

## 有機強磁性体の熱容量測定

中野元裕

(平成3年8月30日受理)

## Organic Ferromagnets : Their Magnetism and Heat Capacity

Motohiro Nakano

(Received August 30, 1991)

Molecular-based ferro/antiferromagnets designed on the basis of the through-space interaction approach are reviewed with emphasis on the magnetic heat capacity. The thermodynamical analyses of two exemplary cases, decamethylferrocenium tetracyanoethenide and organic free radical MOTMP, are presented, in which main aspects of interest are the magnetic entropy, symmetry of magnetic interaction, magneto-structural correlation, lattice-dimensionality crossover, temperature dependence of heat capacity in the ordered phase, estimation of short range ordering effect, and mean-field treatment. Works on TANOL, TPV, and *p*-NPNN radicals are also reviewed. It is shown that the magneto-structural correlation is a very delicate subject in molecular-based magnets. They often exhibit remarkable short range order effects characteristic to low-dimensional magnets even when any low-dimensionality cannot be identified in the crystal structures. More careful analysis, including reexamination of usefulness of interaction-path concept, is required for systematic and consistent description of magnetic lattice structures.

## 1. はじめに

近年、有機物は反磁性という常識に挑戦して有機強磁性体の合成が盛んに試みられている<sup>1-6)</sup>。有機強磁性体を開発するアプローチは大きく二つに分けられるが、その一つは化学結合を通じた磁気相互作用 (through-bond 相互作用) によってスピンの向きを揃え強磁性体を得ようというものである<sup>1-3)</sup>。代表的なものに、共役電子系でラジカルを結びポリカルベンを合成する方法、側鎖にラジカルを持つ高分子を利用する

もの等があり、強い磁気相互作用が期待できるため実用的な永久磁石を作れる可能性をもつ。このアプローチには他に、高分子やその焼成物中に高濃度の不対電子を閉じ込める方法も試みられており、実際に磁石に引き寄せられる試料も得られている。しかしこれらの物質は恐らく残留磁化をもつスピングラス状態であり、磁気秩序相としての強磁性体は実現していないものと思われる。

もう一つのアプローチは、スピンを担うラジカル化学種を分子間の相互作用 (through-space 相互作用) が強磁性になる様に積み上げて結晶として強磁性体を得ようというものである<sup>4-6)</sup>。具体的には、不対電子を取容している分子軌道どおしの直接の重なりが無くかつ結合電子の電荷移動が起こり易い様にラジカル相互の配向を制御すれば良いのだが、最近、阿波賀ら<sup>7,8)</sup>は分子設計の指導原理として、(1)  $n-\pi$  相互作用による大

大阪大学理学部附属マイクロ熱研究センター：豊中市待兼山町1-1 〒560

Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

きなスピン分極、(2)近接した(縮重に近い)フロンティア軌道、(3)分子配置をコントロールするため奇交互系を利用する、という3項目を挙げてモデル物質を合成し、世界で初めて純粋に有機分子からなる強磁性体を得ることに成功した<sup>9,10</sup>。こちらのアプローチは磁気相互作用がかなり弱く低温でしか強磁性体にならない点で前者に劣っているが、再現性よく化学量論的なスピンを含むバルク試料が得られる点で構造や物性の研究対象としてよりとっつき易いものといえよう。

さて、本稿ではこの後者の物質群に属する有機ラジカルを含む結晶について、筆者らの研究グループが最近行った熱容量測定例を中心に紹介したい。

熱容量測定は古くより磁化率や磁化の測定と並んで磁性体を研究する有力な手段として使われてきた。現在では偏極中性子散乱や磁気共鳴、メスbauer分光など、磁気秩序構造をもっと直接的・微視的に観測する手段も存在するが、磁気相転移の有無や正確な転移温度を調べるのに簡便で確実な方法として、またユニバーサリティクラス決定のために欠かせぬ物理量としてなお熱容量測定はその役割を保っている。特にネルンスト法(断熱法)による熱容量測定からは磁気エントロピーの正確な決定が可能で、短距離秩序効果の定量的評価にも役立つ特徴をもつ。また、磁気秩序相の熱容量の温度依存性を慎重に検討すれば、素励起の性格については磁気相互作用の対称性までも議論の射程に収めることができる。

## 2. 分子性強磁性体: [DMFc][TCNE]

現在に至るまで純粋に有機物のみからなる、言葉通りの有機強磁性体は僅か2件しか報告されていない。それらは1991年になって相次いで発見されたもので、阿波賀ら<sup>10</sup>による有機ラジカルカ-NPNN、そしてフラーレン C<sub>60</sub>の電荷移動塩<sup>11</sup>である。それ以前に大きな注目を集めていた、望みうる限り有機強磁性体に近い物質といえば、1986年に Miller ら<sup>12</sup>によって合成されたテカメチルフェロセニウム TCNE 塩(化学式: [Fe(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[(NC)<sub>2</sub>C=C(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 以降[DMFc][TCNE]と略称)がそれである。この物質は約4.8 K以下で強磁性体となるが、その組成に鉄原子を含むため純粋の有機物ではなく、また分子イオンを構成要素とするため分子結晶とも呼べないことから、彼らは molecular-based ferromagnet と称した。強磁性を示す分子結晶としては既に幾つかの無機錯体<sup>13,14</sup>やマンガン-フタロシニアン錯体<sup>15,16</sup>が知られているが、

[DMFc][TCNE]は有機ラジカルを含む結晶で強磁性を示した初めての例となり、その各種物性は活発な研究の対象となった。

1967年に McConnell は「電荷移動相互作用による強磁性の発現」を提案した<sup>17</sup>。この提案は具体的に実験の方向を示唆したもので、有機超伝導体の開発における Little の託宣<sup>18</sup>にも似た役割を果たした。Little の予想はベチガード塩<sup>19</sup>に結実した訳だが、McConnell の提案は20年を経てこの電荷移動錯体[DMFc][TCNE]で実現されたことになる。Miller らが推測した [DMFc][TCNE]中の強磁性の相互作用の機構では、殆ど縮重した鉄の3d軌道において Hund 則が成立していることが本質的に重要で、有機ラジカルを含んでいるとはいえ鉄原子の果たす役割が大きい。

