



Title	常磁性スピントラスター錯体の磁気熱容量測定とその解析に関する研究
Author(s)	野口, 真理子
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/69344">https://doi.org/10.18910/69344</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士論文

常磁性スピントラスター錯体の  
磁気熱容量測定とその解析  
に関する研究

野口真理子

2018 年 2 月

大阪大学大学院理学研究科

化学専攻

# 目次

## 第1部 緒言

1 章	緒言 .....	1
1.1	分子磁性体への期待 .....	1
1.2	常磁性多核錯体 .....	1
2 章	熱容量測定 .....	2
2.1	熱容量の定義と熱力学諸量との関係 .....	2
2.2	常磁性多核錯体の磁気熱容量 .....	5
2.3	熱容量測定手法 .....	8
3 章	本論文の研究概要 .....	10

## 第2部 常磁性スピנקラスター錯体の磁気熱容量とその解析

4 章	序論 .....	13
4.1	第2部の概要 .....	13
4.2	基底スピン $S = 45$ をもつ鉄 42 核シアノ架橋多核錯体[1] .....	13
4.3	ケージ型鉄 14 核シアノ架橋多核錯体 .....	16
4.4	研究目的・研究概要 .....	17
5 章	常磁性多核錯体の磁気熱力学量の解析手法 .....	19
5.1	Heisenberg-Dirac-Van Vleck 型スピンハミルトニアン .....	19
5.2	神戸モデル .....	19
6 章	$\text{Fe}_{42}$ 錯体の磁気熱容量とその解析 .....	23
6.1	平均場モデルを用いた $\text{Fe}_{42}$ 錯体のスピン準位構造の表現[1] .....	23
6.2	実験 .....	29
6.3	結果と考察 .....	32
6.4	6 章の総括 .....	43
7 章	$\text{Fe}_{14}$ 錯体の磁気熱容量とその解析 .....	44
7.1	解析方法 .....	44
7.2	実験 .....	50
7.3	結果と考察 .....	51
7.4	7 章の総括 .....	69

## 第3部 大縮重度系のショットキー型熱容量から状態密度への直接

### 変換の試み

8 章	序論 .....	72
8.1	第3部の概要 .....	72
8.2	格子熱容量からフォノン状態密度への逆変換 .....	73
8.3	研究目的・研究概要 .....	80
9 章	ショットキー型熱容量から状態密度への直接変換の戦略 .....	81
9.1	ショットキー型熱容量と状態密度の積分方程式 .....	81
9.2	逆変換の戦略 .....	83
9.3	二つの戦略の比較 .....	84
10 章	最大エントロピー法を用いた逆変換プログラムの作成 .....	86
10.1	最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method (MEM)) .....	86
10.2	MEM をアルゴリズムとして用いた逆変換プログラムの作成 .....	91
10.3	Newton 法 .....	97
10.4	MEM による逆変換の流れ .....	99
10.5	プログラミングに用いた解析ソフト .....	101
11 章	逆変換プログラムを用いたテスト .....	102
11.1	既知の分配関数から状態密度への逆変換 .....	102
11.2	2,6-ジクロロトルエンのメチル基の部分重水素化により生じるショットキー過剰熱容量 .....	105
11.3	11 章のまとめ .....	117
12 章	Fe <sub>42</sub> 錯体のスピン準位に由来するショットキー磁気熱容量からスピン状態密度の逆変換 .....	119
12.1	入力データの準備と計算条件 .....	119
12.2	分配関数からスピン状態密度への逆変換 .....	119
12.3	Fe <sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換 .....	129
13 章	第3部の総括 .....	137

## 第4部 プルシアンブルー薄膜への電気化学的な正孔注入と磁気応

### 答

14 章	序論 .....	143
14.1	交差応答デバイスの創製に向けて .....	143
14.2	プルシアンブルー (PB) およびプルシアンブルー類似体 (PBA) の 特徴	143
14.3	PB 薄膜を利用した電解誘起強磁性の研究とその問題点 .....	144
14.4	イオン液体の特徴と電解質としての応用 .....	144
14.5	本研究の目的 .....	145
15 章	実験 .....	146
15.1	15 章の概要 .....	146
15.2	試薬および材料 .....	146
15.3	電解還元による ITO 電極上への PB 薄膜の調製 .....	147
15.4	調製した PB 薄膜の初期状態の評価 .....	147
15.5	PB 薄膜電解セルの組み立て .....	151
15.6	PB 薄膜電解素子のエレクトロクロミズム .....	153
15.6.2	PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルの定バイアス電圧印加に と	154
15.7	SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの <i>in situ</i> 電圧印加磁気測定	154
16 章	結果と考察 .....	159
16.1	PB 薄膜の初期状態の評価 .....	159
16.2	PB 薄膜電解素子のエレクトロクロミズム .....	165
16.3	SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの <i>in situ</i> 電圧印加磁気測定	172
17 章	結論 .....	178

# 第 1 部

## 緒言

### 1章 緒言

#### 1.1 分子磁性体への期待

金属原子の  $d$  電子または  $f$  電子、あるいは有機ラジカルなど不対電子を含む分子性化合物は、局在した電子スピンに由来する磁性を示すことが知られ、分子磁性体と呼ばれている[1]。分子磁性体の多くは、金属錯体であり、配位子および金属の種類により多様な構造をデザインすることができるため、合成法の確立とともに古くから数多く合成されてきた[1,2]。従来においては、結晶内を自由に動く遍歴電子に起因する磁性を示す単体金属や合金が、磁性体材料として活躍してきたが、近年、次世代の磁気メモリー実現のために、スピントロニクスや分子エレクトロニクスを念頭においた単分子磁石をはじめとする分子磁性体の研究が盛んにおこなわれている[3]。また光や温度、電場などの外場による磁性のスイッチングも注目を集めている課題の一つである[4-7]。

本研究では、分子一つあたりに巨大なスピンをもつ常磁性スピנקラスターに着目し、二種類の鉄シアノ架橋錯体のスピン間の磁氣的相互作用について知見を得るために磁気熱容量測定と解析を行った。さらに、機能性材料として、遷移金属多核錯体であるプルシアンブルーを用いて、外部電場による磁化のスイッチングが可能な薄膜素子を作製し、その動作を確認した。

#### 1.2 常磁性多核錯体

分子内に配位架橋された複数の遷移金属原子を含む錯体を多核遷移金属錯体と呼ぶ。多くの単核遷移金属錯体は、遷移金属原子の  $d$  電子のスピンに由来する常磁性を示すが、分子内において複数の常磁性中心が隣接している場合には、スピンスピン間にスピンが平行（強磁性的）または反平行（反強磁性的）に配列する磁氣的な交換相互作用が働くために、単核錯体とは異なる磁気挙動を示すことが知られている[1]。

常磁性スピנקラスター[8-18]は、常磁性中心となる金属イオンの周りが反磁性配位子による覆われた構造の多核錯体であり、クラスタ間の距離が長いため、分子間の磁氣的相互作用が一般的に小さいことが多い。そのため、極低温以外の温度域では長距離磁気秩序が生じにくく、分子内のスピン間の交換相互作用のみでスピン自由度を取り扱える常磁性を示すことが知られている[19]。また、

1993 年には、分子性錯体である  $\text{Mn}_{12}$  クラスタ (  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{42} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$  ) が 4 K 以下において明確な磁気ヒステリシスを示すことが報告され、それまでのバルク磁石と異なり、(極低温においてだが) 分子一つで磁石としてふるまう単分子磁石 (SMM) として脚光を浴びた[20]。  $\text{Mn}_{12}$  クラスタは、4 つの  $\text{Mn(IV)}$  イオンと酸素から構成されるキューバン構造の周りに 8 つの  $\text{Mn(III)}$  イオンが酸素原子を介して配位した構造で、4 つの  $\text{Mn(IV)}$  イオンが強磁性的に相互作用し、8 つの  $\text{Mn(III)}$  イオンがそれに対して反強磁性的に相互作用することにより、分子全体の基底スピンの  $S_T = 10$  と大きくなる。スピンが大きく、負の大きなゼロ磁場分裂が起きるために、スピン反転障壁が大きくなり、SMM 特性が現れることが明らかになっている。この研究をうけ、大きな基底スピンを有する巨大なクラスタを合成することは、磁性分野における一つの課題となっており、SMM 特有の磁気緩和を示す錯体[15,16]や SMM ではないが巨大な基底スピンを有するクラスタ[13,14,17,21]が研究者により合成され、その磁気特性に興味を持たれている。本研究では、常磁性スピンクラスタにおけるスピンスピン間の磁氣的相互作用を明らかにするために、磁気熱容量測定とその解析によるアプローチを試みた。

## 2章 熱容量測定

### 2.1 熱容量の定義と熱力学諸量との関係[22-24]

熱容量は、物質の温度が 1 K 上昇するのに伴うエネルギーの変化量である。この温度変化に伴うエネルギーの変化量というのは、体積一定の系では内部エネルギー  $U$ 、圧力一定の系ではエンタルピー  $H$  の変化量に相当する。体積一定の系では内部エネルギー  $U$  の温度変化である定積熱容量  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$  が、圧力一定の系ではエンタルピー  $H$  の温度変化である定圧熱容量  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$  が定義される。通常の熱容量測定では、圧力一定で測定を行うため、エンタルピーを温度の関数として測定し、定圧熱容量  $C_p$  を得ることになる。

熱容量が得られれば、そこから系のエンタルピー  $H$ 、エントロピー  $S$  という熱力学諸量を決定することができる。たとえば、定圧熱容量の定義式から、定圧熱容量  $C_p$  を温度  $T_1$  K から  $T_2$  K まで測定し、温度積分すると、エンタルピー変化  $\Delta H$  が得られる。

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

また  $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$  なので、温度  $T_1$  K から  $T_2$  K におけるエントロピー変化  $\Delta S$  は

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

と求めることができる。

興味深いことに、エントロピーと、系を構成する分子がとりうる微視的な状態数（自由度）は、ボルツマンの原理によって以下のように関連付けられている。

$$S = k_B T \ln W$$

したがって、温度  $T_1$  K、 $T_2$  K においてとりうる状態数がそれぞれ  $W_1$ 、 $W_2$  であるとする、

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = k_B T \ln \frac{W_2}{W_1}$$

が成り立つ。この式から、ある温度領域でのエントロピーの変化量を熱容量測定により求めれば、微視的な状態数の変化を直接議論できることがわかる。

### 2.1.1 統計力学による熱力学諸量の取り扱い[22,24,25]

熱容量測定で対象としているのは、アボガドロ定数  $N_A$  ほど膨大な数の原子または分子の集合体であるため、得られる熱力学量は、孤立した原子・分子の性質そのものではなく、それらが凝集状態となった場合の巨視的なふるまいを反映している。このような巨視的な観測量を、膨大な数の原子・分子が相互作用するような多体問題として運動方程式を解き、理解することは不可能だが、統計力学を用いることで、マクロな系の平衡状態の物理量を、原子・分子のミクロな理論に基づいて理解することができる。

系のとりうるエネルギー固有状態をすべて列挙し、各状態を  $i=1, 2, 3, \dots$  と名付け、状態  $i$  のエネルギー固有値が  $E_i$  とする場合、カノニカル分配関数は、

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$$

と表される。カノニカル分配関数  $Z$  とこの系の 1 mol あたりヘルムホルツエネルギー  $F$  には以下のような関係が成り立つ。

$$F = -N_A k_B T \ln Z$$

したがって、ヘルムホルツエネルギーを用いれば、エントロピー  $S$ 、内部エネルギー  $U$ 、定圧熱容量  $C_V$  も以下のように分配関数と関連付けることができる。

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$U = N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$



このように、系を構成する原子または分子のもつ自由度に対応するエネルギー準位構造が既知であれば、熱容量および熱力学諸量が計算できることがわかる。

### 2.1.2 熱容量測定の特徴

熱容量測定の大きな特徴の一つは、分光法と異なり熱によるエネルギー励起には選択律がないため、得られる熱容量および熱力学諸量は系を構成するその物質のもつあらゆる自由度の寄与を反映した量である点だ[22]。

たとえば、結晶中の原子の格子振動に由来する熱容量を格子熱容量  $C_{\text{lattice}}$  と呼び、どの固体でも観測される最も基本的な熱容量である。定圧熱容量  $C_p$  を測定した場合に、もし測定対象の物質が磁性体で電子スピンをもつ場合には、スピン自由度に由来したショットキー熱容量などの磁気熱容量  $C_{\text{mag}}$  が、格子熱容量  $C_{\text{lattice}}$  と体積変化による膨張項  $C_{\text{expand}}$  ( $C_p - C_V$  補正) に足し合わせた形で測定される。

$$C_p = C_{\text{lattice}} + C_{\text{expand}} + C_{\text{mag}}$$

また結晶中で何らかの相転移が起こる場合にはそれに由来した過剰熱容量  $C_{\text{trs}}$  が、伝導電子が存在する系では電子熱容量が観測されることになる。測定した定圧熱容量から興味のある自由度に由来する熱容量を適切に分離できれば、そこから対応するエネルギー準位構造に関する知見を得ることができると期待される。一方、あらゆる自由度の寄与が一緒に観測されてしまうために、興味ある自由度由来の熱容量とそれ以外（格子熱容量）との分離が困難であることも多々ある。ともあれ、自由度に対する選択律がないという特徴のために、熱容量測定は、本研究で取り扱う分子磁性体を含め、液晶、高分子、低分子、生体分子、セラミックスなど分野を問わず用いられる測定法となっている。

熱容量測定の特徴としてもう一つ挙げられるのは、基底準位付近の低エネルギー領域における分解能が高いことである。分配関数の式の形から、分配関数およびそこから計算される熱容量に対する寄与が低エネルギーであるほど大きくなることは自明であろう。そのため、分子磁性体のような微細なエネルギー準位構造を有する系に対して熱容量測定は適したアプローチであると言える。

## 2.2 常磁性多核錯体の磁気熱容量

### 2.2.1 磁気熱容量とは

電子や核の磁気モーメントが関与した熱容量をまとめて磁気熱容量  $C_{\text{mag}}$  と呼ぶ。系のもつスピン自由度に対応したエネルギー準位構造を反映した熱力学量であり、常磁性スピクラスターの場合には、スピンスピン間の磁氣的相互作用に由来するショットキー熱容量が観測される (2.2.2 節)。また結晶全体に磁氣的相互作用が及ぶ場合には、常磁性—強磁性相転移を含む無秩序—秩序型相転移を磁気熱容量ピークとして検出できる[22]。

### 2.2.2 ショットキー熱容量

スピン準位のように、エネルギー準位の数がある有限な系に由来する熱容量は、無限準位系を考える格子熱容量とは温度依存性が大きく異なるショットキー熱容量または熱異常が観測される。

この節ではまず最も簡単な二準位系のショットキー熱容量について解説する。

#### 二準位系の場合[22]

縮重度  $\omega_0$  の基底準位と、基底準位からエネルギーが  $\varepsilon_1$  高い縮重度  $\omega_1$  の励起準位から構成される二準位系に由来するショットキー熱容量の理論式を示す。

この二準位をもつ分子の分配関数を計算すると、

$$Z = \sum_{i=0}^1 \omega_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T) = \omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)$$

となる。したがって、基底準位をとる確率  $p_0$  は

$$p_0 = \frac{\omega_0}{\omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}$$

励起状態をとる確率  $p_1$  は

$$p_1 = \frac{\omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{\omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}$$

と表される。

したがって、この分子の 1 mol あたりの内部エネルギーは、エネルギーの統計平均とアボガドロ数を用いて、以下のように計算できる。

$$U = N_A \sum_{i=0}^1 \varepsilon_i p_i = N_A \frac{\sum_{i=0}^1 \varepsilon_i \omega_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)}{\sum_{i=0}^1 \omega_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)} = \frac{N_A \varepsilon_1 \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{\omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}$$

熱容量は、系のエネルギーの温度変化であるため、定圧熱容量は、

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N_A \varepsilon_1^2 \omega_0}{k_B T} \frac{\exp(\varepsilon_1/k_B T)}{\omega_1 [1 + (\omega_0/\omega_1) \exp(\varepsilon_1/k_B T)]^2} \\ &= R \left( \frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{\omega_0}{\omega_1} \frac{\exp(\delta/T)}{[1 + (\omega_0/\omega_1) \exp(\delta/T)]^2} \end{aligned}$$

と表される。ここで、 $\delta = \varepsilon_1/k_B$ は、基底準位と励起準位のエネルギー差 $\varepsilon_1$ を $k_B K$ で表した値である。シュottキー熱容量の温度依存性を横軸  $T/\delta$  に対してプロットした (**Figure 1-1**)。ここでは、基底状態および励起状態の縮重度の比  $\omega_0/\omega_1$  についていくつかの例を示す。計算された熱容量の温度依存性に着目すると、いずれの  $\omega_0/\omega_1$  においても、 $T/\delta \sim 0$  付近ではほとんど 0 だった熱容量が、 $T/\delta$  の増加に伴い急激に増大し、その後ゆるやかに減少してまた 0 に漸近していくことがわかる。二準位系のシュottキー熱容量の低温極限 ( $T \rightarrow 0$ ) と高温極限 ( $T \rightarrow \infty$ ) における温度依存性は、以下の式で近似することができる。

$$C_V(T \rightarrow 0) = R \frac{\omega_1}{\omega_0} \left( \frac{\delta}{T} \right)^2 \exp(-\delta/T)$$

$$C_V(T \rightarrow \infty) = R \omega_0 \omega_1 (\omega_0 + \omega_1)^{-2} \left( \frac{\delta}{T} \right)^2$$

シュottキー熱容量は、低温極限では $\exp(-\delta/T)/T^2$ に比例して 0 に漸近すること、高温の極限では $T^{-2}$ に比例し 0 に漸近することがわかる。

この高温での熱容量の減少は、2 準位系を含む有限準位系の熱容量特有のふるまいである。系の取り得る状態数が有限でそのエネルギー固有値に上限がある場合、十分高温ではすべての状態がバラバラに出現するようになるため、内部エネルギーがほぼ一定となる。熱容量は、温度変化に伴うエネルギーの変化量であるために、有限準位系では高温になるほど熱容量は 0 に近づくこととなる。実際に観測される物質の熱容量は、物質のさまざまな自由度からの寄与が反映されるため、厳密な有限準位系は存在しない[25]。スピン準位など有限個のエネルギー状態しかとれない自由度が存在する物質の定圧熱容量を測定すると、温度とともに増加する格子熱容量の上に、こぶのような形でシュottキー熱容量が観測され、十分高温ではその寄与は  $1/T^2$  に比例して減少していく。

さて二準位系のエントロピーは、

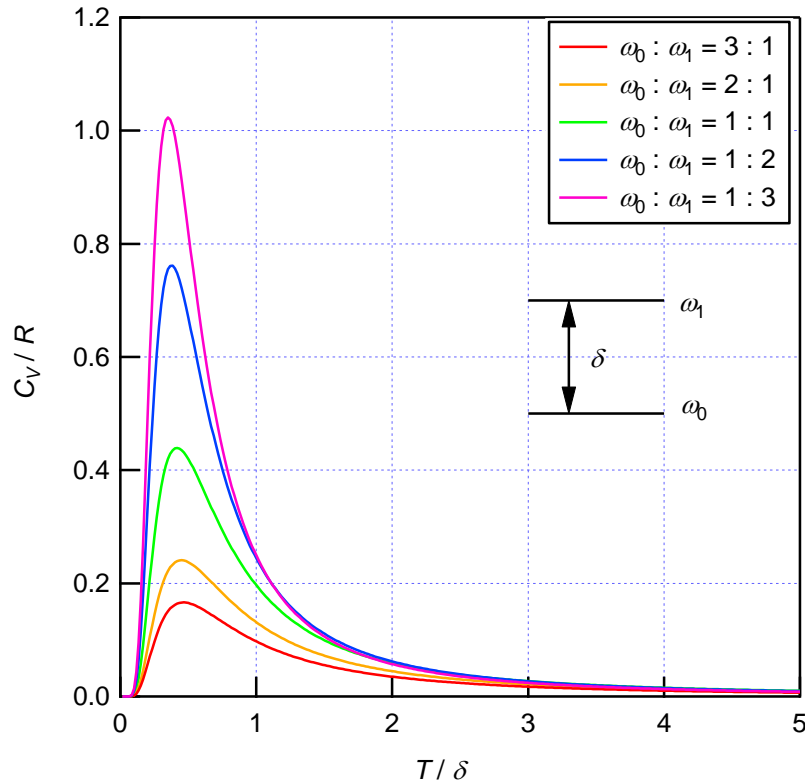
$$S = k_B N_A \ln Z + \frac{U}{T} = R \ln[\omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)] + \frac{N_A \varepsilon_1 \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T)}{T(\omega_0 + \omega_1 \exp(-\varepsilon_1/k_B T))}$$

と表され、低温および高温の極限でのエントロピーは以下のように近似できる。

$$S(T \rightarrow 0) = R \ln \omega_0$$

$$S(T \rightarrow \infty) = R \ln(\omega_0 + \omega_1)$$

これはまさにボルツマンの原理そのものであり、エントロピーから微視的な状態の数を得られることを示している。基底準位が縮重していない場合 ( $\omega_0 = 1$ )、 $S(T \rightarrow 0) = 0$  と熱力学第三法則が成り立ち、エントロピー変化は  $\Delta S = R \ln(\omega_0 + \omega_1)$  となる。一方、基底準位の縮重が保たれる場合には  $T = 0$  K で残余エントロピー  $R \ln \omega_0$  が残ることになる。二準位系よりも準位数が多い系についても、系を構成する準位のエネルギー固有値が既知であれば、熱力学諸量を計算することが可能である。



**Figure 1-1** Schottky heat capacity of a two-level system for several values of  $\omega_0 / \omega_1$ .

シュottキー熱容量は、電子スピンまたは核スピンをもつ系でよく観測される[26, 27]。得られたシュottキー熱容量は対応する自由度の準位構造を反映し

ているため、適切に解析を行うことで準位構造を決定するパラメーターを得ることができる。常磁性スピクラスターの磁気熱容量を測定し解析できれば、スピン準位を決定するスピン間の磁氣的相互作用パラメーター $J$  やゼロ磁場分裂の大きさを決定できる可能性があるため、磁化率測定とともに行われることが多い[]。またスピン量子数が $S$ の常磁性中心のスピン準位に由来するショットキー磁気熱容量が観測された場合、基底状態が縮退していなければ、スピン多重度 $2S+1$ に対応するエントロピー $R\ln(2S+1)$ が得られると期待される。

## 2.3 熱容量測定手法[22,23]

本節では、本研究で用いた熱容量測定手法（断熱法および緩和法）について概説する。

### 2.3.1 断熱法による熱容量測定の原理

定圧熱容量の定義式

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

からも明らかなように、定圧熱容量はエンタルピーの温度微分である。したがって、ある温度  $T$  K における定圧熱容量は、エンタルピーを温度の関数で表した場合に極限を用いて、

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{H(T + \Delta T) - H(T)}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)$$

と表されるので、 $\Delta T$ が十分に小さいければ、以下の近似が成り立つ。

$$C_p \sim \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)$$

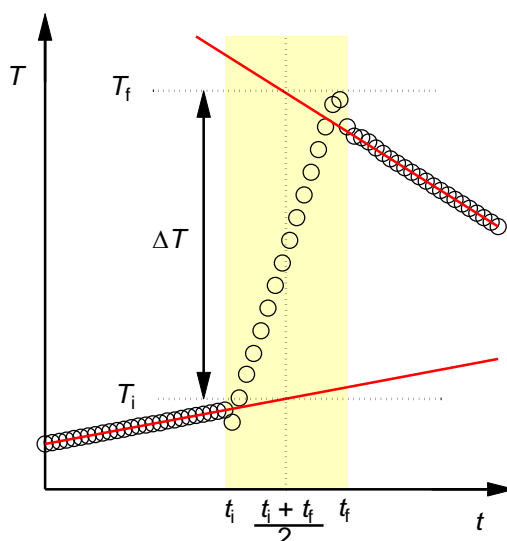
したがって、熱容量を求めるためには、ある既知の大きさの熱エネルギー $\Delta Q$ を試料およびセルに与えた際に、どれだけ温度が変化するか（ $\Delta T$ ）を測定すればよい。ただし試料に与えられた熱エネルギーが試料とセルの温度上昇にのみ使用され、外部との熱のやり取りが起こらない孤立系でなければならない。断熱法は、試料セルの断熱条件を維持しながら、一定量の熱を与え、加熱前後の温度変化をモニターする手法である。

熱平衡状態のセルを時間  $t_i$  からヒーター線で加熱を開始し、時間  $t_f$  に加熱を終了し、再び熱平衡状態になるまで待機する場合を考える。加熱前と加熱後におけるセルの温度変化を加熱時間 $(t_i + t_f)/2$ の midpoint まで補外することで、加熱開始時の温度  $T_i$  と加熱終了時の温度  $T_f$  を決定し、 $\Delta T$ を得る。加熱により与えられた熱量 $\Delta Q$ は、試料に与えられた $\Delta Q$ は、ヒーター線に定電流  $I$  を流した場合、生じた

電圧を  $V$ 、電流を流した時間を  $\Delta t = t_f - t_i$  とすると、 $\Delta Q = I \cdot V \cdot \Delta t$  である。したがって、平均温度  $T' = (T_i + T_f)/2$  における定圧熱容量  $C_p(T')$  は、

$$C_p(T') = \frac{I \cdot V \cdot \Delta t}{\Delta T}$$

と得ることができる。



**Figure 1.1** The procedure to determine the temperatures before  $T_i$  and after  $T_f$  heating in adiabatic calorimetry.

実際には、試料が入った試料セル全体の熱容量を測定し、別途測定した試料セルのみの熱容量の寄与を差し引くことになる。そのため、試料量を数 g 程度と多くしなければ誤差が大きくなってしまうのがデメリットである。しかし、後述する緩和法など動的測定法では、試料の熱伝導性が測定結果に影響を与えてしまうのに対し、孤立系において熱平衡状態を測定する断熱法にはその心配はない。これが、断熱法が最も正確な熱容量値が得られるという所以である。また平衡状態に至るまで断熱状態が保たれていれば、一次相転移の潜熱も測定できる。断熱法において最も重要なのは、熱量計内に設置した試料セルが十分長い時間断熱条件を満たすように温度制御することである。熱の伝導、輻射、対流を抑えるために、熱量計にはさまざまな工夫がなされているが、ここではその詳細は割愛する[]。本研究では、所属研究室既設の断熱型熱量計を用いて測定を行った。この熱量計では、試料セルに抵抗温度計を取り付けるのではなく、セルと同じ温度に制御されたブロックの温度を測定する（温度移送法）ことで、試料セルの小型化に成功しており、純粋な断熱法よりも少量（<100 mg）で精度よく熱容量を測定することが可能である。

### 2.3.2 緩和法による熱容量測定の実理[22,23]

緩和法は、試料とその周りの熱浴が熱的に弱く結合させた状態で、試料ステージをヒーターで加熱し、試料とその周りの熱浴の間にわずかに温度差を生じさせた場合に、加熱前の定常状態から加熱後に定常状態に至るまでの熱の流入量および試料温度の時間変化（緩和）を詳細に測定することで、試料の熱容量が得られる測定法である。

熱浴の温度が  $T_0$ 、試料および試料ステージの温度が  $T$  で、熱伝導率  $k$  で熱が入りする場合、熱容量  $C_p$  は、温度の時間変化と与えられた熱量  $Q$  を用いて

$$C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) = Q - k(T - T_0)$$

と表される。したがって、試料の温度の時間変化を詳細に測定すれば、熱容量を求めることができる。なお、これは最も簡単なモデルであり、試料と試料ステージ間の熱的な接触が悪い場合には、より複雑な緩和過程になる。

緩和法は、微量（数 mg）の試料の定圧熱容量測定が可能であることが大きなメリットである。現在では、Quantum Design 社の PPMS など市販の装置が普及しているため、熱容量測定を専門としない研究者も簡便に測定でき、広く用いられている。 $^3\text{He}$  クライオスタットを用いれば、0.35 K まで測定可能であること、また静磁場下での測定が容易に行えることから、磁性体の磁気熱容量測定において大変便利である。

## 3章 本論文の研究概要

本研究では、常磁性スピנקラスターのスピン準位構造および磁気特性に関心を持ち、以下の研究を行った。第2部では、巨大なスピン縮重度をもつ鉄42核シアノ架橋錯体  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6\} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ [1]（以下  $\text{Fe}_{42}$  錯体）（ $\text{Fe}_{42}$  錯体）と、一回り小さな鉄14核シアノ架橋錯体（ $\text{Fe}_{14}$  錯体）のスピン準位構造を明らかにするためにこれらの磁気熱容量を測定した。これら二つの錯体は、どちらもスピン縮重度が極めて大きい大縮重度系で、巨大なエントロピーを内包したショットキー型の磁気熱容量を観測した。等方的なスピン間の磁氣的相互作用のみでスピン準位が記述できると考え、スピンハミルトニアンと神戸のベクトルモデルを用いて、ショットキー磁気熱容量と磁化率のモデル解析を試みた。第3部では、実測のショットキー磁気熱容量からスピン状態密度への、モデルに依存しない逆変換を試みた。第2部で取り扱う大縮重度系のように系が複雑でモデルの選択が難しい場合、モデルを用いた解析は実際の系を過度に単純化

してしまい、得られた結果がモデルの影響を受けてしまうことが多々ある。この問題を解決するため、MEM（最大エントロピー法）をアルゴリズムに採用して実際に Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量から状態密度への直接変換を行い、モデルに依存しない“実測の”スピン状態密度を得ることを目指した。

第4部では、多核錯体の磁気メモリーへの応用を念頭に、鉄シアノ架橋多核錯体の代表的なプルシアンブルーを機能性材料として用い、電場変調に伴い磁気応答を示す交差応答素子を作成し、その動作を確認した。

## 参考文献

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993
- [2] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986
- [3] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 179.
- [4] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai and H. Tokoro, *Nature Photonics*, 2014, **8**, 65.
- [5] J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10630.
- [6] O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga and Z. -Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 443.
- [7] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano and H. Tokoro, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 564.
- [8] B. N. Figgis and G. B. Robertson, *Nature*, **205**, 694 (1965).
- [9] A. P. Ginsberg, A. P. Ginsberg, R. L. Martin and R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 932.
- [10] G. E. Kostakis, A. M. Ako and A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2238–2271.
- [11] V. T. Kalinnikov, Y. V. Rakitin, V. M. Novotortsev, *Russ. Chem. Rev.*, 2003, **72**, 995.
- [12] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. D. Giallo and F. Pierallini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2491.
- [13] Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2952.
- [14] J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1605.
- [15] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4766.
- [16] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer and G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 884.



