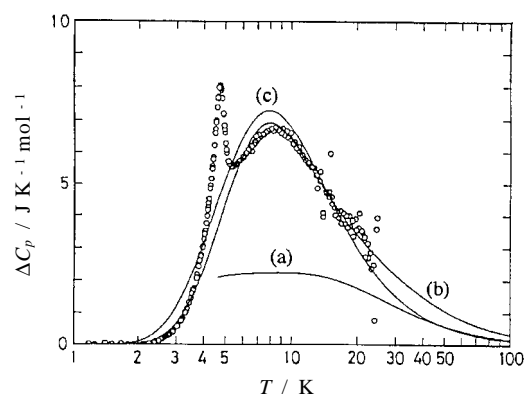


Fig.7 Magnetic heat capacity of [DMeFc][TCNE]. (a) Ferromagnetic Heisenberg chain ($J/k_B = J'/k_B = 13$ K), (b) Anisotropic Heisenberg chain ($J/k_B = 25$ K; $J'/J = 0.5$), (c) Ising chain ($J/k_B = 19$ K; $J'/k_B = 0$ K).^{35,36)}

明した。この事実は、その後に行われた磁化率測定³¹⁾でも確認されている。磁気的相互作用の強さは単なる原子間距離ではなく、電子軌道の重なりに関連した分子の相対的な配向に依存することが分かる。図の直線はスピン波によるもので式(6)の温度の指標は $d/n = 1.53$ となった。この値は $3/2$ で近似できるので、低温での磁気秩序状態は3次元強磁性体ということになる。しかし単結晶を用いた30 mKでの磁化測定³¹⁾では、磁化容易軸(a軸)方向でスピントップ転移を示すので、磁気秩序状態は反強磁性的であることになる。a軸に沿って1次元鎖がありスピント間相互作用は強磁性的 $J/k_B = 0.45$ K、鎖間は反強磁性 $J'/k_B = -0.02$ Kと強磁性 $J''/k_B = 0.035$ Kが共存することが判明した。熱測定と磁気測定の間になぜ矛盾した結果が出たのか、現時点ではあまり明解な説明は得られていない。類似したTEMPOラジカルAOTMPとMATMPの磁気熱容量については文献^{5,6,30,32,33)}を参照されたい。

デカメチルフェロセニウムTCNE塩(化学式: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]^-$ 、以後[DMeFc][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。³⁴⁾ 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。Fig.7^{35,36)}はこの錯体の磁気熱容量 ΔC_p である。横軸の温度を自然対数でプロットしているため、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 $\Delta S = (12 \pm 1)$ J K⁻¹ 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 $\Delta S = 2R \ln 2 (= 11.53$ J K⁻¹ mol⁻¹)である。実験値が期待値と良く一致している事

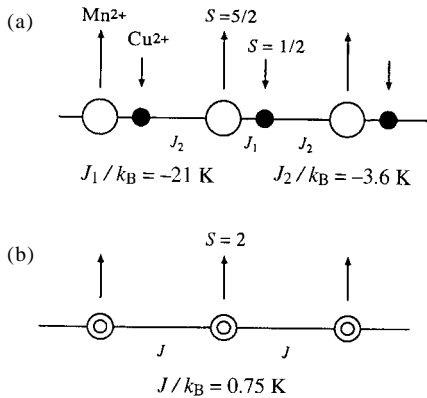


Fig.8 (a) Schematic magnetic structure of the one-dimensional ferrimagnetic chain in MnCu(obbz)·5H₂O. Open and filled circles stand for Mn(II) and Cu(II) ions, respectively. Long and short arrows indicate spin 5/2 and 1/2, respectively. Antiferromagnetic interaction J_1 is much stronger than J_2 . (b) One-dimensional ferromagnetic chain consisting of the resultant $S = 2$ spins expected for the antiferromagnetically strongly-coupled Mn(II) and Cu(II) spin pair. Double circle stands for the Mn(II)-Cu(II) pair.³⁸⁾

実は、錯体が2 molのスピンを有していることを支持している。Fig.7に示したように、8.5 K近傍を極大とするならかな熱異常と4.74 Kをピークとする相転移が観測されている。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次元の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。興味深いことにスピンの相互作用は、一般の有機ラジカルで適用される等方性ハイゼンベルクモデルではなくイジング的である。実験結果をよく再現しているのは $J/J_z = 0.5$ の異方性ハイゼンベルクモデル(図の曲線(b))である。これは[DMcFc]⁺イオンの g 因子の異方性と関係づけて説明できる。^{7,35)}

1次元集積型金属錯体の例としてMnCu(obbz)·5H₂O³⁷⁾を紹介しよう。配位子obbzがMn²⁺($S = 5/2$)とCu²⁺($S = 1/2$)を架橋し、Fig.8(a)のようなスピン配列をしているので、スピンハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{\text{chain}} = -2\sum[J_1 S_{\text{Mn}}(i) \cdot S_{\text{Cu}}(i) + J_2 S_{\text{Cu}}(i) \cdot S_{\text{Mn}}(i+1)] \quad (7)$$

磁気測定³⁷⁾の結果、異種金属間には $J_1/k_B = -21$ Kと $J_2/k_B = -3.6$ Kの反強磁性的相互作用が働いているが、スピンの大きさが異なるのでフェリ磁性となる。この錯体の磁気熱容量を示したのがFig.9³⁸⁾である。2.18 Kに磁気相転移に基づく熱容量ピークが観測された。ネール点 T_N の高温側に、低次元系に特徴的なならかな熱異常が観測された。