[DMFc][TCNE]の結晶構造<sup>20</sup>を Fig. 1 に示した。陰イオンラジカルと陽イオンラジカルが互いの  $\pi$  電子を緊密につきあわせる様な形で交互に積層して一次元カラム構造をなしており、このカラムが三角格子的に束になって斜方晶を作っている<sup>6</sup>。室温での構造解析では陰イオンの位置に若干のディスオーダーが報告されているが、これは問題とする低温域では既に秩序

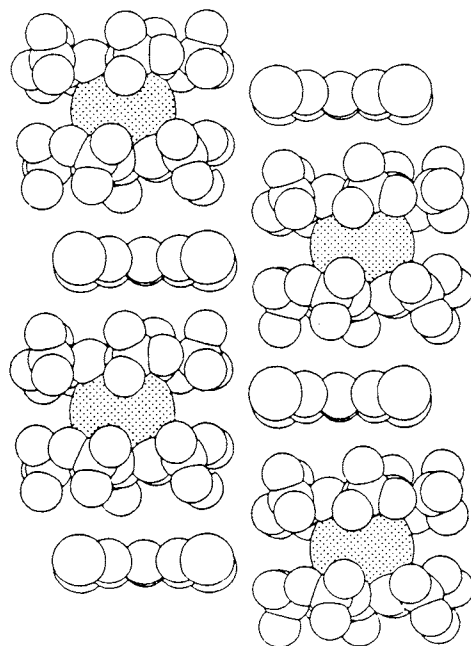


Fig. 1 Crystal structure of [DMFc][TCNE]. (After A. J. Epstein, S. Chittipeddi, A. Chakraborty and J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* 63, 2952 (1988).)

化していると考えられている。この結晶の磁性は磁化<sup>20,21)</sup>、磁化率<sup>20~22)</sup>、<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光<sup>20,23,24)</sup>、中性子回折<sup>22)</sup>など多様な手段で研究され、約4.8K 以下で自発磁化が発生すること、16K 以上の磁化率が30K 程度の相互作用をもつ一次元ハイゼンベルグ模型で説明できること、それ以下の温度では磁化率が一次元模型の理論値から外れて三次元的磁気秩序への移行を示すこと等が判っていた。興味深いことに<sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトルには転移点を越えても20K 近い温度までゼロ磁場ゼーマン分裂が観測された。これは [DMFc] 陽イオンの常磁性緩和が遅いためと説明されたが、スペクトルの線幅の解釈を巡っては磁壁ソリトンが緩和に寄与しているとの説もあり、一定の結論は得られていない<sup>20,23,24)</sup>。

筆者らのグループではこの興味深い物質の正確なキュリー温度の決定と磁気エントロピーの検討を目的として、断熱法により1~320K の温度範囲で熱容量を測定した<sup>25)</sup>。ほぼ同時期に Chakraborty ら<sup>26)</sup>も3~50K で熱容量測定を行っており、その概略は我々のものと良く一致している。Fig. 2 に我々の結果を示す。潜熱を伴わない高次相転移が観測された。キュリー一点は4.74K と、Miller らが自発磁化を観測した4.8K より多少低めの値が得られた。多結晶試料を用いたため転移ヒークにラウンディングが見られるが、転移温度は±0.02K 程度の精度で信用してもよい。さて、後で述べるが [DMFc] [TCNE] の磁気相互作用は比較的強いイジング性をもつ点に特徴がある。そこで相転移ヒークの形状をイジング磁性体として検討してみると、二次元イジング性磁体に見られる対数発散よりは三次元イジング磁性体の特徴とされる平均場的挙動に

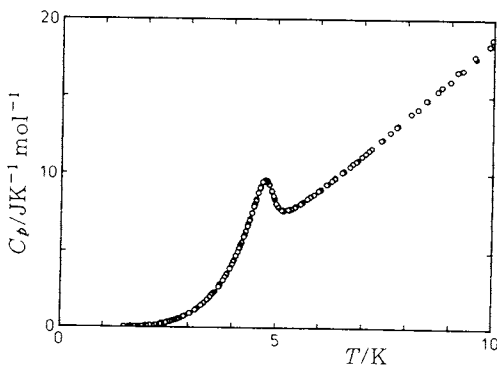


Fig. 2 Temperature dependence of the molar heat capacity of [DMFc] [TCNE].

近いことが判る。また、転移点近傍の熱容量測定中に critical slowing down による熱緩和時間の増大が特に認められなかったこともこの磁気相転移では臨界揺動が余り顕著ではないことを示唆している。他の実験データとの比較では、磁化の温度依存性が平均場的であること、磁化率に見られる磁気格子の次元クロスオーバーに二次元系温度領域が介在しないこと等が報告されており<sup>21)</sup>、熱容量の結果と一致している。

格子振動の寄与を除いた磁気熱容量 (Fig. 3) は相転移ヒークの他にもう一つ顕著な熱異常を現した。それは約8.5K に極大をもつ滑らかなヒークで、明らかに磁気測定で報告された一次元カラム構造特有の短距離秩序効果に対応している。このヒークは2準位系のショットキー熱異常とそっくりの形状だが、その高さは約2倍である。この形状はハイゼンベルグ磁性体 ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 1$ ) では説明できず、むしろイジング磁性体 ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0$ ) に近い。熱容量からは粗い推定しかできないが、先に触れた様にこの物質の磁気相互作用が  $J_{\perp}/J_{\parallel} \sim 0.5$  に匹敵する強いイジング性をもつことが判る。この値はフェロセニウムイオン特有の  $g$  因子の異方性<sup>27)</sup>  $g_{\perp}/g_{\parallel} \sim 0.3$  から期待される値に近く、また磁化率のフィッティングから得られる値<sup>22)</sup>とも矛盾しない。

