

クロム 3 核錯体の極低温磁気異常

ここで紹介する物質は、化学式 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で表されるクロムの 3 核錯体で、磁氣的相互作用について 30 年以上も論争の続いている有名な化合物です。この物質は 3 つの Cr^{3+} イオンから成る常磁性クラスター（図 1）を含んでいます。クラスター中

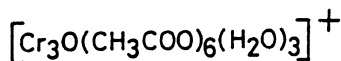
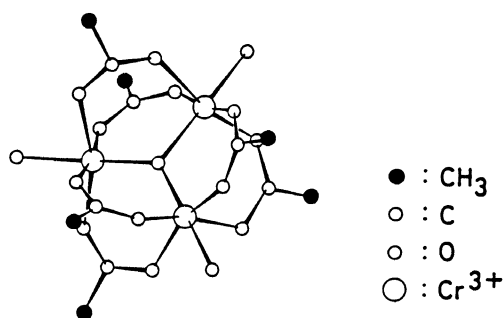


Fig. 1 Structure of the cluster, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

の 3 つの Cr^{3+} イオンはスピン量子数 $3/2$ をもっており、スピン間には架橋配位子を仲介として力が働いています。このスピン間相互作用の結果、いろいろなエネルギーをもったスピン配置が実現されます。スピン配置のエネルギーを計算するのに当初は次式のスピンハミルトニアンが使われていました。

$$\mathcal{H} = -2J_0(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - 2J_1 \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1$$

ここで $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ は 3 つのスピンの状態を表す演算子、 J_0 と J_1 はスピン間相互作用のエネルギーの大きさです。スピン 1, 2 の間とスピン 2, 3 の間の相互作用は同じ大きさ J_0 ですが、スピン 1, 3 の間の相互作用の大きさは $J_0 + J_1$ と異なっているのがこの式の特徴です。つまり、この式では Cr^{3+} イオンが 2 等辺三角形を作っていることになります。

その後この物質の結晶構造が調べられ、室温

では 3 つの Cr^{3+} イオンは正三角形を成していることが判りました。すると上式の 2 等辺三角形モデルは不適当となります。しかし、正三角形モデル ($J_1 = 0$) では磁化率や熱容量など他の実験結果をうまく説明できないので、何か別の相互作用を考えなくてはなりません。多くの人が双 2 次相互作用、反対称相互作用、クラスター間相互作用、パイロニック相互作用などいろいろなモデルを提案してきました。ところが意外に簡単な答が発見されました (M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 30, 750 (1971)). 実は磁化率や熱容量は低温で測定されていましたが、室温から温度を下げていくと -63°C で相転移がおり結晶構造が変化しているのです。ですから室温で正三角形であっても低温ではクラスターが歪んで 2 等辺三角形になっている可能性が残っているのです。こうして 2 等辺三角形モデルは生き延びることになりました。もう一つの発見は、今までは暗黙の内に結晶中には 1 種類のクラスターしか存在しないと考えてきましたが、実は異なる J_1 の値をもつ 2 種類のクラスターが存在していたということです。この新しいアイデアは蛍光スペクトルや磁化の研究からも確かめられました (例えば、阪大理学部伊達研究室の研究)。

ところで 2 等辺三角形モデルから得られるエネルギー準位 (クラスターのとれるエネルギーを列挙したもの) はどんなものでしょうか。上式のスピンハミルトニアンを解くと次の式 of エネルギーが出てきます。

$$E = -J_0 S(S+1) - J_1 S^*(S^*+1) + \frac{45}{4} J_0 + \frac{15}{2} J_1$$

$$(S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2} \quad S^* = 0, 1, 2, 3)$$

最もエネルギーが低いのは $S = \frac{1}{2}$, $S^* = 1$ ($J_0, J_1 < 0$ のとき) の場合で、2 重縮重、即ち 2 つの状態が同じエネルギーをとることになります。すると困ったことに、熱力学第 3 法則「絶対零