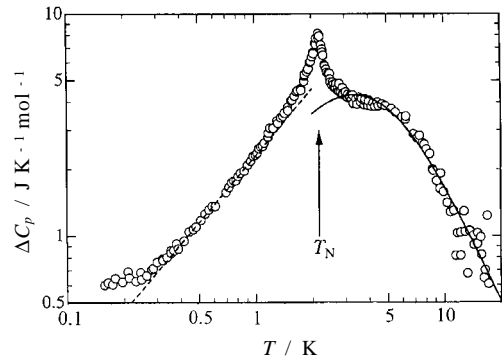


Fig.9 Excess heat capacities of MnCu(obbz)·5H₂O around the antiferromagnetic phase transition temperature T_N . Solid line indicates the theoretical heat capacity curve estimated by the high-temperature series expansion for $S = 2$ one-dimensional ferromagnetic Heisenberg model with $J/k_B = 0.75$ K. The broken straight line shows the heat capacity due to the spin-wave excitation.³⁸⁾

過剰熱容量 ΔC_p に基づくエントロピーの実測値は $\Delta S = 12.1$ J K⁻¹ mol⁻¹であった。Mn²⁺とCu²⁺イオンはそれぞれ5/2と1/2のスピンを持っているので、スピン多重度によるエントロピーの増分は $R \ln(6 \times 2) (= 20.7$ J K⁻¹ mol⁻¹)となるはずである。この大きな差異は次のように考えると説明がつく。この錯体ではスピン間相互作用 J_1 が J_2 よりはるかに大きいので、Fig.8(b)に示したように二つのイオンのスピンをベクトル加算した合成スピン $S = 2$ が1次元強磁性配列した系に置き換えることができる。その場合のエントロピーは $R \ln 5 (= 13.4$ J K⁻¹ mol⁻¹)である。実測値12.1 J K⁻¹ mol⁻¹に極めて近いことから、このような描像が妥当であることがわかる。残りのエントロピー $R \ln 12/5 (= 7.3$ J K⁻¹ mol⁻¹)はより高温側で徐々に獲得されることになる。

合成スピンが強磁性的に1次元配列したFig.8(b)のような系での相互作用を J とすると、スピンハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{\text{chain}} = -2J\sum S_{\text{pair}}(i) \cdot S_{\text{pair}}(i+1) \quad (8)$$

これに基づく熱容量曲線³⁹⁾を実測の熱容量に最も良くフィットさせたのがFig.9の実線であり、 $J/k_B = 0.75$ Kが得られた。 J はスピン射影演算法⁴⁰⁾で J_1 および J_2 に関係づけられる。その結果³⁸⁾実測値に極めて近い値 $J/k_B = 0.70$ Kが得られた。

低温での磁気熱容量に式(6)のスピン波理論を適用すると、温度の指標 d/\ln は0.996となった。この値は1に近似できるので、単純に考えると磁気秩序状態は1次元反強磁性体が2

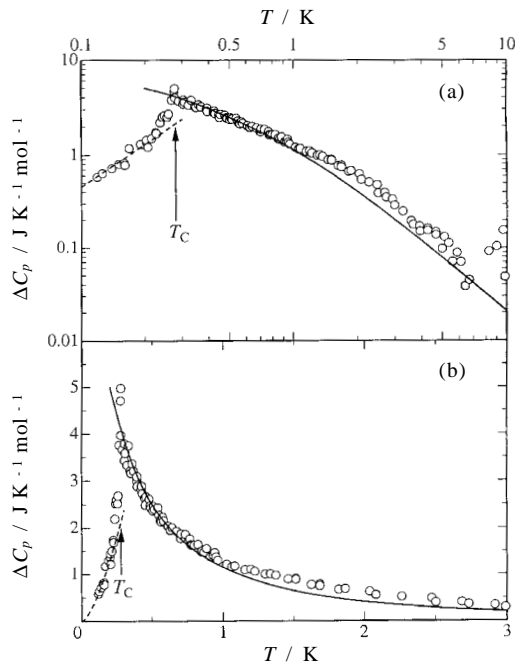


Fig.10 Magnetic heat capacities of CATMP free radical crystal on (a) logarithmic and (b) normal scales. Solid curves indicate the heat capacities calculated from the high-temperature series expansion for the $S = 1/2$ two-dimensional ferromagnetic Heisenberg model of square lattice with $J/k_B = 0.42$ K. Broken curves show the heat capacities derived from the spin-wave theory for three dimensional ferromagnets.⁴⁴⁾

次元強磁性体ということになる。Fig.8(b)のような1次元強磁性鎖が鎖間も強磁性的に配列していると考えるのが妥当であろう。

3.2 2次元磁性体

2次元磁性体⁴¹⁾の例は今日では数多く知られているが、ここでは有機ラジカルと集積型金属錯体の例を一つずつ紹介する。

TEMPO ラジカルの一つであるCATMP (Fig.4 参照) は、磁気測定⁴²⁾の結果約0.4 K以下で強磁性状態になり、またゼロ磁場でのミュオンスピン回転・緩和・共鳴(μ SR)⁴³⁾では0.28 K以下で3次元強磁性となることが報告されている。Fig.10は断熱法による熱容量測定から得られた磁気熱容量⁴⁴⁾である。0.28 Kに磁気転移が観測された。低温側の秩序状態が強磁性なので転移温度はキュリー点 T_C である。 T_C の高温側に低次元磁性体に特徴的ななだらかな熱異常が観測された。これらの熱異常に基づくエントロピー変化は