- [17] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4926.
- [18] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5049.
- [19] 磁性の化学、大川尚士著、朝倉化学体系 9、朝倉書店
- [20] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Bivak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- [21] S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato, *Nat. Comm.*, 2015, **6**, 6955.
- [22] 相転移の分子熱力学、徂徠道夫著、朝倉化学体系 10、朝倉書店
- [23] 熱量測定・熱分析ハンドブック 第二版 日本熱測定学会編 丸善株式会社
- [24] E. S. R. Gopal, *Specific heats at low temperatures*, PLENUM PRESS NEW YORK, 1966.
- [25] 統計力学 I,II 田崎晴明著 新物理学シリーズ 37 培風館
- [26] J. W. Stout and W. B. Hadley, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 55.
- [27] M. Sorai, Y. Kaneko, T. Hashiguchi, *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**, 656.

## 第 2 部

# 常磁性スピנקラスター錯体の磁気熱容量とその解析

### 4章 序論

#### 4.1 第 2 部の概要

第 2 部では、二種類の常磁性スピנקラスターとして、 $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  [1] (以下  $\text{Fe}_{42}$  錯体) と  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_8[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dimethylsulfoxide})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dimethylsulfoxide})(\text{H}_2\text{O})]_4$  (以下  $\text{Fe}_{14}$  錯体) の磁気熱容量測定とその解析について紹介する。鉄イオンが CN 基で配位架橋された巨大なケージ型の多核錯体であり、常磁性中心に由来する巨大なスピン縮重度をもっている。本研究では、錯体のスピン準位および磁気特性を明らかとすべく、磁気熱容量測定と磁化測定を行った。

#### 4.2 基底スピン $S = 45$ をもつ鉄 42 核シアノ架橋多核錯体[1]

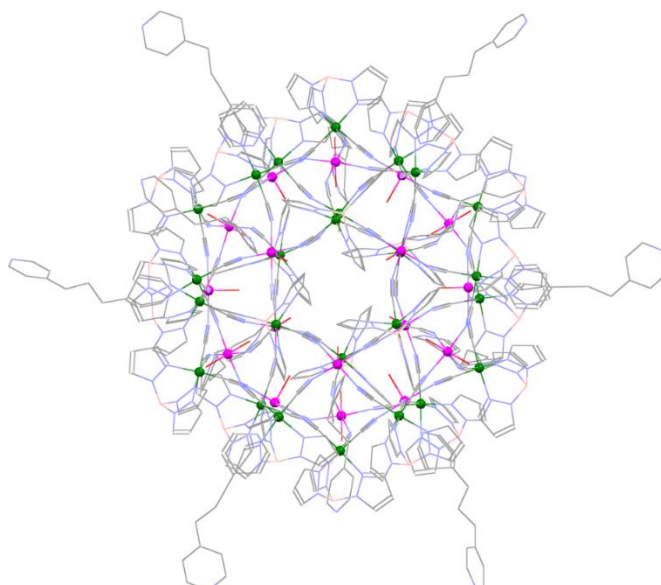
##### 4.2.1 $\text{Fe}_{42}$ 錯体の構造

まず先行研究で報告された  $\text{Fe}_{42}$  錯体の構造とその磁性について説明する[1]。 $\text{Fe}_{42}$  錯体は、42 個の鉄イオンが CN 基で配位架橋された、対称性の高い球状のスピנקラスターである (**Figure 2-1(a)**)。姜らは、単核の鉄の 6 配位錯体  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}^-$  (Tp = hydrotris(pyrazolyl)borate (**Figure 2-1(b)**)) と  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、1,3-di(4-pyridyl)propane (以下 dpp (**Figure 2-1(c)**)) を水溶液中で数週間かけて自己集積させることで  $\text{Fe}_{42}$  錯体を合成した。用いた Tp 配位子は、多核金属クラスターによく用いられる三座配位子[2,3] (**Figure 2-1(b)**) であり、 $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}^-$  錯体の 3 つの CN 基は互いに cis 型配置となっている。得られた化合物は水和水を約 50 分子含んでおり、先行研究では、12 時間室温で真空乾燥後の 18 水和水について物性評価を行っている[1]。

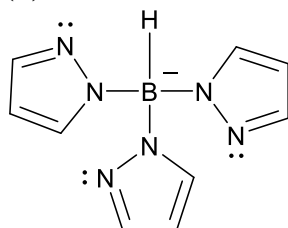
X 線結晶構造解析の結果、42 個のうち 24 個の鉄イオンは、Tp 配位子 (3 配位) と 3 つの CN 基の C 末端側で配位された  $\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}$  ユニットに由来する。残り 18 個のうち、6 個の鉄イオンは 2 つの配位水  $\text{H}_2\text{O}$  と 4 つの CN 基の N 末端側で配位されており ( $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NC})_4\}$ )、残り 12 個は dpp 配位子 (1 配位) と 1 つの  $\text{H}_2\text{O}$ 、および 4 つの CN 基の N 末端側で配位 ( $\{\text{Fe}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{NC})_4\}$ ) され、いずれの鉄イオンもわずかに歪んだ八面体 6 配

位となっている。空間群は  $Pn\bar{3}n$  であり、極めて対称性が高いケージ型の分子である。また 1 分子当たり 42 個の金属中心を含むのは、これまでのシアノ架橋クラスターの中でも金属中心の数としては最大となっている[4-6]。鉄イオンと以上の配位子で構成される  $\text{Fe}_{42}$  ナノケージは、価数+6 のカチオンであるため、電荷条件を満たすために、6 つの  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  アニオンが  $[\text{Fe}_{42}]^{6+}$  ケージの周りに存在する。

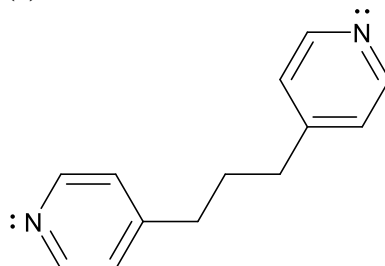
(a)



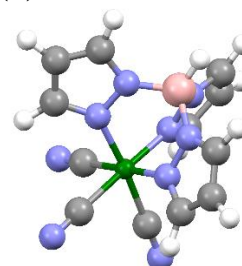
(b)



(c)



(d)



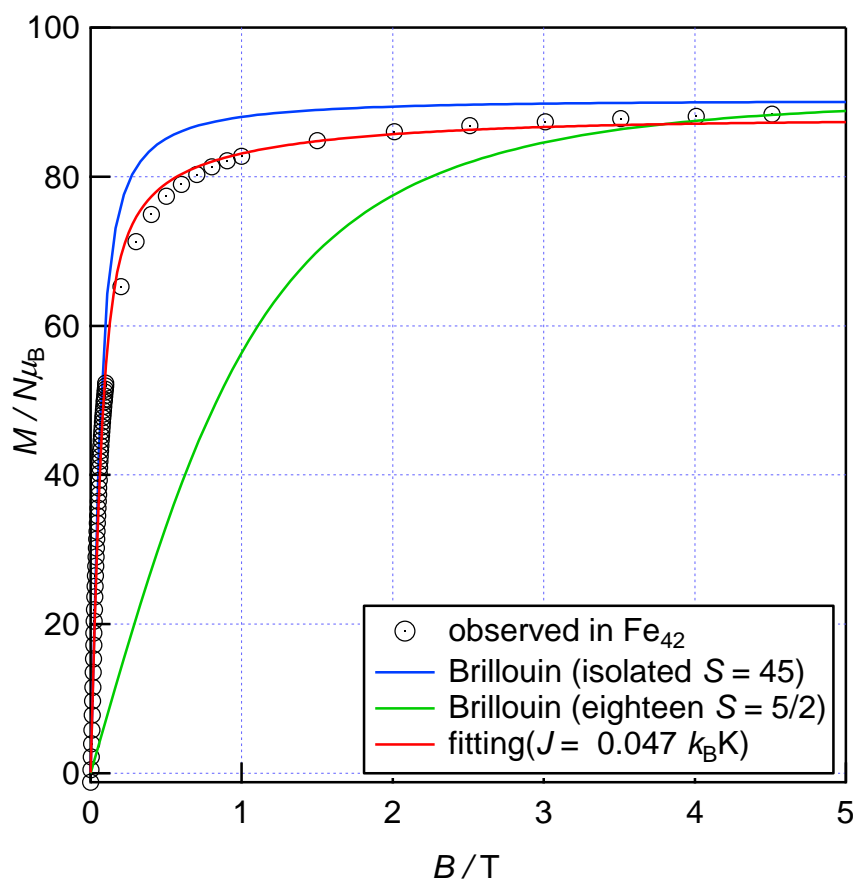
**Figure 2-1** (a) Structure of single  $[\text{Fe}_{42}]$  nanocage.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ions as green and violet balls, respectively; (b) chemical structure of hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp); (c) chemical structure of hydrotris(pyrazolyl)borate (dpp); (d) Structure of  $\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}$  unit[1].

#### 4.2.2 $\text{Fe}_{42}$ 錯体のスピン状態

姜らは、 $\text{Fe}_{42} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  錯体の鉄原子価とスピン状態について知見を得るため、錯体の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウワースペクトルを室温において測定した[1]。得られたメスバ

ウワースペクトルは、低スピン状態 ( $S = 0$ ) の  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンと高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオン由来の二種類の四重極分裂したダブレットに分解でき、その強度比から鉄原子価の比が  $\text{Fe}^{\text{II-LS}} : \text{Fe}^{\text{III-HS}} = 0.55 : 0.45 \sim 24 : 18$  と見積もられた。24 個の  $\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}$  ユニットの鉄イオンは、CN 基の C 末端側に配位されているため、CN 基の  $\pi^*$  軌道への金属イオンの d 電子の逆供与により  $t_{2g}$  軌道が安定化し低スピン状態をとりやすいことから、24 個の  $\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}$  ユニットの鉄イオンは低スピン状態 ( $S = 0$ ) の  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオン、残る 18 個の CN 基の N 末端に配位した鉄イオンは高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンであると同定された。 $\text{Fe}_{42}$  錯体の X 線吸収スペクトルが、低スピン状態 ( $S = 0$ ) の  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンを含む  $\text{K}_2[\text{Fe}^{\text{II-LS}}(\text{Tp})(\text{CN})_3]$  に類似していたことも根拠の一つとして挙げられている。

この錯体において、最も興味深いのは磁性である。先行研究で報告された  $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁化曲線を **Figure 2-2** に示した。黒丸が実測値で、印加磁場が大きくなるにつれ磁化が増大し、 $B = 5 \text{ T}$  では大きな飽和磁化を示している。この錯体において磁性を担うのは 18 個の高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンであり、飽和磁化の値は  $g = 2$  とした場合の常磁性磁化の高磁場における極限值 ( $\sim 90\mu_B$ ) とよく一致する。しかし、 $S = 5/2$  のスピンのブリュアン関数を 18 倍した計算値では、低磁場領域における磁化の磁場依存性を再現できない。分子内に存在する 18 個の  $S = 5/2$  のスピンの強磁性的に相互作用し、分子全体で基底スピンの  $S_T = 45$  となる常磁性のスピンの準位を仮定すると、実測値をよく再現できることが報告されている ( $J = 0.047 \text{ k_B K}$ )。この化合物と類似したシアノ架橋配位高分子である  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  プルシアンブルーは、キュリー温度  $T_c < 4.2 \text{ K}$  において、CN 基の N 末端側に配位された高スピン状態の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン ( $S = 5/2$ ) が強磁性的に相互作用し強磁性を示す [7]。X 線結晶構造解析から、 $\text{Fe}_{42}$  錯体における最近接の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン間の距離がプルシアンブルーにおける距離と同程度であるため、 $\text{Fe}_{42}$  錯体においても  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン間に強磁性的相互作用が働くことはもっともらしいと先行研究で主張されている [1]。また Aravena らは、この錯体の対称性から、スピン間の交換相互作用経路を 2 種類のパラメーター ( $J_1 \dots \{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NC})_4\}$  と  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{NC})_4\}$  の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン間の交換相互作用、 $J_2 \dots 2$  つの  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})(\text{NC})_4\}$  の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン間の交換相互作用) で表現できると考え、DFT 計算を行い、汎関数の種類にかかわらず、得られたパラメーターは強磁性的であると報告している [8]。基底スピンの  $S_T = 45$  という値は、これまでに報告された分子磁性体において現在最大の値である [9-15]。



**Figure 2-2** Magnetization versus external magnetic field curve for  $\text{Fe}_{42} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  complex at 2 K[1].

### 4.3 ケージ型鉄 14 核シアノ架橋多核錯体

#### 4.3.1 $\text{Fe}_{14}$ 錯体の構造とスピン状態[16]

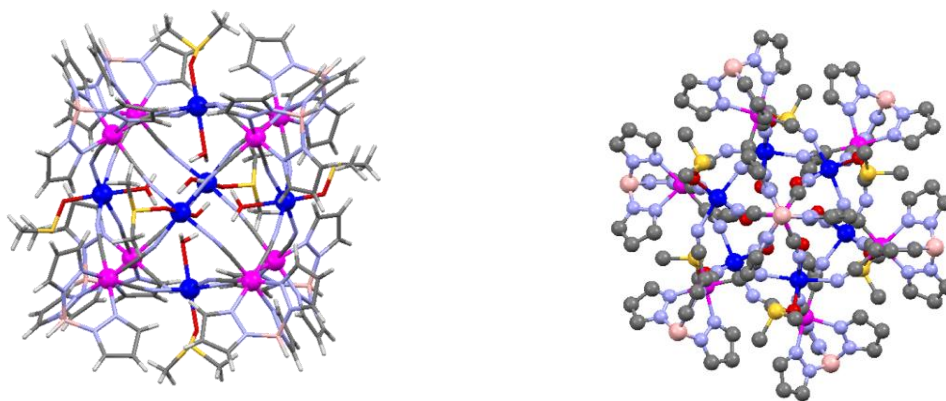
$\text{Fe}_{42}$  錯体の一回り小さな類似化合物として、鉄 14 核シアノ架橋多核錯体を取りあげる。 $\text{Fe}_{14}$  錯体は、14 個の鉄イオンが  $\text{CN}^-$  イオンで架橋された多核錯体で、少し歪んだ立方体型のケージ状の分子である[16] (**Figure 2-3(a)**)。  $\text{Fe}_{42}$  錯体と同じく、九州大学の佐藤治らが合成した新規物質であり、単結晶 X 線構造解析から 14 個の鉄イオンのうち、  $\text{Fe}_{42}$  錯体と同じく、単核の鉄の 6 配位錯体  $\{\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3\}$  ユニット[2]8 個がケージの頂点に位置している。残りの 6 つの鉄イオンは、  $\text{CN}^-$  基の N 末端と配位水、および DMSO (dimethylsulfoxide) 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する。分子全体としては、立方体型ケージの対角線上に三回反軸をもっている (空間群  $R\bar{3}$ ) (**Figure 2-3(b)**)。類似した面心立方型のケージの 14 核金属錯体として、8 個の低スピン状態の  $\text{Fe}(\text{III})$  イオン ( $S = 1/2$ ) と 6 個の  $\text{Cu}(\text{II})$  イオン ( $S = 1/2$ ) から構成されたシアノ架橋 14 核錯体  $[(\text{Tp})_8(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_8(\text{CN})_{24}](\text{ClO}_4)_4 \cdot$

$12\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  が報告されている[17]。この分子は、14 個すべての金属中心がスピンをもち、それらが強磁性的に相互作用することで基底スピンの  $S_T = 7$  の常磁性を示す。また興味深いことに、極めて立方対称に近い分子構造（空間群 *Immm*）であるにもかかわらず、低スピン状態の Fe(III) イオンには軌道縮退が存在するために磁気異方性が存在し、 $T < 3 \text{ K}$  での交流磁化率測定により磁気緩和が観測されている [17]。

鉄イオンの原子価およびスピン状態を知るために、佐藤らは  $\text{Fe}_{14}$  錯体のメスバウアースペクトルを測定した。100 K 以下において得られたスペクトルは、低スピン状態 ( $S = 0$ ) の Fe(II) イオン、高スピン状態 ( $S = 2$ ) の Fe(II) イオン、高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) の Fe(III) イオン由来のピークに分離でき、その面積比から鉄イオンのうち、8 個は低スピン状態 ( $S = 0$ ) の Fe(II) イオン、2 個は高スピン状態 ( $S = 2$ ) の Fe(II) イオン、残る 4 個の Fe(III) イオンは高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) であることが明らかになった。この結果から、CN<sup>-</sup> 基の C 末端側に配位されている 8 個の {Fe(Tp)(CN)<sub>3</sub>} ユニットの Fe(II) イオン、立方体の面心には、2 個の高スピン状態 ( $S = 2$ ) の Fe(II) イオンと 4 個の高スピン状態 ( $S = 5/2$ ) の Fe(III) イオンが位置すると考えられている (Figure 2-3(a))。

(a)

(b)



**Figure 2-3** (a) Structure of single  $[\text{Fe}_{14}]$  nanocage. 2 high-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $S = 2$ ) and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ ) ions were expressed as blue balls. 8 low-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions ( $S = 0$ ) were expressed as violet balls; (b) Structure of single  $[\text{Fe}_{14}]$  nanocage viewed along the 3-fold rotoinversion axis.

#### 4.4 研究目的・研究概要

$\text{Fe}_{42}$  錯体の磁性を担うのは、18 個の高スピン状態の Fe(III) イオン ( $S = 5/2$ ) であるから、 $\text{Fe}_{42}$  錯体はスピン縮重度が  $(2S + 1)^{18} \approx$  約 100 兆と極めて大きい大縮重度系であり、低温ではこのスピン準位に由来するショットキー型の大きな

磁気熱容量が期待される。また  $\text{Fe}_{42}$  錯体より一回り小さな類似の鉄シアノ架橋錯体である  $\text{Fe}_{14}$  錯体も、2 個の高スピンの  $\text{Fe(II)}$  イオン ( $S=2$ ) と 4 個の高スピンの  $\text{Fe(III)}$  イオン ( $S=5/2$ ) に由来する大きなスピン縮重度 ( $5^2 \times 6^4 = 32400$ ) をもつため、大きなショットキー型磁気熱容量が観測されると考えられた。 $\text{Fe}_{42}$  クラスタと比較した場合の、クラスタのサイズおよび常磁性中心の違いが磁気特性にどう影響を与えるかについても興味深い。

本研究では、 $\text{Fe}_{42}$  錯体と  $\text{Fe}_{14}$  錯体のスピン準位および磁気特性を明らかにすべく、いくつかの磁場をかけて磁気熱容量を測定した。また  $\text{Fe}_{14}$  錯体については合わせて、SQUID 磁束計による磁気測定をおこなった。得られたショットキー磁気熱容量および磁化率の温度・磁場依存性を、等方的なスピン間の磁氣的相互作用のみを考慮したモデルで解析し、その議論を行った。

## 5章 常磁性多核錯体の磁気熱力学量の解析手法

### 5.1 Heisenberg-Dirac-Van Vleck 型スピンハミルトニアン

分子内に常磁性金属イオンが複数存在する多核錯体の磁化や磁気熱容量など、熱力学量のシミュレーションを行うためには、配位子を介したスピン対間の磁氣的相互作用をモデル化したスピンハミルトニアンを解き、スピン準位のエネルギー固有値を得ることが必要とされる。

等方的な磁気相互作用のみでスピン準位が表現できる場合には、Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) 型のスピンハミルトニアンがしばしば用いられる[18,19]。

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$$

ここで $\hat{s}_i$ ,  $\hat{s}_j$ はそれぞれ金属イオン $i, j$ のスピン角運動量演算子であり、 $J_{ij}$ は金属イオン  $i, j$ のスピン対間の交換相互作用の大きさを表すパラメーターである。 $J_{ij} < 0$ ならばスピン対間にはたらく相互作用が反強磁性的、 $J_{ij} > 0$ ならば強磁性的な相互作用がはたらいっていることを示している。式中の和は、相互作用で結ばれた、通常は最隣接のスピン対 $\langle i, j \rangle$ に関して計算される。

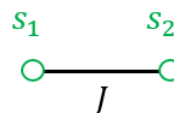
### 5.2 神戸モデル

スピン準位のエネルギー固有値を得るためには、一般にはスピンハミルトニアンを対角化し解く必要があるが、いくつかの場合には、神戸のベクトル結合モデルが適用できる。神戸モデル[20,21]では、多核錯体のスピクラスターを構成する各スピンのベクトル和を順次として、その二乗演算子が HDVV スピンハミルトニアンと可換であることを利用して、ハミルトニアンを数値的に対角化することなしに解くことができる。具体的にいくつかの例をあげて、その手順を説明しよう。

#### 5.2.1 常磁性中心が二つの場合

まず、常磁性金属中心を二つもつ二核錯体について、スピン準位のエネルギー固有値を求めよう (**Figure 2-4**)。2 つの常磁性金属イオンのスピン角運動量演算子をそれぞれ $\hat{s}_i$  (それに対応するスピン角運動量量子数は $s_i$ 、ここで $i = 1, 2$ )、交換相互作用パラメーターを $J$ と表すと、HDVV スピンハミルトニアンは以下のように最も単純なかたちをとる。

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$



**Figure 2-4.** Configuration of 2 spins  $s_1$  and  $s_2$ .



簡単のために、この錯体は等核である、すなわち $s_1$ 、 $s_2$ がともに $s$ であるとすると、

$$\langle \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_1 \rangle = s(s+1)$$

$$\langle \hat{s}_2 \cdot \hat{s}_2 \rangle = s(s+1)$$

が成り立つ。

$\hat{s}_1$ と $\hat{s}_2$ の和 $\hat{S}$ を

$$\hat{S} \equiv \hat{s}_1 + \hat{s}_2$$

と定義すると、その二乗は

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = 2s(s+1) + 2(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2)$$

のように計算できる。

したがって、ハミルトニアンに含まれる交差項を演算子 $\hat{S}^2$ と数値 $s$ を使って次のように表現することができる。

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J[\hat{S}^2 - 2s(s+1)]$$

すると、スピン準位のエネルギー固有値は

$$E(S) = -J[S(S+1) - 2s(s+1)]$$

と得られる。ここで、全スピン量子数 $S$ は

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| = 2s, 2s - 1, \dots, 0$$

である。

二つの単イオンのスピンの大きさがともに $s = 1/2$ である場合には、交換相互作用により錯体分子のスピン準位はスピン三重項状態 ( $S = 1$ ) とスピン一重項状態 ( $S = 0$ ) に分裂し、どちらが基底状態であるかは $J$ の符号により表現できる。

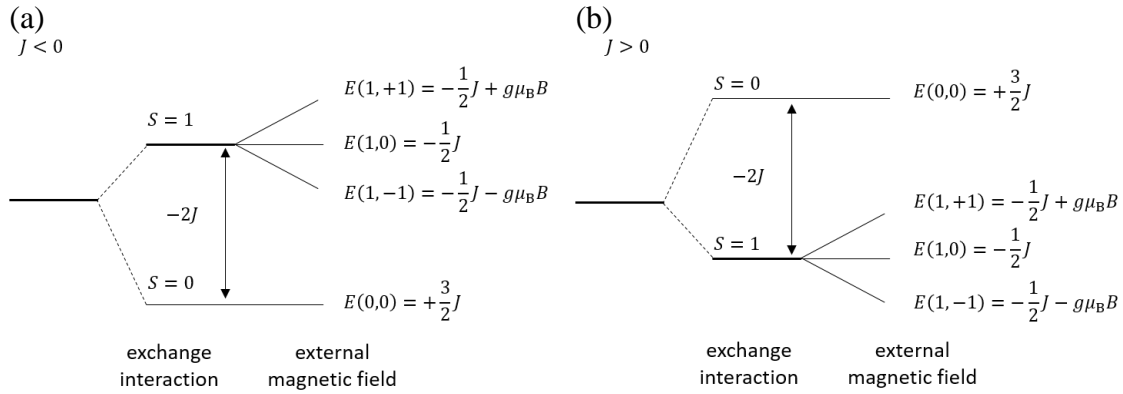
この系に外部磁場 $B$ を印加した場合には、磁場方向を $Z$ 軸方向とすればゼーマン効果によりスピン準位が副準位へと分裂するため、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}_Z B - J[\hat{S}^2 - 2s(s+1)]$$

であり、エネルギー固有値は以下のように得られる。

$$E(S, S_Z) = g\mu_B S_Z B - J[S(S+1) - 2s(s+1)]$$

このように、ハミルトニアンを数値計算で対角化することなしに分子のスピン準位のエネルギーを交換相互作用パラメーター $J$ を使って表現することができた。この式を用いれば、分配関数および物理量の期待値(エネルギーまたは磁化)の統計平均を $J$ で表すことができるため、実測の磁気熱容量や磁化をシミュレーションし、最も適した $J$ を求めることが可能となる。また上では、簡単のためにスピン量子数が等しい系について示したが、スピン量子数が異なる二核錯体の場合でも同じやり方を適用できる。



**Figure 2-5.** (a) Energy-levels for a pair of  $s = 1/2$  ions undergoing antiferromagnetic exchange ( $J < 0$ ); (b) Energy-levels for a pair of  $s = 1/2$  ions undergoing ferromagnetic exchange ( $J > 0$ ).

### 5.2.2 常磁性中心が三つの場合

前節に示したように、相互作用で結ばれたスピンの二つの場合は、スピン対間の交換相互作用経路が 1 通りなので、スピン演算子のベクトル結合を使って直ちにエネルギー固有値を求められる。しかしながら、常磁性中心が 3 つ以上の多核錯体には、複数の相互座用経路が存在するため、状況はやや複雑となる。神戸は、このような場合でも、スピン演算子のベクトル結合を利用してスピン準位を決められる場合があることを示した。

まず、三核錯体の 3 つの常磁性中心のスピン角運動量演算子をそれぞれ  $\hat{s}_i$  (それに対応するスピン角運動量量子数は  $s_i$ 、ここで  $i = 1, 2, 3$ )、スピン  $i$  と  $j$  の間の交換相互作用パラメーターを  $J_{ij}$  (ここで  $(i, j) = (1, 2), (2, 3), (3, 1)$ ) と定義すると、HDVV スピンハミルトニアンは一般に

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J_{12}\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 - 2J_{23}\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3 - 2J_{31}\hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1$$

となる。

**Figure 2-6** のように、3 つのスピンを結ぶ相互作用の大きさを一辺の長さとして三角形を描くと、相互作用経路の対称性を反映して不等辺三角形、二等辺三角形、正三角形の三通りが区別される。不等辺三角形 (**Figure 2-6(a)**) のように、3 つの交換相互作用経路が非等価で、 $J_{ij}$  がすべて異なる値をとる場合には、スピン演算子のベクトル結合によりハミルトニアンを解くことはできない。しかし、 $J_{12} = J_{31} = J$  が成り立つ場合 (二等辺三角形に相当 (**Figure 2-6(b)**))、つまりスピンハミルトニアンが

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1) - 2J_{23}\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3$$

である場合は、部分和スピン演算子および全スピン演算子

$$\hat{s}_{23} \equiv \hat{s}_2 + \hat{s}_3$$

$$\hat{S} \equiv \hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_3$$

を定義することで、エネルギー固有値を得ることができる。

二核錯体の場合と同様に、 $\hat{s}_{23}$ と $\hat{S}$ の二乗を展開すると

$$\begin{aligned}\hat{s}_{23}^2 &= (\hat{s}_2 + \hat{s}_3)^2 = \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2 + 2(\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3) \\ &= s_2(s_2 + 1) + s_3(s_3 + 1) + 2(\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= (\hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_3)^2 \\ &= \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2 + 2(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) + 2(\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3) + 2(\hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1) \\ &= s_1(s_1 + 1) + s_2(s_2 + 1) + s_3(s_3 + 1) + 2(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) + 2(\hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3) + 2(\hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1)\end{aligned}$$

となる。したがって、ハミルトニアン $\hat{H}_{\text{HDVV}}$ の交差項を二乗演算子で表現すると、

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J(\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2) - J_{23}(\hat{s}_{23}^2 - \hat{s}_2^2 - \hat{s}_3^2)$$

と整理できる。したがって、エネルギー固有値は、

$$\begin{aligned}E(s_{23}, S) &= -JS(S + 1) + (J - J_{23})s_{23}(s_{23} + 1) + Js_1(s_1 + 1) \\ &\quad + J_{23}[s_2(s_2 + 1) + s_3(s_3 + 1)]\end{aligned}$$

と求められる。ここで、

$$s_{23} = s_2 + s_3, s_2 + s_3 - 1, \dots, |s_2 - s_3|$$

$$S = s_{23} + s_1, s_{23} + s_1 - 1, \dots, |s_{23} - s_1|$$

である。

さらに、3つのスピン間の相互作用がすべて等価で正三角形となる、 $J_{12} = J_{23} = J_{31} = J$ が成り立つ場合には、スピンハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J(\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_3 \cdot \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \cdot \hat{s}_3)$$

となり、スピンハミルトニアンは

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J(\hat{S}^2 - \hat{s}_1^2 - \hat{s}_2^2 - \hat{s}_3^2)$$

である。したがって、エネルギー固有値は、以下のように得られる。

$$E(s_{23}, S) = -JS(S + 1) + s_1(s_1 + 1) + s_2(s_2 + 1) + s_3(s_3 + 1)$$

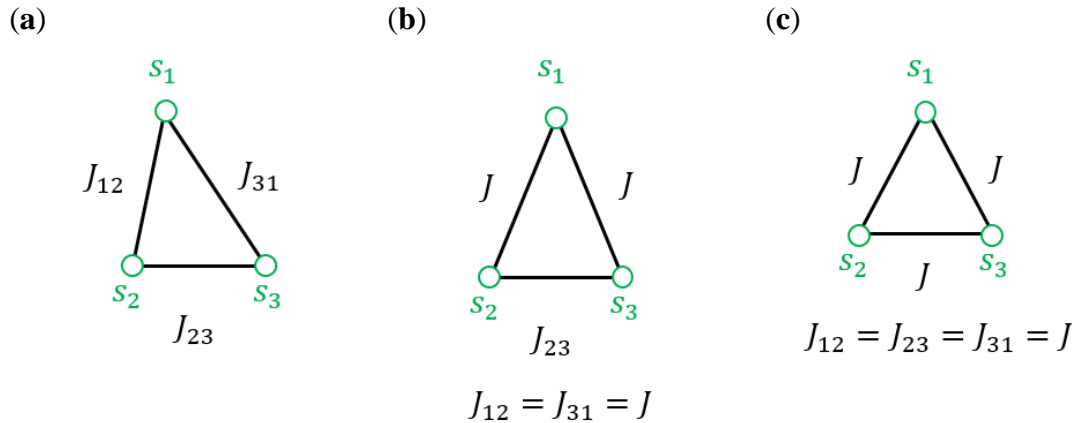


Figure 2-6. Configurations of 3 spins  $s_1$ ,  $s_2$  and  $s_3$ .

