

鉄 14 核シアノ架橋錯体のショットキー型磁気熱容量と磁気相転移

過去の熱学レポート(本レポート 2016 年, 研究紹介 3)で鉄 42 核シアノ架橋多核錯体(以下 Fe_{42} 錯体)のスピン準位に由来するショットキー型磁気熱容量について報告しました. ここでは, 一回り小さな類似のシアノ架橋多核錯体 $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_8[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]_6$ (Tp = hydrotrispyrazolylborate, DMSO = dimethylsulfoxide) (以下 Fe_{14} 錯体)をとりあげます. Fe_{14} 錯体は, 14 個の鉄イオンが CN^- 基で配位架橋された多核錯体で, 少し歪んだ立方体型のケージ状の分子です(Fig. 1). CN^- 基の C 末端側に配位された鉄イオンを含む $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]$ ユニット 8 個が立方体の各頂点に位置し, 残りの 6 つの鉄イオンは, CN^- 基の N 末端と配位水, および DMSO の酸素原子に配位された $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})(\text{NC})_3]$ ユニットの形でケージの各面の面心位置に存在します. この錯体の各鉄イオンの原子価およびスピン状態は, ^{57}Fe メスバウアー分光法により調べられています. 150 K 以下においては, 得られたスペクトルが, 低スピン状態($s = 0$)の $\text{Fe}(\text{II})$ イオン, 高スピン状態($s = 2$)の $\text{Fe}(\text{II})$ イオン, 高スピン状態($s = 5/2$)の $\text{Fe}(\text{III})$ イオン由来のピークに分離できることと, その面積比から, $[\text{FeTp}(\text{CN})_3]$ ユニット 8 個は低スピン状態($s = 0$)の $\text{Fe}(\text{II})$ イオン, 残り 6 個の面心位置の鉄イオンのうち, 2 個は高スピン状態($s = 2$)の $\text{Fe}(\text{II})$ イオン, 4 個は高スピン状態($s = 5/2$)の $\text{Fe}(\text{III})$ イオンであると帰属されました ($[\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{Tp}(\text{CN})_3]_8[\text{Fe}^{\text{II-HS}}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]_2[\text{Fe}^{\text{III-HS}}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})]_4$). したがって, Fe_{42} 錯体と同様に, 低温域では Fe_{14} 錯体の大きなスピン多重度 ($5^2 \times 6^4 = 32400$) に対応するショットキー磁気熱容量の観測が期待されます. そこで, われわれは Fe_{14} 錯体の定圧熱容量をいくつかの磁場をかけて 0.36 – 100 K の温度領域で測定を行いました.

印加磁場 $B = 0$ T の定圧熱容量において, それぞれ $T = 0.8$ K と 3.5 K を頂点とする 2 つのピークが観測されました(Fig. 2). この 2 つの熱容量ピークのどちらも顕著な磁場依存性を示すことから, 低温域において大きな磁気熱容量の寄与があることが確認できました. そこで, 温度のべき級数関数で格子熱容量を見積もり, 磁気熱容量を分離しました(Fig. 3). なお, $B = 0$ T での磁気熱容量に対して, 対応するエントロピーを $T = 0$ K からの累積エントロピーとして計算すると, $87.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が得られ, スピン自由度に対応する磁気エントロピーとよく一致します ($S_{\text{mag}} = R \ln(5^2 \times 6^4) = 86.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Fe_{14} 錯体の磁気熱容量の低温側のピーク ($T = 0.8$ K) は, 磁場印加に伴って, ピークトップが低温側に徐々にシフトしながら, ピーク高さが減少し, 高磁場 ($B > 1$ T) においては完全に消失しました. この磁場依存性から, $T = 0.8$ K の熱異常は, 高温相である常磁性相から磁場印加により不安定化される低温相, つまり反強磁性秩序相への磁気相転移に対応すると考えられます. 後に行われた磁気測定において, $T < 0.8$ K での磁気秩序状態が反強磁性的であることが確認されました.

