

かごめ格子反強磁性体 *m-Alkyl*PYNN 有機ラジカル塩 における ^1H の核磁気共鳴[†]

京都大学 大学院人間・環境学研究科 藤井 裕[‡]

1 はじめに

陽イオンラジカル *m*-N-alkylpyridinium α -nitronyl nitroxide (略して *m-Alkyl*PYNN⁺) と BF_4^- 、 I^- などの陰イオンからなる塩は、かごめ格子反強磁性体とみなしうる初めての有機物質である。これらは、通常の磁性イオンを含まず、ラジカル分子上の不対電子 ($S = \frac{1}{2}$) が磁性を担う。相互作用をもとに分子配置を簡略化したものが図 1 である。まず、強磁性的相互作用 J_1 によりラジカルのペアが低温で $S = 1$ のダイマーを形成する。さらに、ダイマー間にそれよりも弱い反強磁性的相互作用 J_2 が働き、この系は全体として $S = 1$ のかごめ格子反強磁性体とみなされる。この系の特徴のひとつは、ピリジン環に付加されるアルキル基の長さによって結晶格子が異なることである。メチル基をもつ *m*-MePYNN $\cdot\text{BF}_4 \cdot \frac{1}{3}(\text{acetone})$ や *m*-MePYNN $\cdot\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{3}(\text{acetone})$ は三方晶で、歪みのないかごめ格子を形成する [1]。一方、エチル基をもつ *m*-EtPYNN $\cdot\text{I} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ は、結晶格子が三方晶から $0.1^\circ \sim 0.5^\circ$ 歪んでいるため、歪んだかごめ格子反強磁性体とみなされ、フラストレーションが解消していると考えられる [2]。プロピル基をもつ *m*-PrPYNN $\cdot\text{I} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ではさらに歪みが大きい。以下では化学式中の結晶溶媒を省略する。2 K 以上の帯磁率の測定結果から、ダイマー内強磁性的相互作用はどの塩でも同程度 ($J_1/k_B = 6.6 \sim 12$ K) であり、ダイマー間の反強磁性的相互作用は *m*-MePYNN $\cdot\text{ClO}_4$ のみ比較的小さく $J_2/k_B = -0.19$ K、残りの 3 塩は $-1.0 \sim -1.7$ K と決定されている [1, 2, 3]。

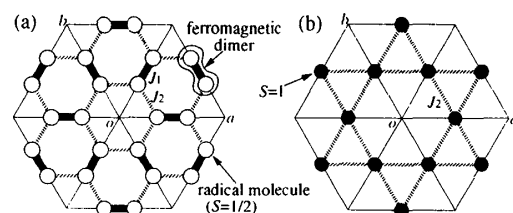


図 1: (a) 分子配置を簡略化した図。○が一つのラジカル分子 ($S = \frac{1}{2}$) を表す。(b) ダイマーを辺の midpoint に置くと、 $S = 1$ のかごめ格子反強磁性体となる。

筆者は、フラストレーション効果に伴うスピンドイナミクスを微視的観点から調べる目的で、上に述べた格子歪みのない系と歪んだ系を比較しながら、 $0.1 \sim 70$ kOe の外部磁場域、 300 K 以下約 50 mK までの温度域で 上述の塩の ^1H の NMR スペクトルや核スピン-格子緩和率 T_1^{-1} の測定を行っている [5, 6]。本研究で用いられたすべての試料は、東京大学大学院総合文化研究科の阿波賀研究室から提供していただいたものである。この原稿では、かごめ格子系と歪んだかごめ格子系との比較を中心に報告する。

これまでに、約 30 mK までの帯磁率測定から、*m*-MePYNN $\cdot\text{BF}_4$ では約 0.25 K のスピンギャップの存在が示唆されている [3]。それに対して、その他の塩ではギャップの存在は観測されてい