この例のように、相互作用経路の対称性が高い場合であれば、スピンハミルトニアンから複雑な計算なしにエネルギー固有値を得ることが可能であり、このようにして HDVV スピンハミルトニアンからエネルギー固有値を得る手続きを神戸のベクトル結合法（Kambe's vector-coupling scheme）もしくは神戸モデル（Kambe model）という。

本研究では、Fe<sub>42</sub> 錯体と Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量および磁化率の解析のために、HDVV スピンハミルトニアンと神戸モデルを用いた。

## 6章 Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量とその解析

### 6.1 平均場モデルを用いた Fe<sub>42</sub> 錯体のスピン準位構造の表現[1]

#### 6.1.1 Fe<sub>42</sub> 錯体の各スピン準位 $S$ のエネルギー固有値 $E(S_T)$

Fe<sub>42</sub> 錯体において、磁性を担っている Fe(III)イオンの電子状態は <sup>6</sup>A と軌道縮退をもたないことが知られている。また Fe<sub>42</sub> 錯体は極めて対称性が高い球状の分子であり、立方対称をもつ（空間群  $Pn\bar{3}n$ ）ために、Fe(III)イオン自身が多少の異方性をもとうとも分子の対称性により相殺されると期待できる。以上から、Fe<sub>42</sub> 錯体においては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考え、以下の Heisenberg-Dirac-Van Vleck スピンハミルトニアン[18,19]

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

を用いて解析を行った。ここで  $\hat{S}_i$ ,  $\hat{S}_j$  は隣接する金属イオンのスピン角運動量、 $J_{ij}$  は隣接した金属イオン  $i, j$  のスピン対間の交換相互作用の大きさである。相互作用経路ごとの相互作用の大きさが未知数であるので、ここでは平均場近似を行いすべてのスピン対が等価に相互作用していると仮定した。Fe<sub>42</sub> 錯体に含まれる 18 個の Fe(III)イオンのスピン量子数をそれぞれ  $\hat{S}_1, \hat{S}_2, \dots, \hat{S}_{18}$ （大きさ  $S = 5/2$ ）、交換相互作用パラメーターを  $J$  と表すと、式は

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J[(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) + \dots + (\hat{S}_{16} \cdot \hat{S}_{17}) + (\hat{S}_{17} \cdot \hat{S}_{18})]$$

と表される。

平均場近似を行ったために、神戸のベクトルモデル[20,21]（5.2 節）が適応でき、スピンハミルトニアンを対角化することなく解くことができる。

具体的には、各スピン角運動量を古典ベクトルとして扱い、全体のスピン量子数  $\hat{S}_T$  を

$$\hat{S}_T \equiv \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6 + \hat{S}_7 + \hat{S}_8 + \hat{S}_9 + \hat{S}_{10} + \hat{S}_{11} + \hat{S}_{12} + \hat{S}_{13} + \hat{S}_{14} + \hat{S}_{15} \\ + \hat{S}_{16} + \hat{S}_{17} + \hat{S}_{18}$$

と定義し、その二乗を計算すると以下のようなになる。

$$\hat{S}_T = 18S(S+1) + 2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) + 2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) + \cdots + 2(\hat{S}_{16} \cdot \hat{S}_{17}) + 2(\hat{S}_{17} \cdot \hat{S}_{18})$$

式を用いれば、スピンハミルトニアンに含まれる交差項を置換することができて、

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J \{ \hat{S}_T^2 - 18S(S+1) \}$$

と書きなおすことができる。したがって、各スピン準位のエネルギーは

$$E(S_T) = -J \{ S_T(S_T + 1) - 18S(S+1) \}$$

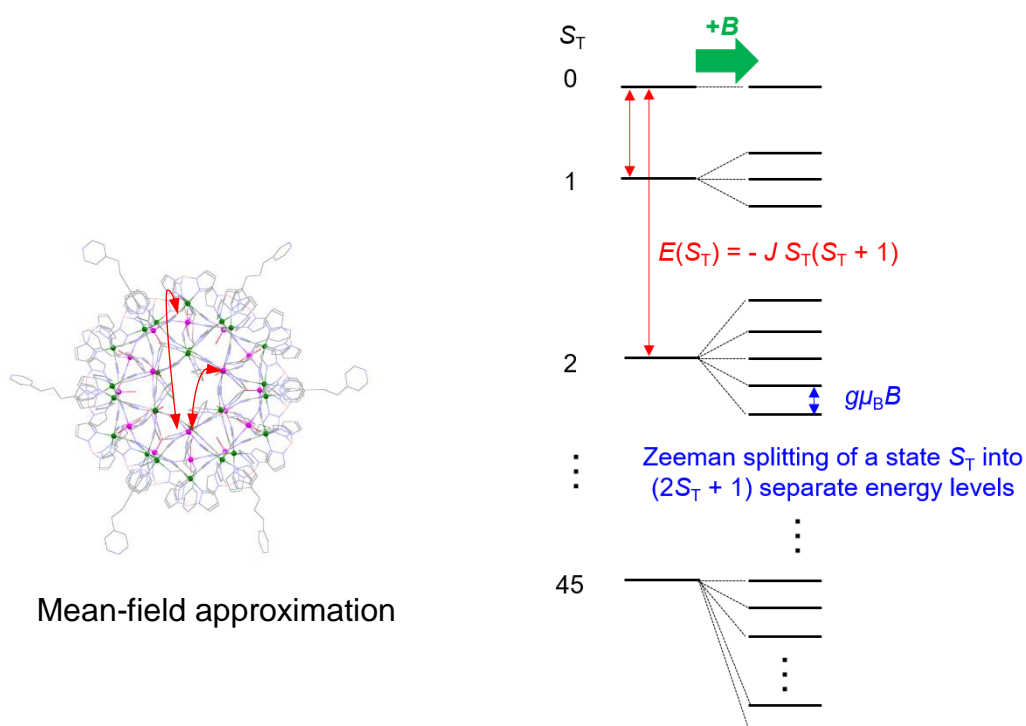
ここで  $S_T = 0, 1, \dots, 45$  である。

と求められる。第二項はすべてのスピン準位に共通する定数項なので、統計平均をとる場合には無視することができるため、エネルギー固有値  $E(S_T)$  は

$$E(S_T) = -J S_T(S_T + 1) \quad S_T = 0, 1, \dots, 45$$

と表現できる。

磁場下では、1次 Zeeman 効果により、スピン量子数  $S_T$  に対応するスピン準位は、 $(2S_T + 1)$  個にエネルギー分裂する (**Figure 2.7**)。



**Figure 2-7.** Spin states with resultant spin  $S_T$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

### 6.1.2 Fe<sub>42</sub> 錯体の各スピン準位 $S_T$ の多重度 $\omega(S_T)$ [1]

さて Fe(III) イオン間の交換相互作用は強磁性的であるので、 $J > 0$  であり、基底スピン準位  $S_T = 45$  の上には  $S_T = 44$  から  $S_T = 0$  にいたる多数の励起スピン準位が存在する。各  $S_T$  に対応するスピン準位は 18 個の Fe<sup>III</sup> イオン ( $S = 5/2$ ) が交換相互作用して生じるために、18 個のスピンの並び方に対応する多重度をもつこととなる。18 個の Fe<sup>III</sup> イオン ( $S = 5/2$ ) が交換相互作用することにより生じる  $S_T (= 0, 1, \dots, 45)$  の多重度  $\omega(S_T)$  は、二項定理を用いて

$$\omega(S_T) = \sum_{j=0}^{18} (-1)^j \binom{18}{j} \binom{18 + (45 - S_T) - j(5 + 1) - 1}{18 - 1} - \sum_{i=1}^{45 - S_T} \omega(S_T + i)$$

と表される。基底スピン準位  $S_T = 45$  は、すべてのスピンの強磁性的に整列することで生じるため、その多重度  $\omega(45)$  は 1 となる。例として、スピン準位  $S_T = 43$  の多重度  $\omega(43)$  を計算すると

$$\omega(43) = (-1)^0 \binom{18}{0} \binom{19}{17} - (\omega(44) + \omega(45)) = \frac{19!}{2!17!} - (17 + 1) = 153$$

となる。これは区別できる 18 人の子供に対して 2 個のボールを 1 人当たり最大 5 個まで分け与える場合の数と同じである。式を用いて計算した各  $S_T$  に対応するスピン準位の多重度  $\omega(S_T)$  を **Table 2-1** に示した。

**Table 2-1.** Number of state  $\omega(S_T)$  with resultant spin  $S_T$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

$S$	$\omega(S_T)$	$S_T$	$\omega(S_T)$	$S_T$	$\omega(S_T)$	$S_T$	$\omega(S_T)$
45	1	33	29078874	21	27774443277	10	392676859413
44	17	32	63453690	20	40181908509	9	426695558393
43	153	31	132207606	19	56618016741	8	449899657801
42	969	30	263914902	18	77736752533	7	459101687319
41	4845	29	506210445	17	104041015784	6	451692915687
40	20349	28	935234397	16	135767946600	5	425968480377
39	74595	27	1667784813	15	172766272776	4	381394804041
38	244851	26	2875873629	14	214380777864	3	318779108505
37	732717	25	4802666175	13	259362685197	2	240310404873
36	2025533	24	7777835631	12	305826233565	1	149456538666
35	5224525	23	12229269345	11	351270075813	0	50720602314
34	12671613	22	18686998161				

Table 4-1 で計算された各  $S_T$  に対応する多重度は、1 次ゼーマン効果によって、一つの多重度につき、 $+g\mu_B B S_Z$  から  $-g\mu_B B S_Z$  の  $(2S_T + 1)$  個に分裂する。したがって、 $B = 0$  T における副準位を含めた各  $S_T$  に対応するスピン状態数  $g(S_T)$  は

$$g(S_T) = (2S_T + 1)\omega(S_T)$$

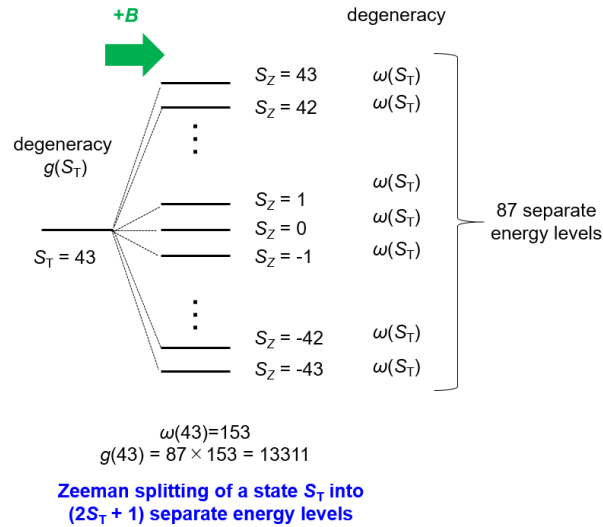
であり、スピン自由度は  $6^{18}$  であるため、

$$\sum_{S=0}^{45} g(S_T) = 6^{18}$$

となる。式を用いて計算した  $g(S_T)$  は Table 4-2 の通りである。平均場モデルにおいて、 $S_T = 43$  に対応するスピン準位のゼーマン分裂の様子および  $\omega(S_T)$  と  $g(S_T)$  の関係を **Figure 2-8** に図示した。

**Table 2-2.** Density of state  $g(S_T)$  with resultant spin  $S_T$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

$S_T$	$g(S_T)$	$S_T$	$g(S_T)$	$S_T$	$g(S_T)$	$S_T$	$g(S_T)$
45	91	33	1948284558	21	1194301060911	10	8246214047673
44	1513	32	4124489850	20	1647458248869	9	8107215609467
43	13311	31	8329079178	19	2208102652899	8	7648294182617
42	82365	30	16098809022	18	2876259843721	7	6886525309785
41	402135	29	29866416255	17	3641435552440	6	5872007903931
40	1648269	28	53308360629	16	4480342237800	5	4685653284147
39	5893005	27	91728164715	15	5355754456056	4	3432553236369
38	18853527	26	152421302337	14	6217042558056	3	2231453759535
37	54953775	25	244935974925	13	7002792500319	2	1201552024365
36	147863909	24	381113945919	12	7645655839125	1	448369615998
35	370941275	23	574775659215	11	8079211743699	0	50720602314
34	874341297	22	840914917245				



**Figure 2-8** Spin states with resultant spin  $S_T = 43$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

### 6.1.3 スピン準位に由来する磁気熱容量と磁化のシミュレーション

18 個の  $S = 5/2$  のスピン間の交換相互作用パラメーターを  $J$ （平均場近似）とした場合、分配関数は

$$Z(\beta) = \sum_i \omega(S_T) e^{-\beta \Delta E(S_T, S_Z, B)}$$



と表される。ここで $\beta$ は逆温度 ( $\beta = 1/k_B T$ )、 $\omega(S_T)$ は式で求めたスピン多重度、 $\Delta E(S_T, S_Z, B)$ は基底準位からのエネルギー差で

$$\Delta E(S_T, S_Z, B) = E(S_T) - g\mu_B S_Z B - E_{\min}$$

計算できる。

$$E(S_T) = -JS_T(S_T + 1)$$

基底スピンが  $S = 45$  であれば、ゼーマン分裂を考慮すると、磁場  $B$  における基底準位のエネルギー  $E_{\min}$  は、

$$E_{\min} = E(45) - 45g\mu_B B$$

と表される。

スピン準位に対する分配関数が計算できれば、磁気熱容量  $C_{\text{mag}}$  は

$$C_{\text{mag}} = -k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} = N_A k_B \beta^2 \left\{ \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left( \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 \right\}$$

と計算できる。ここで  $Z'(\beta) = (\partial Z(\beta)/\partial \beta)$ 、 $Z''(\beta) = (\partial^2 Z(\beta)/\partial \beta^2)$  である。本研究では、式を用いて  $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量のシミュレーションを行い、実測値に対して非線形最小二乗法を適用し、パラメーター  $J$  を求めた。

## 6.2 実験

### 6.2.1 試料

$[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  の粉末試料を用いた。

この試料は、九州大学 先導物質化学研究所 姜 舜徹先生（現在広島大学大学院）佐藤 治先生から提供していただいたものである。化学式、分子量、元素分析の結果は以下の通りである。

化学式:  $\text{C}_{450}\text{H}_{548}\text{B}_{24}\text{F}_{18}\text{Fe}_{42}\text{N}_{240}\text{O}_{88}\text{S}_6$

分子量:  $13866.19 \text{ g mol}^{-1}$

元素分析

Calcd. C, 38.98; H, 3.98; B, 1.87; F, 2.47; Fe, 16.92; N, 24.24; O, 10.15; S, 1.39

Found C, 39.17; H, 3.88; N, 23.93

### 6.2.2 断熱法による $\text{Fe}_{42}$ 錯体の定圧熱容量測定

#### 6.2.2.1 サンプルング

熱容量測定には、本研究室で作製した断熱法用測定セル（MC17 型および MC9 型）を用いた。同じ粉末試料について、蒸留水による水和なし（MC17 セル使用）、とあり（MC9 セル使用）の二回、測定をおこなった。これは、保存中に水和水が一部脱離している可能性を危惧したためである。以下にサンプルングの手順を示す。

#### サンプルングの手順

##### ① セルの乾燥および秤量

セルは、事前にデシケーターを用いて真空乾燥を行い、セル本体およびシールに用いるねじ、インジウム線の質量を秤量した。

断熱法による熱容量測定では、試料とセルの熱伝導を十分に確保するために、熱伝導媒体としてヘリウムガスが導入された状態でセルを密閉する必要がある。そこで、以下の②～④の操作はヘリウムガスバック中で行った。

##### ② セルへの粉末試料のサンプルング

セルに粉末試料をミクロスパチュラで入れ、そのままセルを開放状態でヘリウムガスバック中の小型デシケーターに移した。

##### ③ 試料の水和（MC9 セルでの測定のみ）

デシケーター内に蒸留水約 20 mL がはいったバイアル管を入れた状態で、小型デシケーターを密閉した。約 3 日間、試料と蒸留水を共存させた。これは、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の水和水が保存に伴い一部脱水した可能性を考慮しておこなった。

#### ④ 試料入りセルの密閉

粉末試料をいれたセルを直径 3 mm のインジウム線を用いて密閉した。インジウム線をセル本体とセルのふたのフランジ部分に挟みこみ、セルのふたと本体が密閉されるようにねじをドライバーで締めることによりインジウムが押しつぶされ密閉できる。十分にシールされたセルをヘリウムガスバックから取り出し、再度ドライバーを用いて、ねじを増し締めし十分に密閉した。

#### ⑤ 秤量

試料を含めたセルの質量を天秤で秤量した。秤量後、セルをデシケーターで 30 分真空乾燥したのちに、再度セルの質量を秤量し、試料をいれたセル全体の質量とした。真空乾燥はセル外部に吸着した不要な水分を取り除くためである。また真空乾燥前後で秤量を行うことで、セルが十分に密閉されているかを確認することができる。今回のサンプリングにおいては、ヘリウムガスの漏れは確認されなかった。

#### ⑥ 試料の質量の決定

①で測定した空のセルの質量と⑤で測定した試料入りの本体の質量から試料の質量を計算できる。また熱容量測定において熱力学諸量の絶対値を精度よく決定するためには、試料の質量を正しく得る必要がある。そこで秤量時の温度と試料の密度を用いて浮力補正を行った。

#### ⑦ 測定

得られた試料の入ったセルを断熱型熱量計にとりつけ、4-4-2-2 節の条件で測定を行った。

#### 6.2.2.2 断熱法による $\text{Fe}_{42}$ 錯体の定圧熱容量測定

断熱法による  $\text{Fe}_{42}$  錯体の定圧熱容量測定は、本研究室既設の断熱型熱量計[20]で行った。水となしの試料は、Series 1: 9-300 K, Series 2: 50-100 K の 2 シリーズについて測定した。測定に使用した試料量は、0.08028 g (5.79  $\mu\text{mol}$ ) (浮力補正済み) である。

水和後の試料は、信頼できる熱容量データを得るために、以下の 6 シリーズにおいて測定を行った (Series 1: 7.5-300 K, Series 2: 147-300 K, Series 3: 270-300 K,

Series 4: 95-161 K, Series 5: 241-300 K, Series 6: 101-245 K)。測定に使用した試料量は、0.03811 g (2.75  $\mu\text{mol}$ ) (浮力補正済み) である。

### 6.2.3 緩和法による $\text{Fe}_{42}$ 錯体の定圧熱容量測定

緩和法による  $\text{Fe}_{42}$  錯体の定圧熱容量測定は、本研究室既設の緩和型熱量計 (PPMS, Quantum Design) で行った。印加磁場 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 9 T について、温度領域 1.85 ~ 150 K は  $^4\text{He}$  冷却システム、0.36 ~ 20 K は熱量計付属の  $^3\text{He}$  冷却システムを用いて測定を行った。用いた試料量はそれぞれ 2.5123 mg (181 nmol) と 1.1031 mg (79.6 nmol) である。なお試料量は、空の DSC パンと試料をのせた DSC パンの質量をマイクロ天秤で測定し、試料の密度と質量測定時の温度を用いて浮力補正を行い決定した。

なお本測定は、断熱法による熱容量測定と同様、約 3 日間、蒸留水と共存させた粉末試料をペレット状にして測定した。

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 Fe<sub>42</sub>錯体の定圧熱容量

#### 6.3.1.1 断熱法による Fe<sub>42</sub>錯体の定圧熱容量測定

水和前に測定した Series 1 および Series 2、水和後に測定した Series 1 から 6 までの定圧熱容量を **Figure 2-9** に示した。水和前後で明確な違いは見られなかった。

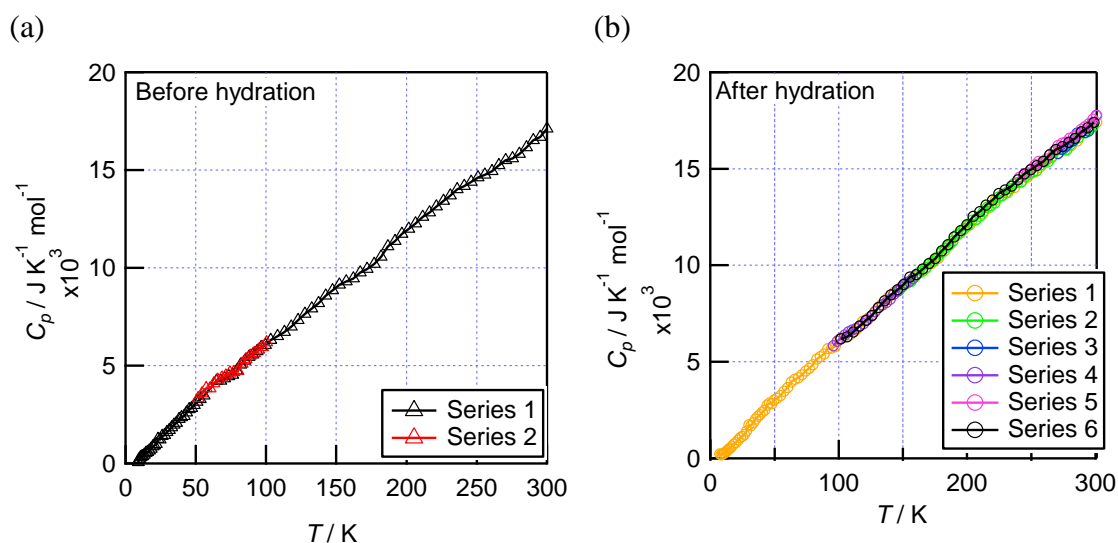
水和後に熱容量を測定した試料を元素分析したところ、水和前（試料の初期状態）に比べ、炭素に対する水素の割合がわずかに増加し、より理論値に近づいた。

水和前 : C, 39.17; H, 3.88; N, 23.93 (H/C = 0.099、H/N = 0.162、C/N = 1.64)

水和後 : C, 38.58; H, 3.93; N, 23.63 (H/C = 0.102、H/N = 0.166、C/N = 1.63)

Calcd. C, 38.98; H, 3.98; N, 24.24 (H/C = 0.102、H/N = 0.164、C/N = 1.61)

以上の結果から、水和前後で Fe<sub>42</sub> 錯体の組成はほぼ変化しないが、水和後の試料の方がより理想組成に近いと考え、これ以降は水和後の試料について測定をおこなった。



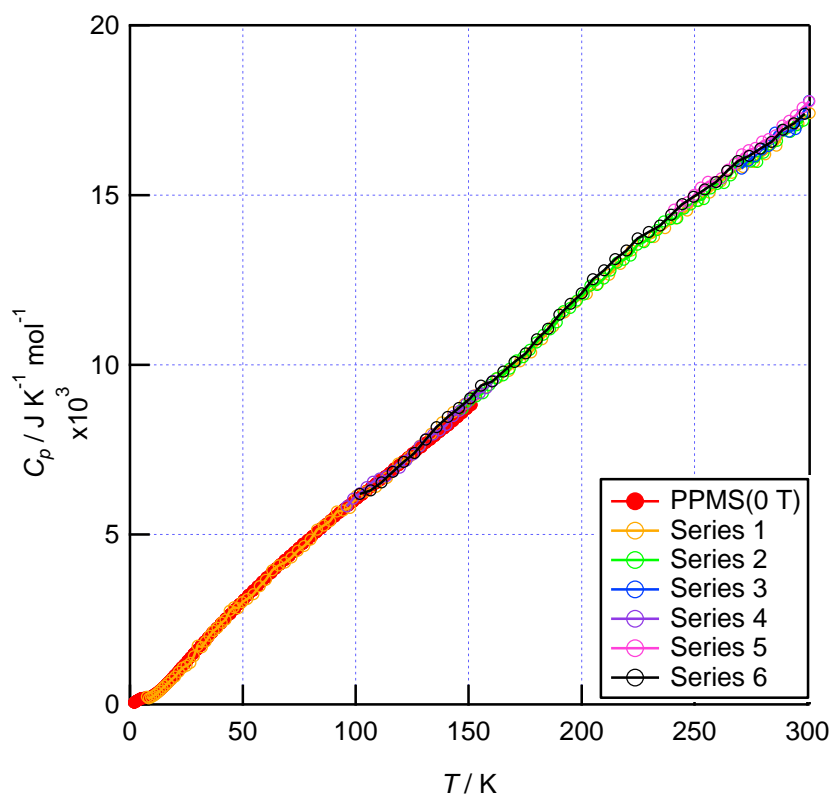
**Figure 2-9** Temperature dependence of heat capacity of Fe<sub>42</sub> complex (a) before and (b) after hydration measured by the adiabatic method.

#### 6.3.1.2 緩和法による Fe<sub>42</sub>錯体の定圧熱容量測定

##### 断熱法による結果との比較

Fe<sub>42</sub> 錯体の断熱法と緩和法による  $B = 0$  T での定圧熱容量を **Figure 2-10** に示した。また緩和法で測定された定圧熱容量 (PPMS(0 T)) は、断熱法で測定された定圧熱容量と比較したところ、緩和法の測定温度域においてほぼ同じプロッ

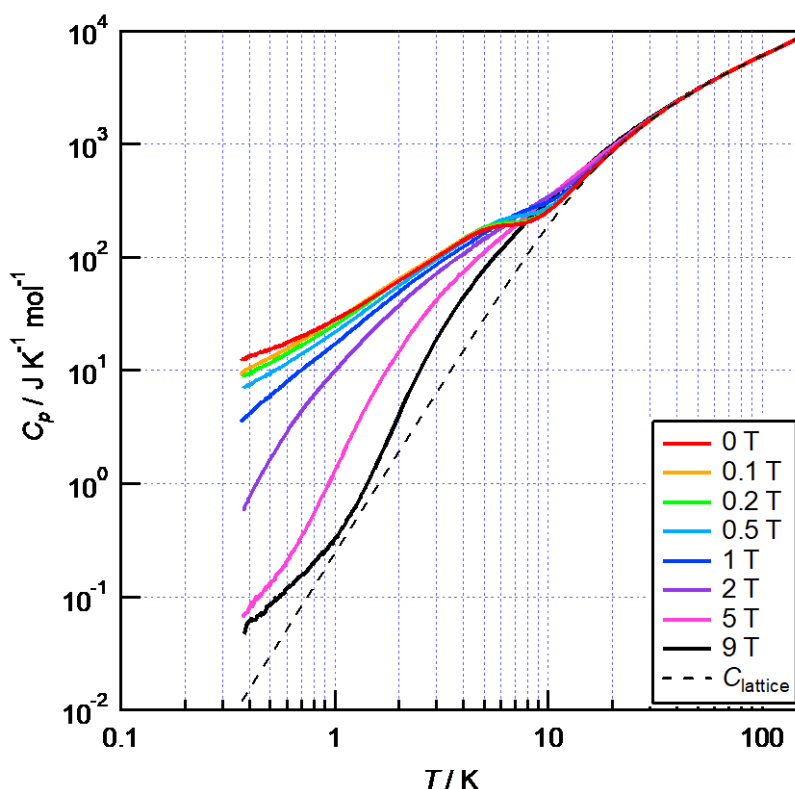
トが得られた。緩和法においては、セルにマウントした試料の一部が測定時に熱的に接触が悪い場合に、熱容量が小さく測定される場合がある。今回得られた緩和法による熱容量データは、熱容量の絶対値を精度よく決定できる断熱法のデータとよく一致したため、熱容量の絶対値に関して信頼できると考えられる。



**Figure 2-10** Temperature dependence of heat capacity of  $\text{Fe}_{42}$  complex measured by the adiabatic method.

## Fe<sub>42</sub> 錯体の定圧熱容量の温度・磁場依存性

次に、緩和型熱量計（PPMS）を用いて測定した、Fe<sub>42</sub> 錯体の定圧熱容量の温度・磁場依存性を **Figure 2-11** に示す。印加磁場の値を変えて測定を行ったところ、高温領域（ $T > 40$  K）ではほぼ変化がみられず、主に格子熱容量が観測されていることがわかる。一方、低温領域（ $T < 40$  K）において、印加磁場の变化に伴う熱容量の顕著な変化がみられた。これは、磁場印加に伴うスピン準位のゼーマン分裂を反映した挙動であり、低温領域では、格子熱容量に加え、磁気熱容量が観測されていることを示唆している。



**Figure 2-11** Temperature dependence of heat capacity of Fe<sub>42</sub> complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T.