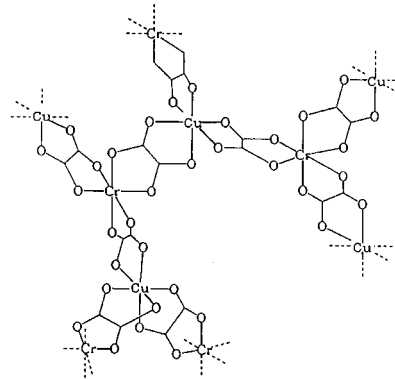


Fig.11 Structure of assembled $\{[CuCr(ox)_3] \cdot\}$ ion.

$\Delta S = 5.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、 $R \ln 2 = 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)とよく一致している。このことはラジカル分子が不対電子を一つずつ有していることを意味している。 T_C の高温側の熱異常は2次元強磁性ハイゼンベルク正方格子モデルでよく再現できる。Fig.10に実線で示した曲線は、面内でのスピン間相互作用を $J/k_B = 0.42$ Kとしたときのものである。他方 T_C の低温側の熱容量を式(6)でフィットさせると $d/n = 1.68$ となったが、これは $3/2$ で近似できる。すなわち磁気秩序は3次元強磁性状態ということになる。もう少し詳しくスピン波理論で解析するために、面内の直交する2方向の相互作用を J_1 と J_2 とし、面間のそれを J_3 とするようなモデル^{30,44)}を考えることにする。結果のみを書くと、スピン波による熱容量 C_{sw} は次式で与えられる。

$$C_{sw} = \frac{5R \zeta(5/2) \Gamma(5/2)}{16\pi^2 S^{3/2}} \left(\frac{k_B^3}{2J_1 J_2 J_3} \right)^{1/2} T^{3/2} \quad (9)$$

ここで ζ はリーマンのツェータ関数、 Γ はオイラーのガンマ関数、 S はスピン量子数で $1/2$ である。転移点の高温側で決定した面内での相互作用 $J_1 = J_2 = J = 0.42 k_B$ Kを代入し、実験値と比較すると面間の相互作用として $J_3/k_B = 0.024$ Kという値が得られる。

さて次に紹介するのは、2種類の遷移金属イオンをシュウ酸イオンで架橋し、3次元強磁性体を一気に合成するという大川ら⁴⁵⁾の戦略による集積型金属錯体である。この錯体 (Fig.11) には2次元層状構造と3次元構造の2通りの可能性が考えられるが、いずれの構造が実現しているか未解決であった。Fig.12⁴⁶⁾は $\{[NBu_4][CuCr(ox)_3]\}$ の磁気熱容量である。6.99 Kに相転移が観測されたがこの温度以下で自発磁化⁴⁵⁾が生じるので、この相転移は強磁性から常磁性への転移である。転移点の高温側に大きなすそをひいているので、スピンは2次元格子を形成していると推論できる。

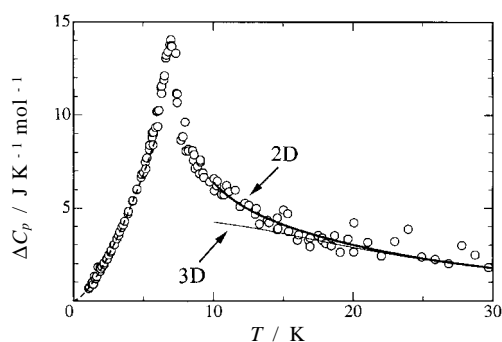


Fig.12 Excess heat capacity of $\{\text{NBu}_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}$. The thick and thin curves represent the short-range order effect in two- (2D) and three-dimensional (3D) structures, respectively.⁴⁶⁾

転移エントロピーは $\Delta S = 17.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定されたが、この値は Cu^{2+} イオン (スピン 1/2) と Cr^{3+} イオン (スピン 3/2) のスピン多重度に基づくエントロピー $R \ln(2 \times 4) = 17.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致している。熱容量の形を見る限り 2 次元構造を示唆しているが、本錯体でのスピン配列は Fig.11 に示したように、トポロジカルにはハニカム構造 (蜂の巣格子) なので、最隣接の常磁性金属イオンの数はわずかに 3 である。最隣接数は 1 次元鎖で 2, 2 次元正方形で 4, 3 次元単立方格子で 6 なので、本錯体の 3 は、2 次元あるいは 3 次元のいずれの構造を形成するにしても異常に小さいことがわかる。もしこの集積型錯体が 3 次元構造を形成したとしても、最隣接スピン数がこのように小さいと揺らぎの効果が顕著になり、3 次元でも相転移点の高温側に大きなすそをひくことが予想される。そこで 2 次元および 3 次元ハイゼンベルクモデルについて、短距離秩序に基づく熱異常をパデー (Padé) 近似を適用した高温展開法で求め、実測の熱容量との比較を行った。その結果が Fig.12 の二つの曲線である。明らかに 2 次元構造の方がよく一致しており、スピン間相互作用は $J/k_B = 5.0 \text{ K}$ と求められた。興味深いことに、最隣接スピン数が少ないときには 3 次元構造でも熱容量が高温側に大きくすそをひくことである。

