

大縮重度系のショットキー型熱容量解析の試み – 基底スピン $S = 45$ をもつ鉄 42 核錯体の磁気熱容量の解析に向けて–

昨年お届けした記事で、鉄 42 核錯体(以下 Fe_{42} 錯体)の低温熱容量の磁場・温度依存性をご紹介しました(本レポート 2016 年, 研究紹介 3). この錯体は, 分子内に含まれる 18 個の高スピン状態の $\text{Fe}(\text{III})$ イオン($s = 5/2$)が強磁性的に相互作用することで, 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, スピン縮重度は $(2S + 1)^{18} \approx$ 約 100 兆と極めて大きく, $18R \ln 6 = 268 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ものエントロピーを内包したショットキー型磁気熱容量が期待されました. そこで, われわれは, いくつかの磁場のもと, 温度領域 0.36 – 100 K において定圧熱容量を測定したところ, 低温端で顕著な定圧熱容量の磁場依存が見られ, 大きな磁気熱容量の寄与が確認できました(Fig. 1).

通常, このような熱容量の解析にあたっては, 何らかのモデル(調節可能なパラメーターを含むハミルトニアン)を仮定してエネルギー準位(状態密度)を算出し, その統計平均で熱容量をシミュレートして最適なモデルパラメーター(例. 交換相互作用 J)を求めることが多いですが, この錯体のような大縮重度系では, 準位構造をモデルで表現する際に実際の系を過度に単純化してしまい, 得られたパラメーターの物理的意味が乏しくなりがちです. そこでわれわれは, Fe_{42} 錯体の磁気熱容量から, 特定のモデルを仮定せずに, 「実測の」スピン準位の状態密度を得ることを目的とし, ショットキー型熱容量の測定値から状態密度への数値計算による逆変換を試みました.

逆温度 $\beta (= 1/k_B T)$ の関数である分配関数 $Z(\beta)$ は, エネルギー E の関数である状態密度 $g(E)$ とラプラス変換の関係にあります($Z(\beta) = \int e^{-\beta E} g(E) dE$). われわれは, 熱容量を積分して分配関数とし, それを逆ラプラス変換すれば, 相互作用の詳細を仮定したモデルに依存しない, “実測の” 状態密度が得られると着想しました. 低温での磁気熱容量に対しては体積項の寄与がほぼ無視できるので, 過剰熱容量 $C_{\text{ex}}(T)$ の温度積分により対応するヘルムホルツエネルギーが計算でき($F(T) = U(T) - TS(T)$, $U(T) = \int_0^T C_{\text{ex}}(T') dT'$, $S(T) = \int_0^T (C_{\text{ex}}(T')/T') dT'$), 実測のショットキー熱容量から分配関数 $Z(\beta) = e^{-\beta F}$ を得ることは容易です. そこで, MEM(最大エントロピー法)をアルゴリズムに採用し, 逆変換プログラムを作成しました. まず, このプログラムの動作確認のため, 自由度の小さなショットキー熱容量を例にとり, 逆変換を検証しました.

2,6-ジクロロトルエンは, メチル基を部分重水素化すると, 低温で束縛回転の 3 準位系に相当するショットキー過剰熱容量を示すことが報告されています(本レポート 2008 年, 研究紹介 15). 作成した逆変換プログラムを用いて, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{D}$ の過剰熱容量から状態密度への逆変換を行いました. 3 準位系という条件のもとで計算すると, $E = 0, 0.267, 3.12 \text{ meV}$ にピークをもつ状態密度が得られました(Fig. 2). これは既報の解析結果とみごとに一致し, 得られた状態密度から計算された熱容量も実測の値をよく再現しました(Fig. 3). このように自由度が小さな系においては, 実測の熱容量からモデルを仮定することなく, 状態密度を直接得ることに成功しました. このプログラムを用いて, Fe_{42} 錯体の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換に現在取り組んでおり, 概形の再現にまでは達成できています.

(野口真理子, 中野元裕)

発表

野口真理子, 東 信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 姜 舜徹, 佐藤 治, 第 53 回熱測定討論会(福岡), 3B1100(2017).