## 温度のべき級数関数を用いた格子熱容量の見積もり

磁気熱容量についてより詳細に議論を行うために、格子熱容量を見積もり、実測の定圧熱容量から差し引くことで磁気熱容量の分離を試みた。Fe<sub>42</sub> 錯体において磁性を担うのは 18 個の高スピン状態（ $S = 5/2$ ）の Fe(III)イオンであるために、得られる磁気熱容量は、 $18R \ln 6 = 268 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ものエントロピーを内包したショットキー型熱容量だと考えられる。磁気エントロピーの値に注意して、格子熱容量を見積もり、磁気熱容量を分離した (**Figure 2-12**)。ここで

は、ショットキー熱容量は高温極限において  $T^2$  に比例することと、低温の格子熱容量は温度の奇数べきの級数でよく表されることを考慮し、 $B = 0 \text{ T}$  における定圧熱容量の  $19 \text{ K}$  付近のデータに対して、

$$C_p = A_1 T^3 + A_2 T^5 + A_3 T^7 + A_4 T^9 + A_5 T^{-2}$$

を用いて非線形最小二乗法により係数を決定した。得られた係数から低温側 ( $T < 19.5 \text{ K}$ ) の格子熱容量は、

$$C_{\text{lattice}} = A_1 T^3 + A_2 T^5 + A_3 T^7 + A_4 T^9$$

と表される。

高温側 ( $T > 19.5 \text{ K}$ ) は  $B = 0 \text{ T}$  の定圧熱容量の値から  $A_5 T^{-2}$  を差し引いた値が格子熱容量とほぼ等しいと考えられる。式で決定した  $A_5$  を用いて、 $B = 0 \text{ T}$  のデータからショットキーの寄与を除いたプロットに対して、温度のべき級数で近似を行った。

$$C_{\text{lattice}} = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^3 + B_4 T^4 + B_5 T^5$$

本研究で用いた格子熱容量の関数は以下の通りである。

$T < 19.4808 \text{ K}$

式において

$$A_1 = 0.24235, A_2 = -0.00058088,$$

$$A_3 = 7.8776 \times 10^{-10}, A_4 = -4.4729 \times 10^{-10}$$

$19.4808 \text{ K} < T < 42.5696 \text{ K}$

式において

$$B_0 = -201.03, B_1 = 7.3957, B_2 = 3.8888, B_3 = -0.10605,$$

$$B_4 = 0.0014559, B_5 = -8.7346 \times 10^{-6}$$

$42.5696 \text{ K} < T < 93.93205 \text{ K}$

式において

$$B_0 = 723.71, B_1 = -35.787, B_2 = 3.6395, B_3 = -0.058329,$$

$$B_4 = 0.00043099, B_5 = -1.2273 \times 10^{-6}$$

$T > 93.93205 \text{ K}$

式において

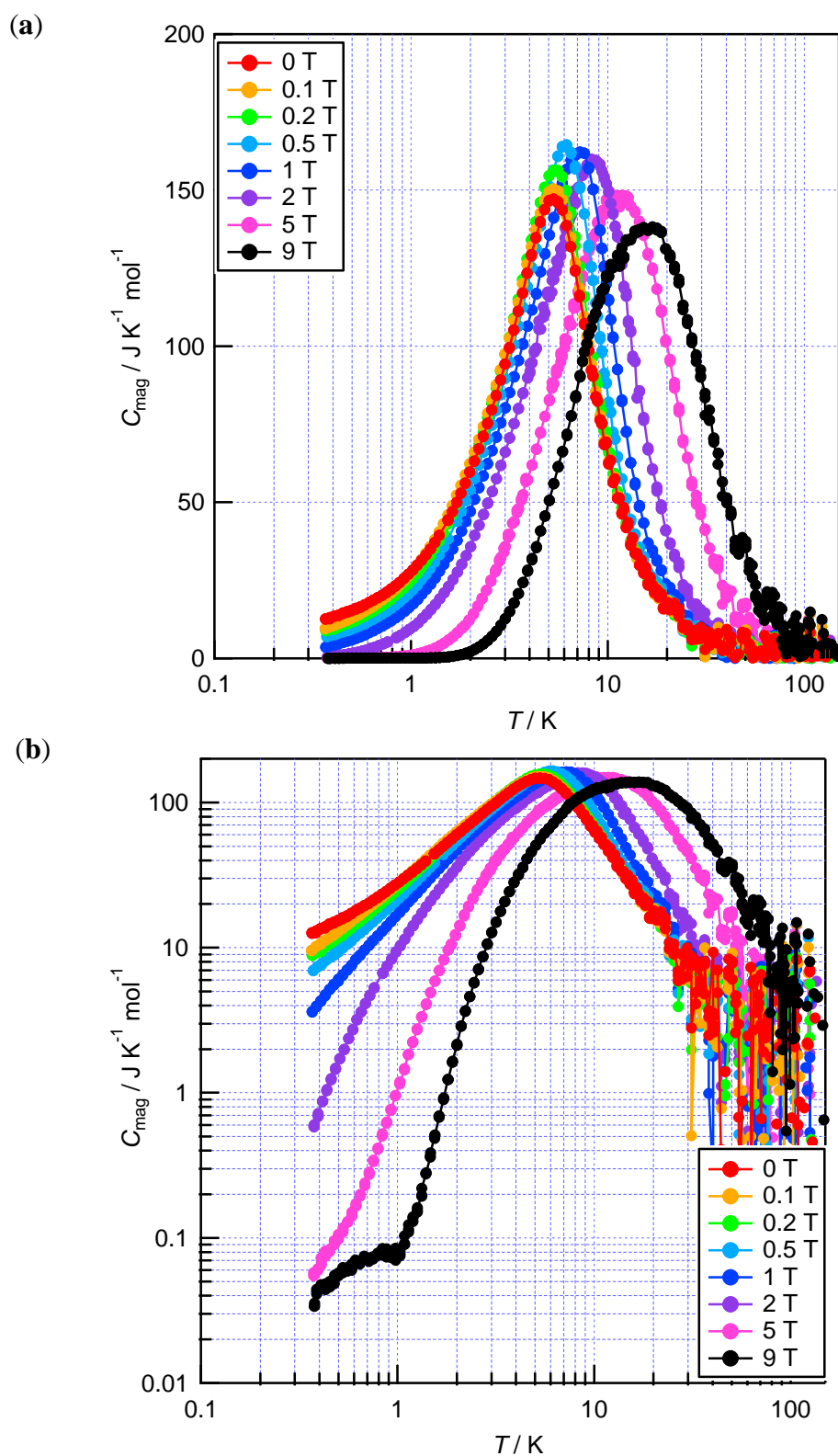
$$B_0 = -66696, B_1 = 3008.4, B_2 = -51.436, B_3 = 0.44424,$$

$$B_4 = -0.001904, B_5 = 3.2409 \times 10^{-6}$$

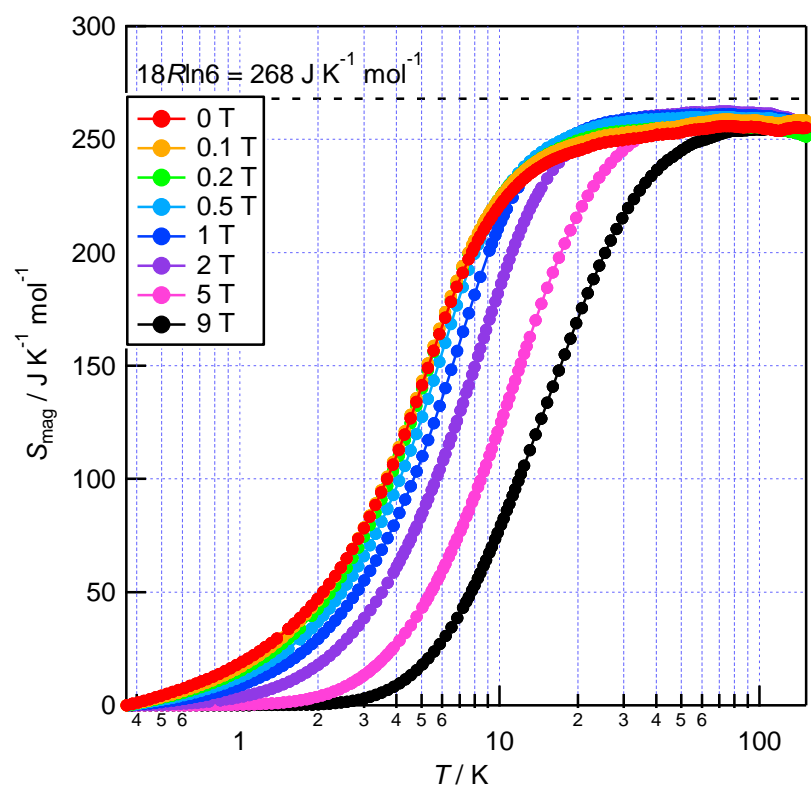


## Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量とエントロピー

得られた磁気熱容量  $C_{\text{mag}}$  の温度・磁場依存性を **Figure 2-12** に示す。まず  $B = 0$  T においては  $T = 5.3$  K を頂点とするブロードなピークが得られた。また印加磁場の増大に伴い、ピークトップが高温側にシフトしながらピーク高さが変化する挙動が観測された。これは磁場印加に伴うスピン準位のゼーマン分裂により、基底準位を基準としたときの各準位への励起に必要なエネルギーが増加した結果だと考えられる。このとき、磁気エントロピーを 0.36 K からの累積エントロピーとしてプロットすると、高温においてどの磁場下でも理論値 ( $268 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) に近い値を示している (**Figure 2-13**)。このことは温度のべき級数を用いた格子熱容量の見積もりがある程度正しいことを示唆している。どの磁場においても少しエントロピーが理論値より小さいのは、もちろん格子熱容量の見積もりの誤差の影響もあるが、特に低磁場下で得られた磁気熱容量が測定した温度の下限 ( $T = 0.36$  K) においてもまだ有限の値をもつことが理由の一つであると考えられる。また磁気熱容量の温度依存性を両対数プロットすると、 $B = 5$  T と 9 T の磁気熱容量において、 $T < 1$  K の温度域にこぶ状の熱異常が確認された (**Figure 2-12(b)**)。この熱異常の候補の一つは、鉄元素の同位体  $^{57}\text{Fe}$  原子の核スピン準位に由来するショットキー熱容量である。 $^{57}\text{Fe}$  原子は核スピン  $I = 1/2$  をもち、自然界に存在する鉄の 2.2% が  $^{57}\text{Fe}$  であると知られている[22]。Fe<sub>42</sub> 錯体に含まれる  $^{57}\text{Fe}$  の核スピン準位が、内部磁場と外部磁場によりエネルギー分裂しショットキー熱容量が観測されることは十分ありうる。しかし、今回の測定で観測されたこぶは、 $T = 1$  K 付近であり、超微細分裂が通常みられる温度域よりも高い[23]。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを  $T \sim 1.0$  K で測定すれば、核スピン準位  $I = 1/2$  のエネルギー分裂の大きさが得られ、確認できると考えられるが、本研究ではこれ以上言及しない。



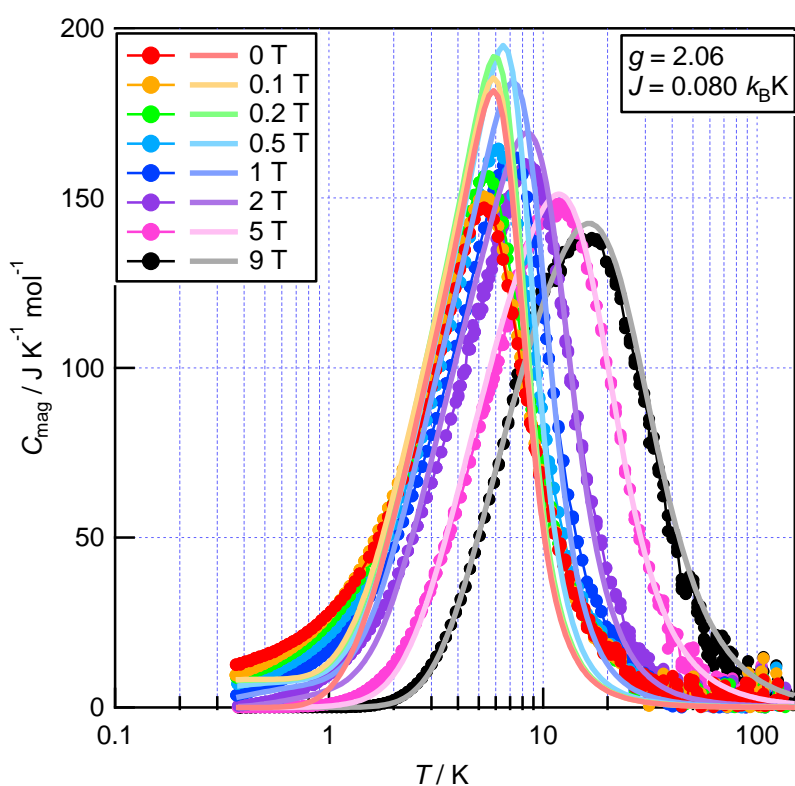
**Figure 2-12** (a) Magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T; (b) Magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T as log-log plot.



**Figure 2-13** Magnetic entropy of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T.

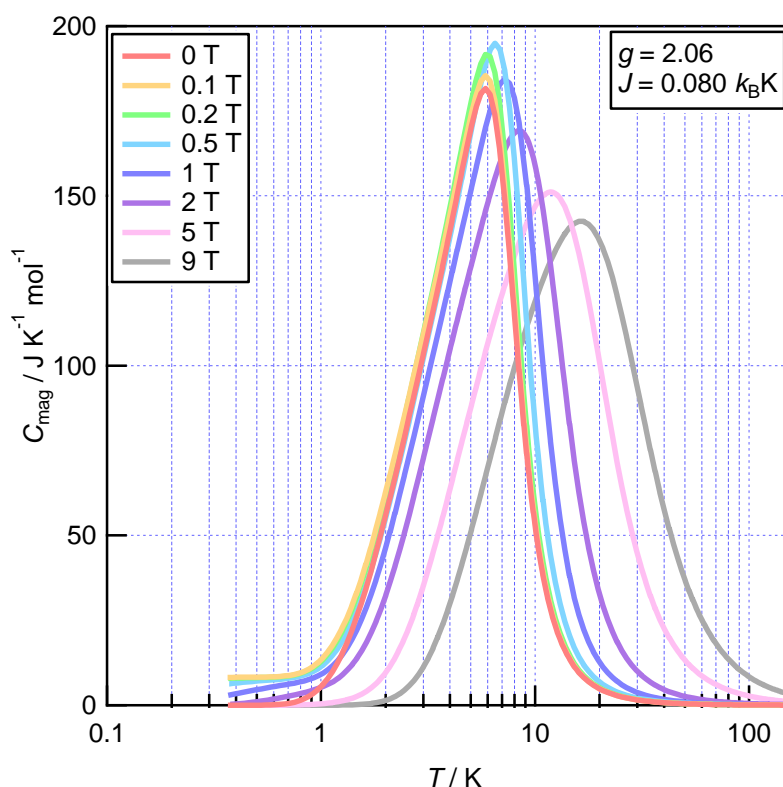
### 6.3.2 平均場モデルを用いたショットキー磁気熱容量解析

Fe<sub>42</sub> 錯体のスピン準位および各スピン間の交換相互作用について知見を得るために、ショットキー磁気熱容量の解析を試みた。Fe<sub>42</sub> 錯体のショットキー磁気熱容量に対して、節で述べた理論式を用いた非線形最小二乗法を適用した結果を **Figure 2-14** に示した。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について、同時フィッティングを行ったところ、 $g$  因子と交換相互作用パラメーター  $J$  はそれぞれ  $g = 2.06$ 、 $J = 0.080 k_B K$  と得られた。特に高磁場 ( $B = 5$  T,  $9$  T) において、実測値をよく再現していることがわかる。



**Figure 2-14** Simulated and measured magnetic heat capacity of Fe<sub>42</sub> complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T.

より詳しく実測値と比較するために、計算値のみを **Figure 2-15** にプロットした。



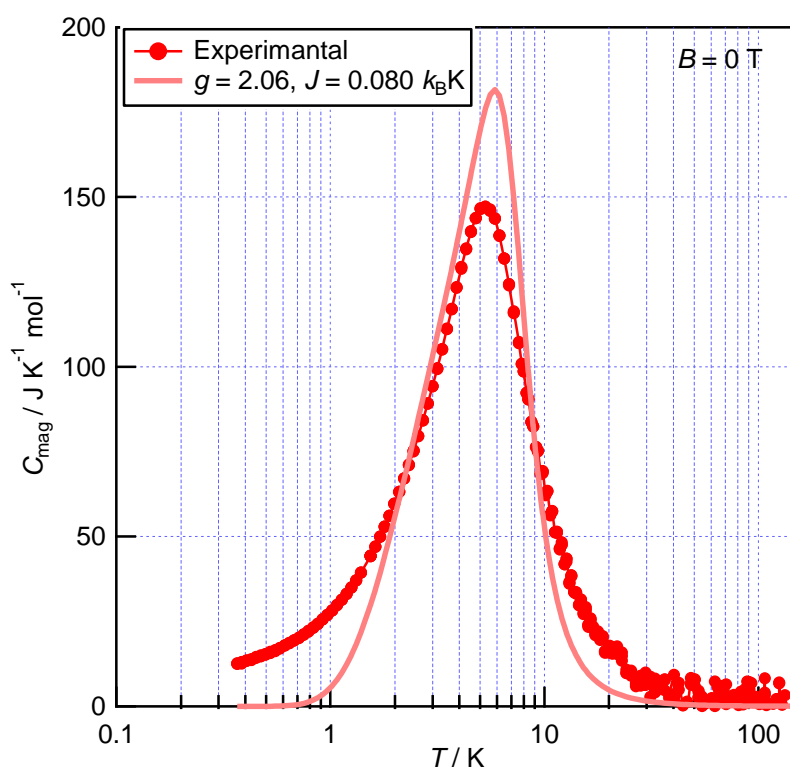
**Figure 2-15** Simulated magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T.

計算された磁気熱容量の理論値において、 $B = 0$  T では、 $T = 5.9$  K を頂点とするブロードなピークが得られた。そして印加磁場の増大に伴い、高温側に熱容量のピークトップがシフトした。この計算された熱容量の頂点の温度の絶対値、およびその磁場依存性は実測値をよく再現した。

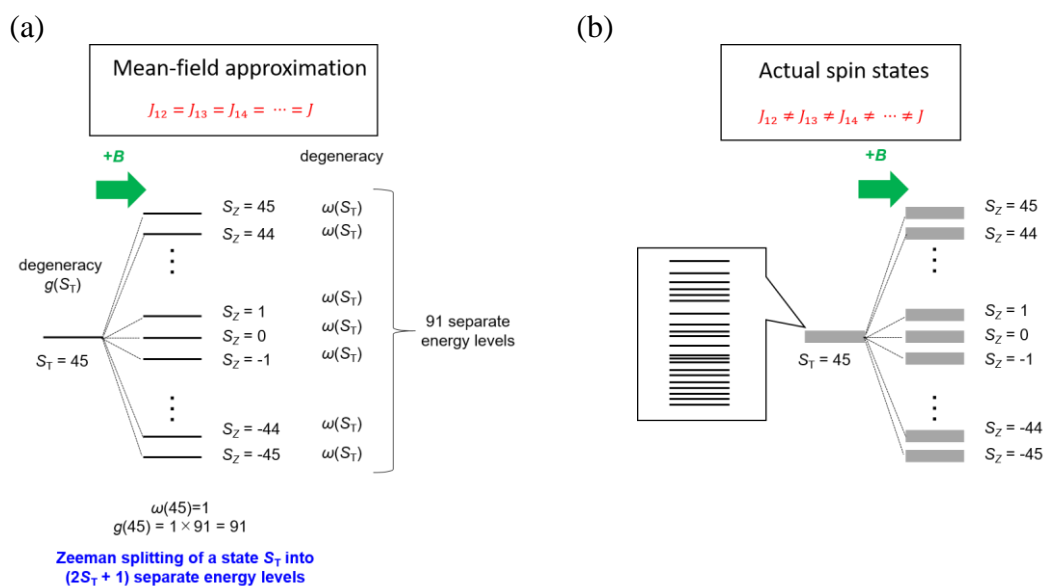
また計算された熱容量の各磁場におけるピーク高さに関しては、特に低磁場において、絶対値はあまり実測値を再現できていないが、磁場依存性はよく再現した。**Figure 2-15** に示されたように、印加磁場の値が大きくなるにつれて、0-0.5 T においてはピーク高さが印加磁場とともに増大したのに対し、それ以上ではピーク高さが減少している。この挙動は、**Figure 2-12(a)** に示した実測値の温度・磁場依存性をよく再現できている。

実測値と平均場モデルによる計算で大きく異なるのは、低磁場における熱容量の極低温 ( $T < 2$  K) の挙動である。 $B = 0$  T の実測の磁気熱容量と平均場モデルによる計算された磁気熱容量の温度依存性を **Figure 2-16** にプロットした。実測の熱容量は、本研究で測定した最低温度  $T = 0.36$  K においても有限の値をもっており、 $\text{Fe}_{42}$  錯体のスピン準位の基底準位付近が小さなエネルギー幅で分裂していることを示唆している。一方、計算された磁気熱容量は、温度域  $T < 0.6$  K ではほぼ 0 であり、実測値を再現できていない。これは、平均場モデルで

は、交換相互作用  $J$  の不均一性を取り入れてないために、0 T において  $S_T = 45$  の基底スピン準位が  $(2S_T + 1) = 91$  縮重した状態を仮定していることに起因すると考えられる (**Figure 2-17**)。このように、平均場モデルを用いた計算により、磁気熱容量の温度・磁場依存性を大まかに再現することができたが、基底準位付近のスピン準位を正確に表現することができなかった。既約テンソル演算子展開など、平均場近似を超えて相互作用経路の不均一性を取り込めばモデルの改善が可能だと考えられる。

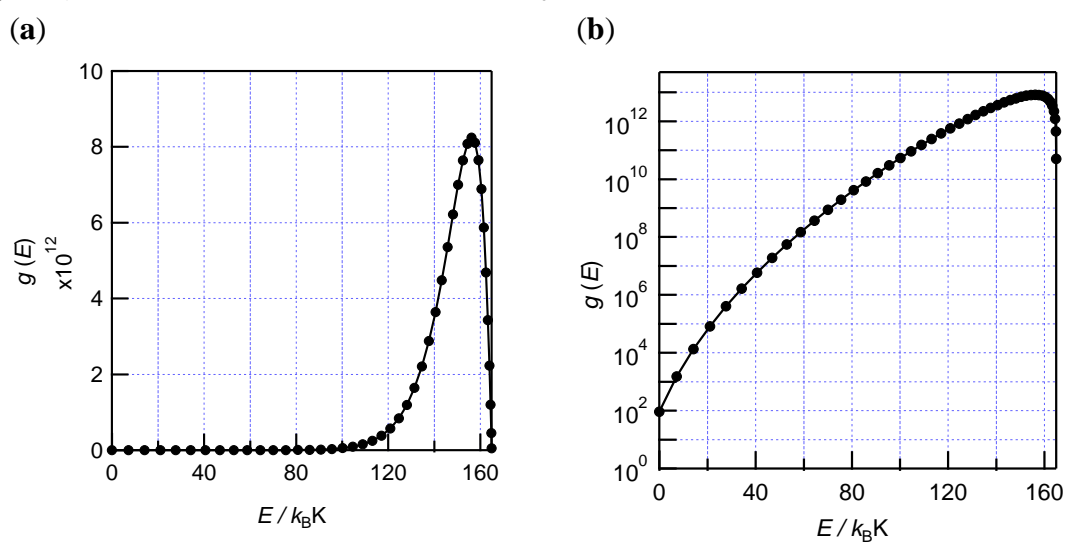


**Figure 2-16** Simulated and measured magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B = 0$  T.



**Figure 2-17** Spin states with resultant spin  $S_T = 45$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

平均場モデルを用いた計算から、得られた  $J$  および  $g$  値を用いて、 $B = 0$  T における各  $S_T$  における状態数  $g(S_T)$  (Table 2-2) を基底準位からのエネルギー  $\Delta E(S_T)$  に対してプロットした (Figure 2-18)。これは、スピン自由度に対する状態密度  $g(E)$  にあたり、約  $160$   $k_B K$  ものエネルギー範囲にわたって、スピン準位が存在していることが示されている。



**Figure 2-18** (a) Density of states with resultant spin  $S_T$  for the isotropically-coupled 18-spin system; (b) density of states with resultant spin  $S_T$  for the isotropically-coupled 18-spin system.

## 6.4 6章の総括

6章では、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の定圧熱容量の温度・磁場依存性を測定し、 $6^{18}$  ものスピンの準位に由来するショットキー型の磁気熱容量を観測した。高スピン状態の  $\text{Fe(III)}$  イオン ( $S = 5/2$ ) 18 個のスピン間の等方的な交換相互作用のみでスピン準位が表現できると仮定し、HDVV スピンハミルトニアンを用いて磁気熱容量の解析を行った。ここでは、スピンスピン間の交換相互作用経路の大きさがすべて等価なパラメーター  $J$  であるという平均場近似の下で、ハミルトニアンを神戸モデルで解き、エネルギー固有値を  $J$  の関数として求めた。得られたエネルギー固有値と各スピン準位の多重度を用いて、実測の磁気熱容量をシミュレートしたところ、磁気熱容量の温度および磁場依存性を大まかに再現することに成功した ( $g = 2.06$ ,  $J = 0.080 \text{ k_B K}$ )。残念ながら計算された熱容量は、低磁場における実測の磁気熱容量をあまり再現できていない。特に  $B = 0 \text{ T}$  における極低温 ( $T < 1 \text{ K}$ ) において、その違いは顕著であり、これは平均場モデルでは基底準位付近のスピン準位を正確に表現できていないためで、交換相互作用パラメーター  $J$  の不均一性を導入すればモデルの改善が可能と考えられる。さて、6章で行ったように、何らかのモデルを用いて準位構造(状態密度)を求め、その統計平均で熱容量をシミュレートする手法は、簡便であるため一般によく用いられるが、今回のようにモデルの選択が難しい場合には、モデルが過度に単純化したものになりがちで、最適化されたモデルパラメーターも物理的意味の乏しいものになってしまいがちである。そこで我々は、モデルに依存しない“実測の”スピン状態密度を得るために、測定した磁気熱容量から状態密度への逆変換の手法も検討した。その内容については、第2部で紹介する。



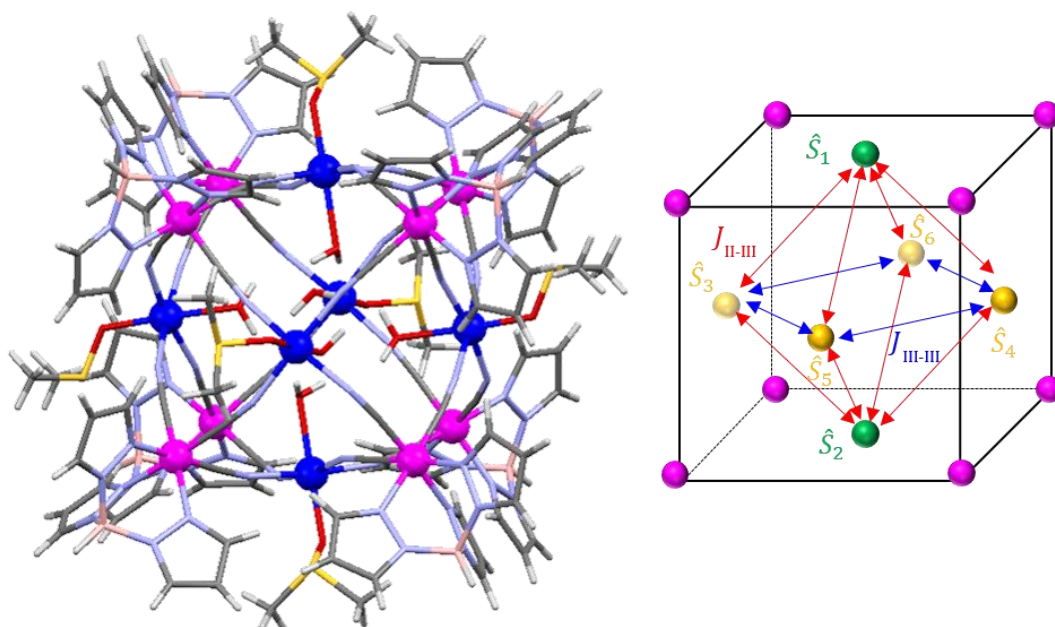
## 7章 Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量とその解析

### 7.1 解析方法

#### 7.1.1 HDVV スピンハミルトニアンとモデルを用いた Fe<sub>14</sub> スピン準位の表現

Fe<sub>14</sub> 錯体において磁性を担うのは、2つの高スピン状態 ( $S=2$ ) の Fe(II)イオンと4つの高スピン状態 ( $S=5/2$ ) の Fe(III)イオンである。Fe<sub>14</sub> 錯体のケージ構造を立方体に見立てた場合、上記の6つのスピンは立方体の中心に位置する。残り8つの鉄イオンは低スピン状態 ( $S=0$ ) の Fe(II)イオンであり、立方体の頂点にあたる。ここでは、Fe<sub>42</sub> 錯体と同様に、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仮定して、HDVV スピンハミルトニアン (5-1 節) を用いて解析を行った。

2つの高スピン状態 ( $S=2$ ) の Fe(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  $\hat{S}_3$ 、 $\hat{S}_4$ 、 $\hat{S}_5$ 、 $\hat{S}_6$  と表す。これら6つのスピンを立方体の面心位置に置く場合に、2つの Fe(II)イオンの配置は、①となりあった二つの面もしくは、②向かい合った二つの面の面心の二通りの位置関係が考えられる。実際の Fe<sub>14</sub> 錯体における Fe(II)イオンの配置が上記の二通りのうちどちらであるかは帰属されていないが、対称性が高い②の配置がエネルギー的に安定であると考え、ここでは②のスピン配置を仮定して解析を行った (Figure 2-19)。



**Figure 2-19** Structure of Fe<sub>14</sub> complex and configuration of 6 spins with isotropic exchange interactions  $J_{\text{II-III}}$  and  $J_{\text{III-III}}$ .

