

ニッケル 2 核錯体のクラスター間相互作用

今回紹介する物質は $[\text{Ni}_2(\text{en})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ と $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{SCN})_2]\text{I}_2$ で、これらは図 1 のような常磁性クラスターを含んでいます。Ni(II) はスピンをもっているので、クラスター内の二つの Ni(II) 間には、架橋配位子を仲介としてスピン交換相互作用 (スピンハミルトニアン: $-2JS_1 \cdot S_2$, ただし、 J は交換積分パラメーター, S_i はスピン演算子) が働き、また、Ni(II) 自身にも結晶場の異方性に基づく零磁場分裂 [スピンハミルトニアン: $D\{S_{1z}^2 + S_{2z}^2 - 2S(S+1)/3\} + E(S_{1x}^2 + S_{2x}^2 - S_{1y}^2 - S_{2y}^2)$, 但し D , E はそれぞれ一軸性及び二軸性の零磁場分裂パラメーター] も働いています。クラスター内の磁氣的

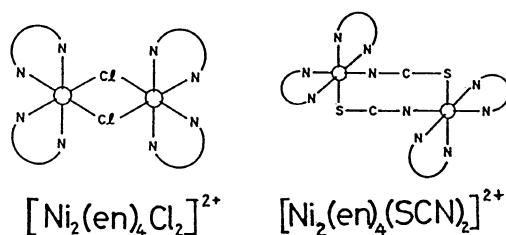


Fig. 1 Schematic illustration of the cluster structure of $[\text{Ni}_2(\text{en})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ and $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{SCN})_2]^{2+}$

相互作用は主にこれら二つから成り立っていると考えてもよいでしょう。

クラスター間の磁氣的相互作用については、これまでは無視できるほど小さいとされてきました。それは、反磁性配位子が Ni(II) を大きく取り囲んでいるため、クラスター間のスピン交換相互作用の経路が途絶えるからです。ところが極低温では、クラスター間の相互作用が弱いながらも無視出来ないことが、磁化率測定から示唆されました。このことは熱容量を測定することによって確かめられます。熱容量に鋭いピーク、すなわち相転移が観測されたとします。相転移は長距離秩序に基づいて起こる現象です。長距離秩序が存在するためには、少なくともクラス

ター内だけでなく、クラスター間にも相互作用がなければなりません。ゆえに、相転移の存在がクラスター間相互作用存在の証となります。

このような見地から、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍型熱量計で熱容量測定を行ったところ、図 2 のようにクラスター間相互作用に基づく相転移とその高温側にクラスター内相互作用に基づく、なだらかにショットキー熱異常が観測されました。相転移がショットキー熱異常より低温側で観測されたということは、クラスター間相互作用がクラスター内相互作用より弱いことを意味しています。

それでは、これらの相転移やショットキー熱

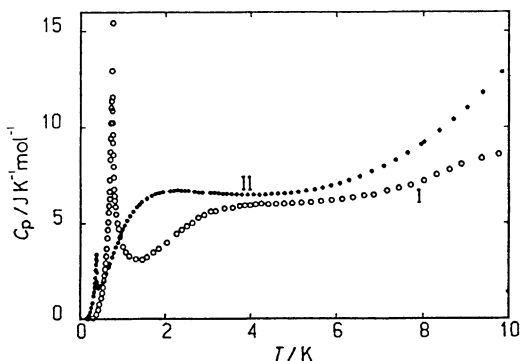


Fig. 2 Molar heat capacities of the dimeric complexes, (I) $[\text{Ni}_2(\text{en})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ and (II) $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{SCN})_2]\text{I}_2$.

異常といった現象がなぜ起こるかについて考えてみます。まず、強いクラスター内相互作用の考察から始めます。図 3 にクラスター内のスピンに関するエネルギー準位の様子を示しました。Ni(II) はスピン量子数が 1 なので、スピン自由度は 3 です。クラスター内には Ni(II) が 2 個あるのでスピン自由度は $3 \times 3 = 9$ です。それゆえ、スピン間に相互作用がない場合、エネルギー準位は 9 重に縮重しています。それに正の J 項 (強磁性的超交換相互作用) を導入すると、三つの準位に分裂します。この時の基底準位であ