[†] この研究は、筆者が、主に京都大学大学院人間・環境学研究科後藤研究室で行ったものである。

[‡] E-mail: yfujii@nmr.jinkan.kyoto-u.ac.jp

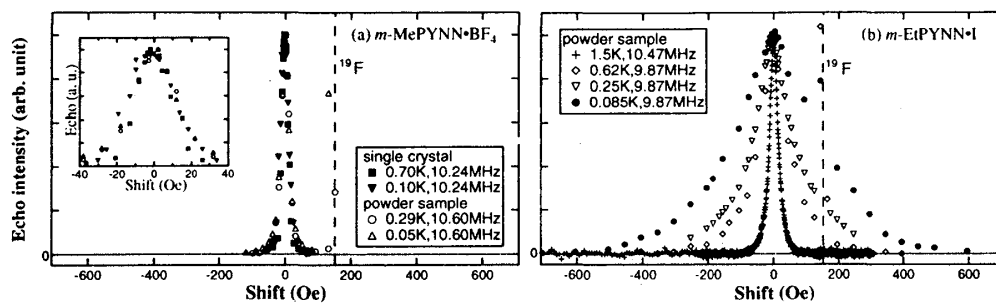


図 2: 測定周波数 10 MHz (2.4 kOe) 前後における (a) m -MePYNN·BF₄、(b) m -EtPYNN·I の ¹H-NMR スペクトル。縦軸のスピネコー強度をスペクトルのピークの位置で規格化している。¹⁹F の共鳴磁場を破線で示している。挿図はグラフ (a) の共鳴中心磁場付近の拡大図である。

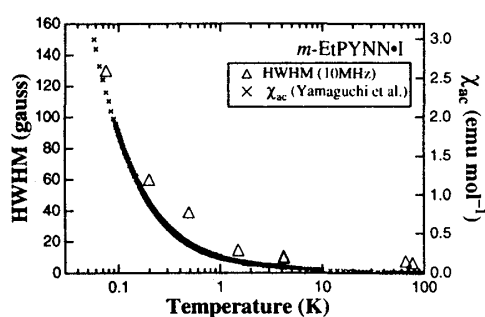


図 3: 図 2(b) で示した m -EtPYNN·I のスペクトルの半値半幅 (HWHM) と帯磁率 [2] との比較。

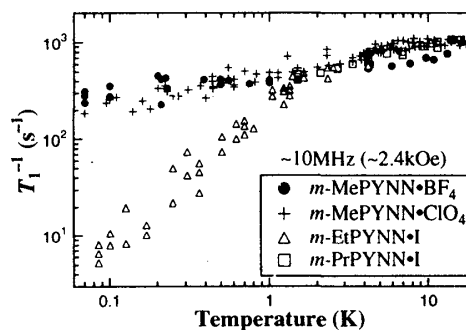


図 4: 測定周波数 10 MHz (2.4 kOe) 前後における核スピン-格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存性。

い。また、 m -MePYNN·BF₄ については、同温度域で比熱測定 [3] や μ SR 実験 [4] などが行われているが、長距離秩序は観測されていない。

2 実験結果

測定周波数 10 MHz (外部磁場 2.4 kOe) 前後における、 m -MePYNN·BF₄ と m -EtPYNN·I の ¹H-NMR スペクトルを図 2 に示す。歪んだかごめ格子系である m -EtPYNN·I では、約 1 K 以下で温度低下に従ってスペクトル幅が急激に増大する。このスペクトルの半値半幅 (HWHM) の温度依存性は、帯磁率の温度依存性 [2] にほぼ比例している (図 3)。この事実は、観測されたスペクトルが、磁場によって誘起されたモーメントが ¹H の位置に作る双極子磁場の分布を反映していることを示している。通常、常磁性体の粉末試料で得られる NMR スペクトルはパウダーパターンと呼ばれる非対称形を示すが、 m -EtPYNN·I の場合は、ラジカルスピンの分子上の 2 つの等価な NO 基上に分布するため、図 2(b) のような対称的なスペクトルが得られたと考えられる。それとは対照的に、 m -MePYNN·BF₄ のスペクトルは、単結晶試料であるか粉末試料あるかによらず、約 1 K 以下でほとんど温度変化せず、半値半幅が約 14 ガウスと狭いままである。この値は、核スピン-核スピン緩和率 $T_2^{-1} \sim 50 \text{ msec}^{-1}$ から計算される約 12 ガウスの線幅とほぼ等しく、モーメントがほとんど誘起されず、核スピン間双極子磁場によって幅が決まっていることがわかる。た