ところで、この様な擬一次元強磁性体の秩序相にはどんな素励起が存在するのだろうか。転移点以下の熱容量を注意深く調べると (Fig. 4)、素励起のスペクトルに約28.2 $k_B$ K という大きなエネルギーギャップが

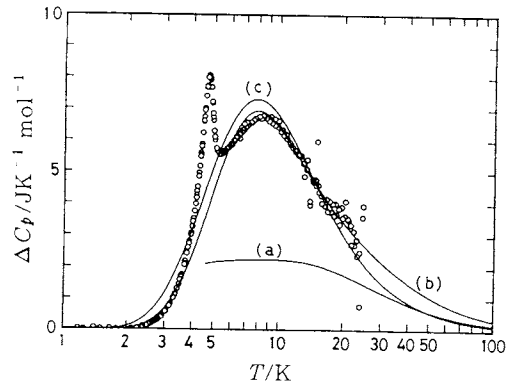


Fig. 3 Comparison between the excess heat capacities of [DMFc] [TCNE] and three theoretical curves: (a), ferromagnetic Heisenberg chain; (b), anisotropic Heisenberg chain with  $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5$ ; (c), pure Ising chain.

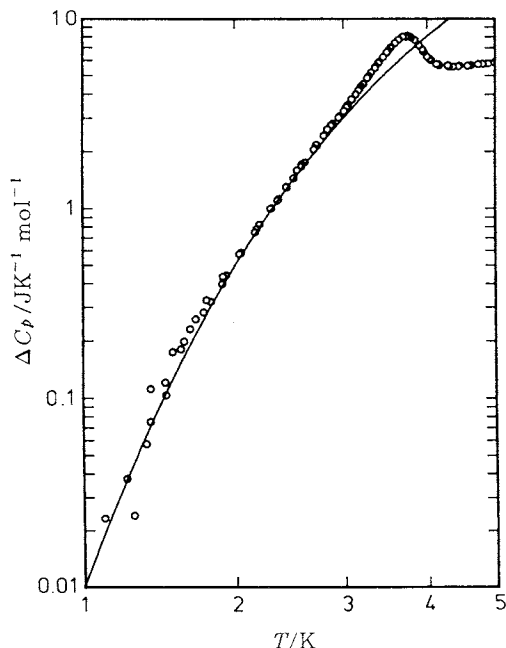


Fig. 4 Temperature dependence of the excess heat capacity of [DMFc] [TCNE] in the ordered phase. The theoretical curve corresponds to elementary excitation across an energy gap of  $\Delta E/k_B = 28.2\text{K}$ .

存在し、通常の連続スピン系に特徴的なスピン波とはその様相を異にしている。一次元磁性体にはしばしばソリトンの素励起が可能であることが実験的にも理論的にも示されているが<sup>28)</sup>、それらの研究の多くは反強磁性体 (Villain モード) や磁場中の XY 磁性体を対象としており、一次元イジング強磁性体に関しては余り明らかになっていない。恐らくかなり局在した磁壁に近い励起状態でその伝播速度もかなり低いものと想像されるが、Miller らが<sup>27)</sup> Fe メスバウアー分光の結果から提案している様な<sup>20)</sup>、磁気緩和に大きな寄与をもつ存在であるかどうかは疑問である。

次に、磁気エントロピーについて検討した。熱異常の過剰エントロピーの飽和値は Fig. 5 に示した通り  $(12 \pm 1)\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  と見積られ、期待される磁気エントロピー  $2R \ln 2 (= 11.53\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$  と良く一致している。転移点以下の臨界エントロピーは  $S_c = 1.46\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とその 12% に過ぎず、三次元イジング磁性体で通常観測される 75–85%、三次元ハイゼンベルグ磁性体の 60–70% 等の値<sup>29)</sup> と比べるとこの様な擬一次元物

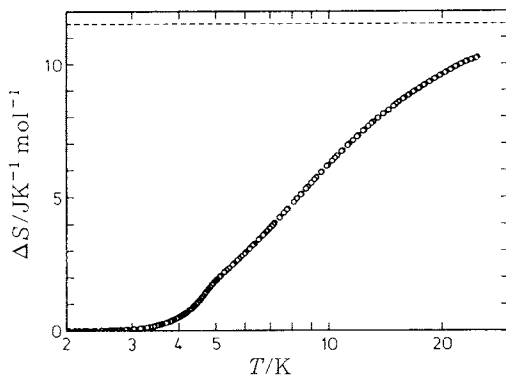


Fig. 5 Temperature dependence of the excess entropy of [DMFc] [TCNE]. The broken line shows the theoretical magnetic entropy,  $2R \ln 2$ .

