

混合三核錯体のスピン間相互作用によるショットキー熱容量異常

本レポートNo.7において、クロム三核錯塩の極低温熱容量が錯イオン内の磁気的なスピン間相互作用を反映している様子を既に報告しましたが、この錯イオンは同種のCr(III)イオンを三つ含んだものでした。今回は等価でない金属イオンを含む塩基性酢酸塩型三核錯体、

$[M(III)_2M'(II)O(O_2CCH_3)_6(py)_3](py)(py=$ ピリジン)の極低温熱容量異常を $^3He/{}^4He$ 希釈冷凍型熱量計により測定したので紹介します。用いた物質はいわゆる混合原子価錯体2種($M, M' = (Fe, Fe), (Mn, Mn)$)と混合錯体(Fe, Co)です。これらの物質はどれも常磁性を示し、錯体分子内の金属イオンが架橋配位子を通じて主として超交換相互作用により様々なスピン配置を実現しています。このスピン配置のもつエネルギーの違いが、熱容量にはショットキー異常として現れるのです。各化合物の極低温熱容量から格子振動の寄与を除いたものを図1～3に示しました。どの化合物も典型的なショットキー熱容量異常を示しています。

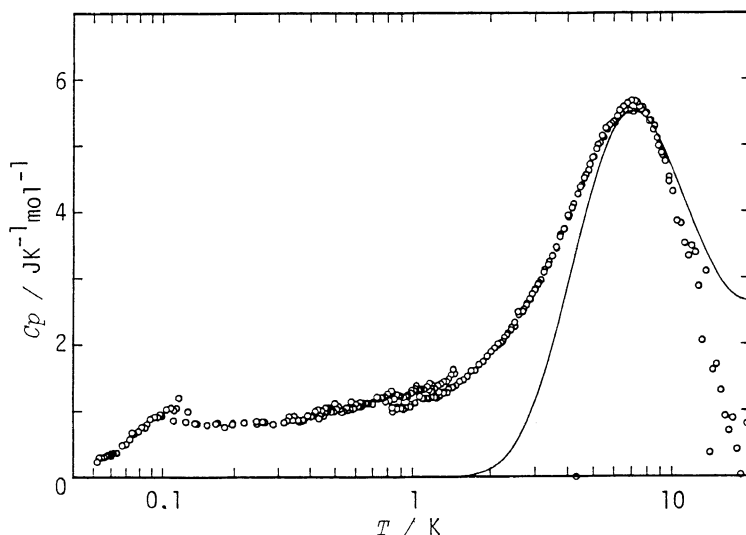


Fig. 1 Excess heat capacity of the (Fe, Fe) complex.

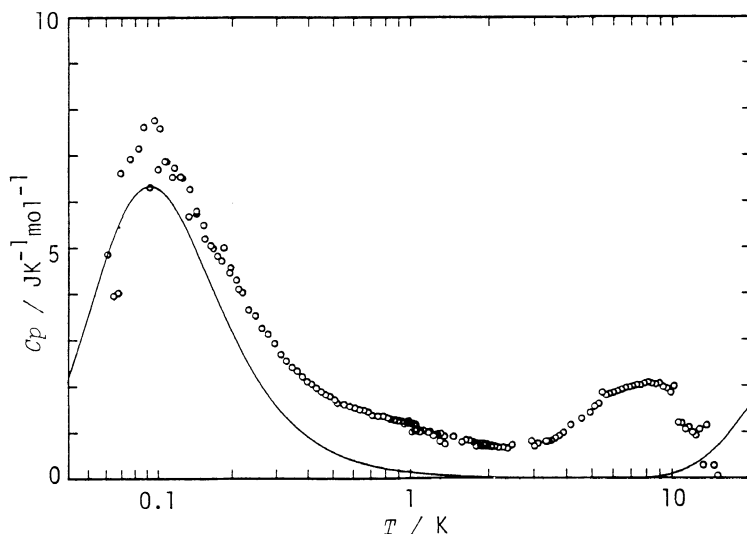


Fig. 2 Excess heat capacity of the (Fe, Co) complex.