ところで低温熱容量の温度依存性は $T^{1.51}$ であった。この指標はスピン波理論の式(6)に照らし合わせると $d/n = 3/2$ で近似できる。これは 3 次元強磁性体に対応する。すなわち本錯体は 2 次元強磁性ハイゼンベルク磁性体であるが、面間に存在する弱い相互作用のために次元クロスオーバーが起こり、極低温では 3 次元強磁性秩序が実現したと解釈できる。

3.3 単分子磁性体

単分子磁性体として最初に注目を集めたのは化学式

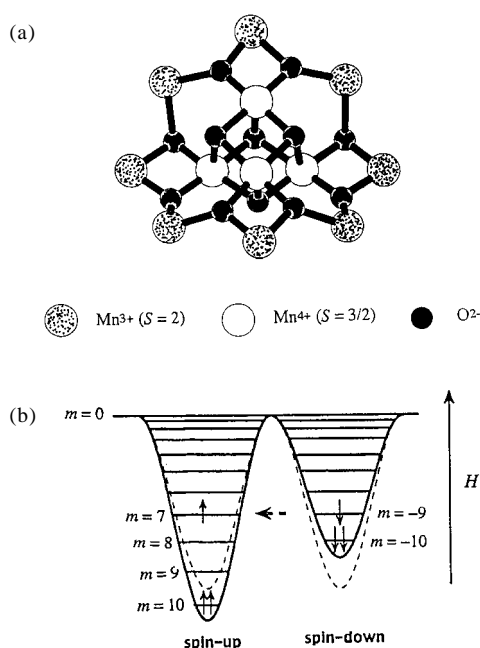


Fig.13 (a) Schematic drawing of the skeletal structure of a single-molecule-magnet $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. For simplicity, only $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}]$ is shown. (b) Zeeman effect on the zero-field-splitting of the single-molecule-magnet.

$[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{A}$ (A: 溶媒分子) で表わされるマンガン 12 核錯体であり、骨格構造を示したのが Fig.13(a) である。8 個の Mn^{3+} イオン [スピン量子数 $S(\text{Mn}^{3+}) = 2$] が強磁性的にスピン配列し合成スピンは 16 となる。残り 4 個の Mn^{4+} イオン [$S(\text{Mn}^{4+}) = 3/2$] も強磁性的にスピン配列するので合成スピンは 6 である。ところがこれら両者の間に反強磁性的相互作用が働いているので、分子全体としてはスピン量子数が $S(\text{total}) = 10$ となる。 Mn^{3+} イオンは $3d^4$ 系なので、軌道縮重が存在しヤーン・テラー歪みが生じる。その結果、分子は式(5)で与えられる 1 軸性の零磁場分裂 DS_z^2 を示す。外部磁場の反転により、分子の磁化方向は熱活性過程により反転するが、共鳴トンネル効果による磁化反転も観測され大きな興味を持たれている。Fig.13(b) は外部磁場印加によるゼーマン効果の様子を表している。外部磁場 H とゼロ磁場分裂が $H/(D \cdot g \cdot \mu_B) = n$ ($n = 1, 2, \dots$) の関係を満たすとき、共鳴トンネル効果が現れる。低温にすると磁化反転に関する緩和現象が現れ、ブロッキング温度 T_B 以下では磁化反転が起こらなくなる。

磁場中で熱容量測定を行えば、共鳴トンネル現象やブロッキング温度の存在等を直接確かめることが可能となる。このマンガン 12 核錯体について熱容量測定^{47,48)} が既になされて

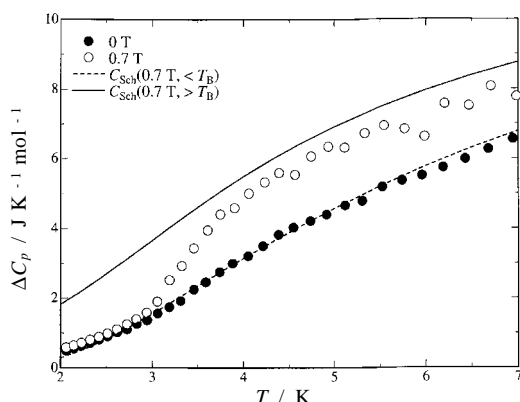


Fig.14 Excess heat capacity of the single-molecule-magnet $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ beyond the lattice heat capacity measured under non-magnetic field (solid circles) and magnetic field of 0.7 T (open circles). The blocking temperature T_B is located around 3.5 K. The broken and solid curves represent the Schottky anomalies without and with allowing the quantum tunneling effect concerning the conversion between up- and down-spins.⁴⁹⁾