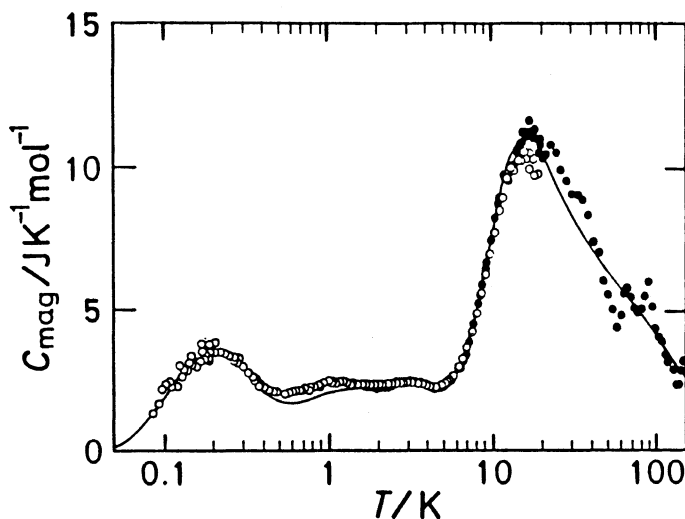


Fig. 2 Magnetic heat capacity of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Filled circles indicate the data by Sorai *et al.* (1971).

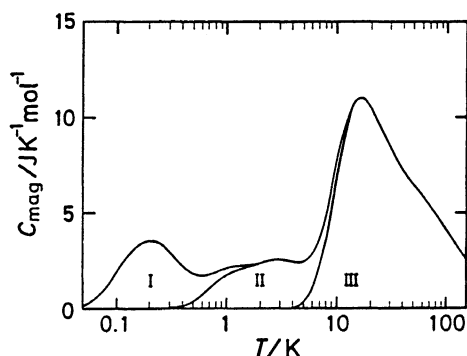


Fig. 3 Theoretical heat capacity curves. I: inter cluster interaction, II: 2 isosceles triangles ($J_1 \neq 0$) and III: equilateral triangle ($J_1 = 0$).

度で物質は唯一の秩序状態におちつく」が成立しなくなってしまうのです。恐らくこの2つの最低エネルギー状態には何か別の原因によるエネルギーの違いがある筈です。本実験施設既設の ^3He - ^4He 希釈冷凍型断熱熱量計を用いて極低温熱容量を測定した結果、この原因の見当をつけることができました。今回の測定結果は図2のようになりました。新たに0.2 Kを中心とするピークが見い出されました。一般にある分子が2つのエネルギーをとれる時、低温では物質中の殆どの分子が低い方のエネルギー状態をとりますが、充分高温では低いエネルギーをとる分子と高いエネルギーをとる分子が同数になり

ます。その途中、低い方と高い方のエネルギー差に相当する温度付近では多数の分子が低いエネルギーから高いエネルギーにとび上がり、その時エネルギーを吸収します。これが熱容量にはピークとして現れるのですが、今回見つかった0.2 Kのピークは縮重していると思われていた最低エネルギー状態が実はほんの少し異なるエネルギーをもっていたために現れたのでした。ところでこの2つの最低エネルギー状態の違いは、クラスター全体としてのスピンの向いているか、それとも下を向いているかという所にあるので、クラスターが磁場を感じなければエネルギーに差はつきません。外部からは磁場などかかっていませんから、この磁場は物質内でクラスターが互いに及ぼしあっているに違いありません。また、物質内のスピが一斉に動く協同現象（相転移）も観測されなかったことから、クラスターが2つペアを作って互いのスピンを反平行に並べようとする、クラスター間相互作用が存在すると結論しました。こうして第3法則も満足され、長年にわたる論争に終止符を打つことができました。

参考文献

中野元裕, 若松富夫, 徂徠道夫, 菅 宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3114B(1985).