

基底スピン $S = 45$ をもつ鉄 42 核錯体の磁気熱容量

ここで紹介する物質 $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotrispyrazolylborate})(\text{CN})_3\right]_{24}\left\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\right\}_6\left\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di(4-pyridyl)propane})(\text{H}_2\text{O})\right\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (以下 Fe_{42} 錯体) は、42 個の鉄イオンが CN^- イオンで架橋されて対称性の高い球状の分子を作っているものです。鉄イオンのうち、24 個は低スピン状態 ($s = 0$) の $\text{Fe}(\text{II})$ ですが、残る 18 個の $\text{Fe}(\text{III})$ イオンは高スピン状態 ($s = 5/2$) で、それらが強磁的に相互作用して分子全体で $S = 45$ を基底状態とする常磁性を示します (S. Kang *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 5955 (2015))。このときスピン縮重重度は $6^{18} \approx$ 約 100 兆と極めて大きく、低温ではこのスピン準位に由来する大きな磁気熱容量が期待されます。われわれは、いくつかの磁場をかけて Fe_{42} 錯体の定圧熱容量を 1.85 K – 100 K の温度領域で測定しました。

Fig. 1 が Fe_{42} 錯体の定圧熱容量です。高温 ($T > 40$ K) では熱容量は磁場にあまり依存せず、格子熱容量だけが観測されているとみて構いませんが、低温では磁場印加にともなう熱容量の顕著な変化が観測されています。この磁場依存性はスピン準位のゼーマン分裂を反映した挙動であり、大きな磁気熱容量の寄与が確認できました。

格子熱容量を正確に見積もれていないので、まだ磁気熱容量はうまく分離できていませんが、分離できれば $18R\ln 6 = 268 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ものエントロピーを内包したショットキー型熱容量が得られるはずです。この錯体で磁性を担っている $\text{Fe}(\text{III})$ イオンの電子状態は ^6A と軌道縮退をもたないこと、また $\text{Fe}(\text{III})$ イオン自身が多少の異方性をもとも分子が立方対称をもつために相殺されると期待できることから、磁気異方性の寄与をあらわに考慮せず、スピン間の等方的な交換相互作用だけでスピン準位を表現することができます。 $\text{Fe}(\text{III})$ イオン間の交換相互作用は強磁性的であるので、基底スピン準位 $S = 45$ の上には、Table 1 にあげたように、 $S = 44$ から $S = 0$ にいたる多数の励起スピン準位が存在しています。これらのスピン準位が決まれば、ショットキー型磁気熱容量を計算することができますが、相互作用経路ごとの相互作用の大きさが未知数なので、そのままでは求められません。そこで、平均場近似を行い、すべてのスピン対間に同じ大きさの交換相互作用 J がはたらいていると仮定しました。すると、各スピン準位のエネルギーは $E(S) = -JS(S+1)$ と表せるので、磁化の解析から求められた $J (= 0.047k_{\text{B}} \text{ K})$ を用いて、磁気熱容量を計算してみました (Fig. 2)。

まず 0 T では、 $T = 3.4$ K を頂点とするプロードなピークになりました。そして、磁場を印加するにつれ、ピークトップが高温側にシフトしながらピーク高さが減少する挙動が認められます。Fig. 1 の実測の熱容量と比較すると、ピーク位置がわずかに異なるものの、温度依存・磁場依存ともによく再現していることが判ります。ピーク位置が異なるのは、平均場モデルでは基底準位付近のスピン準位を正確に表現できていないためなので、既約テンソル演算子展開など、平均場近似を超えて相互作用経路の非等価性を取り込めば、モデルの改善が可能です。

さて、何らかのモデルを用いて準位構造(状態密度)を求め、その統計平均で熱容量をシミュレートする手法は簡便であるため、一般によく用いられます。今回のように系が複雑でモデルの選択が難しい場合には、モデルが過度に単純化したものになりがちで、最適化されたモデルパラメーターも物理的意味の乏しいものになってしまいます。われわれは今後、モデルに依存しない“実測の”スピン状態密度を得るために、測定した磁気熱容量から状態密度への逆変換の手法も検討していくと考えています。熱容量から状態密度への直接変換(逆問題)は、モデルを用いた解析よりも数学的に困難ですが、格子熱容量に関しては古くから試みられており、有限準位系でも有

用な結果が得られるのではないかと期待しています。

(野口真理子, 中野元裕)

Table 1. Number of state ω with resultant spin S for the isotropically-coupled 18-spin system.