質でいかに転移点以上の短距離秩序が主要であるかが判る。

ではこの一次元性はどの程度まで理想的なのだろうか。磁気相転移の存在は一次元的な鎖内相互作用  $J$  に加えて鎖間相互作用  $J'$  が働いて三次元秩序を発現していることを示している。多くの一次元磁性体模型ではその磁化率が厳密に或いは数値的に解かれているので、平均場近似を用いれば相転移温度  $T_c$  から鎖間相互作用  $J'$  を見積ることが出来る<sup>30)</sup>。孤立した一次元鎖の磁化率として Johnson and Bonner<sup>31)</sup> のイジング・ハイゼンベルグ一次元強磁性体の理論式  $\chi_{10}(T) \sim S^2 k_B T \cdot \exp[4S^2 \Delta E / k_B T]$ 、 $\Delta E/k_B = 28.2\text{K}$  を用いて計算したところ  $\chi_{10} / J \sim 10^{-3}$  が得られた。真の値はこの平均場近似で求めた値より多少大きくなる筈であるが、代表的な一次元磁性体として知られる TMMC の  $1.5 \times 10^{-4}$ 、 $\text{CsCoCl}_3$  の  $5 \times 10^{-3}$  等<sup>32)</sup> と比べてもかなり一次元性が高いといえよう。ほぼ同じ結晶構造をもつ同族物質 [DMFc] [TCNQ] は鎖内相互作用  $J$  が強磁性的、鎖間相互作用  $J'$  が反強磁性的なメタ磁性体であるが<sup>33)</sup>、これに対しても同様の計算を試みた<sup>34)</sup>。その結果を TCNE 塩と比較して Table 1 にまとめたが、TCNQ 塩は鎖内相互作用が 1 桁小さいうえに鎖間相互作用が 10 倍も大きく、かなり一次元性が低いことが判る。この事情は陰イオンラジカルの磁気オービタルの性質から定性的に説明できる。[TCNQ] ラジカルのスピン密度はその大部分が外側に張り出した CN 基上に分布しており、シクロペンタジエニル環の  $\pi$  オービタルとの重なりが [TCNE] ラジカルの場合より小さい一方、鎖間のトランスファー積分は逆に大きくな

Table 1 Experimental values of the parameters characterizing the magnetic phase transitions in [DMFc][TCNE] and [DMFc][TCNQ]. Quantities given are the transition temperature, fraction of SRO entropy, intrachain exchange interaction, interchain exchange interaction, and ratio of inter/intrachain interactions.

		$(S_u - S_c)/S_u$	$J/k_B K$	$J'/k_B K$	$zJ'/J$
[DMFc][TCNE]	$T_c = 4.74 K$	87%	30	0.02	$\sim 10^{-3}$
[DMFc][TCNQ]	$T_N = 2.54 K$	65%	6	0.5	$\sim 10^{-1}$

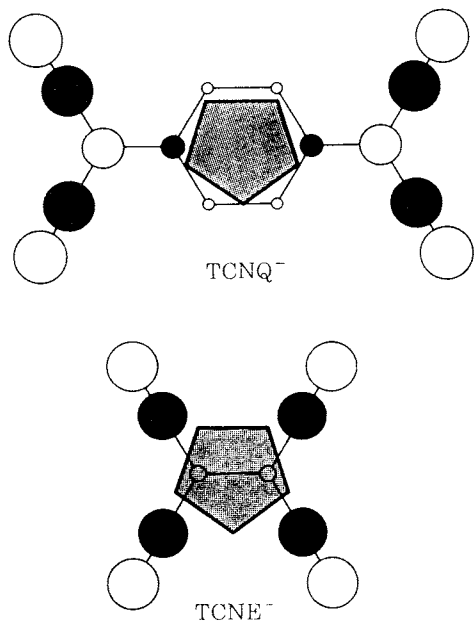


Fig. 6 Schematic presentation of singly-occupied molecular orbitals (SOMO) of two anion radicals. Shaded pentagon representing a cyclopentadienyl ring is drawn overlaid on the center of the anion to show possible overlapping of the SOMO and cyclopentadienyl  $\pi$  orbitals.

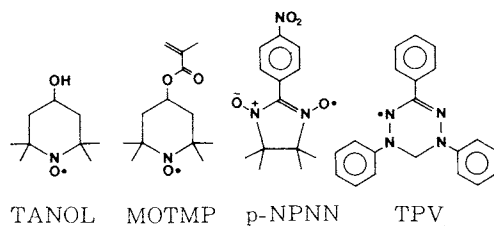


Fig. 7 Chemical formulae of some organic free radicals.

### 3. 有機強磁性体候補物質：MOTMP

有機強磁性体の設計方針の一つに through-bond 相互作用を期待して側鎖にペンダントラジカルをもつ高分子を合成するアプローチがあることは既に述べたが、この有機ラジカル、MOTMP (4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルヒペリジン-1-オキシル) は元来その目的で合成された単量体で、安定なラジカルとして知られる TANOL のメタクリル酸エステルである。磁化率測定によれば、残念ながら MOTMP 重合体では側鎖のニトロキシルラジカル間に反強磁性的相互作用が観測されたが、一方、単量体結晶では常磁性キュリー温度が約0.2K と正の値をとり、極く弱いながらも強磁性的な挙動を示すことが明らかにされた<sup>35)</sup>。そこで、MOTMP 結晶が強磁性相をもつか否かを確認するため、70mK - 25K の温度域で極低温熱容量を測定した<sup>36,37)</sup>。

MOTMP の極低温熱容量を Fig. 8 に示した。相転移による鋭いヒックが0.14K に、その高温側に 1 K 以上まで続くなだらかな熱異常が観測された。格子振動の寄与を除いて計算した熱異常のエントロピーは約  $5.8 J K^{-1} mol^{-1}$  となり、理論値  $R \ln 2$  と良く一致している。また、熱異常の観測された温度は磁化率より求められた常磁性キュリー温度とよく対応しており、このことからこれらの熱異常が磁性起源のものと考えて良い。磁気エントロピーの温度変化を Fig. 9 に示したが、相転移温度以上の短距離秩序エントロピーが  $2.8 J K^{-1} mol^{-1}$  とかなり大きいことが判る。

この相転移の発見をもって MOTMP は有機強磁性体であると断じてよいか、という残念ながらそう簡単には結論できない。Fig. 8 から判る様に、相転移の高温側の熱異常部分が強磁性的の一次元ハイゼンベルグ模型の理論値と極めて良く一致していることから、結