ここでは、Fe<sub>42</sub> 錯体と同じく、スピン間の等方的な交換相互作用でスピン準位を表すことができるとし、HDVV スピンハミルトニアン[18,19]を用いた。各スピン対間の交換相互作用経路の大きさは、Fe<sub>42</sub> 錯体の場合と同様、未知数であるが、Fe<sub>14</sub> 錯体におけるスピン間の距離から、立方体の対面に位置する Fe(II)イオン同士のスピン間の相互作用はそのほかに比べて小さく無視できると考えられる。そこで、Fe(II)イオンと Fe(III)イオンのスピン対間と Fe(III)イオン同士のスピン対間の二種類の交換相互作用パラメーター ( $J_{\text{II-III}}$  および  $J_{\text{III-III}}$ ) でスピン準位が表現できるとみなし、計算を行った。

Fe(II)イオンと Fe(III)イオンのスピン対間の交換相互作用パラメーターを  $J_{\text{II-III}}$ 、Fe(III)イオン同士のスピン対間の交換相互作用パラメーターを  $J_{\text{III-III}}$  とすると、HDVV スピンハミルトニアンは、以下のように表される。

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{HDVV}} &= -2J_{\text{III-III}}[(\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6)] \\ &\quad -2J_{\text{II-III}}[(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5) \\ &\quad \quad + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_6)] \\ &= -2J_{\text{III-III}}(\hat{S}_3 + \hat{S}_4) \cdot (\hat{S}_5 + \hat{S}_6) - 2J_{\text{II-III}}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \cdot (\hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6)\end{aligned}$$

### 7.1.2 神戸のベクトルモデルによるエネルギー固有値の計算

ここで、Fe<sub>42</sub> 錯体と同様に 神戸のベクトルモデル[20,21]を用いて、得られたスピンハミルトニアンを解く。合成スピン角運動量を

$$\begin{aligned}\hat{S}_{\text{T}} &\equiv \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6 \\ \hat{S}_{12} &\equiv \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \\ \hat{S}_{34} &\equiv \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \\ \hat{S}_{56} &\equiv \hat{S}_5 + \hat{S}_6 \\ \hat{S}_{3456} &\equiv \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6\end{aligned}$$

と定義すれば、

スピンハミルトニアンは、以下のように整理することができる。

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = J_{33} [\hat{S}_{34}^2 + \hat{S}_{56}^2 - \hat{S}_{3456}^2] + J_{23} [\hat{S}_{12}^2 + \hat{S}_{3456}^2 - \hat{S}_{\text{T}}^2]$$

ここで式から式への変形には、以下の合成スピン角運動量の二乗の計算式を用いた。

$$\hat{S}_{12}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)$$

$$\hat{S}_{34}^2 = (\hat{S}_3 + \hat{S}_4)^2 = \hat{S}_3^2 + \hat{S}_4^2 + 2(\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4)$$

$$\hat{S}_{56}^2 = (\hat{S}_5 + \hat{S}_6)^2 = \hat{S}_5^2 + \hat{S}_6^2 + 2(\hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6)$$

$$\begin{aligned}
\hat{S}_{3456}^2 &= (\hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6)^2 \\
&= \hat{S}_3^2 + \hat{S}_4^2 + \hat{S}_5^2 + \hat{S}_6^2 \\
&\quad + 2\{(\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6)\} \\
\hat{S}_T^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5 + \hat{S}_6)^2 \\
&= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_3^2 + \hat{S}_4^2 + \hat{S}_5^2 + \hat{S}_6^2 \\
&\quad + 2\{(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4) \\
&\quad + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5) + (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5) \\
&\quad + (\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6) + (\hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6)\}
\end{aligned}$$

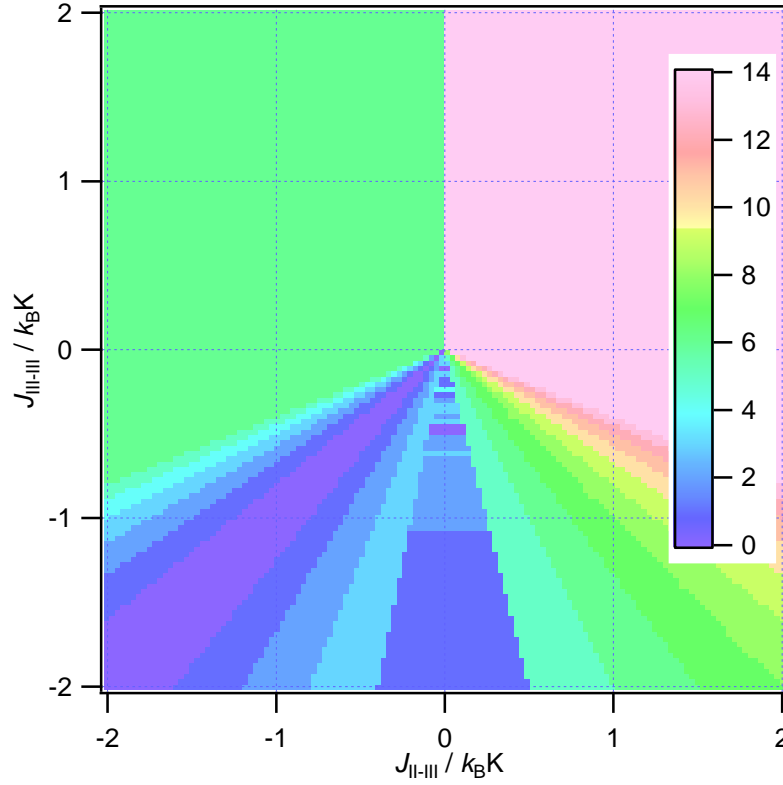
したがって、この系においても、神戸モデルを適用し、スピンハミルトニアンを容易に解くことが可能であり、スピン準位のエネルギー固有値は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
E(S_{\text{total}}, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}) &= J_{33}[S_{34}(S_{34} + 1) + S_{56}(S_{56} + 1) - S_{3456}(S_{3456} + 1)] \\
&\quad + J_{23}[S_{12}(S_{12} + 1) + S_{3456}(S_{3456} + 1) - S_T(S_T + 1)]
\end{aligned}$$

各スピン量子数がとり得る値は以下の通りである。

$$\begin{aligned}
S_{12} &= (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots, |S_1 - S_2| = 4, 3, 2, 1, 0 \\
S_{34} &= (S_3 + S_4), (S_3 + S_4 - 1), \dots, |S_3 - S_4| = 5, 4, 3, 2, 1, 0 \\
S_{56} &= (S_5 + S_6), (S_5 + S_6 - 1), \dots, |S_5 - S_6| = 5, 4, 3, 2, 1, 0 \\
S_{3456} &= (S_{34} + S_{56}), (S_{34} + S_{56} - 1), \dots, |S_{34} - S_{56}| = 10, 9, \dots, 1, 0 \\
S_T &= (S_{12} + S_{3456}), (S_{12} + S_{3456} - 1), \dots, |S_{12} - S_{3456}| = 14, 13, \dots, 1, 0
\end{aligned}$$

式から自明のように、2つの交換相互作用パラメーター $J_{\text{II-III}}$ 、 $J_{\text{III-III}}$ の値によって、各スピン量子数 $S_T$ に対応するスピン準位のエネルギー固有値の値が大きく変化するため、基底スピンの値も変化する。このハミルトニアンで表されるエネルギー準位の基底スピンの値を $J_{\text{II-III}}$ 、 $J_{\text{III-III}}$ に対してプロットした (**Figure 2-20**)。



**Figure 2-20** Simulated ground spin states of Fe<sub>14</sub> complex.  $J_{II-III}$  is the exchange integral between Fe<sup>II-HS</sup> ion and Fe<sup>III-HS</sup> ion, and  $J_{III-III}$  is the exchange integral between Fe<sup>III-HS</sup> ions.

この系の  $Z$  軸方向に外部磁場  $B$  を印加した場合には、第一次ゼーマン効果によりスピン準位は分裂する。 $S_T$  に対応するスピン準位は、 $(2S_T + 1)$  個にエネルギー分裂するため、全体のハミルトニアンは

$$\hat{H} = g\mu_B S_Z B + J_{33}[S_{34}(S_{34} + 1) + S_{56}(S_{56} + 1) - S_{3456}(S_{3456} + 1)] \\ + J_{23}[S_{12}(S_{12} + 1) + S_{3456}(S_{3456} + 1) - S_T(S_T + 1)]$$

となる。ここで、 $S_Z = S_T, S_T - 1, S_T - 2, -S_T - 1, -S_T$  である。

### 7.1.3 モデルを用いた磁気熱容量および磁化率の解析

#### 7.1.3.1 エネルギー固有値を用いた分配関数の計算

式のエネルギー固有値を用いれば、すべてのスピン自由度に対応する分配関数は、Fe<sub>42</sub> 錯体の場合と同様に、

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta \Delta E(S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z)}$$

と表される。ここで、各スピン準位の基底準位からのエネルギー差  $\Delta E$  は、

$$\Delta E(S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z) = E(S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}) - g\mu_B S_Z B - E_{\min}$$

である。ここで、基底準位のエネルギー固有値 $E_{\min}$ は、二つの交換相互作用パラメーター $J_{\text{II-III}}$ および $J_{\text{III-III}}$ の値により、どのスピン準位が基底準位であるかが異なるため、交換相互作用経路の値が不明な現時点では決定できない (**Figure 2-20**)。そこで、 $\text{Fe}_{14}$  錯体の磁気熱容量および磁化率の解析において非線形最小二乗法を適用する際には、交換相互作用パラメーターの値を変化させるたびに、0 Tにおける各スピン準位のエネルギー固有値 $E(S_{\text{T}}, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456})$ の大きさを比較し、最も小さなエネルギーをとる準位を基底準位として採用した。

### 7.1.3.2 7.1.3.2 磁気熱容量の解析

$\text{Fe}_{14}$  錯体の磁気熱容量は、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の場合と同様に、モデルに基づいたスピン準位構造より、

$$C_{\text{mag}} = -k_{\text{B}}\beta^2 \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} = N_{\text{A}} k_{\text{B}} \beta^2 \left\{ \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left( \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 \right\}$$

と計算できる。

磁場誘起構造相転移がない系であれば、印加磁場  $B$  において測定された定圧熱容量  $C_p(B)$  は磁場に依存しない格子熱容量と磁場に対して顕著な変化を示す磁気熱容量に分離できると考えられる。

$$C_p(B) = C_{\text{lattice}} + C_{\text{mag}}(B)$$

この仮定に基づき、本研究では以下の二種類の方法で格子熱容量の寄与を除き、磁気熱容量解析を行った。

一つ目の方法では、まず実測の定圧熱容量  $C_p$  から格子熱容量  $C_{\text{lattice}}$  を見積もり、差し引くことで、スピン準位に由来する磁気熱容量を分離した。得られた磁気熱容量の温度・磁場依存性に対して、非線形最小二乗法を適用した。これは  $\text{Fe}_{42}$  錯体で行った方法と同じである。もう一つの方法では、磁場  $B$  において測定された定圧熱容量と異なる磁場  $B'$  において測定された定圧熱容量の差を計算することで格子熱容量の寄与を除いた。式が成り立つ場合には、は式のように磁気熱容量の差にあたるため、式と各スピン準位のエネルギー固有値を用いれば計算することが可能である。

$$\begin{aligned} \Delta C_p(B) &= C_p(B) - C_p(B') \\ &= C_{\text{mag}}(B) - C_{\text{mag}}(B') \end{aligned}$$

本研究では、上記の二種類の方法で解析を行い、パラメーター ( $g$  値、 $J_{\text{II-III}}$ 、 $J_{\text{III-III}}$ ) を決定した。

### 7.1.3.3 7.1.3.3 磁化率の解析

#### $\text{Fe}_{14}$ 錯体の磁化曲線の解析

スピン量子数  $S$  の常磁性体の常磁性磁化は、印加磁場の増大に伴い急激に増加し、スピン量子数  $S$  と  $g$  値で表される極限值  $gS$  で飽和することが知られている。また反磁性磁化  $M_{\text{dia}}$  は反磁性磁化率  $\chi_{\text{dia}}$  ( $< 0$ ) に磁場  $B$  をかけた値で表される。したがって、常磁性体の反磁性の寄与も含めた全体の磁化  $M_T$  は印加磁場  $B$  の増大に伴い、低磁場側では常磁性磁化  $M_{\text{para}}$  の飽和の寄与が大きいために全体の磁化は増大し、常磁性磁化がすでに飽和した高磁場領域では、反磁性磁化  $M_{\text{dia}}$  の磁場依存性により全体の磁化  $M_T$  が減少する。

$$M_T(B, T) = M_{\text{para}}(B, T) + M_{\text{dia}}(B) = M_{\text{para}}(B, T) + \chi_{\text{dia}} B$$

物質の反磁性磁化率は、Pascal 則から見積もることが可能であるが、式を用いれば、実測の磁化曲線から解析的に得ることが可能である。本研究では、常磁性磁化を  $g$  値および 2 つの交換相互作用パラメーターを用いた Van-Vleck 式

$$M_{\text{VV}}(B, T) = \frac{\sum_{S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z} g \mu_B S_Z \exp\left(-\frac{\Delta E(S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z)}{k_B T}\right)}{\sum_{S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z} \exp\left(-\frac{\Delta E(S_T, S_{12}, S_{34}, S_{56}, S_{3456}, S_Z)}{k_B T}\right)}$$

で表した。

$T = 2 \text{ K}$  において測定された全体の磁化  $M_T$  が

$$M_T(B, 2 \text{ K}) = M_{\text{VV}}(B, 2 \text{ K}) + \chi_{\text{dia}} B$$

で表現されとし、非線形最小二乗フィッティングにより  $g$  値、 $J_{\text{II-III}}$ 、 $J_{\text{III-III}}$ 、 $\chi_{\text{dia}}$  を決定した。

### Fe<sub>14</sub> 錯体の磁化率の温度依存性

Fe<sub>14</sub> 錯体の磁化率の温度依存性についても、磁化曲線と同様に常磁性磁化を Van Vleck 式を用いて解析を行った。モル磁化率  $\chi_m [\text{emu mol}^{-1}]$  と温度の積を温度に対してプロットした  $\chi_m T$ - $T$  プロットが、

$$\chi_m T(B, T) = \frac{N_A \mu_B \times 10^{-3} \times (M_{\text{VV}}(B, T) + \chi_{\text{dia}} B)}{B \times 10^4} \times T$$

と表されとし、非線形最小二乗フィッティングを行った。ここで、 $B[\text{T}]$  は印加磁場、 $T[\text{K}]$  は温度、 $N_A$  はアボガドロ定数 ( $= 6.022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、 $\mu_B$  はボーア磁子 ( $= 9.274009994 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) である。

## 7.2 実験

### 7.2.1 試料

本研究の測定には、 $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hydrotris}(\text{pyrazolyl})\text{borate})(\text{CN})_3\}_{24}\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6\{\text{Fe}^{\text{III}}(1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})(\text{H}_2\text{O})\}_{12}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  の粉末試料を用いた。

この試料は、九州大学 先導物質化学研究所 佐藤 治先生から提供していただいたものである。化学式、分子量は以下の通りである。

化学式:  $\text{C}_{108}\text{H}_{128}\text{B}_8\text{Fe}_{14}\text{N}_{72}\text{O}_{12}\text{S}_6$

分子量:  $3687.4244 \text{ g mol}^{-1}$

### 7.2.2 緩和法による定圧熱容量測定

緩和法による  $\text{Fe}_{14}$  錯体の定圧熱容量測定は、 $\text{Fe}_{42}$  錯体同様に、本研究室既設の緩和型熱量計 (PPMS, Quantum Design) で行った。印加磁場 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 5, 9 T について、 $B = 0 \text{ T}$  では、温度領域 0.36-200 K、それ以外の磁場においては温度領域 0.36-100 K において測定をおこなった。なお温度領域 1.85 ~ 200 K は  $^4\text{He}$  冷却システム、0.36 ~ 20 K は熱量計付属の  $^3\text{He}$  冷却システムを用いて測定を行った。用いた試料量はそれぞれ 2.5347 mg (687.4 nmol) と 1.1031 mg (299.2 nmol) であり、これらの値はマイクロ天秤で秤量した値に対して浮力補正を行い決定した。どちらの測定においても、アピエゾングリースをセルにのせた状態で Addenda 測定を行ったのちに、ペレット状にした試料をその上にマウントし本測定を行った。

### 7.2.3 SQUID 磁束計による磁化率測定

$\text{Fe}_{14}$  錯体の磁化の磁場依存性は、本学理学研究科分析機器測定室所蔵の SQUID 磁束計 (MPMS XL7AC, Quantum Design) で行った。試料は、ポリイミドカプセルに詰めた状態で磁気測定用のストローの中央に固定し、磁気測定用のサンプルロッドにとりつけ、測定を行った。用いた試料量は、事前に測定した空のカプセルの質量 (37.418 mg) を試料入りのカプセルの質量を差し引いて、試料量 (14.010 mg (3.79  $\mu\text{mol}$ )) を求めた。

$\text{Fe}_{14}$  錯体の磁化曲線を、温度  $T = 2 \text{ K}$ 、印加磁場範囲  $B : 0\text{-}7 \text{ T}$  で測定した。また磁化率の温度依存性は、 $B = 1 \text{ T}$  において磁場冷却およびゼロ磁場冷却を行い、温度領域  $T : 2\text{-}300 \text{ K}$  で測定した。さらに、同じ試料を用いて複数の磁場 ( $B : 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ T}$ ) において同様に測定を行った。

## 7.3 結果と考察

### 7.3.1 Fe<sub>14</sub> 錯体のショットキー磁気熱容量と磁気相転移

#### 7.3.1.1 7.3.1.1 緩和法による Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量測定

##### Fe<sub>14</sub> 錯体の定圧熱容量の磁場依存性

Figure 2-21 に Fe<sub>14</sub> 錯体の定圧熱容量の磁場依存性を示した。まず印加磁場  $B = 0$  T の定圧熱容量において、それぞれ  $T = 3.5$  K と  $0.8$  K を頂点とする二つのピークが観測された。印加磁場の値を変化させると、どちらのピークも顕著な磁場依存性を示した。

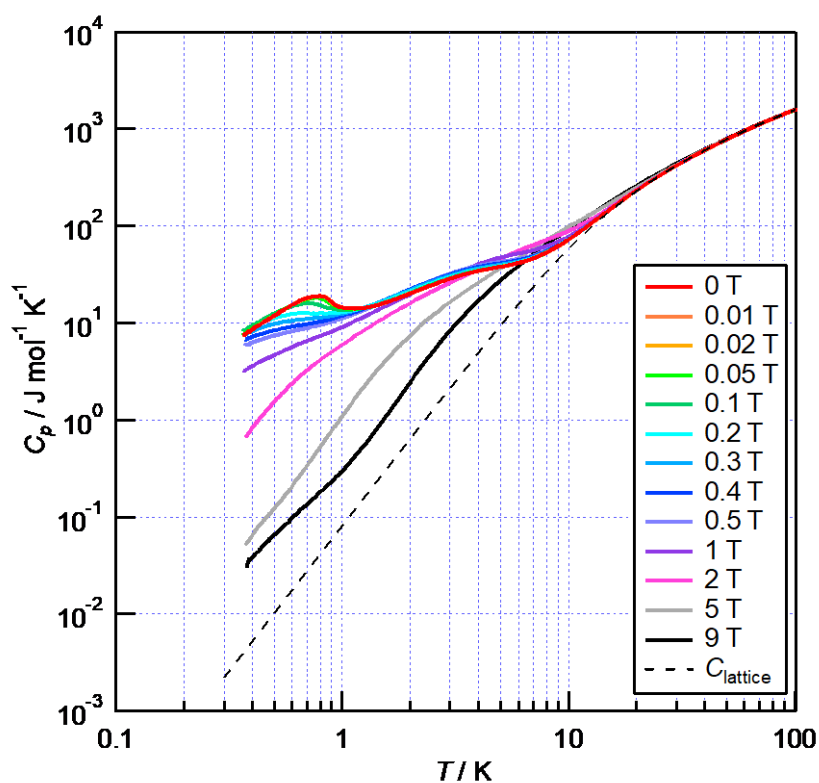


Figure 2-21 Temperature dependence of heat capacity of Fe<sub>14</sub> complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T.

##### 温度のべき級数関数を用いた格子熱容量の見積もり

Fe<sub>42</sub> 錯体と同様に、Fe<sub>14</sub> 錯体の格子熱容量を温度のべき級数関数で見積もり、磁気熱容量の分離を試みた。

$$C_{\text{lattice}} = A_1 T^3 + A_2 T^5 + A_3 T^7 + A_4 T^9$$
$$C_{\text{lattice}} = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^3 + B_4 T^4 + B_5 T^5$$



本研究で用いた格子熱容量の関数は以下の通りである。

$T < 19.5295 \text{ K}$

式において

$$A_1 = 0.081346, A_2 = -0.00028725, \\ A_3 = 5.826 \times 10^{-7}, A_4 = -4.8707 \times 10^{-10}$$

$19.5295 \text{ K} < T < 39.7007 \text{ K}$

式において

$$B_0 = -16.056, B_1 = -4.4979, B_2 = 1.6537, B_3 = -0.059103, \\ B_4 = 0.0010689, B_5 = -7.8331 \times 10^{-6}$$

$39.7007 \text{ K} < T < 71.167 \text{ K}$

式において

$$B_0 = -671.02, B_1 = 75.223, B_2 = -2.3743, B_3 = 0.049213, \\ B_4 = -0.00050626, B_5 = 2.0421 \times 10^{-6}$$

$T > 71.167 \text{ K}$

式において

$$B_0 = 11849, B_1 = -775.71, B_2 = 20.88, B_3 = -0.27205, \\ B_4 = 0.0017535, B_5 = -4.4814 \times 10^{-6}$$

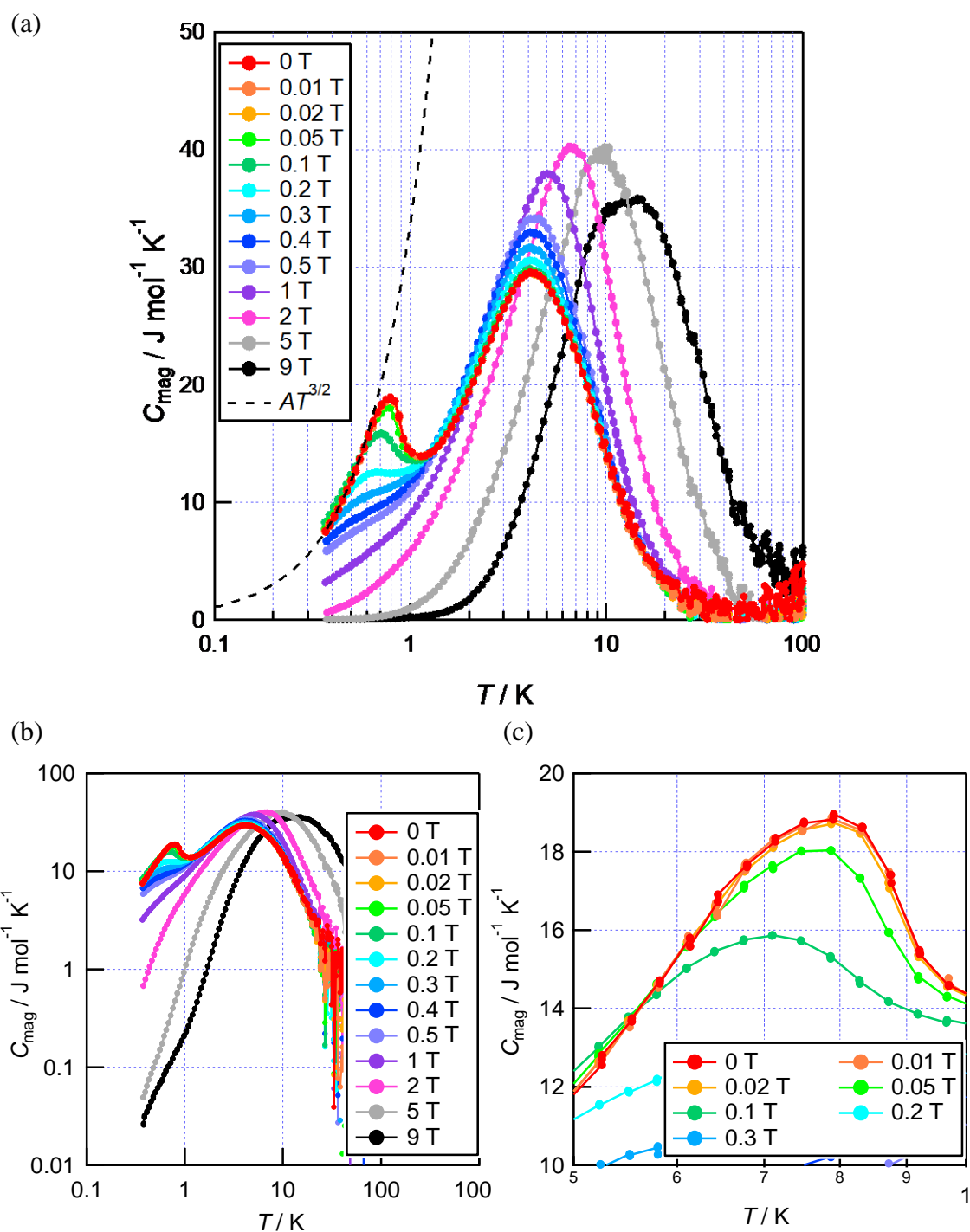
#### Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量とエントロピー

得られた磁気熱容量を **Figure 2-22** に示した。なお  $B = 0 \text{ T}$  での磁気熱容量に対して、対応するエントロピーを  $T = 0 \text{ K}$  からの累積エントロピーとして計算すると、 $S_{\text{mag}}(0 \text{ T}) = 82.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  が得られ、スピン自由度に対応する磁気エントロピーに近い値であった ( $S_{\text{mag}} = R \ln(5^2 \times 6^4) = 86.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )。

$B = 0 \text{ T}$  の磁気熱容量において、 $T = 3.5 \text{ K}$  付近に観測されたピークは、磁場印加に伴いピークトップが大きく高温側にシフトした (**Figure 5-5(a)**)。これは、Fe<sub>42</sub> 錯体で観測されたのと同様に、スピン準位に由来するショットキー型磁気熱容量であると考えられる。磁場印加に伴う高温側へのシフトは、スピン準位のゼーマン分裂に伴い、より高いエネルギーのスピン準位が多くなったことに対応する。一方、 $B = 0 \text{ T}$  での磁気熱容量の低温側 ( $T = 0.8 \text{ K}$ ) のピークに着目すると、 $0.8 \text{ K}$  以下における立ち上がりは  $T^{3/2}$  に比例していることがわかる (**Figure 2-22(b)**)。強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体における長距離磁気

秩序が温度上昇に伴いスピン配向が乱れる場合に、極低温における磁気熱容量の温度依存性は、スピン波の素励起として扱うことができ、 $T^{d/n}$  ( $d$ : 磁気格子の次元、 $n$ : 強磁性体またはフェリ磁性体では  $n=2$ 、反強磁性体では  $n=1$ ) に比例することが知られている[24]。 $\text{Fe}_{14}$  錯体の結晶構造からは低次元性がみられないため、3次元的な強磁性相転移の可能性が疑われた。しかし、低温側 ( $T=0.8\text{ K}$ ) のピークは、わずかな磁場印加に伴って、ピークトップが低温側に徐々にシフトしながら、ピークトップの値が劇的に減少し、 $B>0.5\text{ T}$  ではほぼ消滅した (**Figure 2-22(c)**)。この磁場依存性は、先行研究で報告された反強磁性磁気相転移における熱容量の変化とよく一致する[25]。

常磁性スピנקラスターは、一般に、分子間磁氣的相互作用が分子内の磁氣的相互作用に比べて相対的に小さいために、測定温度域では分子間相互作用による長距離秩序化が観測されない場合が多いが、近年、クラスターのいくつかにおいて、常磁性—強磁性相転移や常磁性—反強磁性相転移が報告されている[23,26]。これらのクラスターの磁気相転移の原因として、磁気双極子—双極子相互作用[26]または分子間の超交換相互作用[23]であると主張されている。 $\text{Fe}_{14}$  錯体において観測された  $T=0.8\text{ K}$  付近のピークは、その磁場依存性を踏まえると何らかの分子間磁氣的相互作用による反強磁性磁気相転移に対応する可能性が高い。確認のためには、極低温での磁気測定が必須であり、今後行いたい。



**Figure 2-22** (a) Magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T; (b) Magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T as log-log plot; (c) Field dependence of magnetic heat capacity at low temperatures.