さて, $B = 0$ T の磁気熱容量で確認された $T = 3.5$ K 付近の熱容量ピークは, 印加磁場が大きくなるのに伴い, ピークトップが大きく高温側にシフトしました. これは, Fe_{42} 錯体と同様に, 常磁性相での Fe_{14} 錯体のスピン準位に由来するショットキー磁気熱容量が, ゼーマン分裂により変化していく挙動を捉えたと考えられます. そこで, 印加磁場 $B = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 9$ T において測定された磁気熱容量のうち, 分子間相互作用の影響が少ない 2 – 100 K のデータを用いて, ショットキー磁気熱容量の解析を行いました. ここでは, Fe_{42} 錯体の場合と同様に, 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できるとしました. 2 つの高スピン状態($s = 2$)の $\text{Fe}(\text{II})$ イオンのスピン角運動量をそれぞれ $\hat{s}_1, \hat{s}_2$, 4 つの高スピン

状態 ($s = 5/2$) の Fe(III) イオンのスピン角運動量をそれぞれ $\hat{s}_3, \hat{s}_4, \hat{s}_5, \hat{s}_6$ と表して、立方体の面心位置に配置した場合 (Fig. 1) に、隣接したスピン対間に働く交換相互作用の大きさが、Fe(II) イオンと Fe(III) イオンのスピン対間は $J_{\text{II-III}}$, Fe(III) イオン同士のスピン対間は $J_{\text{III-III}}$ だとすると、各スピン準位のエネルギーを求めるハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -2J_{\text{III-III}}(\hat{s}_3 + \hat{s}_4) \cdot (\hat{s}_5 + \hat{s}_6) - 2J_{\text{II-III}}(\hat{s}_1 + \hat{s}_2) \cdot (\hat{s}_3 + \hat{s}_4 + \hat{s}_5 + \hat{s}_6)$$

と表されます。これを解くことで得られた各スピン準位のエネルギーを用いて、 $g = 2$ のときの磁気熱容量を計算したところ、 $J_{\text{II-III}}/k_B = 0.174 \text{ K}$, $J_{\text{III-III}}/k_B = 0.731 \text{ K}$ の場合に実測値をよく再現しました (Fig. 4)。この結果から、Fe₁₄ 錯体の 6 つのスピン間の交換相互作用は強磁性的であり、基底スピン準位は $S = 14$ であることが明らかとなりました。

このように、本研究では Fe₁₄ 錯体の磁気熱容量を測定および解析することで、分子間相互作用により形成された磁気秩序状態および分子内のスピン間の磁氣的相互作用に関する情報を得ることができました。なお、今回の研究は九州大学の佐藤治教授のグループと共同で行われました。

(野口真理子, 宮崎裕司, 中野元裕)