る (Fig. 6)。そのため鎖間相互作用は大きくなり、強磁性的鎖内相互作用はずっと小さくなるものと理解される。

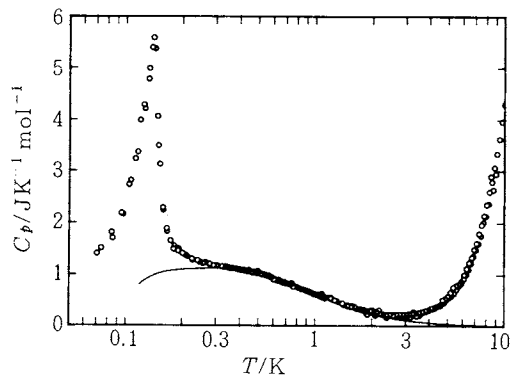


Fig. 8 Temperature dependence of the molar heat capacity of MOTMP. The theoretical curve represents a high-temperature expansion of a Heisenberg chain with  $J/k_B = 0.45$  K.

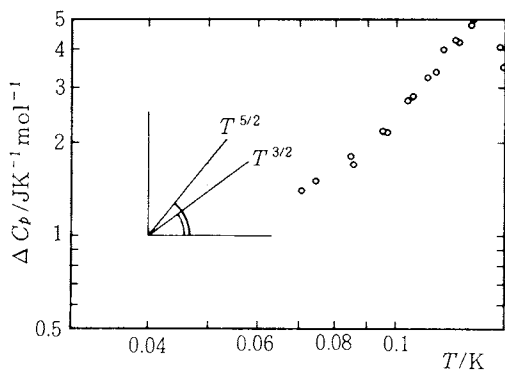


Fig. 10 Temperature dependence of the excess heat capacity of the ordered phase of MOTMP. The slopes of magnon contributions for a ferromagnet ( $T^{3/2}$ ) and a metamagnet ( $T^{5/2}$ ) are also shown for comparison.

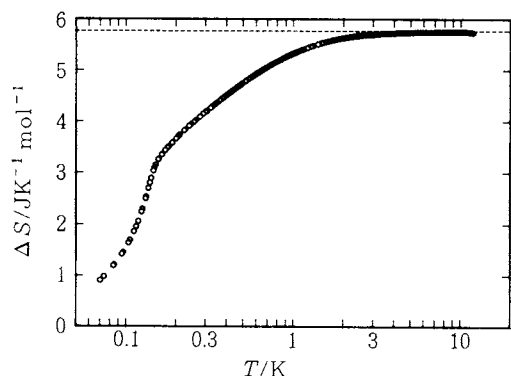


Fig. 9 Temperature dependence of the excess entropy of MOTMP. Saturation limit,  $R \ln 2$ , is drawn by a broken line.

晶中に一次元鎖構造の存在が推定される。そこで MOTMP 結晶を冷却した時に見られる秩序化過程として、まず比較的強い鎖内相互作用 ( $J/k_B \sim 0.45$  K) で一次元鎖内に短距離秩序が発達し、その後かなり弱い鎖間相互作用 ( $|zJ'|/k_B \sim 20$  mK) により 0.14 K で三次元秩序相へ転移する、いわゆる次元クロスオーバーが期待される。この場合、鎖間相互作用  $J'$  が強磁性的であれば秩序相は強磁性体となるが、これが反強磁性的であればいかに支配的な鎖内の相互作用  $J$  が強磁性的であろうとも秩序相はメタ磁性体になってしまう。この事情は前節の [DMFc] [TCNQ] と同様である。現在のところ秩序相が強磁性体である可能性を支

持する材料は、転移温度以下の熱容量が唯一のものである。Fig. 10 に示した様に 0.1 K 以下の熱容量は  $T^{3/2}$  に近い温度依存性をもっている。これは強磁性スピン波からの寄与として期待されるものと一致しており、メタ磁性体から期待される  $T^{5/2}$  的挙動とは区別される<sup>29)</sup>。有機強磁性体としての同定は自発磁化の検出等をまたなくてはならないが、上述の熱容量のみからの議論が確認されるかどうか興味深い所である。

MOTMP 結晶の構造解析は現在進行中であるが、格子定数は既に決定され斜方晶に属することが明らかにされている。熱容量から予測された一次元構造の有無についてはまだ充分の結果は得られていない。そこで、MOTMP の母体化合物であり、また結晶中に水素結合による一次元鎖構造をもつことで知られる TANOL ラジカル<sup>30)</sup>と比較してみよう。MOTMP では TANOL の一次元鎖構造を形成する上で重要な役割を果たしていた OH 基がエステル化されており、水素結合の様な強い分子間力による鎖の形成は考え難い。むしろ一連の  $\alpha$ -ニトロニルニトロキシド結晶の様にクーロン相互作用が主要な形成要因となっている可能性が高い<sup>30)</sup>。これは MOTMP の鎖内磁気相互作用  $J$  が TANOL の 1/10 以下であるという熱容量からの観測とも符合しており、MOTMP 結晶の一次元構造がかなりルースであることを伺わせる。

#### 4. その他の有機ラジカル結晶

有機ラジカル結晶中の through-space 相互作用を研

究する上で、その磁気秩序構造と結晶や分子の構造との関係は中心的なテーマの一つである。ところが、強磁性にせよ反強磁性にせよ磁気秩序構造が知られているラジカル結晶はあまり多くはない。熱容量測定により磁気秩序相の存在を確認されている有機ラジカルにしても Table 2 に挙げた様にほんの数例しかない。バルクの試料として熱容量測定に耐える有機ラジカルが少ないことを思えばさほど不思議ではないが、ここ数年で急速にその数が増加しつつあることが見てとれる。これらの研究の中でも京都大学の山内ら、九州大学の竹田らの研究グループによる静水圧下での熱容量測定は特にユニークなものである。