これらの化合物は単純に超交換相互作用のみで説明できる訳ではなく、例えば混合原子価錯体では二重交換相互作用、(Fe, Co)錯体では異方性交換相互作用、あるいは、結晶場の異方性に基づく個々の金属イオンの零磁場分裂などを考慮に入れなくてはなりません。今回は予備的な解析としてハイゼンベルグ型の等方性交換相互作用のみを用いるベクトルモデル(K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **5**, 48 (1950))

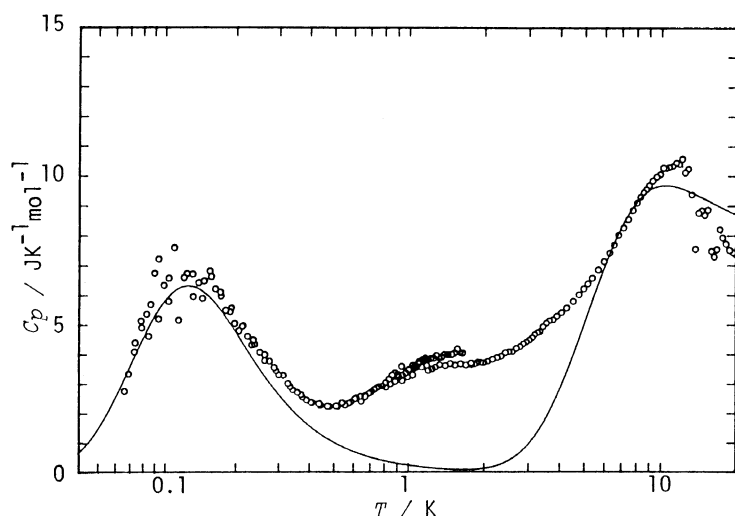


Fig. 3 Excess heat capacity of the (Mn, Mn) complex.

により、熱容量の再現を試みました。このモデルでは錯体は二等辺三角形型をしていると考え、次のスピンハミルトニアンを使います。

$$H = -2J_0(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) - 2J_1S_3 \cdot S_1$$

ここで S_1, S_2, S_3 は各金属イオンのスピン演算子、 J_0, J_1 は超交換相互作用パラメーターを意味します。

[1] (Fe, Fe)錯体 この錯体には他の二つと異なりクラマース縮重はありません。類似の4-メチルピリジン錯体の磁化率測定で $J_0/k_B = -28.0\text{K}$, $J_1/k_B = -67.0\text{K}$ (k_B はボルツマン定数)の値が得られているので、これを参考に熱容量をフィットし $J_0/k_B = -28.0\text{K}$, $J_1/k_B = -74.5\text{K}$ の値が得られました。図1に示した理論曲線はこの値を用いて計算したのですが、5 K以下でかなり大きなずれが認められます。先の4-メチルピリジン錯体の基底準位はスピン量子数 $S = 1$ の常磁性状態ですが、この物質も同様に $S = 1$ を基底状態としています。そこで、錯体分子間の相互作用によりこの基底準位が分裂している可能性が考えられます。例えば二つの錯体分子が相互作用して対を作れば、高さ $4.6\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の高温側に長く裾を引くピークが期待できます。しかし実際の熱容量異常はあまりにもなだらかで幅広く、このピークで説明することはできません。

[2] (Fe, Co)錯体 測定された熱容量の特

徴は、100mK付近の縮重度比1 : 2のショットキー熱容量異常です。この錯体は磁化率等のデータが得られていないので、Fe(III)–Fe(III)の相互作用 J_1 が4-メチルピリジン(Fe, Fe)錯体とほぼ等しいと仮定して100mKの異常を再現する様にフィットしました。図2の理論曲線はこうして得られた値 $J_0/k_B = -27.2\text{K}$, $J_1/k_B = -67.8\text{K}$ を用いて計算したものです。

5 Kより高温側のずれは格子熱容量の見積りの不

確かさもあってあまり問題になりませんが、1 K付近の不一致は第2励起準位がもっと低いエネルギーを持つ事を示している可能性があります。この錯体および次に述べる(Mn, Mn)錯体の基底準位は $S = 1/2$ ですから、今回の測定より更に低温側に何らかの熱異常が予想されます。**[3] (Mn, Mn)錯体** この錯体も150mK付近に縮重度比1 : 2のショットキー熱容量異常をもちます。既に磁化率が測定され $J_0/k_B = -8.1\text{K}$, $J_1/k_B = -9.2\text{K}$ の値が得られているので、これを参考にして150mKの異常が再現される様フィットしました。 $J_0/k_B = -6.0\text{K}$, $J_1/k_B = -10.4\text{K}$ の値が得られましたが、図3からお判りの様に1 Kを中心としてかなり大きなずれがあります。これはMn(III)イオンの零磁場分裂によりエネルギー準位が微細に分裂している為かもしれません。なお、今回考えたMn(II), Mn(III)の組み合わせの代りに

$[\text{Mn(II)}_2\text{Mn(IV)O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3](\text{py})$ を考えると1 K付近の異常を再現できますが、このような電子状態を支持する確証は現在のところありません。

参考文献

中野元裕, 譚 志誠, 徂徠道夫, 菅 宏, 第23回熱測定討論会(広島), 1119A(1987).