いるが、ここでは我々が最近行った $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CET})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ 錯体の磁場中での熱容量⁴⁹⁾を紹介する。ゼロ磁場での測定は従来の断熱法を用いて0.3 ~ 311 Kで行い、磁場印加状態での熱容量測定は緩和法 (Quantum Design, PPMS) を用い9 Tまでの磁場下で行った。測定値から格子熱容量を差し引いた ΔC_p を2 ~ 7 K領域でプロットしたのがFig.14である。ゼロ磁場 (図中の黒丸) では何の熱異常も観測されないが、印加磁場を大きくしていくと熱容量が増加する。約0.7 Tで最大となりそれより大きな磁場では減少する。Fig.14の印は0.7 Tでの測定値である。3.5 K以下で熱容量が急激に減少しているのは、この温度がブロッキング温度 T_B に対応し、 T_B 以上では量子トンネル効果による磁化反転が可能だが、この温度以下では反転が極度に抑えられるからである。Fig.14の点線による曲線は、トンネル効果が起こらない場合の磁気熱容量であり、実質的にはゼロ磁場分裂によるエネルギースキーム (Fig.13(b)参照) に基づくショットキー (Schottky) 熱異常に対応する。他方図の実線曲線は、トンネル効果が存在する場合のショットキー熱異常である。 T_B 以下では点線に、 T_B 以上では実線に漸近していることがわかる。実際の測定では多結晶をペレット整形した試料を用いているので、データ処理の段階で磁場の空間平均をほどこした。単結晶を用いた測定が可能ならば、解析はもっとすっきりするであろう。

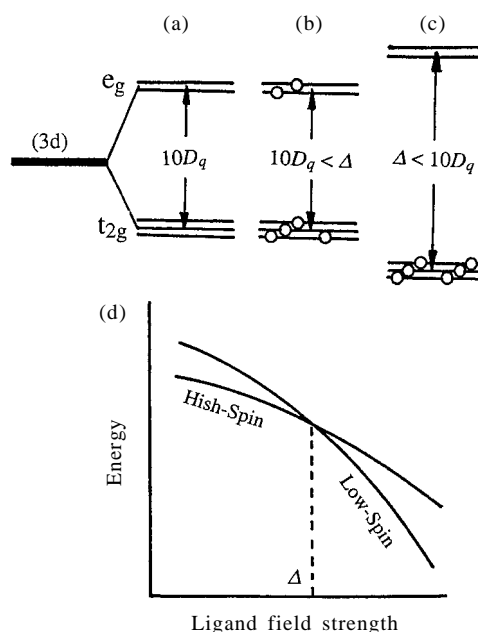


Fig.15 Schematic diagram for the spin crossover phenomena: (a) the energy scheme for one d-electron in octahedral ligand-field symmetry, (b) six d-electrons in a weak ligand-field, (c) six d-electrons in a strong ligand-field, and (d) relationship between the spin state and the ligand-field strength.

4. スピנקロスオーバー現象

これまでは不対電子の磁気モーメント、主としてスピンの配向に関する相転移を紹介してきたが、スピン量子数そのものが変化し、また他の自由度とカップルする複雑な機構で起る相転移も存在する。温度によりスピン量子数が変化するスピנקロスオーバー現象がその典型である。

鉄族遷移金属イオンで3d軌道に電子が1個存在する場合、正八面体対称場ではFig.15(a)のような3重縮重の t_{2g} 準位と2重縮重の e_g 準位となる。複数個の3d電子を収容する場合、二つの制約を受ける。すなわち1準位にはパウリ (Pauli) の原理により+1/2(上向き)と-1/2(下向き)のスピン量子数をもつ2個の電子しか収容できなく、フント (Hund) の規則により合成スピンの最大になるような電子配置をとる。たとえば2価の鉄イオンは3d電子数が6なので、Fig.15(b)のように5個の上向きスピンの t_{2g} 軌道に3個、 e_g 軌道に2個収容され、残りの1個は下向きスピンとして t_{2g} 軌道に収容される。その結果合成スピンは $S = 2$ となる。しかし結晶場 ($10Dq$) が電子対エネルギー (Δ) より大きく

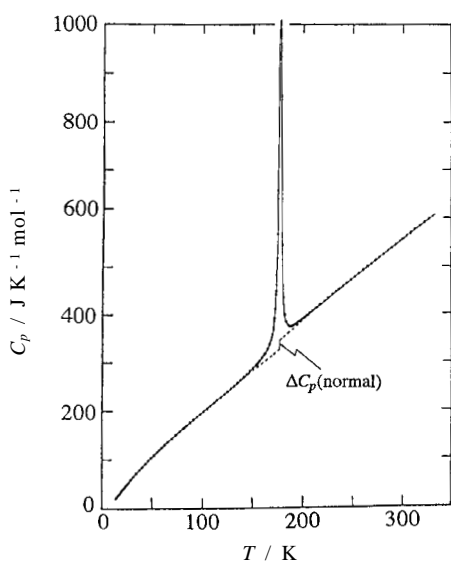


Fig.16 Molar heat capacity of the iron(II) spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$. Broken curves indicate the normal heat capacities.^{50,51)}

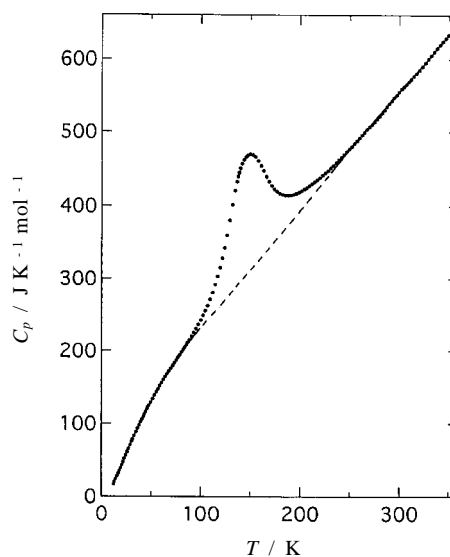


Fig.17 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Broken curve indicates the normal heat capacity.⁵²⁾