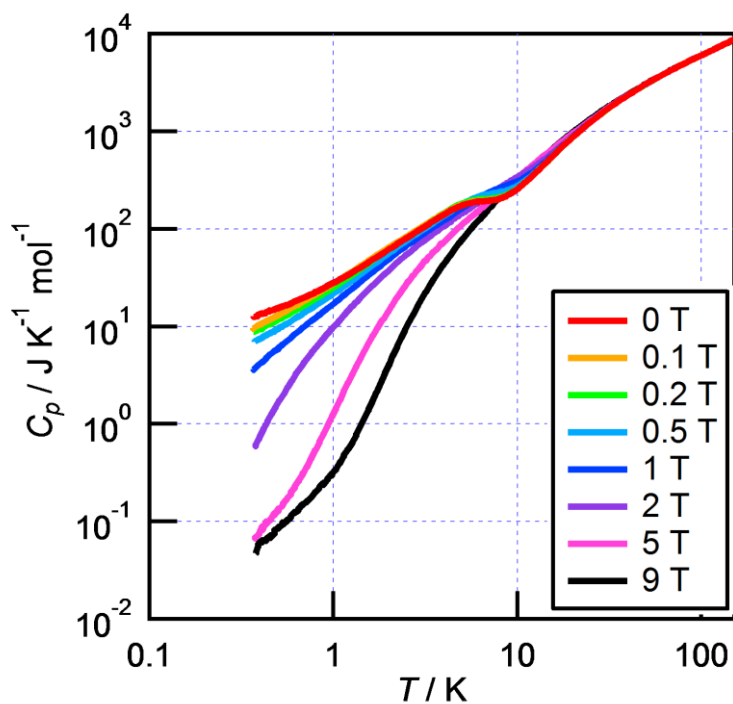


Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity of Fe_{42} complex under magnetic field B of 0 to 9 T.

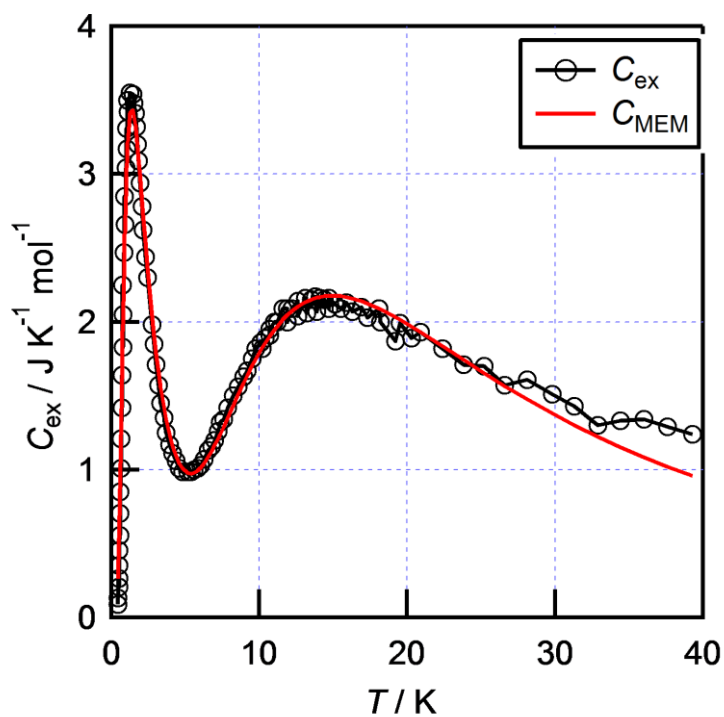


Fig. 2. Experimental excess heat capacity C_{ex} of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ($-\text{CH}_2\text{D}$), compared with the simulated one C_{MEM} based on the density of states $g_{\text{MEM}}(E)$ obtained by the MEM technique.

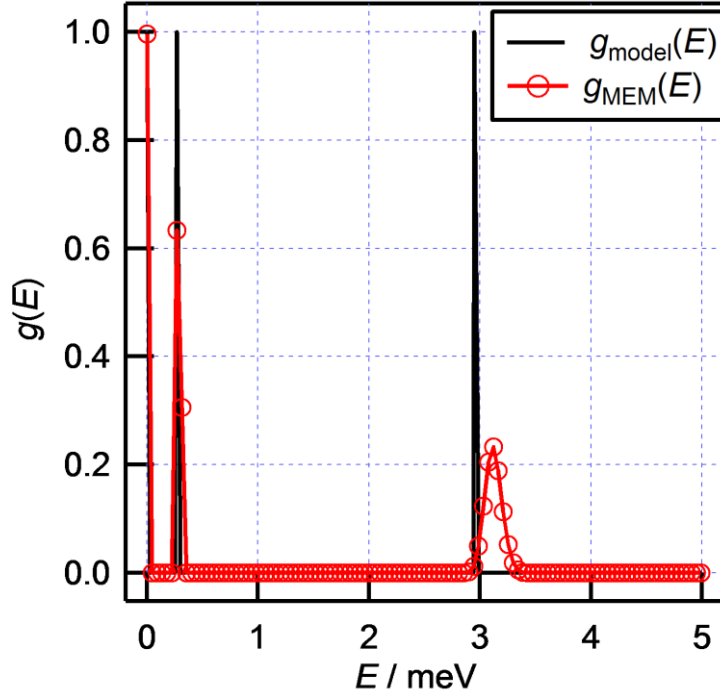


Fig. 3. Density of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ($-\text{CH}_2\text{D}$). The $g_{\text{model}}(E)$ was obtained by model fitting to the hindered rotation Hamiltonian, while the $g_{\text{MEM}}(E)$ was deduced by the inverse transformation of the experimental heat capacity with MEM technique.