### 7.3.1.2 モデルを用いたショットキー磁気熱容量の解析

#### Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量に対するフィッティング

Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量において、高温側に観測されたピークは、スピン準位に由来するショットキー型の磁気熱容量だと考えられる。そこで、7.1 節で求めたエネルギー固有値を用いて、Fe<sub>14</sub> 錯体の常磁性相におけるショットキー磁気熱容量のシミュレーションを行った。印加磁場  $B = 0, 1, 2, 5, 9$  T において測定された磁気熱容量に関して、同時フィッティングを行った。ただし、 $B = 0$  T において得られた磁気熱容量は、秩序相の寄与が現れる低温域はのぞき、温度域  $T > 2.2$  K のデータのみを用いた。

今回解析を行うモデルでは、交換相互作用パラメーターを二種類 ( $J_{\text{II-III}}$ 、 $J_{\text{III-III}}$ ) 用いてスピン準位を表現している (5-3-1 節)。 $J_{\text{II-III}}$  と  $J_{\text{III-III}}$  の正負の組み合わせとしては、①  $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} > 0$ 、②  $J_{\text{II-III}} < 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} > 0$ 、③  $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} < 0$ 、④  $J_{\text{II-III}} < 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} < 0$  の 4 通りが考えられる。非線形最小二乗法は初期値の値が計算の収束および得られる解に大きく影響するため、なるべく真の値に近い初期値を用いる必要があるが、現時点では  $J_{\text{II-III}}$  と  $J_{\text{III-III}}$  の真の値はもちろんその符号さえも未知数である。そこで  $J_{\text{II-III}}$  と  $J_{\text{III-III}}$  に関して、以下の 4 通りの初期値を用いて解析を試みた。また  $g$  値に関しては、 $g = 2$  に固定した場合と固定しない場合について計算を行った。非線形最小二乗法から得られたパラメーターを以下に示した。

① 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3$  k<sub>B</sub>K、 $J_{\text{III-III}} = +0.3$  k<sub>B</sub>K、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = 0.113 \text{ k}_B\text{K}, J_{\text{III-III}} = 0.643 \text{ k}_B\text{K}, g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 16240.8)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (a))

$$J_{\text{II-III}} = 0.123 \text{ k}_B\text{K}, J_{\text{III-III}} = 0.670 \text{ k}_B\text{K}, g = 1.85 \quad (\chi^2 = 15766.2)$$

② 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3$  k<sub>B</sub>K、 $J_{\text{III-III}} = +0.3$  k<sub>B</sub>K、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = -0.242 \text{ k}_B\text{K}, J_{\text{III-III}} = 0.617 \text{ k}_B\text{K}, g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 28422.6)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (b))

$$J_{\text{II-III}} = -0.238 \text{ k}_B\text{K}, J_{\text{III-III}} = 0.508 \text{ k}_B\text{K}, g = 2.77 \quad (\chi^2 = 20740.4)$$

③ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3$  k<sub>B</sub>K、 $J_{\text{III-III}} = -0.3$  k<sub>B</sub>K、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = 0.848 \text{ k}_B\text{K}, J_{\text{III-III}} = -0.662 \text{ k}_B\text{K}, g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 16897.5)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (c))

$$J_{\text{II-III}} = 0.719 \text{ k}_\text{B}\text{K}, J_{\text{III-III}} = -0.710 \text{ k}_\text{B}\text{K}, g = 2.43 \quad (\chi^2 = 15486.1)$$

④ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

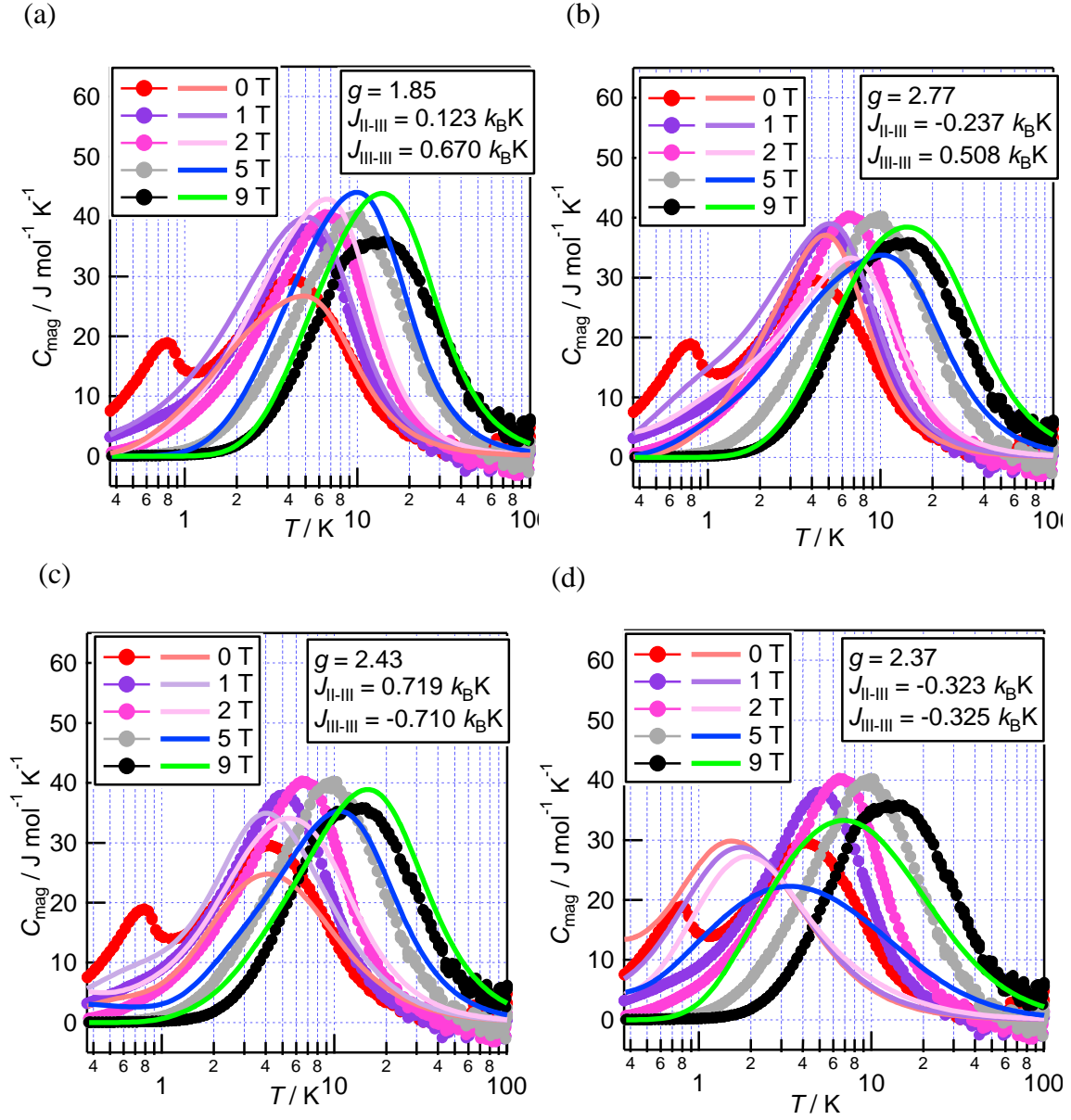
$$J_{\text{II-III}} = 0.801 \text{ k}_\text{B}\text{K}, J_{\text{III-III}} = -0.921 \text{ k}_\text{B}\text{K}, g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 20817.3)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (d))

$$J_{\text{II-III}} = -0.323 \text{ k}_\text{B}\text{K}, J_{\text{III-III}} = -0.325 \text{ k}_\text{B}\text{K}, g = 2.37 \quad (\chi^2 = 213345)$$

以上の①～④のパラメーターからシミュレートされた結果 ( $g$  値を固定しない場合) を実線、測定された磁気熱容量を黒丸で **Figure 2-23** に示した。

①～④のいずれの場合も、実測の磁気熱容量をあまり再現することはできなかった。最小二乗法における残差の二乗  $\chi^2$  の大きさを比較すると、④が最も大きく、その次が②、①と③は同程度の大きさであったため、このモデルにおいては、① ( $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} > 0$ ) と③ ( $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} < 0$ ) がもっとも実測値を再現できているとわかる。しかし、初期値①および③を用いて計算されたショットキー熱容量についても、熱容量が最大となる温度は、実測の磁気熱容量とほぼ一致しているが、ピーク高さについてはあまり再現できていない。



**Figure 2-23** Simulated and measured magnetic heat capacity of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T. We used as the initial value of the exchange parameters  $J_{\text{II-III}}$  and  $J_{\text{III-III}}$  (a)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (b)  $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (c)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (d)  $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ .

#### Fe<sub>14</sub> 錯体の定圧熱容量差に対するフィッティング

解析に用いた磁気熱容量は、格子熱容量を温度のべき級数 (式) で見積もり、実測の定圧熱容量から差し引くことで求めている。本研究で行った格子熱容量の見積もりが適切でなかったため、 $2J$  モデルでの解析が上手くいかなかった可能性がある。そこで、格子熱容量の寄与を除くために、印加磁場 9 T において測定された定圧熱容量の温度依存性をそのほかの印加磁場 (0, 1, 2, 5 T) において測定された定圧熱容量から差し引いたデータ ( $\Delta C_p(B) = C_p(B) - C_p(9\text{ T})$ ;  $B = 0, 1, 2, 5\text{ T}$ ) に対して、非線形最小二乗法によるフィッティングを行った。実測の定圧熱容量から計算された  $\Delta C_p(B)$  が  $\Delta C_{\text{mag}}(B) (= C_{\text{mag}}(B) - C_{\text{mag}}(9\text{ T})$ ;  $B = 0, 1, 2, 5\text{ T}$ ) に等しいと仮定して、式を用いて解析を行った。

なお磁気熱容量の解析と同様に、 $\Delta C_p(0\text{ T})$  については、秩序相の寄与が現れる低温域のデータはのぞいた。磁気熱容量で行ったのと同じ 4 通りの初期値を  $J_{\text{II-III}}$  および  $J_{\text{III-III}}$  として用いた。得られたパラメーターを以下に示す。

① 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3\text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{III-III}} = +0.3\text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = 0.137\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = 0.776\text{ k_BK}、g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 10343.9)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (a))

$$J_{\text{II-III}} = 0.179\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = 0.786\text{ k_BK}、g = 1.71 \quad (\chi^2 = 7070.35)$$

② 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3\text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{III-III}} = +0.3\text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = -0.361\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = 0.280\text{ k_BK}、g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 25229.7)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (b))

$$J_{\text{II-III}} = -0.492\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = 0.0669\text{ k_BK}、g = 2.89 \quad (\chi^2 = 15456.7)$$

③ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3\text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{III-III}} = -0.3\text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合

$$J_{\text{II-III}} = 0.893\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = -0.707\text{ k_BK}、g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 18514.5)$$

$g = 2$  に固定しない場合 (Figure (c))

$$J_{\text{II-III}} = 0.729\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = -0.737\text{ k_BK}、g = 2.59 \quad (\chi^2 = 11545.4)$$

④ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3\text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{III-III}} = -0.3\text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ )

$g = 2$  に固定した場合 (Figure (d))

$$J_{\text{II-III}} = -0.516\text{ k_BK}、J_{\text{III-III}} = -0.511\text{ k_BK}、g = 2 \text{ (固定)} \quad (\chi^2 = 121530)$$

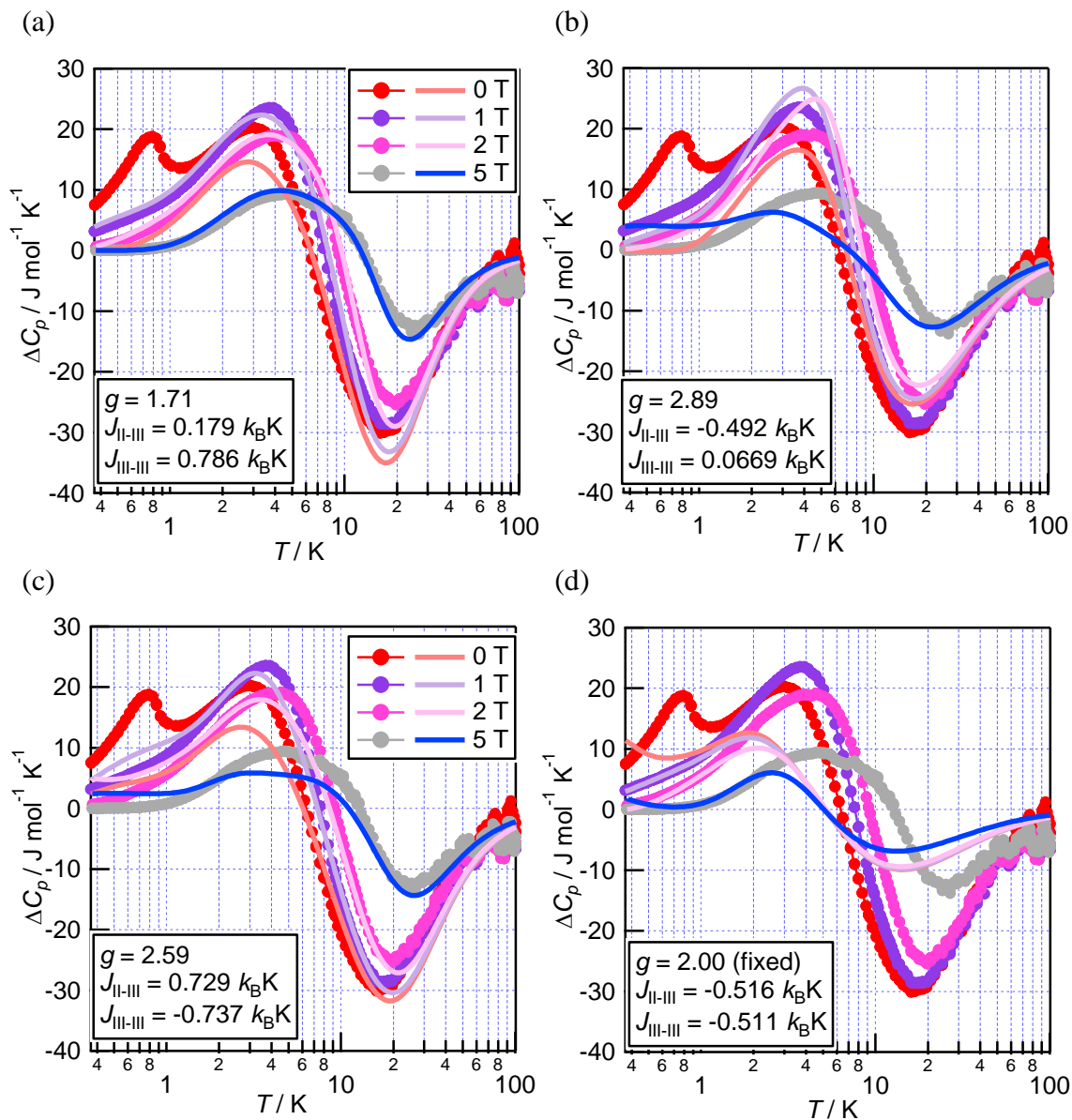
$g = 2$  に固定しない場合

$$J_{\text{II-III}} = -0.493 \text{ k}_\text{B}\text{K}, J_{\text{III-III}} = 0.0660 \text{ k}_\text{B}\text{K}, g = 2.89 \quad (\chi^2 = 15456.9)$$

磁気熱容量の解析と同様に、初期値によって異なる値が得られた。**Figure 2-24** は、①～④の解析から得られたパラメーターを用いて、 $\Delta C_{\text{mag}}$  をシミュレートした結果（①～③は  $g$  値を固定しない場合、④は  $g=2$  に固定した場合）を実線、実測値から計算した  $\Delta C_p$  を黒丸で **Figure 2-24** に示した。初期値④において  $g=2$  に固定した場合を示したのは、 $g$  値もフリーパラメーターとして計算した場合、初期値②とほぼ同じ結果が得られたためである。

$\Delta C_p$  の解析において得られた  $\chi^2$  の大きさ、および **Figure** からわかるように、①（ $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} > 0$ ）において計算された磁気熱容量差が最も実測の値を再現しており、③（ $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} < 0$ ）における結果も比較的実測値を再現できているとわかる。





**Figure 2-24** Simulated and measured  $\Delta C_p$  of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic field  $B$  of 0 to 9 T. We used as the initial value of the exchange parameters  $J_{\text{II-III}}$  and  $J_{\text{III-III}}$  (a)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (b)  $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (c)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ; (d)  $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ .

### 磁気熱容量の解析結果と磁気熱容量差の解析結果の比較

**Table 2-3.** Fitting parameters of magnetic heat capacities and  $\Delta C_p$  of  $\text{Fe}_{14}$  complex.

	① $J_{\text{II-III}} > 0, J_{\text{II-III}} > 0$	② $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{II-III}} > 0$	③ $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{II-III}} > 0$	④ $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{II-III}} < 0$
$C_{\text{mag}}$	$J_{\text{II-III}} = 0.123 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = -0.238 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = 0.719 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = -0.323 \text{ k}_B\text{K}$
	$J_{\text{III-III}} = 0.670 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = 0.508 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = -0.710 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = -0.325 \text{ k}_B\text{K}$
	$g = 1.85$	$g = 2.77$	$g = 2.43$	$g = 2.37$
$\Delta C_p$	$J_{\text{II-III}} = 0.179 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = -0.492 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = 0.729 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{II-III}} = -0.516 \text{ k}_B\text{K}$
	$J_{\text{III-III}} = 0.786 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = 0.0669 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = -0.737 \text{ k}_B\text{K}$	$J_{\text{III-III}} = -0.511 \text{ k}_B\text{K}$
	$g = 1.71$	$g = 2.89$	$g = 2.59$	$g = 2$

7.3.1.2 節では、 $\text{Fe}_{14}$  錯体の磁気熱容量からスピン準位を求めるべく、磁気熱容量の解析を行った。格子熱容量をべき級数で見積もり、実測の定圧熱容量から求めた磁気熱容量  $C_{\text{mag}}$  に対して非線形最小二乗法を適用した場合と、定圧熱容量の差に対して同様に解析した場合に得られたパラメーターを得られたパラメーターを **Table 2-3** に示した。どちらの場合も、最小二乗法に用いる初期値の値により異なる値が得られた。

**Table 2-3** から、初期値①と③を用いて計算した場合に得られた  $g$  値および交換相互作用パラメーターは、 $C_{\text{mag}}$  からの解析、 $\Delta C_p$  からの解析ともに、それぞれ非常に近いことがわかる。またどちらの解析においても、初期値①または③を用いたシミュレーションが、初期値②および④を用いた計算結果に比べ、実測値をより再現することができた。このことから、①または③の結果が（用いたモデルにおいて）真のパラメーターの値に近いと考えられるが、上記の熱容量解析の結果のみでどちらが一意に決定することは困難であった。そこで、本研究では、 $\text{Fe}_{14}$  錯体の磁気測定を行い、同じモデルを用いた解析を試みた。

### 7.3.2 Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気特性

#### 7.3.2.1 Fe<sub>14</sub> 錯体の磁化曲線

**Figure 2-25** に Fe<sub>14</sub> 錯体の磁化曲線を示した。示した磁化  $M[N\mu_B]$  は測定された磁気モーメントから以下の式を用いて計算した値である。

$$M_{\text{exp}} = \frac{\text{Long moment[emu]} \times 10^{-3} [\text{Am}^2 \text{emu}^{-1}]}{(14.010 \times 10^{-3} [\text{mg}] / 3687.4244) \times N_A [\text{mol}^{-1}] \times \mu_B [\text{T}^{-1}]}$$

したがって、磁化  $M$  は Fe<sub>14</sub> 錯体の内殻電子もしくは測定に用いたカプセルおよびストローに由来する反磁性磁化率の寄与を含んだ値となっている。

**Figure 2-25** の黒丸が実測の磁化を表しており、印加磁場の値が大きくなるにつれ急激に増大し、 $B = 5.7 \text{ T}$  で  $27.5\mu_B$  に達した。この値は  $g = 2$  とした場合の  $S_T = 14$  の極限值に近い。 $5.7 \text{ T} < B < 6.5 \text{ T}$  の範囲においては磁場が大きくなるのに伴い、磁化は減少した。この挙動は、Fe<sub>14</sub> 錯体の常磁性磁化が飽和する挙動と反磁性磁化の磁場依存性から説明できる。 $B > 6.5 \text{ T}$  において磁化が磁場の変化に対して一定の値であるのは、Fe<sub>14</sub> 錯体の物性に由来した挙動ではないと考えられる。筆者が同じ SQUID 磁束計を用いて、ほかの試料の磁化曲線を測定した際にも、同じ磁場範囲において同様の挙動が観測されたため、測定機器の問題である可能性が高い。そのため、本研究の解析では、磁場範囲  $B > 6.5 \text{ T}$  のデータについて解析を試みた。

節で示した式を用いて、非線形最小二乗法フィッティングを行った。

③ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ 、 $\chi_{\text{dia}} = -0.008 \text{ T}^{-1}$ )

$$g = 1.98$$

$$J_{\text{II-III}} = 0.103 \text{ k_BK}$$

$$J_{\text{III-III}} = 0.0872 \text{ k_BK}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.00680 \text{ T}^{-1}$$

が得られ、実測の磁化をよく再現した。

④ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ 、 $\chi_{\text{dia}} = -0.008 \text{ T}^{-1}$ )

この場合は、計算が収束しなかった。

⑤ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ 、 $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k_BK}$ 、 $g = 2$ 、 $\chi_{\text{dia}} = -0.008 \text{ T}^{-1}$ )

$$g = 1.98$$

$$J_{\text{II-III}} = 0.110 \text{ k_BK}$$

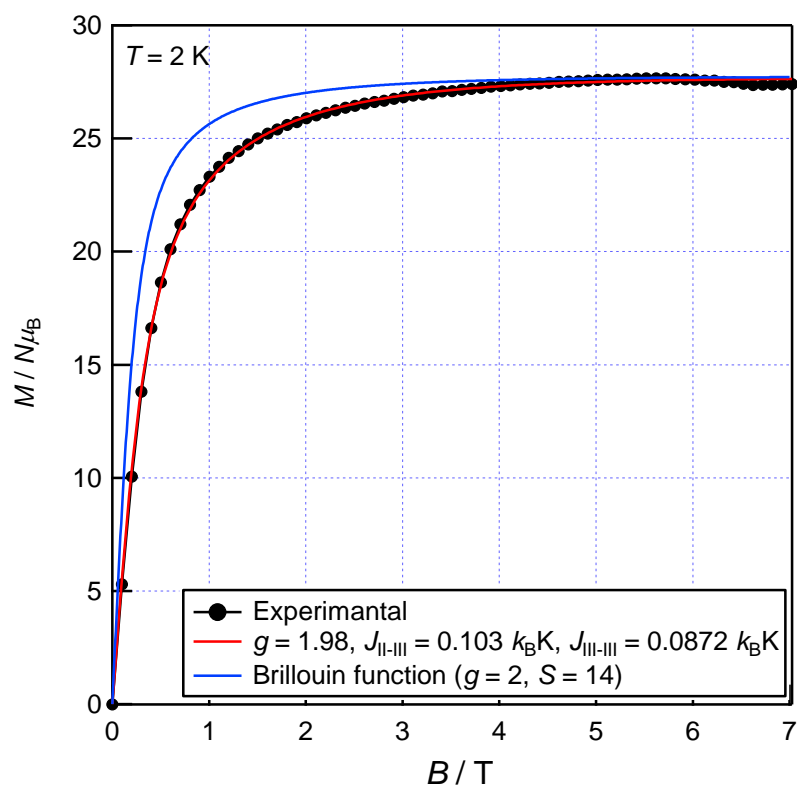
$$J_{\text{III-III}} = 0.0769 \text{ k_BK}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.00680 \text{ T}^{-1}$$

が得られ、これは初期値①において計算された値とほぼ一致している。

- ⑥ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $g = 2$ ,  $\chi_{\text{dia}} = -0.008 \text{ T}^{-1}$ )  
 初期値②の場合と同じく、計算が収束しなかった。

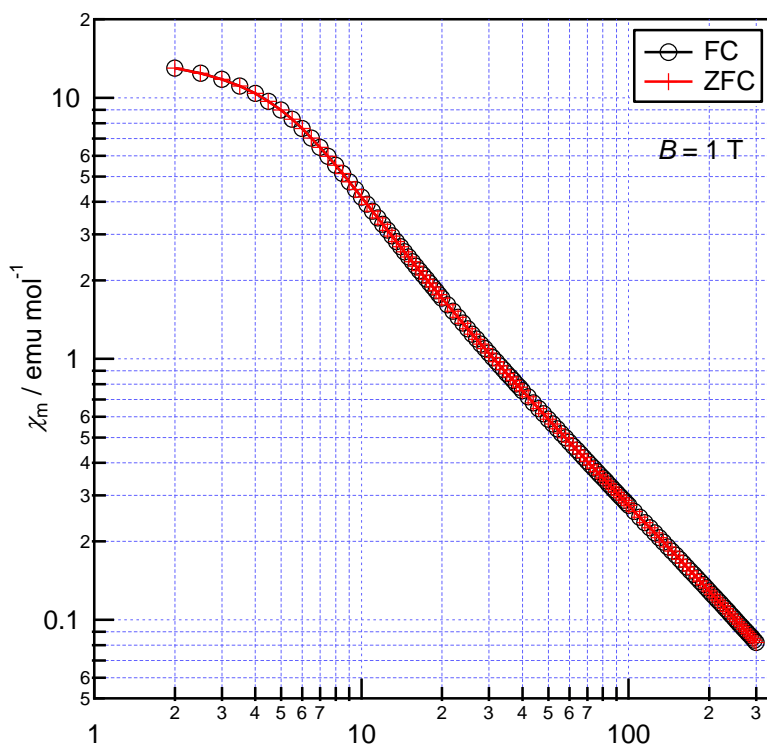
以上の結果から、 $\text{Fe}_{14}$  錯体の磁化曲線を最も再現するパラメーターは  
 $g = 1.98$ ,  $J_{\text{II-III}} = 0.103 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = 0.0872 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ,  $\chi_{\text{dia}} = -0.00680 \text{ T}^{-1}$   
 と求められた。



**Figure 2-25** Magnetization versus external magnetic field curve for  $\text{Fe}_{14}$  complex at 2 K .

### 7.3.2.2 $\text{Fe}_{14}$ 錯体の磁化率の温度依存性

$\text{Fe}_{14}$  錯体の磁化率の温度依存性を **Figure 2-26** に示した。まず印加磁場  $B = 1 \text{ T}$  において、磁場冷却 (FC) とゼロ磁場冷却 (ZFC) の二通りで磁化率を測定したところ、どちらも違いは見られなかった。測定した温度 ( $T > 2 \text{ K}$ ) では、長距離秩序の影響は観測されなかった。



**Figure 2-26** Field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetization of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic field  $B$  of 1 T.