彼らはアヒエゾンオイルを圧媒体としたクランプセルを用いて断熱法により TANOL の熱容量を詳しく測定し<sup>45)</sup>、磁気熱容量の圧力依存性が無機化合物と比

べ格段に大きいことを見出した。先に述べた様に TANOL は擬一次元磁性体であるので磁気熱容量 (Fig. 11) は鋭い相転移ピークとその高温側のブロードな熱異常からなるが、それぞれの異常の圧力依存性から一次元鎖間相互作用  $J'$  と一次元鎖内相互作用  $J$  の圧力依存性を別々に求めることができる。彼らはその値を更に等温圧縮率を適当に仮定して超交換相互作用パラメーターのスピン間距離依存性に変換し、無機化合物の  $r^{10}$  依存性よりもずっと急激に増加することを導いたのである。この結果から有機ラジカル結晶中の超交換相互作用の機構は通常は無機化合物とはかなり異なっていることが推測され、有機ラジカルの特徴が見事にあぶり出された実験といえよう。

また彼らは不対電子の局在の程度が違う 2 種類のラジカル結晶、TANOL と TPV、を選び、それらの熱容量と磁化率にスピン密度の分布の差がどの様な影響を及ぼしているのかを検討している<sup>46)</sup>。不対電子が比較的局在した TANOL が一次元量子スピン系とみなしうるのと対照的に、非局在化の著しい TPV ではその結晶構造から期待される相互作用径路を仮定した局在スピン模型で磁性を解釈できないことが明らかにされた。更に非局在化の程度が高い物質の研究が望まれるとの主張は非常に示唆的である。この様に有機ラジカル結晶の磁性の研究は有機強磁性体への興味と相まって現在、急速に伸展中である。

Table 2 Calorimetrically studied organic free radicals exhibiting magnetic phase transitions. Substances undergoing spin-Peierls and related transitions are not included.

substance	transition temperature	references
1963 BDPA	$T_N = 1.7$ K	39, 40
1972 <i>p</i> -Cl-BDPA	$T_N = 3.25$ K	41
1973 TANOL	$T_N = 0.49$ K	42
1973 TANOL subelate	$T_N = 0.38$ K	43
1989 TPV	$T_N = 1.7$ K	44
1991 <i>p</i> -NPNN	$T_C = 0.65$ K	10
1991 MOTMP	$T = 0.14$ K	36, 37

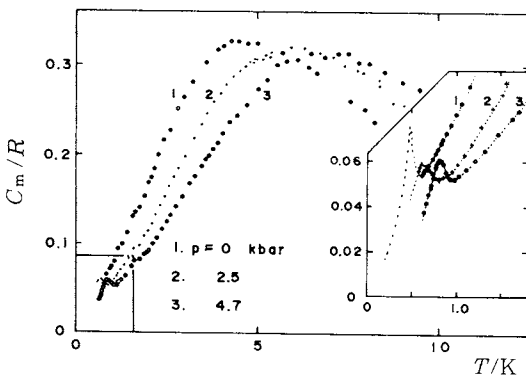


Fig. 11 Magnetic heat capacities of TANOL in hydrostatic pressures. (After K. Takeda, N. Uryū, M. Inoue and J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 736 (1987).)

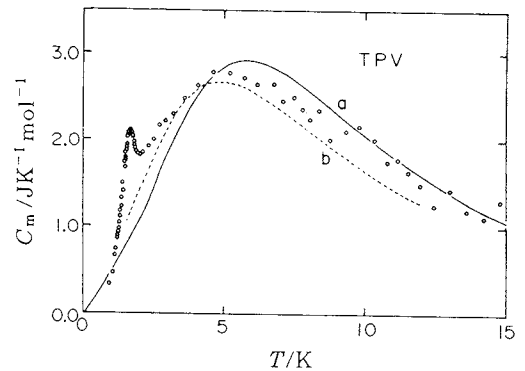


Fig. 12 Magnetic heat capacities of TPV. The curves are theoretical estimations for the one-dimensional Heisenberg system with  $J/k_b = -6.0$  K (a) and the railroad trestle lattice with  $J_1/J = 0.2$ . (After K. Takeda, H. Deguchi, T. Hoshiko, K. Konishi, K. Takahashi and J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3361 (1989).)

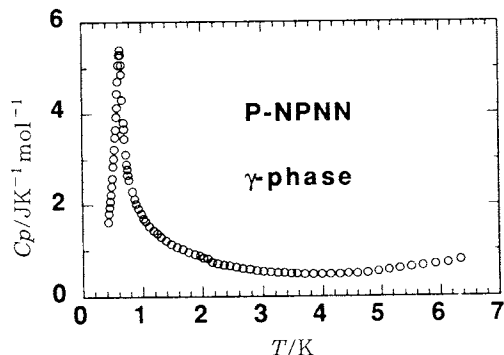


Fig. 13 Temperature dependence of molar heat capacity of the  $\gamma$ -phase of *p*-NPNN. (After M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1225.)

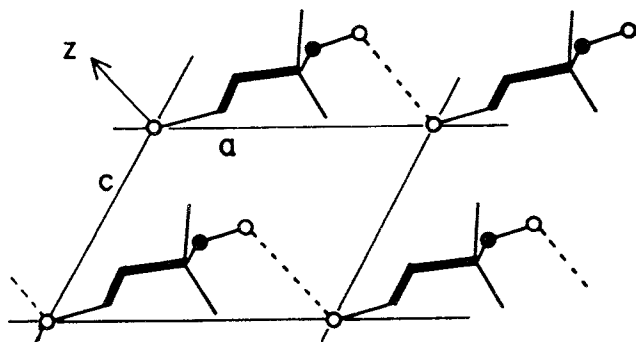


Fig. 14 A schematic presentation of TANOL. Crystal structure is projected on the *ac*-plane. The thick line indicates the molecular plane and the dotted line the hydrogen bond. The open circles represent oxygen atoms and solid circles nitrogen atoms. (After K. Takeda, N. Uryū, M. Inoue and J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 736 (1987).)