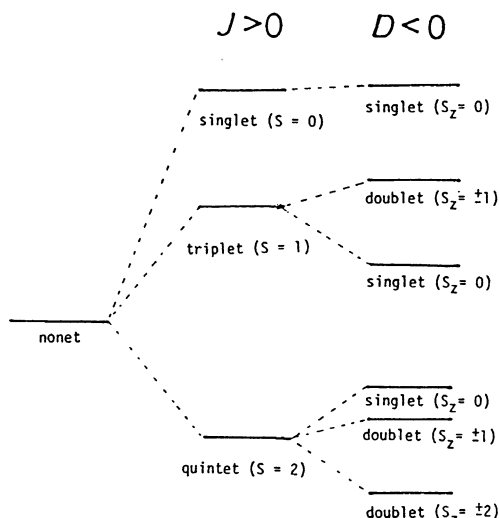


Fig. 3 Energy-level splitting with the intra-cluster interaction J and crystalline field anisotropy D .

る合成スピン $S=2$ の準位は、負の D 項（一軸性零磁場分裂）導入により三つの準位に分裂します。温度の変化とともに、このようなエネルギー準位の占有率も変化することによってショットキー熱異常が現れます。温度が十分下がり $S=\pm 2$ の基底準位の占有率が高くなると、クラスター間相互作用（内部磁場）の効果が増大し、 $S_z=\pm 2$ の準位を分裂させます。それが相転移として現れるのですが、このような場合、イジングモデルが適用できます。以上のことは、 $[\text{Ni}_2(\text{en})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ にあてはまります。図 4 に $J/k=6.6\text{K}$, $D/k=-8.4\text{K}$, $E/k=0\text{K}$ の場合のショットキー熱異常の理論曲線と、二次元正方格子のイジングモデルの理論曲線を測定から得た磁気熱容量とともに描いてあります。

ところが $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{SCN})_2]\text{I}_2$ の場合には、事情はもっと複雑です。それは小さな E 項（二軸性零磁場分裂）を導入しなければならないことによります。小さな E 項によって、 $S_z=\pm 2$ の準位は既に少しだけ分裂しています。それは、相転移部分で起こるはずのことが、ショットキー部分で既に起こってしまっているということです。それゆえ、相転移のピークは低くなり、ショットキー部分は大きくなります。図 5 に $J/k=$

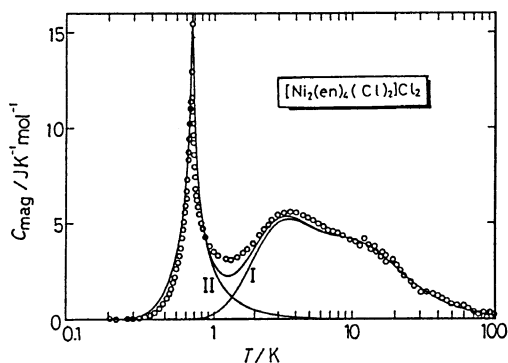


Fig. 4 Magnetic heat capacity of $[\text{Ni}_2(\text{en})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ and the theoretical heat-capacity curves: (I) The Schottky anomaly and (II) 2d-Ising model of square lattice.

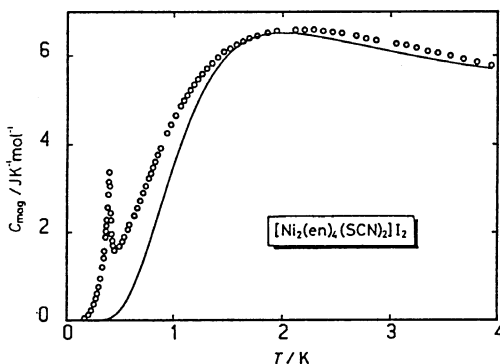


Fig. 5 Magnetic heat capacity of $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{SCN})_2]\text{I}_2$ and the theoretical heat-capacity curve of the Schottky anomaly.

5.8K , $D/k=-5.6\text{K}$, $E/k=4.0\text{K}$ の場合のショットキー熱異常の理論曲線を磁気熱容量とともに描いています。

参考文献

橋口孝夫, 徂徠道夫, 第24回熱測定討論会(東京), 1217A(1988).

若松富夫, 徂徠道夫, 菅 宏, 第20回熱測定討論会(大阪), Pa-03(1984).

徂徠道夫, 村川恵美, 小谷敏弘, 吉川正則, 菅宏, 第16回熱測定討論会(東京), 2213A(1980).