なると、フント則を破ってでも同一軌道に2個電子を収容する方がエネルギーが低くなる (Fig.15(c))。この場合にはスピンの向きが相殺され、 $S = 0$ となる。前者は高スピン状態であり、後者は低スピン状態となる。スピン状態と結晶場の関係を模式的に示したのがFig.15(d)である。結晶の温度変化でスピン量子数が変化する現象をスピנקロスオーバーと呼んでいる。電子状態が変化する現象なので、一般には結晶の色の変化を伴う。

世界で最初にスピנקロスオーバー現象が観測されたのはFe(II)の錯体 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ であり、Fig.16^{50,51)}がその熱容量である。低スピン状態 $^1\text{A}_{1g}$ から高スピン状態 $^5\text{T}_{2g}$ へのスピנקロスオーバー転移が176.29 Kに観測された。特筆すべき点は転移エントロピーが $\Delta S = 48.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と極めて大きいことである。スピン多重度に基づくエントロピーは $R \ln(5/1) (= 13.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ にすぎない。高スピン状態 $^5\text{T}_{2g}$ には3重の軌道縮重があるが、実際の結晶ではヤーン・テラー (Jahn-Teller) 効果により縮退が解けているので、軌道からのエントロピーへの寄与は無いと考えられる。実測された転移エントロピーの大部分は、スピנקロスオーバーに伴って生じる金属イオンと配位子の間の距離の大きな変化に基づく骨格振動のフォノンエントロピーであることが明らかになった。

スピנקロスオーバーはこのように鋭い相転移を伴って起るとは限らず、広い温度領域に亘って徐々に進行する例も多く見出されている。そのような例にFe(II)の錯体

Frenkel Theory of Heterophase Fluctuations in Liquids

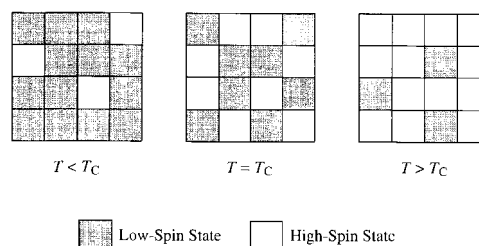


Fig.18 Schematic drawing of the domain model. The crystal lattice is divided by uniform size of domains containing equal number of spin-crossover complexes. T_c is the transition temperature at which the number of low-spin domain becomes equal to that of high-spin domain.⁵¹⁾

$[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ (2-pic: 2-ピコリルアミン)がある。Fig.17はその熱容量⁵²⁾である。スピנקロスオーバーが徐々に起ることを反映して、150 K辺りを中心に幅広い熱異常が観測された。転移エントロピーは転移の鋭さとは無関係に $59.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、大きな値であった。スピנקロスオーバーの鋭さを解釈するために筆者ら⁵¹⁾はドメインモデルを提唱した。ヒントになったのはフレンケル (Frenkel)⁵³⁾の液体におけるヘテロ相の揺らぎに関する考察である。Fig.18に模式的に示したように、結晶全体を均一

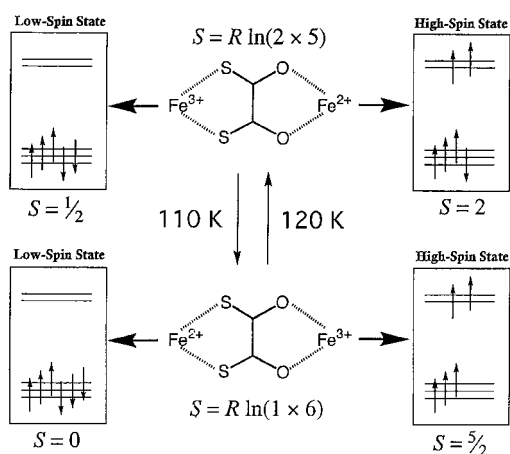


Fig.19 Schematic representation of the spin-state conversion due to electron transfer phenomenon in $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}$. It should be remarked that symbol S has been used both for the spin quantum number and for the entropy due to the spin multiplicity.^{53,54)}

な大きさのドメインに分け、スピントスオーバーはドメイン単位で起ると仮定する。その際、ドメインの界面での相互作用は無視できるものとしている。ドメインの数が少ないほどスピントスオーバーは鋭く起こることになる。反対にドメイン数が増え、ドメイン内に存在する分子数が少くなると転移はなだらかになる。極端な場合としてドメイン当たり1分子しか存在しないときには、2状態転移に関するファン・ホッフ (van't Hoff) スキームに一致する。このモデルを上述の二つの錯体の熱容量に適用すると、ドメイン当たりの分子数は $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ で95, $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ で1.5となった。このモデルはスピントスオーバーの転移機構の核心をついており、その後の理論に大きな影響を与えている。