S	$\omega(S)$	S	$\omega(S)$	S	$\omega(S)$
45	1	29	506210445	14	214380777864
44	17	28	935234397	13	259362685197
43	153	27	1667784813	12	305826233565
42	969	26	2875873629	11	351270075813
41	4845	25	4802666175	10	392676859413
40	20349	24	7777835631	9	426695558393
39	74595	23	12229269345	8	449899657801
38	244851	22	18686998161	7	459101687319
37	732717	21	27774443277	6	451692915687
36	2025533	20	40181908509	5	425968480377
35	5224525	19	56618016741	4	381394804041
34	12671613	18	77736752533	3	318779108505
33	29078874	17	104041015784	2	240310404873
32	63453690	16	135767946600	1	149456538666
31	132207606	15	172766272776	0	50720602314
30	263914902				

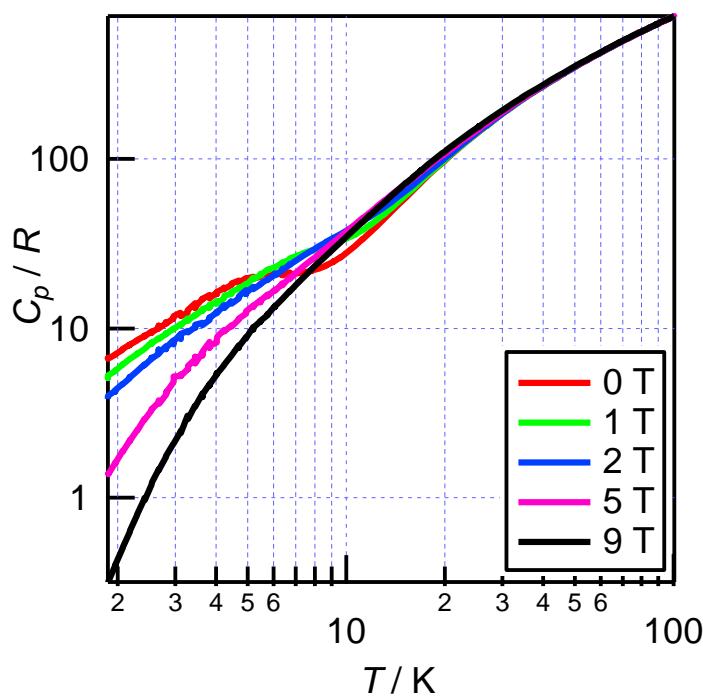


Fig. 1. Temperature dependence of heat capacities of Fe_{42} complex under magnetic field B of 0 to 9 T.

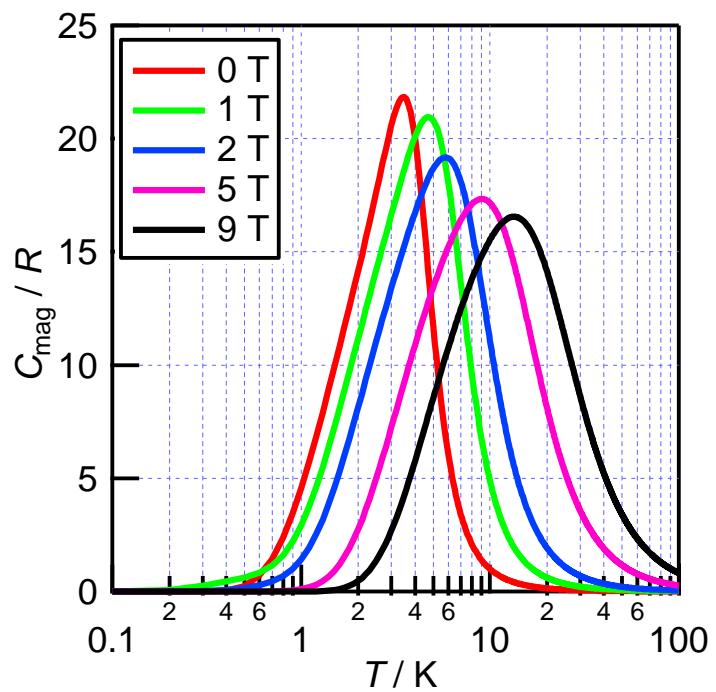


Fig. 2. Simulated magnetic heat capacities of Fe_{42} complex under magnetic field B of 0 to 9 T.