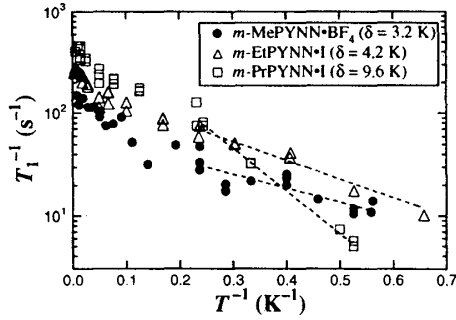


図 5: 約 300 MHz (約 70 kOe) における ^1H の緩和率の温度依存性。横軸は温度の逆数である。破線は、それぞれの塩において式 (1) にフィットさせた結果である。

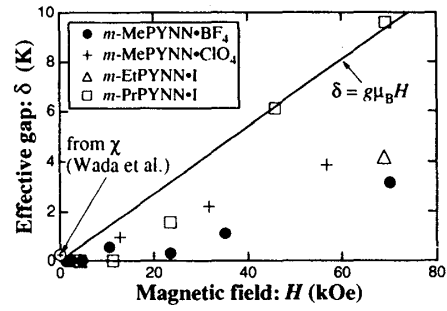


図 6: エネルギーギャップ δ と外部磁場との関係。約 10 kOe 以下では、 T_1^{-1} の測定値の温度変化が小さいので、仮に $\delta = 0$ とおいた。実線は $\delta = g\mu_B H$ ($g = 2.006$) を表す。

だし、高磁場下では、 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ も他の塩と同様に、モーメントの誘起に起因してスペクトル幅が増大するという結果が得られている。

測定周波数 10 MHz (2.4 kOe) 前後における ^1H の緩和率 T_1^{-1} の温度依存性を図 4 に示す。格子歪みの有無によって、 T_1^{-1} の振る舞いが約 1 K 以下で大きく異なることがわかった。すなわち、 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ や $m\text{-MePYNN}\cdot\text{ClO}_4$ では、 T_1^{-1} が大きいまま約 1 K 以下で温度依存性が小さいのに対して、格子歪みのある系 $m\text{-EtPYNN}\cdot\text{I}$ の T_1^{-1} は、約 1 K 以下で温度低下とともに急激に減少する。このことから、歪みのない系では、 J_2 の大きさにほとんど関係なく、ほとんど温度依存しない大きなスピン揺動が超低温まで存在していることが示唆される。

図 5 は約 300 MHz における T_1^{-1} の温度変化である。約 10 kOe 以上の外部磁場下では、すべての塩において、低温で、 T_1^{-1} の温度依存性が δ をパラメータとして、熱活性型の表式

$$T_1^{-1} \propto \exp(-\delta/k_B T), \quad (1)$$

で表されることがわかった。エネルギーギャップ δ と外部磁場との関係を図 6 に示す。もし、強磁性ダイマーの基底三重項のゼーマン分裂によってギャップが形成されるならば、 $\delta = g\mu_B H$ (図中の実線) と考えられる。格子歪みが最も大きいと考えられる $m\text{-PrPYNN}\cdot\text{I}$ では、観測された δ は $g\mu_B H$ に近い磁場依存性をもつが、他の塩ではそれよりも緩やかな磁場依存性をもつ。