さらに、磁場冷却で、印加磁場  $B = 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ T}$  において磁化率の温度依存性を測定した。得られた  $\chi_m T$ - $T$  プロットを **Figure 2-27** に示した。最も磁場の小さい  $B = 0.05 \text{ T}$  におけるプロットは、温度が下がるにつれ  $\chi_m T$  が増大し、 $T = 3 \text{ K}$  において最大値をとる。 $T < 3 \text{ K}$  では温度が下がるにつれ、 $\chi_m T$  がわずかに減少している。 $B = 0.1 \text{ T}$  は  $0.05 \text{ T}$  とほぼ同じ温度依存性を示すが、 $B = 0.5, 1 \text{ T}$  と印加磁場の値が大きくなるにつれ、極大となる温度が高温側にシフトしながら、 $\chi_m T$  の値が低磁場に比べ減少した。この  $\chi_m T$ - $T$  プロットの温度および磁場依存性に対して式を用いてフィッティングを行った。なお今回の解析には、各磁場において温度域 3-100 K のデータを用いた。

① 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ ,  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k_BK}$ ,  $g = 2$ )

$$g = 2.13$$

$$J_{\text{II-III}} = 0.00152 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$J_{\text{III-III}} = 0.588 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.00878 \text{ T}^{-1}$$

が得られ、実測の磁化率の温度依存性をよく再現した (Figure (a))。

② 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $g = 2$ )

$$g = 2.13$$

$$J_{\text{II-III}} = 0.00152 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$J_{\text{III-III}} = 0.588 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.00873 \text{ T}^{-1}$$

が得られ、これは初期値①において計算された値とほぼ一致している。

③ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $g = 2$ )

$$g = 2.13$$

$$J_{\text{II-III}} = 0.702 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$J_{\text{III-III}} = -0.413 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.00673 \text{ T}^{-1}$$

が得られ、実測の磁化率の温度依存性をよく再現した (Figure (b))。

④ 初期値 ( $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$ 、 $g = 2$ 、 $\chi_{\text{dia}} = -0.008 \text{ T}^{-1}$ )

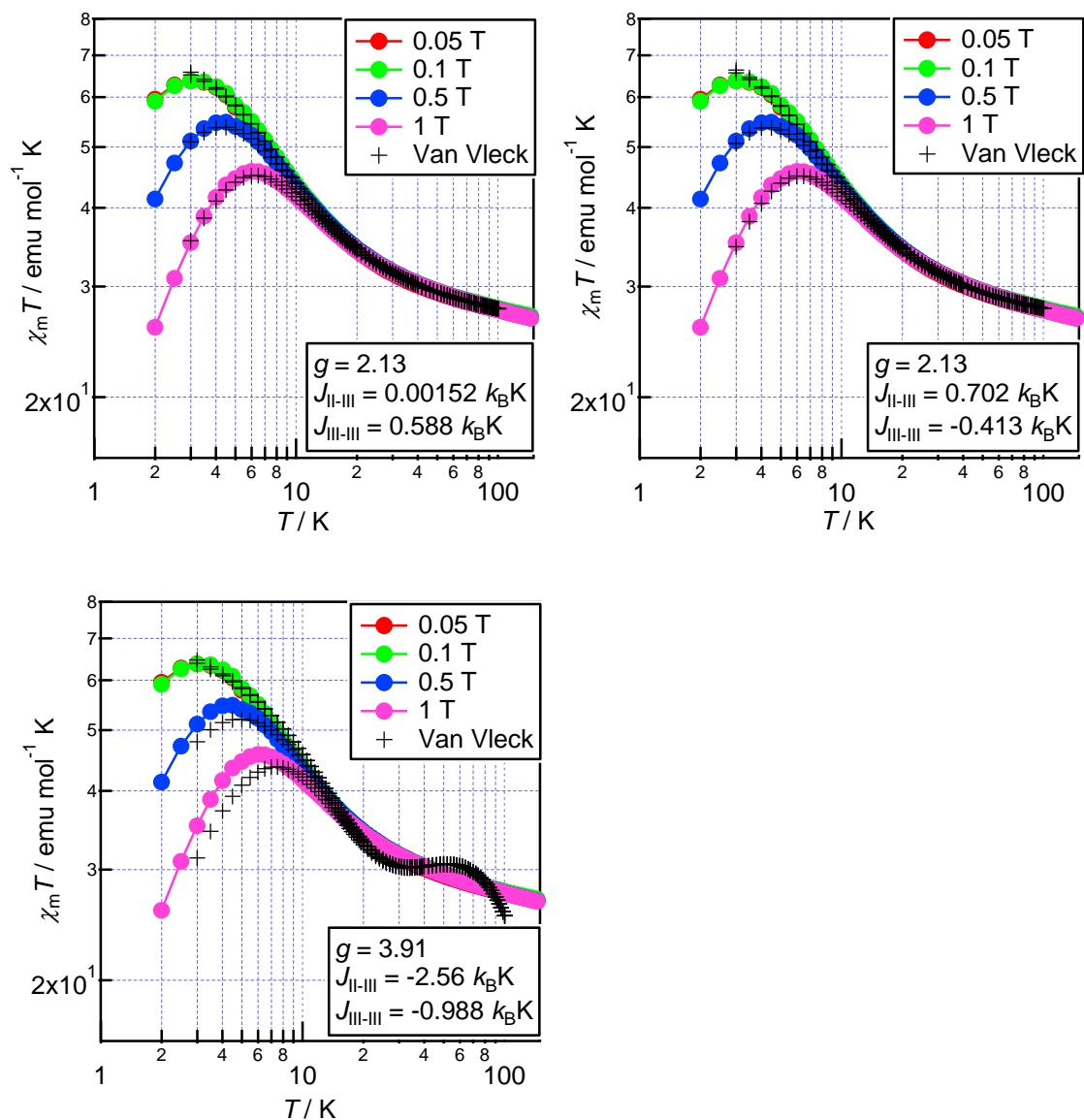
$$g = 3.91$$

$$J_{\text{II-III}} = -2.56 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$J_{\text{III-III}} = -0.988 \text{ } k_{\text{B}}\text{K}$$

$$\chi_{\text{dia}} = -0.688 \text{ T}^{-1}$$

が得られたが、温度域  $T > 20 \text{ K}$  において実測の磁化率を再現することができなかった (Figure (c))。



**Figure 2-27**  $\chi_m T$ - $T$  plot of  $\text{Fe}_{14}$  complex under magnetic fields  $B$  of 0.05 to 1 T. Simulated curve We used as the initial value of the exchange parameters  $J_{\text{II-III}}$  and  $J_{\text{III-III}}$  (a)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = +0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ ; (b)  $J_{\text{II-III}} = +0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ ; (c)  $J_{\text{II-III}} = -0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ ,  $J_{\text{III-III}} = -0.3 \text{ k}_B \text{ K}$ .

### 5-4-2-3 Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気特性の解析のまとめ

Fe<sub>14</sub> 錯体の磁化曲線と  $\chi_m T$ - $T$  プロットに対する非線形最小二乗フィッティングから得られたパラメーターを **Table 2-4** に示した。磁化曲線の解析からは、初期値にかかわらず、一通りのパラメーター ( $g = 1.98$ 、 $J_{II-III} = 0.103 \text{ k_BK}$ 、 $J_{III-III} = 0.0872 \text{ k_BK}$ ) が得られた。この結果は、Fe(II)イオンと Fe(III)イオン間の交換相互作用と Fe(III)イオン同士の交換相互作用がどちらも強磁性的であり、その大きさが同等程度であることを示している。

それに対して、 $\chi_m T$ - $T$  プロットの解析を行うと、初期値により異なる結果が得られた。そのうち、初期値①を用いた場合 ( $g = 2.13$ 、 $J_{II-III} = 0.00152 \text{ k_BK}$ 、 $J_{III-III} = 0.588 \text{ k_BK}$ ) と③を用いた場合に得られたパラメーター ( $g = 2.13$ 、 $J_{II-III} = 0.702 \text{ k_BK}$ 、 $J_{III-III} = -0.413 \text{ k_BK}$ ) が実験値をよく再現した。しかしながら、これらは  $T = 2 \text{ K}$  での磁化曲線の解析から得られたパラメーターと大きく異なる。初期値①を用いた場合の結果は、Fe(II)イオンと Fe(III)イオン間の交換相互作用は極めて小さく、Fe(III)イオン同士の強磁性的な交換相互作用が支配的である。③を用いた場合は、Fe(II)イオンと Fe(III)イオン間には強磁性的、Fe(III)イオンと Fe(III)イオン間には反強磁性的な交換相互作用が働くという結果が得られた。実際に、二通りのパラメーターを用いて磁化曲線を計算してみたところ、磁化曲線を再現することができなかった (**Figure 2-28**)。

**Table 2-4** Fitting parameters of  $M$ - $H$  curve and  $\chi_m T$ - $T$  plot of Fe<sub>14</sub> complex.

	① $J_{II-III} > 0$ , $J_{III-III} > 0$	② $J_{II-III} < 0$ , $J_{III-III} > 0$	③ $J_{II-III} < 0$ , $J_{III-III} > 0$	④ $J_{II-III} < 0$ , $J_{III-III} < 0$
$M$ - $H$	$J_{II-III} = 0.103 \text{ k_BK}$		$J_{II-III} = 0.110 \text{ k_BK}$	
$T = 2 \text{ K}$	$J_{III-III} = 0.0872 \text{ k_BK}$		$J_{III-III} = 0.0769 \text{ k_BK}$	
	$g = 1.98$		$g = 1.98$	
$\chi_m T$ - $T$	$J_{II-III} = 0.00152 \text{ k_BK}$		$J_{II-III} = 0.702 \text{ k_BK}$	$J_{III-III} = -2.56 \text{ k_BK}$
	$J_{III-III} = 0.588 \text{ k_BK}$		$J_{III-III} = -0.413 \text{ k_BK}$	$J_{III-III} = -0.988 \text{ k_BK}$
	$g = 2.13$		$g = 2.13$	$g = 3.91$



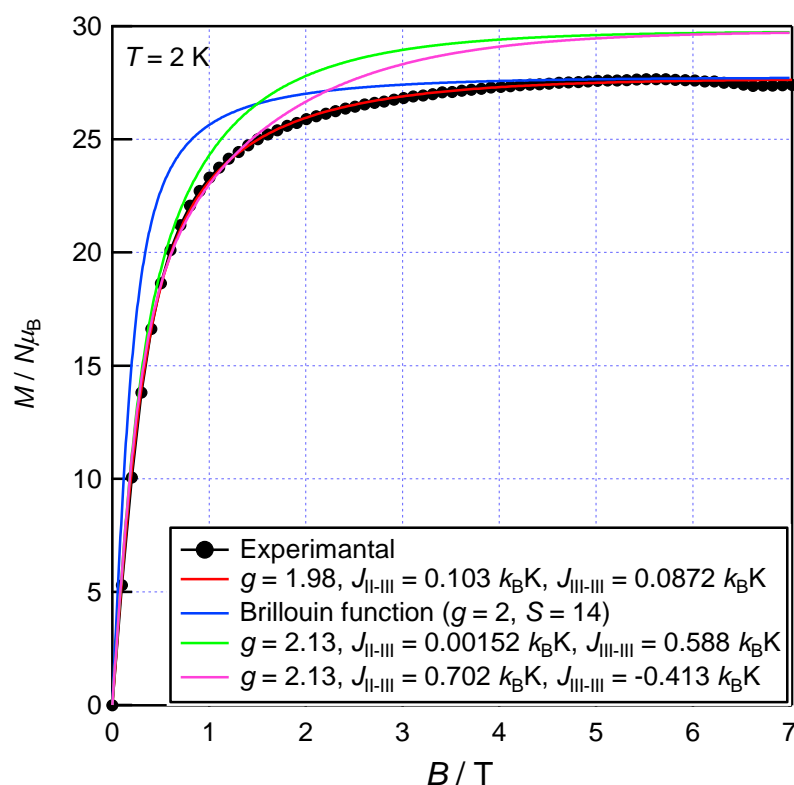


Figure 2-28 Magnetization versus external magnetic field curve for Fe<sub>14</sub> complex at 2 K.

### 7.3.3 Fe<sub>14</sub> 錯体の磁気熱容量および磁気特性の解析のまとめ

節で行った磁気熱容量および磁気特性の解析結果を **Table 2.5** にまとめた。黄色に塗りつぶしたセルが各解析において最も実験値を再現したパラメーターにあたる。磁気熱容量および  $\chi_m T$ - $T$  プロットについて、4通りの初期値を用いて解析を行ったところ、① $J_{II-III} > 0$  かつ  $J_{III-III} > 0$  の場合と③ $J_{II-III} > 0$  かつ  $J_{III-III} < 0$  の場合に実験値を比較的よく再現するパラメーターがそれぞれ得られた。また  $T = 2$  K で測定された磁化曲線の解析からは、① $J_{II-III} > 0$  かつ  $J_{III-III} > 0$  の場合にのみフィッティングに成功した。この結果を踏まえると、今回のモデルにおいては、 $J_{II-III} > 0$  かつ  $J_{III-III} > 0$  であるのが最も実測値を再現できており、スピン間の交換相互作用が強磁性的だと推測される。しかし、各データの解析で得られた交換相互作用パラメーターはあまり一致していない。 $\chi_m T$ - $T$  プロットからは、Fe(II)イオンと Fe(III)イオンの交換相互作用は Fe(III)イオン同士に比べてほぼ働いていないと推測されるが、磁化曲線の解析からは  $J_{II-III}$  と  $J_{III-III}$  は同程度の大きさが得られた。これは、今回のモデルでは実際のスピン準位構造を特に基底準位付近において表現できていないためだと考えられる。そのため、

$T = 2 \text{ K}$  で測定された磁化曲線の解析からは、基底準位付近のスピン準位をよく反映したパラメーターが得られたが、磁気熱容量および磁化率の温度依存性の解析からはスピン準位構造全体をよく表すパラメーターが得られたと考えられる。

今回の解析では、磁気異方性を考慮せずにスピン準位をスピン間の等方的な相互作用のみで記述できるとして、HDVV スピンハミルトニアンを用いて計算を行っているが、実際には磁気異方性を考慮すべきだと考えられる。 $\text{Fe}_{14}$  錯体で磁性を担っているのは高スピン状態の  $\text{Fe(III)}$  イオン ( $S = 5/2$ ) と高スピン状態の  $\text{Fe(II)}$  イオン ( $S = 2$ ) の二種類で、そのうち  $\text{Fe(II)}$  イオンの電子状態は  $^5T$  であるため軌道の寄与が残っている。また  $T = 0.8 \text{ K}$  付近で磁気相転移が観測されていることから、磁気異方性が存在することがうかがえる。今後、磁気異方性を考慮して再度解析を行いたいと考えている。

**Table 2-5** Fitting parameters of magnetic heat capacity,  $M$ - $H$  curve and  $\chi_m T$ - $T$  plot of  $\text{Fe}_{14}$  complex.

	① $J_{\text{II-III}} > 0, J_{\text{III-III}} > 0$	② $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{III-III}} > 0$	③ $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{III-III}} > 0$	④ $J_{\text{II-III}} < 0, J_{\text{III-III}} < 0$
$C_{\text{mag}}$	$J_{\text{II-III}} = 0.123 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.670 \text{ k_BK}$ $g = 1.85$	$J_{\text{II-III}} = -0.238 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.508 \text{ k_BK}$ $g = 2.77$	$J_{\text{II-III}} = 0.719 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.710 \text{ k_BK}$ $g = 2.43$	$J_{\text{II-III}} = -0.323 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.325 \text{ k_BK}$ $g = 2.37$
$\Delta C_p$	$J_{\text{II-III}} = 0.179 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.786 \text{ k_BK}$ $g = 1.71$	$J_{\text{II-III}} = -0.492 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.0669 \text{ k_BK}$ $g = 2.89$	$J_{\text{II-III}} = 0.729 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.737 \text{ k_BK}$ $g = 2.59$	$J_{\text{II-III}} = -0.516 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.511 \text{ k_BK}$ $g = 2$
$M$ - $H$	$J_{\text{II-III}} = 0.103 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.0872 \text{ k_BK}$ $g = 1.98$	<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%; transform: rotate(45deg);"></div>		
				$J_{\text{II-III}} = 0.110 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.0769 \text{ k_BK}$ $g = 1.98$
$\chi_m T$ - $T$	$J_{\text{II-III}} = 0.00152 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = 0.588 \text{ k_BK}$ $g = 2.13$		$J_{\text{II-III}} = 0.702 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.413 \text{ k_BK}$ $g = 2.13$	$J_{\text{II-III}} = -2.56 \text{ k_BK}$ $J_{\text{III-III}} = -0.988 \text{ k_BK}$ $g = 3.91$

## 7.4 7 章の総括

$\text{Fe}_{14}$  錯体の定圧熱容量を測定したところ、 $B = 0 \text{ T}$  において  $T = 3.5 \text{ K}$  と  $0.8 \text{ K}$  を頂点とする二つのピークを観測した。どちらも磁場変調に対し顕著な変化を示し、格子熱容量を分離するとスピン自由度に対応するエントロピーを伴う磁気熱容量が得られた。 $T = 0.8 \text{ K}$  のピークは、磁場の値をわずかに大きくしただけでピーク位置が低温側にシフトしながら  $B = 0.5 \text{ T}$  においてはほぼ消滅した。この挙動から、常磁性—反強磁性相転移が観測されたと考えられ、極低温での磁

気測定を今後行いたい。高温側 ( $T = 3.5 \text{ K}$ ) のピークは、スピン準位に由来するショットキー磁気熱容量であると考えられる。

さらに  $\text{Fe}_{14}$  錯体の磁気測定を行い、 $T = 2 \text{ K}$  において  $S_T = 14$  に対応する飽和磁化が観測された。また磁化率の温度依存性を複数の磁場で測定した。磁気熱容量、磁化曲線および磁化率の温度依存性から常磁性相のスピン準位を得るために、HDVV スピンハミルトニアンを用いて解析をおこなった。ここでは2種類の交換相互作用パラメーター  $J_{\text{II-III}}$  と  $J_{\text{III-III}}$  を用いたモデルでシミュレーションを行った。それぞれにおいて、実測値を再現できるパラメーターが得られ、 $J_{\text{II-III}} > 0$  かつ  $J_{\text{III-III}} > 0$  であることが示唆された。しかしながら、 $T = 2 \text{ K}$  で測定された磁化曲線と、磁化率および磁気熱容量の温度依存性では、大きくパラメーターの大きさが異なり、統一された結果が得られなかった。これは、今回の等方的なスピン間の相互作用のみを考慮したモデルでは、スピン準位の基底準位付近を再現できていないためと考えられる。今後は磁気異方性を取り入れた解析を試みる予定である。

## 参考文献

- [1] S. Kang, H. Zheng, T. Liu, K. Hamachi, S. Kanegawa, K. Sugimoto, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, T. Nakamura, M. Nakano, M. L. Baker, H. Nojiri, K. Yoshizawa, C. Duan, O. Sato, *Nat. Comm.*, 2015, **6**, 6955.
- [2] R. Lescouëzec, J. Vaissermann, F. Lloret, M. Julve and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5943.
- [3] S. Wang, X.-H. Ding, J.-L. Zuo, X.-Z. You and W. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1713.
- [4] X.-Y. Wang, A. V. Prosvirin and K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5081.
- [5] Z.-H. Ni, H.-Z. Kou, L.-F. Zhang, C. Ge, A.-L. Cui, R.-J. Wang, Y. Li, and O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7742.
- [6] J. J. Sokol, M. P. Shores and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3052.
- [7] O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga and Z. -Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 443.
- [8] D. Aravena, D. Venegas-Yazigi and E. Ruiz, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 23847.
- [9] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo and F. Pierallili, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 2491.
- [10] Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2952.
- [11] J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1605.

- [12] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4766.
- [13] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer and G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 884.
- [14] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4926.
- [15] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5049.
- [16] O. Sato *et.al.*, *as prepared*.
- [17] S. Wang, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, H. J. Choi, Y. Ke, J. R. Long and X.-Z. You, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5940.
- [18] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press (1932).
- [19] P. A. M. Dirac, *The Principle of Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1958).
- [20] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1949, **5**, 48.
- [21] E. Belorizky, P. H. Fries, *J. Chim. Phys.*, 1993, **90**, 1077.
- [22] 改定 4 版、化学便覧基礎編 II 日本化学会編 p.549
- [23] M. Affronte, J. C. Lasjaunias, W. Wernsdorfer, R. Sessoli, D. Gatteschi, S. L. Heath, A. Fort, and A. Rettori, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 064408.
- [24] M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, PR41-PR122.
- [25] P. R. Hammar, M. B. Stone, D. H. Reich, C. Broholm, P. J. Gibson, M. M. Turnbull, C. P. Landee, M. Oshikawa, *J. Phys. Rev. B*, **59**, (1999) 1008-1015.
- [26] C. Vecchini, D. H. Ryan, L. M. D. Cranswick, M. Evangelisti, W. Kockelmann, P. G. Radaelli, A. Candini, M. Affronte, I. A. Gass, E. K. Brechin and O. Moze, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 224403.

## 第3部

# 大縮重度系のショットキー型熱容量から状態密度への直接変換の試み

## 8章 序論

### 8.1 第3部の概要

第2部でFe<sub>42</sub>錯体のショットキー磁気熱容量の温度・磁場依存性を報告した。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ある。そこでわれわれは、Fe<sub>42</sub>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た（**Figure 3-1**）。これは、誤差を含む観測結果からその原因を求める逆問題の一種であり、数学的处理が難しいことが知られている。

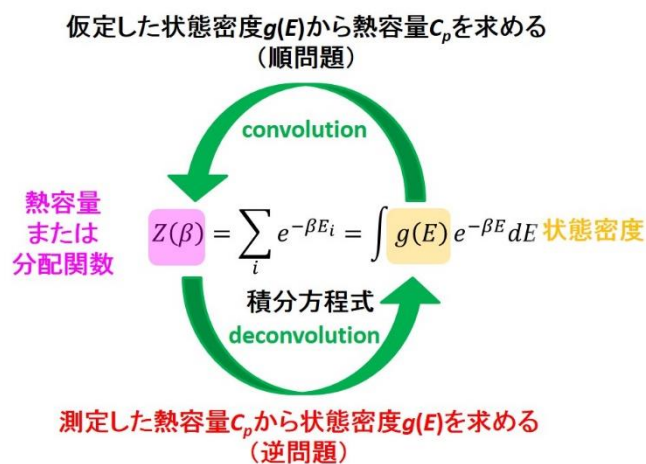


Figure 3-1 Schematic diagram of Inverse heat capacity problem.

第 8 部では、まず先行研究の格子熱容量から状態密度への直接変換と積分変換の逆問題の難しさについて説明する。その後、本研究で提案する実測のショットキー磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換の戦略、およびアルゴリズムとして最大エントロピー法を用いた逆変換プログラムについて、実測の熱容量に対する適用例と合わせて紹介する。最後に  $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換の結果について述べる。

## 8.2 格子熱容量からフォノン状態密度への逆変換

実測の熱容量から状態密度への直接変換は、格子熱容量においては古くから試みられていた。この節では、本論とは逸れるが、まず格子熱容量の研究の歴史と合わせてアインシュタインモデル[1]を解説する。それから、アインシュタインモデル[1]の考え方をを用いて、格子熱容量とフォノン状態密度の関係式を導出し、実測の格子熱容量から状態密度への直接変換の試みについて紹介する。

### 8.2.1 アインシュタインモデルとデバイモデル

結晶中の原子の格子振動に由来する熱容量を格子熱容量と呼ぶ。格子熱容量は、結晶内の原子および分子の自由度からの寄与であり、どの固体でも観測される最も基本的な熱容量である。17 世紀に、デュロンとプティが常温における固体金属の熱容量を測定したところ、どの固体もほぼ等しい値 ( $3R$ ) をとることを見出した[2]。この法則は、デュロン・プティの法則と呼ばれ、古典論のエネルギー等分配則から説明できる。しかし、実験技術が進歩し、低温まで熱容量測定が可能となると、熱容量の値は低温になるほど小さくなることが確認された。この温度依存性は、古典論では理解できなかったが、アインシュタインはプランクの量子仮説を用いたモデルを提案した[1]。

アインシュタインモデルでは、結晶内での原子の振動を、ある周波数  $\nu_E$  をもつ独立な量子化された調和振動子の集合体で近似する。一自由度の調和振動子の系がもつエネルギー固有状態  $n = 0, 1, 2 \dots$  をと指定したとき、対応するエネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu_E \quad (8.1)$$

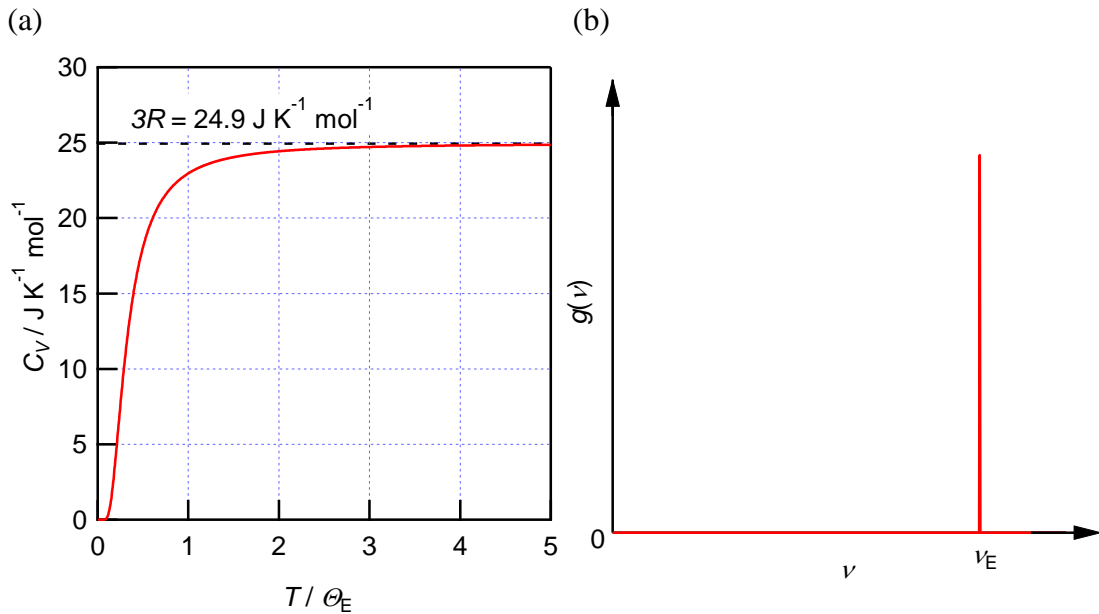
である。したがって、一自由度の調和振動子に対して、カノニカル分布を考え分配関数を計算すると以下ようになる。

$$Z_{\text{mode}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} = e^{-h \nu_E/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h n \nu_E/k_B T} = e^{-h \nu_E/2k_B T} \frac{1}{1 - e^{-h \nu_E/k_B T}} \quad (8.2)$$

アインシュタインモデルでは、同じ振動数をもつ独立な調和振動子を自由度の数だけ考えるため、1 mol あたりの三次元結晶に対して定積熱容量を計算すると、

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B \left( \frac{h\nu_E}{k_B T} \right)^2 \left( \frac{e^{h\nu_E/2k_B T}}{e^{h\nu_E/k_B T} - 1} \right)^2 = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left( \frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)^2 \quad (8.3)$$

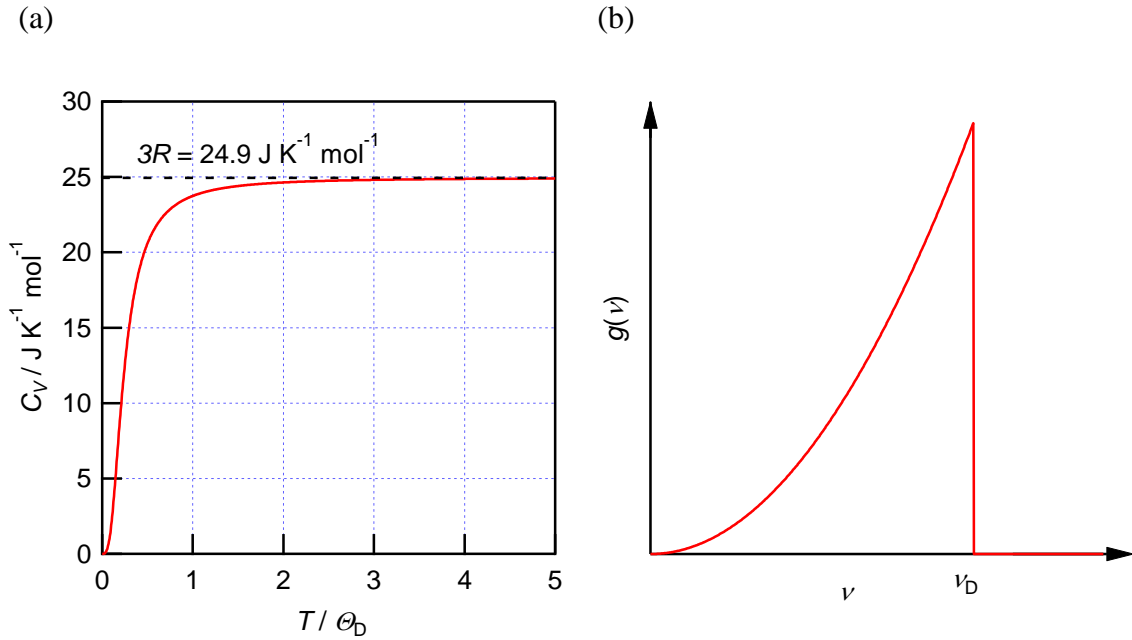
と求めることができる。ここで、 $\nu_E$ はアインシュタイン振動数、 $\theta_E$ はアインシュタイン特性温度と呼ばれる。**Figure 3-2** に、式(8.3)から計算される熱容量を温度に対してプロットした。 $T=0$  K で熱容量は 0 であり、温度上昇とともに増加して最終的に  $3R$  に近づく。このモデルは、実測の金属固体の格子熱容量の温度依存性をほぼ再現しているが、極低温において実測値と有意な差がでてしまう。これは、すべての原子において固有振動数が等しいという近似が、実際の系を過度に単純化しているためである。



**Figure 3-2.** (a) Temperature dependence of heat capacity under the Einstein model; (b) Phonon density of states under the Einstein model.