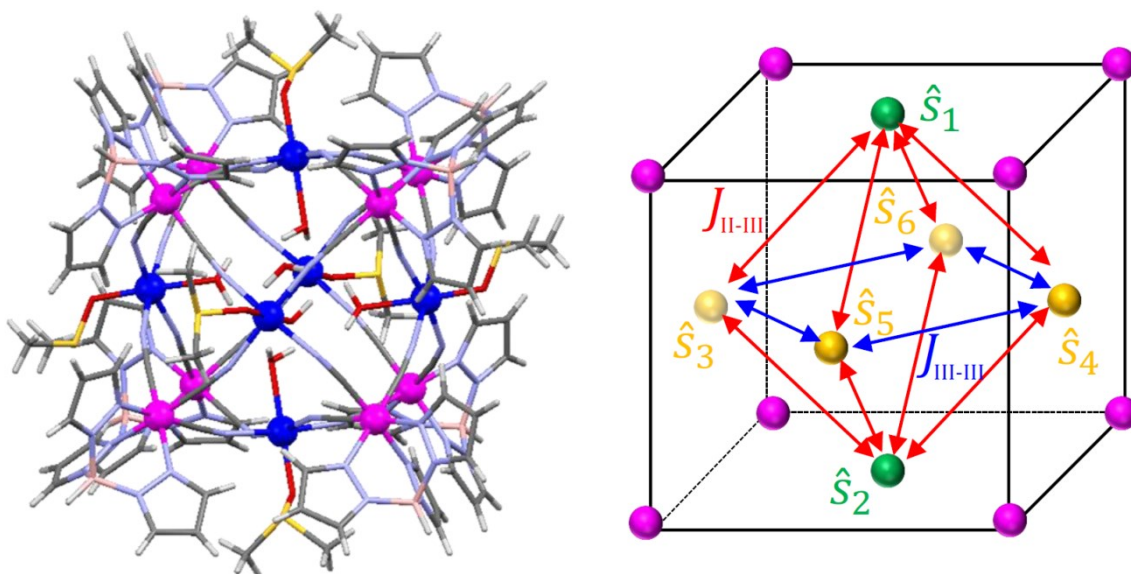


Fig. 1. Structure of Fe₁₄ complex and configuration of 6 spins with exchange interactions where $\hat{s}_1$ and $\hat{s}_2$ represent the spin angular momenta for Fe^{II-HS} ions ($s = 2$) and where $\hat{s}_3, \hat{s}_4, \hat{s}_5$ and $\hat{s}_6$ represent the spin angular momenta for Fe^{III-HS} ions ($s = 5/2$). $J_{\text{II-III}}$ denotes the exchange integral between Fe^{II-HS} ion and Fe^{III-HS} ion and $J_{\text{III-III}}$ denotes the exchange integral between Fe^{III-HS} ions.

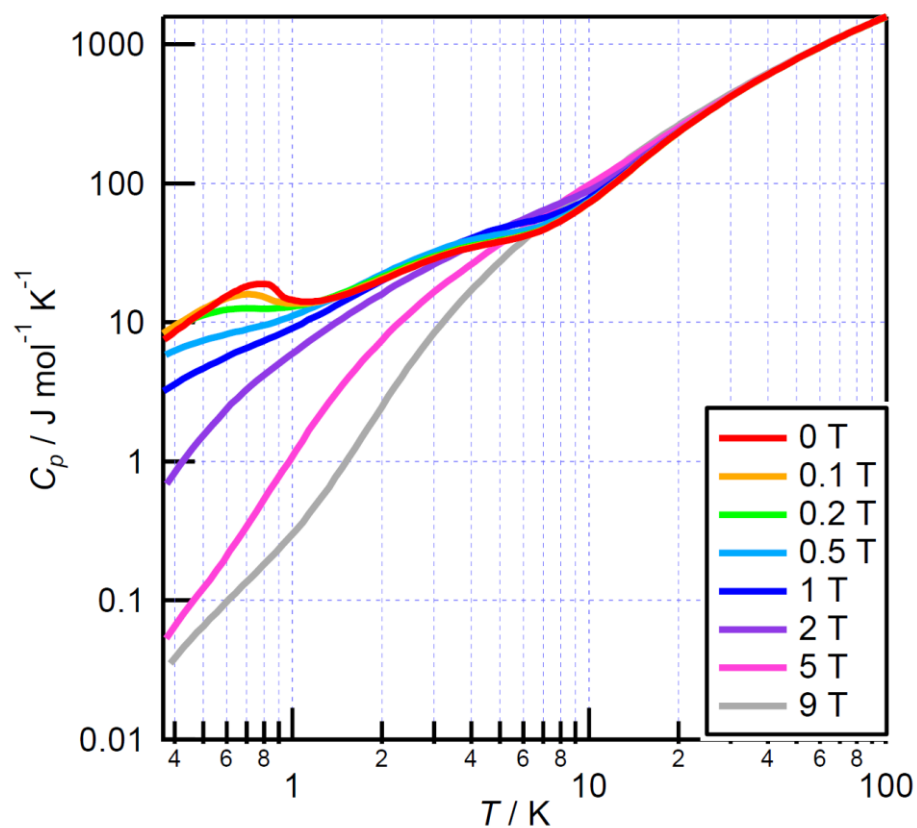


Fig. 2. Temperature dependence of heat capacity of Fe_{14} complex under magnetic field B of 0 to 9 T.