また、 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ の約 1.3 kOe (温度に直すと 0.17 K に相当) までの低磁場域での測定では、約 50 mK の最低温度に至るまで T_1^{-1} の温度変化が小さく、帯磁率測定から示唆された 0.25 K のスピンギャップの存在は確認されなかった。このような二次元系で、スピンギャップが磁場によってつぶされたときの振る舞いは明らかにされておらず、興味ある課題といえる。

3 議論

歪んだかごめ格子系である $m\text{-EtPYNN}\cdot\text{I}$ では、約 1 K 以下で温度低下に従ってモーメントが誘起され、スペクトル幅が増大する (図 2) と同時に、緩和率 T_1^{-1} が急激に減少する (図 4)。この T_1^{-1} の温度依存性は式 (1) に完全には一致しないものの、それに近い振る舞いをしていること

から、2.4 kOe の低磁場においても、基本的には他の試料の高磁場域と同様に、磁場に依存したエネルギーギャップ間の磁気的熱励起によって核磁気緩和が支配されていると考えられる。

対照的に、図4に示されたとおり、歪みのない系である $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ と $m\text{-MePYNN}\cdot\text{ClO}_4$ の T_1^{-1} は約 1 K 以下で温度依存性が小さく、大きなスピン揺動が残っていると考えられる。ここでは、この事実について考察する。一般に、 T_1^{-1} は、核スピン-電子スピン間の相互作用に基づいて、

$$T_1^{-1} = \frac{(g\mu_B\gamma_n)^2}{2} \int \sum_{(i,j),\alpha} A_{ij\alpha}^2 \langle \{S_{i\alpha}(t)S_{j\alpha}(0)\} \rangle \exp(-i\omega_n t) dt, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (2)$$

のように表される。ここで、 A は幾何学因子、 ω_n は核スピンの共鳴周波数である。電子スピンの相関時間 τ を $\langle S_\alpha(t)S_\alpha(0) \rangle = S_\alpha^2 \exp(-t/\tau)$ と仮定し、揺動が等方的であるとする、

$$T_1^{-1} \simeq \frac{(Ag\mu_B\gamma_n)^2}{2} S(S+1) \frac{\tau}{1 + \omega_n^2 \tau^2}, \quad (3)$$

となる。どのような揺らぎが τ を支配しているかは明らかでない。2つの歪みのない系の T_1^{-1} はともに温度依存性が小さくその値がほぼ等しいことを考えると、ひとつの可能性として、両塩ではほぼ同じ大きさをもつダイマー内強磁性的相互作用 J_1 によって τ が支配されている可能性がある。このことは、 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ に対する μSR 実験[4]から得られた、約 0.3 K の最低温度まで、ミュオンスピンの感じる揺動磁場はダイマー内の量子揺らぎによって引き起こされているという結果と符合する。そこで、ここでは $\tau \sim \hbar/J_1$ とおく。さらに、核スピン-電子スピン間の平均的な距離は約 3 Å と予想されるので $A \sim (3 \text{ Å})^{-3}$ とすると、式(3)から計算される T_1^{-1} の値 $\sim 2 \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ は測定値とほぼ一致する。しかし、 J_1 によるスピン揺動が支配的であるという描像とフラストレーション効果との関係は、現在のところ明らかではない。

謝辞

多くのサンプルを提供して下さった、東京大学大学院総合文化研究科の阿波賀邦夫教授、奥野恒久助手（現 和歌山大学システム工学部）、山口明博士（現 東京大学物性研究所助手）、藤田渉助手に感謝いたします。初期の段階での希釈冷凍機での測定は、京都大学理学部水崎（低温物理学）研究室で行われました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Awaga *et al.*, Phys. Rev. B **49** (1994), 3975; Synth. Met. **71** (1995), 1807.
- [2] 山口明, 博士論文 (東京大学大学院総合文化研究科, 1999).
- [3] N. Wada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 961.
- [4] I. Watanabe *et al.*, Physica B **284-288** (2000), 1501.
- [5] Y. Fujii, T. Goto, K. Awaga and T. Okuno, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000), 1294.
- [6] Y. Fujii *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998), 991.