5. 電荷移動と連動したスピン状態の変化

最後に電荷移動とスピン状態の変化が共存する興味深い例を紹介しよう。非対称イオン ($\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$: dithiooxalato, dto と略) を架橋配位子とした混合原子価鉄錯体 $\{N(n\text{-Pr})_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}$ は、電荷移動とスピン状態の変化が連動した特異な相転移現象を示すことを、小島ら^{54,55)}は ^{57}Fe メスバウアー分光と磁気測定に基づき見出した (Fig.19 参照)。 $[\text{FeO}_6]$ サイトは配位子場が弱く高スピン状態に有利だが、 $[\text{FeS}_6]$ サイトは配位子場が強いので低スピンを与える。昇温時には120 K 近辺で電荷移動が起り、 $[\text{FeO}_6]$ サイトでは $\text{Fe}(\text{III})$ (スピン量子数 $S = 5/2$) から $\text{Fe}(\text{II})$ ($S = 2$) に変化し、 $[\text{FeS}_6]$ サイトでは $\text{Fe}^{\text{II}}(S = 0)$ から $\text{Fe}^{\text{III}}(S =$

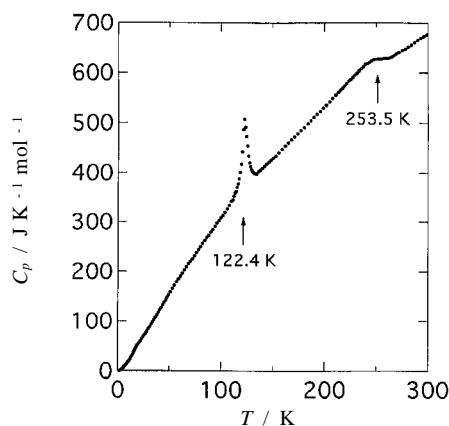


Fig.20 Molar heat capacity of the mixed-valence complex $\{(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]\}$.⁵⁵⁾

1/2) に変化する。スピンに基づく磁気格子は高温相では蜂の巣格子だが低温相では2次元強磁性三角格子となることが報告されている。

熱容量測定の結果を示したのが Fig.20⁵⁶⁾である。122.4 K に相転移が観測され、相転移エントロピーは $\Delta S = 9.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と決定された。スピン多重度に基づくエントロピーは $R \ln(10/6) = 4.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ なので、残りの約 $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は配位子場強度の変化による骨格振動の変化による寄与や、解消しきれなかった軌道縮小からの寄与の可能性が考えられる。通常のスピントスオーバーは同一サイトでの電子配置の変化で起るので、中心金属原子と配位子の距離が大幅に変化する。ところが本錯体では電荷移動のため、スピントスオーバーは異なるサイト間で起り、結合距離の大きな変化を伴わないことになる。そのためエントロピー変化が小さくなったと結論できる。

本錯体では253.5 K にも熱異常が観測されたが、これは関連化合物の類推から $N(n\text{-Pr})_4$ 陽イオンのアルキル鎖のコンフォメーションに関する秩序・無秩序転移と考えられる。また Fig.20 では少し見にくいだが、6 K 近辺にブロードな熱異常が観測された。本錯体の低温相における磁気構造は2次元ハイゼンベルグ三角格子なので、たとえ次元クロスオーバーで3次元長距離秩序形成による磁気相転移が存在しても、熱異常は小さいことが予想される。

文献


- 1) "Low Temperature, Chemical, and Magneto Thermodynamics: The Scientific Papers of William F. Giauque", Vol. I (1969), Dover Pub., Inc., New York; Vol. II (1995) and Vol. III (1995), Giauque Scientific Papers Foundations, Inc., Moraga/