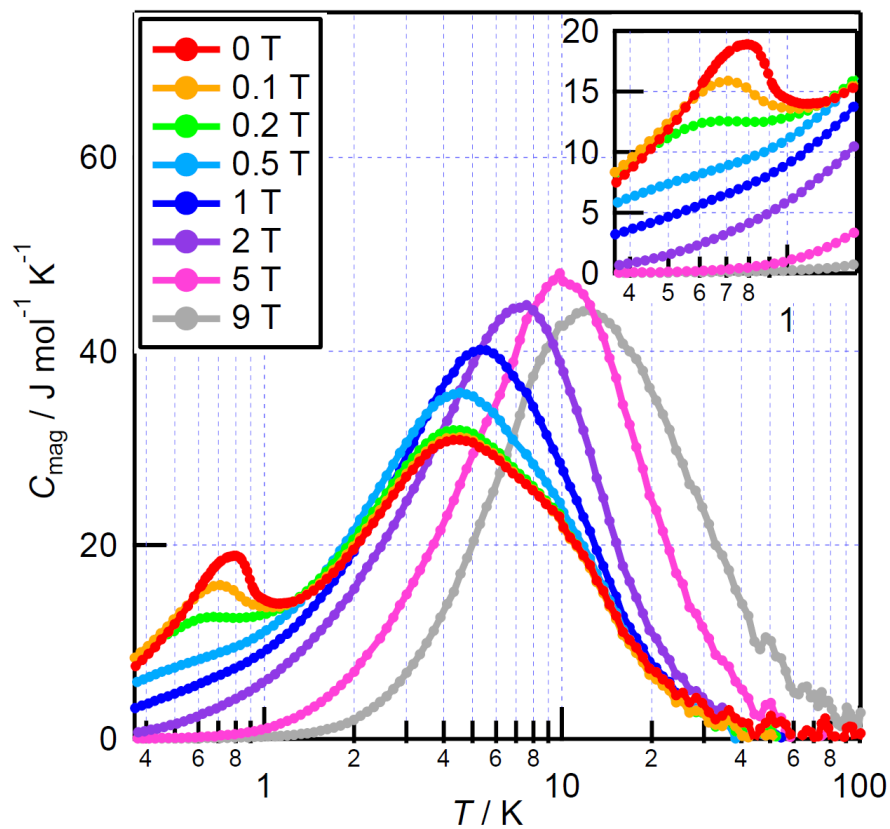


Fig. 3. Magnetic heat capacity of Fe_{14} complex under magnetic field B of 0 to 9 T. Inset shows the magnetic heat capacity of Fe_{14} complex under magnetic field B of 0 to 9 T at low temperatures.

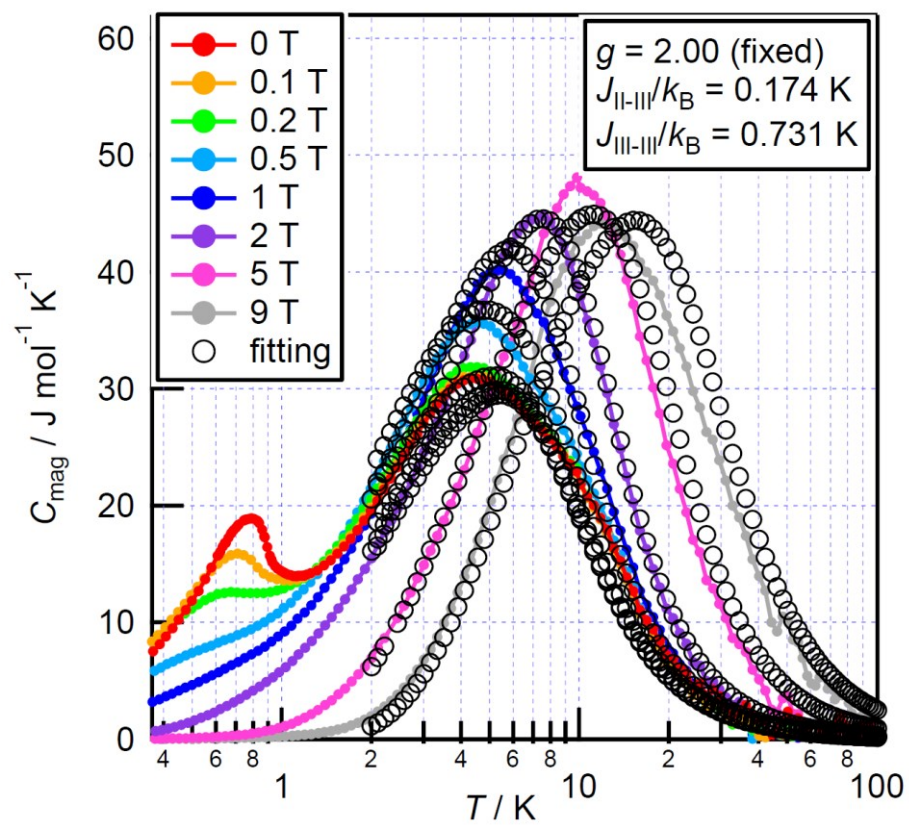


Fig. 4. Experimental and simulated magnetic heat capacity under magnetic field B of 0 to 9 T.