最後に、つい先日新聞紙上を賑わせた世界初の有機強磁性体 *p*-NPNN の熱容量<sup>10)</sup>に触れておこう。この物質には幾つかの結晶多形が存在するが、その内  $\gamma$  相には他のいずれの相よりも大きな強磁性的相互作用が働いていることが知られていた<sup>9)</sup>。この  $\gamma$  相の物性研究が今回、極低温まで拡張されたところ強磁性的の発現が確認されたものである。熱容量 (Fig. 13) の特徴は 0.65K に位置するきれいな入型の相転移ヒークとその高温側の長い樹状の熱異常であるが、この後者は恐らく磁化と同様に鎖内相互作用  $J/k_B = 4.3K$  をもつ一次元ハイゼンベルグ強磁性体で説明できるものであろう。一方、この  $\gamma$  相の結晶構造は層状の二次元的なものと報告されており<sup>9)</sup>、磁気格子との次元の不一致が興味深い。

### 5. おわりに

従来、多くの有機ラジカル結晶の磁気熱容量が一次元磁性体の特徴を示す理由として、安定な有機ラジカルには  $\pi$  電子と共役しているものが多く分子形状が板状のため積重なって一次元カラム構造をとり易いことが挙げられてきた<sup>49)</sup>。2 節で解説した [DMFc] [TCNE] などは正にこの典型といえるが、一般にこういった磁気構造と結晶構造の相関は簡単につけられるものなのだろうか。

TANOL では不対電子が N-O 結合上にかなり局在しており平板状分子とは多少事情が異なるが、前節で

触れた様に結晶構造には水素結合による明らかな一次元鎖が認められる。この一次元鎖は結晶の *a* 軸方向に伸びているが (Fig. 14)、磁気格子の一次元鎖とこれは一致しないのではないかという異論が提出されている。磁気格子は *c* 軸方向に強い相互作用をもつとする意見<sup>47)</sup>、*a* 軸と *c* 軸の間方向<sup>48)</sup>で相互作用が強いとする意見<sup>49)</sup>、などがある。比較的判りやすい一次元結晶構造をもつ TANOL でこの様に磁気格子との対応が付き難いというのは興味深い。これとは逆に、筆者らが熱容量測定を行った分子性磁性体の中には、結晶中に明らかに鎖状もしくは層状と、言い切れる様な構造を見出し難いにも関わらず、熱異常は顕著な短距離秩序効果を示し低次元磁性体と考えられる物質があった<sup>48,49)</sup>。また、結晶構造は層状で ESR の結果も二次元系でうまく解釈できるのに、熱容量は一次元系の特徴を示す例もある<sup>50,51)</sup>。一般に結晶構造は、結合性電子密度で表現される分子の形状に支配されていると考えられる。一方、不対電子が収容されている軌道は多くの場合、非結合性または反結合性軌道であり、分子形状からは予想し難い方向に相互作用径路を求めうるため、分子性磁性体における磁気格子構造は軌道の重なり方を慎重に見定めて決める必要があり、結晶構造のみから短絡的に結論できないのであろう。更に、不対電子が分子上に広く分布している様な有機ラジカルで



は、局在している場合に比べ次近接相互作用が重要になってくる可能性がある。これは磁気格子の次元を上げる方向、すなわち短距離秩序を抑える方向に働くと考えられるが、こういった疑問を解明する上でも短距離秩序を定量的に評価できるという特徴をもつ熱容量測定はこれからもその役割を果たすことが期待される。

最後に、本稿の2節は筆者の大阪大学大学院博士課程における研究内容の一部であり、終始御指導下さった徂徠道夫教授に深く感謝します。また、我々の研究室ではひとり磁性のみならず有機ラジカルのいろいろな熱物性をずっと研究しており<sup>52-59)</sup>、本稿の多くをおっている諸先輩にも感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 岩村 秀, 応用物理 **58**, 1061 (1989).
- 2) 菅原 正, 有機合成化学 **47**, 306 (1989).
- 3) 伊藤公一, 日本応用磁気学会誌 **14**, 9 (1990).
- 4) 木下 實, 日本応用磁気学会誌 **14**, 17 (1990).
- 5) J. S. Miller, A. J. Epstein and W. M. Reiff, *Science* **240**, 40 (1988).
- 6) J. S. Miller, A. J. Epstein and W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **88**, 201 (1988).
- 7) K. Awaga and Y. Maruyama, *J. Chem. Phys.* **91**, 2743 (1989).
- 8) K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **173**, 33 (1989).
- 9) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 327 (1991).
- 10) 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.* **1991**, 1225 (1991).
- 11) P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner and J. D. Thompson, *Science* **253**, 301 (1991).
- 12) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang and W. M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1026 (1986).
- 13) H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull and F. R. Merritt, *Phys. Rev.* **155**, 563 (1967).
- 14) N. Arai, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1341 (1977).
- 15) C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra and R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **53**, 1638 (1970).
- 16) S. Mitra, A. K. Gregson, W. E. Hatfield and R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **22**, 1729 (1983).
- 17) H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Chem. Res.* **11**, 144 (1967).
- 18) W. A. Little, *Phys. Rev.* **134**, A1416 (1964).
- 19) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. de Phys. Lett.* **41**, 195 (1980).
- 20) 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).
- 21) S. R. Chittipeddi, K. R. Cromack, J. S. Miller and A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2695 (1987).
- 22) S. R. Chittipeddi, M. A. Selover, A. J. Epstein, D. M. O'Hare, J. Manriquez and J. S. Miller, *Synth. Met.* **27**, B417 (1988).
- 23) W. M. Reiff, *J. Appl. Phys.* **63**, 2957 (1988).
- 24) J. H. Zhang, W. M. Reiff and J. S. Miller, *Hyperfine Interact.* **42**, 1099 (1988).
- 25) M. Nakano and M. Sorai, *Chem Phys. Lett.* **169**, 27 (1990).
- 26) A. Chakraborty, A. J. Epstein, W. N. Lawless and J. S. Miller, *Phys. Rev.* **B40**, 11422 (1989).
- 27) M. J. Cohn, M. D. Timken and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6683 (1984).
- 28) H. J. Mikeska and M. Steiner, *Adv. Phys.* **40**, 191 (1991).
- 29) L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
- 30) D. J. Scalapino, Y. Imry and P. Pincus, *Phys. Rev.* **B11**, 2042 (1975).
- 31) J. D. Johnson and J. C. Bonner, *Phys. Rev.* **B22**, 251 (1980).
- 32) 平川金四郎, 固体物理 **16**, 522 (1981).
- 33) J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, D. A. Dixon, L. D. Preston, A. H. Reis, Jr., E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A. J. Epstein and M. D. Ward, *J. Phys. Chem.* **91**, 4344 (1987).
- 34) 中野元裕, 徂徠道夫, 第40回錯体化学討論会(金沢) 2B13 (1990).