- California.
- 2) 徂徠道夫, 物性 **11**, 239 (1970).
 - 3) L. J. de Jongh and A. R. Miedema, "Experiments on Simple Magnetic Model Systems", Taylor & Francis Ltd., pp.269 (1974).
 - 4) R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin, pp.328 (1986).
 - 5) M. Sorai, in "Molecule-Based Magnetic Materials: Theory, Techniques and Applications" ed. by M. M. Turnbull, T. Sugimoto, and L. K. Thompson, ACS Symposium Series 644, American Chemical Society, chap.7, pp.99-114 (1996).
 - 6) M. Sorai, in "Magnetic Properties of Organic Materials" ed. by P. M. Lahti, Marcel Dekker, Inc., New York, chap.23, pp.475-490 (1999).
 - 7) 中野元裕, 熱測定 **18**, 215 (1991).
 - 8) 竹田和義, 熱測定 **22**, 75 (1995).
 - 9) M. Sorai and D. N. Hendrickson, *Pure Appl. Chem.* **63**, 1503 (1991).
 - 10) M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2223 (2001).
 - 11) 西尾豊, 熱測定 **25**, 154 (1998).
 - 12) 中澤康浩, 熱測定 **28**, 114 (2001).
 - 13) O. Kahn, "Molecular Magnetism", Wiley-VCH, New York, pp.380 (1993).
 - 14) "Molecule-Based Magnetic Materials: Theory, Techniques, and Applications" ed. by M. M. Turnbull, T. Sugimoto, and L. K. Thompson, ACS Symposium Series 644, American Chemical Society, pp.340 (1996).
 - 15) "Magnetic Properties of Organic Materials" ed. by P. M. Lahti, Marcel Dekker, Inc., New York, pp.728 (1999).
 - 16) "Molecular Magnetism" ed. by K. Itoh and M. Kinoshita, Kodansha / Gordon and Breach, pp.347 (2000).
 - 17) 伊藤公一編「分子磁性」, 学会出版センター (1996).
 - 18) 北川進「集積型金属錯体」, 講談社サイエンティフィク (2001).
 - 19) L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
 - 20) N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
 - 21) C. Dom, *Adv. Phys.* **9**, 149 (1960).
 - 22) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, and Y. Maruyama, *Chem. Lett.* 1225 (1991).
 - 23) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, and M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 746 (1991).
 - 24) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401 (1991).
 - 25) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **46**, 8906 (1992).
 - 26) 木下 實, 固体物理 **27**, 61 (1992).
 - 27) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 327 (1991).
 - 28) H. Sugimoto, H. Aota, A. Harada, Y. Morishima, M. Kamachi, W. Mori, M. Kishita, N. Ohmae, M. Nakano, and M. Sorai, *Chem. Lett.* 2095 (1991).
 - 29) M. Kamachi, H. Sugimoto, A. Kajiwara, A. Harada, Y. Morishima, W. Mori, N. Ohmae, M. Nakano, M. Sorai, Y. Kobayashi, and K. Amaya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **232**, 53 (1993).
 - 30) 大前徳宏, 大阪大学大学院理学研究科修士論文 (1994).
 - 31) T. Kobayashi, M. Takiguchi, K. Amaya, H. Sugimoto, A. Kajiwara, A. Harada, and M. Kamachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 3239 (1993).
 - 32) N. Ohmae, A. Kajiwara, Y. Miyazaki, M. Kamachi, and M. Sorai, *Thermochim. Acta* **267**, 435 (1995).
 - 33) A. Kajiwara, W. Mori, M. Sorai, K. Yamaguchi, and M. Kamachi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **272**, 67 (1995).
 - 34) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 769 (1987).
 - 35) M. Nakano and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 27 (1990).
 - 36) M. Nakano and M. Sorai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **233**, 161 (1993).
 - 37) K. Nakatani, J. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5739 (1989).
 - 38) K. Asano, K. Inoue, M. Nakano, Y. Miyazaki, M. Sorai, K. Nakatani, and O. Kahn, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1749 (1999).
 - 39) T. De Neef, A. J. M. Kuipers, and K. Kopinga, *J. Phys. A7*, L171 (1974).
 - 40) R. H. Sands and W. R. Dunham, *Quart. Rev. Biophys.* **7**, 443 (1975).
 - 41) "Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds" ed. by L. J. de Jongh, Kluwer Academic Publishers, London, pp.419 (1990).
 - 42) T. Nogami, T. Ishida, H. Tsuboi, H. Yoshikawa, H. Yamamoto, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, and M. Ishikawa, *Chem. Lett.* 635 (1995).
 - 43) R. Imachi, T. Ishida, T. Nogami, S. Ohira, K.

- Nishiyama, and K. Nagamine, *Chem. Lett.* 233 (1997).
- 44) Y. Miyazaki, T. Matsumoto, T. Ishida, T. Nogami, and M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 67 (2000).
- 45) H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, and H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974 (1992).
- 46) T. Hashiguchi, Y. Miyazaki, K. Asano, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, and M. Sorai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **342**, 185 (2000).
- 47) F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1126 (1997).
- 48) A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **57**, 5021 (1998).
- 49) Y. Miyazaki, A. Bhattacharjee, M. Nakano, K. Saito, S. M. J. Aubin, H. J. Eppley, G. Christou, D. N. Hendrickson, and M. Sorai, *Inorg. Chem.* **40**, 6632 (2001).
- 50) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 575 (1972).
- 51) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555 (1974).
- 52) T. Nakamoto, Z.-C. Tan, and M. Sorai, *Inorg. Chem.* **40**, 3805 (2001).
- 53) J. Frenkel, "Kinetic Theory of Liquids", Chap. VII, Oxford University Press, London (1947).
- 54) N. Kojima, W. Aoki, M. Seto, Y. Kobayashi, and Yu. Maeda, *Synthetic Metals* **121**, 1796 (2001).
- 55) N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, and Yu. Maeda, *Solid State Commun.* **120**, 165 (2001).
- 56) T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, and M. Sorai, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **40**, 4716 (2001); *Angew. Chem.* **113**, 4852 (2001).

要旨

電子スピンに関する磁気現象には電子のスピンと軌道の磁気モーメントが関与しているが、主役はスピンの方である。このような磁気現象がどのような形で熱容量に反映するかを解説した。スピンは量子化された物理量であり理論的取扱が明確なので、磁気熱容量は固体物理における理論やモデルの検証にも役立っている。本稿では分子磁性体と集積型金属錯体を取り上げ、低次元性の解析や次元クロスオーバー、単分子磁性体の磁場中での熱容量について解説した。スピン配向に関する秩序・無秩序転移ばかりではなく、スピン状態そのものが変化するスピncrossオーバー現象や、電荷移動とスピン状態の変化が連動する珍しい系についても紹介した。



徂徠道夫 Michio Sorai
 大阪大学大学院理学研究科分子熱力学
 研究センター, Research Center for
 Molecular Thermodynamics, Graduate
 School of Science, Osaka Univ., TEL.
 06-6850-5523, FAX. 06-6850-5526, e-
 mail: sorai@chem.sci.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: 相転移現象の分子熱力学的
 研究
 趣味: 美術鑑賞, 木版画製作