- 35) M. Kamachi, M. Tamaki, Y. Morishima, S. Nozakura, W. Mori and M. Kishita, *Polym. J.* **14**, 363 (1982).
- 36) 大前徳宏, 中野元裕, 杉本博之, 蒲池幹治, 徂徠道夫, 第27回熱測定討論会(京都) 3211B (1991).
- 37) H. Sugimoto, H. Aota, A. Harada, Y. Morishima, M. Kamachi, W. Mori, M. Kishita, N. Ohmae, M. Nakano and M. Sorai, submitted to *Chem. Lett.*
- 38) P. J. Lajzéro-wics-Bonneteau, *Acta Crystallogr.* **B24**, 196 (1968).
- 39) W. O. Hamilton and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **39**, 2694 (1963).
- 40) W. Duffy, Jr., J. F. Dubach, P. A. Pianetta, J. F. Deck, D. L. Strandburg and A. R. Miedema, *J. Chem. Phys.* **56**, 2555 (1972).
- 41) J. Yamauchi, K. Adachi and Y. Deguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 443 (1973).
- 42) J. P. Boucher, M. Nechtschein and M. Saint-Paul, *Phys. Lett.* **42A**, 397 (1973).
- 43) M. Saint-Paul and C. Veyret, *Phys. Lett.* **45A**, 362 (1973).
- 44) K. Takeda, H. Deguchi, T. Hoshiko, K. Konishi, K. Takahashi and J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3361 (1989).
- 45) K. Takeda, N. Uryū, M. Inoue and J. Yamauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 736 (1987).
- 46) J. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2301 (1971).
- 47) S. Saito, M. Kumano and E. Kanda : Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto (1970), ed. by E. Kanda, Academic Press of Japan (1971), p. 809.
- 48) 中野元裕, 徂徠道夫, 中島 覚, 益田祐一, 佐野博敏, 第24回熱測定討論会(東京) 1219B (1988).
- 49) 中野元裕, 徂徠道夫, D. N. Hendrickson, 第39回錯体化学討論会(茨城) 3B02 (1989).
- 50) T. Wakamatsu, T. Hashiguchi, M. Nakano, M. Sorai, H. Suga and Tan Zhi-cheng, *Chin. Sci. Bull.* **34**, 1795 (1989).
- 51) R. Calvo, M. C. G. Passeggi, M. A. Novak, O. G. Symko, S. B. Oseroff, O. R. Nascimento and M. C. Terrile, *Phys. Rev.* **B43**, 1074 (1991).
- 52) 徂徠道夫, 物性 **11**, 239 (1970) : 1970年以前の磁気熱容量の総説.
- 53) H. Chihara, M. Nakamura and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1776 (1965) : WBP ( $T_{\text{trs}} = 189.9\text{K}$ ).
- 54) A. Kosaki, H. Suga, S. Seki, K. Mukai and Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 1525 (1969) : ガルビノキシル ( $T_{\text{trs}} = 81.5\text{K}$ ).
- 55) K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Phys.* **87**, 3062 (1987) : ガルビシキル混晶.
- 56) A. Kosaki, Y. Iida, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 2280 (1970) :  $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]_x(\text{TCNQ}_2)_y$  ( $T_{\text{trs}} = 315.7\text{K}$ ).
- 57) A. Kosaki, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 817 (1977) :  $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]_x[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCH}_3]_{1-x}(\text{TCNQ}_2)_y$ .
- 58) A. Kosaki, M. Sorai, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 810 (1977) :  $\text{K}^+(\text{CA})^-$  ( $T_{\text{trs}} = 260.0\text{K}$ ).
- 59) 小谷敏弘, 大阪大学修士論文(1980) :  $\text{Rb}^+(\text{CA})^-$  ( $T_{\text{max}} = 3.6\text{K}$ ),  $\text{NH}_4^+(\text{TCNQ})^-$  ( $T_{\text{trs}} = 301.3\text{K}$ ).

要 旨

分子性強磁性体・反強磁性体の磁性を熱容量の観点から概説した。具体例としてデカメチルフェロセニウム TCNE 塩と有機ラジカル MOTMP をとりあげ、磁気エントロピー・相互作用の対称性・磁気格子と結晶構造の対応・次元クロスオーバー・秩序相の素励起・短距離秩序の評価・平均場近似などについて述べた。また、有機ラジカル TANOL, TPV, *p*-NPNN に関する最近の研究にも簡単に触れた。最後に磁気格子の同定の際に注意すべきことについて言及した。