その改善のために、デバイは、固体の振動を連続弾性体の振動として近似したモデルを提案した[3]。この場合、振動数分布は振動数の二乗に比例し、ある最大振動数 $\nu_D$ でカットオフを有する (**Figure 3-3**)。デバイモデルから計算される定積熱容量は、一つのパラメーター（デバイ温度 $\theta_D = h\nu_D/k_B$ ）の関数で表される。金属固体の実測の熱容量を低温領域でよく再現し、低温極限では熱容量が  $T^3$  に比例することを示した。しかし、デバイモデルもあくまで近似であ

り、金属固体の実測の熱容量においても温度領域によってデバイ温度が変化することが報告されている。



**Figure 3-3** (a) Temperature dependence of heat capacity under the Debye model; (b) Phonon density of states under the Debye model.

### 8.2.2 格子熱容量からフォノン状態密度への直接変換の試み

これまで、フォノン状態密度をモデルで近似し格子熱容量を計算する手法を説明してきた。それに対して、試料の真のフォノン状態密度を求める手法として中性子回折[4,5]やX線回折[6]による測定、または格子振動計算[4]が行われてきた。実測の熱容量の温度依存性から格子振動の振動数分布を数学的手法で直接求める試みが多くの研究者によりなされてきた[7-15]。

実測の熱容量から、フォノン状態密度を得るためには、状態密度と格子熱容量の関係式が必要である。アインシュタインモデルの説明で示したように、量子化された調和振動子のエネルギー固有値は、式で表される。ゼロ点エネルギー  $E_0 = (1/2)h\nu_E$  を基準として、各準位のエネルギー固有値を  $E_n = nh\nu_E (n = 0, 1, 2 \dots)$  と書き直すことにより、分配関数  $Z_{\text{mode}}(T)$  ((8.2)式) を

$$Z_{\text{mode}}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_E/k_B T}} \quad (8.4)$$



と簡単に書き表すことができる。ここで、アインシュタインモデルでの結晶中で固有振動数は共通であるという近似をとりはらい、フォノン振動数分布 $g(\nu)$ を導入すると、一つの基準振動に対する分配関数 $Z_{\text{mode}}(T)$  ((8.4)式) の自然対数は

$$\ln Z_{\text{mode}}(T) = -\ln(1 - e^{-h\nu/k_B T}) = -\int_0^\infty g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/k_B T}) d\nu \quad (8.5)$$

と書き表される。ここで、 $g(\nu)$ は振動数分布であり、

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1 \quad (8.6)$$

という拘束条件を満たす。したがって、対応する内部エネルギーと格子熱容量は以下のように表される。

$$U(T) = k_B N_A T^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{mode}}}{\partial T} = \int_0^\infty \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} g(\nu) d\nu \quad (8.7)$$

$$C_{\text{lattice}}(T) = k_B N_A \int_0^\infty \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(h\nu/2k_B T)} g(\nu) d\nu \quad (8.8)$$

状態密度と格子熱容量は、積分核が $K(\nu, T) = \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(h\nu/2k_B T)}$ である積分変換の関係であることがわかる。したがって、積分変換の逆変換を行えば、実測の格子熱容量からフォノン状態密度が得られると 1942 年にモンローが発表した[7]。実測のデータを用いてこのような積分方程式を解析的に解くことが難しいため、実際には積分方程式を適当に離散化し、連立方程式で近似して、その連立方程式を数値的に解くことになる。与えられた格子熱容量 $C_{\text{lattice}}(T)$ から積分核によってぼやかされた状態密度の近似解を求めるため、ある事象の結果からその原因を推測することになる。ゆえに、原因から結果を計算する順問題に対して、逆問題と呼ぶ[16,17]。

### 8-2-3 積分変換の逆問題の困難

#### 積分変換の逆問題

(8.8)式を一般化し $f(x)$ と $h(y)$ が以下のような積分変換の関係を考える。

$$h(y) = \int_0^\infty K(x, y) f(x) dx \quad (8.89)$$

ここで、 $K(x, y)$ は積分核で、式の格子熱容量の場合は $x = 2/hv$ 、 $y = 1/k_B T$ とすれば、 $K(x, y) = (xy)^2 \frac{1}{\sinh^2(xy)}$ と表される。また代表的な積分変換であるラプラス変換の式においては $K(x, y) = e^{-xy}$ である。右辺の積分範囲が固定で変数 $y$ を含まず、未知の関数 $f(x)$ が積分中にのみ現れる積分方程式を第一種フレドホルム積分方程式と呼ぶ[16]。この積分方程式をとき、与えられた $h(y)$ から $f(x)$ を復元する場合を考える。この場合、積分変換は、関数 $f$ が属する集合 $\mathcal{G}_f$ から関数 $h$ が属する集合 $\mathcal{G}_h$ への写像と捉えられる。この写像が1対1で対応していれば真の解を求められる変換が存在し、与えられた $h(y)$ から $f(x)$ の真の解を求めることができる。しかしながら、実験値から元の関数を求める場合には、実験値の真の値からの誤差が原因で $h(y)$ から $f(x)$ への変換が存在しないことが多い。たとえば、 $h(y)$ の測定を試みたところ、ある程度誤差の成分 $h'(y)$ を伴って $\bar{h}(y)$ が実験的に得られた場合について考える。したがって、(8.9)式は

$$\bar{h}(y) = h(y) + h'(y) = \int K(x, y)f(x) dx \quad (8.810)$$

となる。ほとんどの場合、誤差関数 $h'(y)$ は $h(y)$ と異なる集合に属する。 $h'(y)$ が関数 $h$ が属する集合 $\mathcal{G}_h$ に属さない限り、この積分変換には逆変換が存在しないため、積分方程式は真の解をもたなくなってしまう。与えられた $h(y)$ から元の関数 $f(x)$ を復元したい場合に、真の解が存在しなければ、最小二乗法などで何らかの方法で、適切な近似解を求めることになる[17]。

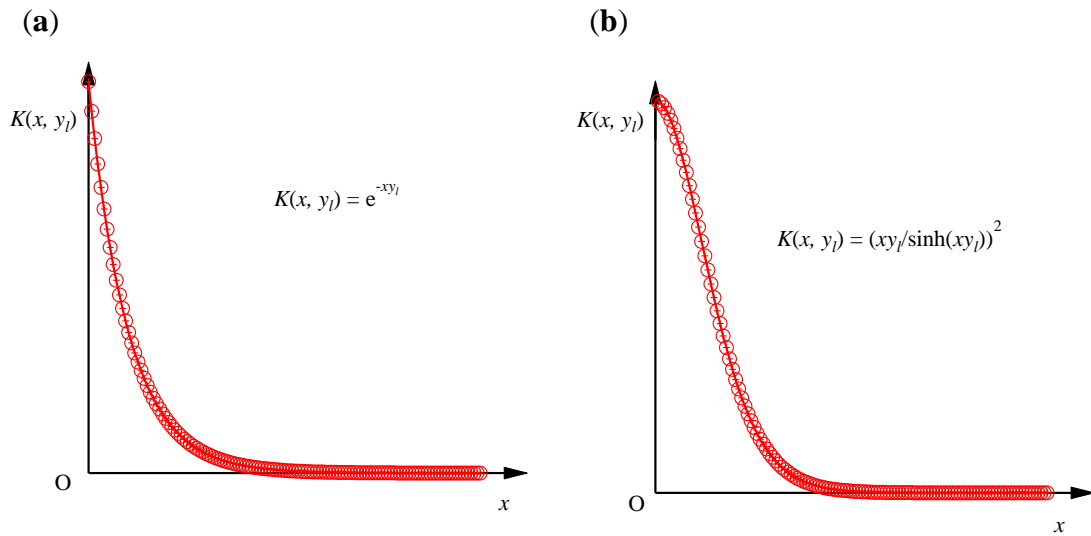
### 逆問題の適切性

逆問題を解く際に問題となるのが、逆問題が適切性をもっているかどうかである。逆問題において、解の存在性（解が存在する）、解の一意性（解が一つであること）、解の安定性を満たす（入力データがわずかに変化した場合の出力データの変化が微小である）場合を良設定問題、どれか一つでも満たさない場合は非適切問題（ill-posed problem）と呼ばれる[16-18]。存在性と一意性については、前節でも触れた。積分変換の逆変換の数値的解法は一般に、解が安定でない非適切問題であることが多く、最小二乗法など通常の方法では適切な近似解を得ることは難しい。 $h(y)$ が $L$ 個の $y_l$  ( $l = 1, 2, \dots, L$ ) に対しての離散的なデータ $h(y_l)$ として与えられた場合には、(8.9)式から

$$h(y_l) = \int_0^\infty K(x, y_l)f(x) dx \quad (8.11)$$

が成り立つ。

ここで、格子熱容量と状態密度の積分変換、およびラプラス変換の積分核  $K(x, y_l)$  を  $x$  の関数として **Figure 3.4** に示した。どちらも  $x$  が大きくなるにつれ、急激に減少し 0 に漸近する。 $f(x)$  は積分核によってスケーリングされた後に  $h(y_l)$  に積分変換されるため、 $x$  の大きい範囲では  $h(y_l)$  は  $f(x)$  の値によらず 0 に近くなってしまう。つまり、 $h(y_l)$  から  $f(x)$  の近似解を求める際に、 $x$  の大きい範囲ではさまざまな値が  $f(x)$  の候補となってしまうため、適切な解を求めるのが困難となる。実際に式を離散化し、最小二乗法の適用例を以下に示す。



**Figure 3.4** Integral Kernel  $K(x, y_l)$ . (a)  $K(x, y_l) = \exp(-xy_l)$ ; (b)  $K(x, y_l) = (xy_l / \sinh(xy_l))^2$ .

$f(x)$  を  $N$  個の離散的な  $f(x_n)$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) として求めるために、式の積分を離散的な和の形に近似すると、

$$h(y_l) = \sum_{n=1}^N K(x_n, y_l) f(x_n) \quad (8.12)$$

となる。したがって、最小二乗法のもとでは以下の式を最小化する  $f(x_n)$  がよい近似解となる。

$$\chi^2 \equiv \sum_{l=1}^L \left( \frac{h(y_l) - \sum_{n=1}^N K(x_n, y_l) f(x_n)}{\sigma_l} \right)^2 \quad (8.13)$$

ここで、 $\sigma_l$  は、 $y = y_l$  における  $h(y_l)$  の分散である。

$f(x_m)$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, N$ ) に対する極値問題として取り扱えば、以下の  $N$  元連立方程式を解けばよい。

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial f(x_m)} = -2 \sum_{l=1}^L \frac{1}{\sigma_l^2} \left( h(y_l) - \sum_{n=1}^N K(x_n, y_l) f(x_n) \right) K(x_m, y_l) = 0 \quad (8.14)$$

$$\therefore \sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=1}^L \frac{K(x_m, y_l) K(x_n, y_l)}{\sigma_l^2} \right) f(x_n) = \sum_{l=1}^L \frac{K(x_m, y_l)}{\sigma_l^2} h(y_l) \quad (8.15)$$

$A_{mn} \equiv \sum_{l=1}^L \frac{K(x_m, y_l) K(x_n, y_l)}{\sigma_l^2}$ ,  $B_m \equiv \sum_{l=1}^L \frac{K(x_m, y_l)}{\sigma_l^2} h(y_l)$ とすれば、(8.15)式は

$Af = B$ つまり、

$$\begin{bmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & \cdots & A_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_1 \\ \vdots \\ B_N \end{bmatrix} \quad (8.16)$$

と表される。しかし、積分核が **Figure 3.4** に示したように、 $x$  が大きい値では 0 となる関数の場合、行列  $A$  においてほぼすべてが 0 の行または列ができてしまう。有効な方程式の数が解の数  $N$  より減ってしまうため、連立方程式 ((8.16) 式) は解をもたない[18]。以上の理由から、これらの積分方程式は、そのまま最小二乗法で解くことは困難であり、数値解を求めるためには何らかの工夫を行う必要がある。

#### フレドホルム積分方程式の解法と格子熱容量の逆問題の先行研究

積分変換の逆問題は、非適切問題であり、解が不安定であるため、そのままではデータから有意な情報を得るのが難しいことを説明した。実は、非適切問題であるフレドホルム積分方程式に対する手法として、Tikhnov の正則化法をはじめとする正則化解法を用いることができる。実際に、Montrol が提案した格子熱容量の逆問題[7]について Tikhnov の正則化を用いた研究が報告されている[9]。また最大エントロピー法 (MEM) [18,19]は、確率論を用いて、事前情報を反映させた情報エントロピーの項を用いることで非適切問題を解くことができる手法であり、格子熱容量の逆問題への適用例もある[11]。

そのほかに、格子熱容量の逆変換においては、メビウス逆変換を用いた逆変換公式を導くことができる[12,13]。ただこれらの逆変換公式を用いて実測の熱容量から状態密度の数値解を求める場合には、ラプラス逆変換の数値解法が必要である[16]。

### 8.3 研究目的・研究概要

第2部で取り扱った常磁性スピクラスターのショットキー磁気熱容量は、スピン準位構造を反映しており、適切に解析することでスピン準位を得ることができるが、これまでは測定した物質

本研究では、 $\text{Fe}_{42}$  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標とし、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直接変換による解析法の確立に挑んだ。格子熱容量における先行研究を参考に、ショットキー熱容量と状態密度の関係式（式）および、分配関数と状態密度のラプラス変換の関係（式）を用いて、最大エントロピー法をアルゴリズムとして用いた逆変換プログラムを作成した。

## 9章 ショットキー型熱容量から状態密度への直接変換の戦略

### 9.1 ショットキー型熱容量と状態密度の積分方程式

ショットキー型熱容量から状態密度への数値計算による直接変換を行うためには、状態密度  $g(E)$  からショットキー熱容量  $C(T)$  への積分変換の式が必要である。そこで、われわれは分配関数と状態密度の関係に着目した。

#### 9.1.1 分配関数と状態密度の関係式

分配関数  $Z(\beta)$  は、各状態を  $i = 1, 2, 3, \dots$  と名付け、状態  $i$  のエネルギー固有値が  $E_i$  とする場合、逆温度  $\beta (= 1/k_B T)$  エネルギー  $E_i$  の指数関数をすべての準位に対して和をとることで求められる。つまり

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (9.1)$$

である。

状態密度  $g(E)$  を導入すれば、すべての準位に対しての和の計算を、エネルギー  $E$  に対する積分で表すことができ、以下のようになる。

$$Z(\beta) = \int e^{-\beta E} g(E) dE \quad (9.2)$$

ゆえに、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る。

ここで  $g(E)$  は、スピン準位に代表される有限準位系を想定しているため、スピン自由度を  $W$  とすると、

$$\int_0^\infty g(E) dE = W \quad (9.3)$$

を満たす。

#### 9.1.2 定積熱容量と状態密度の関係式

(9.2)式を用いて、定積熱容量を状態密度で表すことができる。

内部エネルギー  $U(T)$  は、温度  $T$  の関数である分配関数  $Z(T)$  を用いて、

$$U(T) = N_A k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z(T)}{\partial T} \right)_V \quad (9.4)$$

と表される[20]。

$\beta = 1/k_B T$ より、 $(\partial\beta/\partial T) = -1/k_B T^2$ なので、内部エネルギーを逆温度  $\beta$  の関数として書き直すと、分配関数  $Z(\beta)$  とその  $\beta$  に関する 1 階偏導関数  $Z'(\beta) = (\partial Z(\beta)/\partial\beta)$  で以下のように表すことができる。

$$U(\beta) = -N_A \left( \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right)_V = -\frac{N_A}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} = -N_A \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \quad (9.5)$$

定積熱容量の定義 ( $C_V(T) = (\partial U/\partial T)_V$ ) から、逆温度  $\beta$  の関数としての定積熱容量  $C_V(\beta)$  は、同じく  $\beta$  の関数である内部エネルギー  $U(\beta)$  と以下の関係が成り立つ。

$$C_V(\beta) = -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \quad (9.6)$$

したがって、(9.5)式を(9.6)式に代入すれば、 $C_V(\beta)$  は

$$C_V(\beta) = -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = N_A k_B \beta^2 \left\{ \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left( \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 \right\} \quad (9.7)$$

となる。ここで  $\beta$  に関する分配関数の 2 階偏導関数  $Z''(\beta) = (\partial^2 Z(\beta)/\partial\beta^2)$  を用いた。

$Z(\beta) = \int e^{-\beta E} g(E) dE$  より、

$$Z'(\beta) = \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} = - \int E e^{-\beta E} g(E) dE \quad (9.8)$$

$$Z''(\beta) = \frac{\partial^2 Z(\beta)}{\partial \beta^2} = \int E^2 e^{-\beta E} g(E) dE \quad (9.9)$$

であるため、状態密度  $g(E)$  を含む積分変換で、定圧熱容量を書き表すことができる。

$$\begin{aligned} C_V(\beta) &= N_A k_B \beta^2 \left\{ \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left( \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 \right\} \\ &= R \beta^2 \left\{ \frac{\int E^2 e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} - \left( \frac{-\int E e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (9.10)$$

分配関数と状態密度の関係式 ((9.2)式) および熱容量と状態密度の関係式 ((9.10)式) を用いて、目的達成のための二つの戦略を考えた。

## 9.2 逆変換の戦略

### 9.2.1 分配関数から状態密度への逆変換の戦略

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る。

$$Z(\beta) = \int e^{-\beta E} g(E) dE \quad (9.2)$$

われわれは、実測の熱容量から分配関数が得られれば、それを逆ラプラス変換することで、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た。その手順は以下の通りである。

① 実測の定圧熱容量から過剰熱容量を分離

まず測定された定圧熱容量から、格子熱容量を見積もり、ショットキー型磁気熱容量  $C_{\text{mag}}(T)$  を得る。

$$C_{\text{mag}}(T) = C_p(T) - C_{\text{lattice}}(T) \quad (9.11)$$

② ヘルムホルツエネルギー  $F_{\text{mag}}(T)$  を計算

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、磁気熱容量  $C_{\text{mag}}(T)$  の温度積分により対応するヘルムホルツエネルギーが以下のように計算できる[20]。

$$F_{\text{mag}}(T) = U_{\text{mag}}(T) - TS_{\text{mag}}(T) \quad (9.12)$$

ここで

$$U_{\text{mag}}(T) \sim \int_0^T C_{\text{mag}}(T') dT' \quad (9.13)$$

$$S_{\text{mag}}(T) = \int_0^T (C_{\text{mag}}(T')/T') dT' \quad (9.14)$$

である。

③ ヘルムホルツエネルギー  $F_{\text{mag}}(T)$  から分配関数  $Z(\beta)$  を計算

② で得られたヘルムホルツエネルギー  $F_{\text{mag}}(T)$  を用いれば、分配関数は



$$Z(\beta) = \exp(-\beta F_{\text{mag}}(T)) \quad (9.15)$$

と計算できる[21]。

- ④ 分配関数  $Z(\beta)$  からスピン状態密度  $g(E)$  へラプラス逆変換  
得られた分配関数を入力データとして、スピン状態密度を求めればよい。

$$Z(\beta) = \int e^{-\beta E} g(E) dE \quad (9.2)$$

### 9.2.2 ショットキー磁気熱容量から状態密度への逆変換

二つ目は、ショットキー磁気熱容量と状態密度の関係式をそのまま数学的にと  
き、状態密度を求める方法である。

- ① 実測の定圧熱容量から磁気熱容量を分離

$$C_{\text{mag}}(T) = C_p(T) - C_{\text{lattice}}(T) \quad (9.16)$$

- ② 磁気熱容量から状態密度への逆変換

節で述べたように、定積熱容量は、状態密度を用いて式のように表されるた  
め、

$$C_{\text{mag}}(\beta) = N_A k_B \beta^2 \left\{ \frac{\int E^2 e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} - \left( \frac{-\int E e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} \right)^2 \right\} \quad (9.10)$$

したがって、実測の磁気熱容量を用いて、(9.10)式を解けば状態密度が得られ  
る。分配関数からの逆変換の場合と同様に、低温の磁気熱容量に対する体積項  
の寄与を無視した。

### 9.3 二つの戦略の比較

実測の分配関数を磁気熱容量から求める (①～③) のは、数値積分が行える計  
算ソフトを用いれば容易である。節で述べたように、④ラプラス逆変換の数値  
解法は非適切問題であるため、そのままでは解くことができないが、単純な第  
一種フレドホルム方程式であるため、数値解法が確立されている。それゆえ  
に、1つ目に提案した分配関数からスピン状態密度への逆変換は、十分実現可  
能だと考えた。ただショットキー熱容量が観測される温度域が測定温度域にお  
さまりきらなかった場合、分配関数を温度積分から正しく求めることが難しい  
と考えられる。

それに対し、磁気熱容量と状態密度の関係式を用いて、直接状態密度へ変換できる2つ目の戦略では、入力データは熱容量である。上記のような場合でも、問題なく適用可能と考えられるため魅力的だ。しかし、熱容量と状態密度の積分方程式は、いくつも積分変換が含まれた複雑な式であり、より計算が難しいと考えられる。

そこで本研究では、両方のプログラムを作成した。いずれも非適切問題である積分方程式を解く必要がある。そこで本研究では、アルゴリズムとして最大エントロピー法（MEM）を採用した逆変換プログラムを作成した。

## 10章 最大エントロピー法を用いた逆変換プログラムの作成

### 10.1 最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method (MEM))

本研究では、実測の磁気熱容量からスピン状態密度への直接変換を行うために、アルゴリズムとして最大エントロピー法 (MEM) を採用した。測定などで得られた不完全なデータから、真のイメージを再構築するような、非適切問題の解法の一つとして知られ、ぼやけてしまった写真の再構築や X 線結晶構造解析から得られた結晶構造因子を用いた電子密度分布の計算など幅広い分野で用いられている。10 章では MEM の原理について説明したのちに、本研究で作成した逆変換プログラムを解説する。

#### 10.1.1 ベイズの定理とベイズ推定[17-19]

MEM において、基礎となっているのはベイズ推定の考え方である。ここでは、条件付き確率について復習したのちに、ベイズの定理およびベイズ推定について説明する。

##### 条件付き確率

事象  $A$  が起こる確率を  $P(A)$ 、事象  $B$  が起こる確率を  $P(B)$  とする。このとき、事象  $B$  が起こる条件のもとで事象  $A$  が起こる確率  $P(A|B)$  は、事象  $A$ 、 $B$  がともに起こる確率  $P(A \cap B) = P(A, B)$  を用いて、

$$P(A|B) \equiv \frac{P(A, B)}{P(B)} \quad (10.1)$$

と定義され、条件付き確率と呼ばれる (ただし  $P(B) > 0$ )。

また事象  $A$  が起こる条件のもとで事象  $B$  が起こる確率  $P(B|A)$  についても式が成り立つので、 $P(A, B)$  は

$$P(A, B) = P(A|B) \cdot P(B) = P(B|A) \cdot P(A) \quad (10.2)$$

と表される。

##### ベイズの定理

MEM の基礎となっているのがベイズ推定の考え方である。まずベイズの定理について説明する。ある実験を行うときに事象  $B_1, B_2, \dots, B_N$  が互いに排反 (同時に起こることがない) であり、かつ事象  $B_1, B_2, \dots, B_N$  が全事象である場合を考える。任意の事象  $A$  (ただし  $P(A) > 0$ ) に対して、事象  $A$  が起こったもとで事象  $B_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) が起こる確率は

$$P(B_i|A) = \frac{P(A|B_i) \cdot P(B_i)}{P(A)} = \frac{P(A|B_i) \cdot P(B_i)}{\sum_{j=1}^{N_w} P(A|B_j)} \quad (10.3)$$

と表される。

特に  $N=2$  の場合、式は以下のようなになる。

$$P(B|A) = \frac{P(A|B) \cdot P(B)}{P(A)} = \frac{P(A|B) \cdot P(B)}{P(A|B) \cdot P(B) + P(A|\bar{B}) \cdot P(\bar{B})} \quad (10.4)$$

$A$  が起こったうえで事象  $B$  が起こる確率  $P(B|A)$  は、事象  $B$  が起こる確率  $P(B)$ 、事象  $\bar{B}$  が起こる確率  $P(\bar{B})$ 、事象  $B$  が起こったうえで事象  $A$  が起こる確率  $P(A|B)$ 、事象  $\bar{B}$  が起こったうえで事象  $A$  が起こる確率  $P(A|\bar{B})$  によって与えられることがわかる。これをベイズの定理[]と呼ぶ。

#### ベイズ推定

ある結果（事象  $A$ ）が起こり、その原因が事象  $B_1, B_2, \dots, B_N$  のいずれかである場合を考える。ベイズの定理（式）を用いれば、事象  $B_i$  について（ $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ）、①原因となる事象  $B_i$  の起こる確率（事前確率） $P(B_i)$  と②原因となる事象  $B_i$  が起こった場合にある結果（事象  $A$ ）が起きる確率（尤度）から③ある結果（事象  $B_i$ ）が起こった場合にその原因が事象  $B_i$  である確率（事後確率） $P(B_i|A)$  を計算できる。

全事象  $B_1, B_2, \dots, B_N$  について事後確率を計算した場合に、ベイズ推定では、「事後確率  $P(B_i|A)$  が最も大きい事象  $B_i$  が、結果  $A$  を招いた原因であることが尤もらしい」と推測する。また、このとき、「与えられた結果  $A$  の原因は事象  $B_i$  である」とする結論が誤りである確率も計算できるため、この結論がどれだけ強く示唆されるものであるかがわかる。

#### 10.1.2 最大エントロピー法（MEM）の原理[18,19]

ある状態密度  $g(E)$  を反映した物理量  $Z(\beta)$ （たとえば熱容量や分配関数）が離散的に誤差をもつデータ  $\bar{Z}(\beta_l)$ （標準偏差  $\sigma_l$ ）として得られた場合を考える（ $l = 1, 2, 3, \dots, L$ ）。

誤差  $\sigma_l$  を含む物理量のデータ  $\bar{Z}(\beta_l)$  から対応する状態密度  $g(E)$  を求める場合、ベイズ推定に基づく

$P(g|\bar{Z}, I)$ ：実験で $\bar{Z}(\beta_l)$ （標準偏差 $\sigma_l$ ）が離散的に得られた場合に、事前知識  $I$  の下で、状態密度が  $g$  となる確率密度関数  
が最も大きくなるような  $g$  を求めればよい。

$P(g|\bar{Z}, I)$ は条件つき確率の定義 ((10.1)式) から、

$$P(g|\bar{Z}, I) = \frac{P(g, \bar{Z}, I)}{P(\bar{Z}, I)} \quad (10.5)$$

と表される。

また $P(g, \bar{Z}, I) = P(\bar{Z}, g, I)$ かつ $P(\bar{Z}, g, I) = P(g, I) \cdot P(\bar{Z}|g, I)$ より、(10.5)式は

$$P(g|\bar{Z}, I) = \frac{P(g, \bar{Z}, I)}{P(\bar{Z}, I)} = \frac{P(\bar{Z}, g, I)}{P(\bar{Z}, I)} = \frac{P(g, I) \cdot P(\bar{Z}|g, I)}{P(\bar{Z}, I)} \quad (10.6)$$

と変形される。

さらに、 $P(g, I) = P(I) \cdot P(g|I)$ と $P(\bar{Z}, I) = P(I) \cdot P(\bar{Z}|I)$ を用いてさらに(10.6)式を変形すると以下のようになる。

$$P(g|\bar{Z}, I) = \frac{P(g, I) \cdot P(\bar{Z}|g, I)}{P(\bar{Z}, I)} = \frac{P(I) \cdot P(g|I) \cdot P(\bar{Z}|g, I)}{P(I) \cdot P(\bar{Z}|I)} = \frac{P(\bar{Z}|g, I) \cdot P(g|I)}{P(\bar{Z}|I)}$$

したがって、

$$P(g|\bar{Z}, I) \propto P(\bar{Z}|g, I) \cdot P(g|I) \quad (10.7)$$

であることがわかる。

ゆえに、 $P(g|\bar{Z}, I)$ が最大となる  $g$  を見出すためには、

$P(\bar{Z}|g, I)$ ：事前知識  $I$  の下で、状態密度が  $g$  である場合に、得られるデータが $\bar{Z}$ である確率密度関数（尤度）

$P(g|I)$ ：事前知識  $I$  の下で、状態密度が  $g$  となる確率密度関数（事前確率密度関数）

を評価すればよい。

ここで、測定された $\bar{Z}(\beta_l)$ が互いに独立で、真の物理量 $Z(\beta_l)$ の周りに分散 $\sigma_l^2$ で正規分布しているとすると、

$$P(\bar{Z}|g, I) = \prod_{l=1}^{L_w} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_l^2}} e^{-\frac{(\bar{Z}(\beta_l) - Z(\beta_l))^2}{2\sigma_l^2}} \equiv \frac{1}{\prod_{l=1}^{L_w} \sqrt{2\pi\sigma_l^2}} e^{-\frac{1}{2}\chi^2} \quad (10.8)$$

ここで、 $\chi^2$ は

$$\chi^2 \equiv \sum_{l=1}^{L_w} \left( \frac{\bar{Z}(\beta_l) - Z(\beta_l)}{\sigma_l} \right)^2 \quad (10.9)$$

と表される。したがって、尤度関数 $P(\bar{Z}|g, I)$ は、

$$P(\bar{Z}|g, I) \propto e^{-\frac{1}{2}\chi^2} \quad (10.10)$$

である。このとき、事前確率 $P(g|I)$ を一定値と仮定し、 $P(\bar{Z}|g, I)$ を最大化、つまり $\chi^2$ を最小化する $g$ を求めるのが最小二乗法である。

一方、MEM では、事前確率 $P(g|I)$ は、事前情報 $I$ の下で、状態密度が $g$ となる確率密度関数であるため、事前情報 $I$ のもとで $g$ の不確かさ（情報学におけるエントロピー）が最大となる分布を選べばよいと考える。そこで、事前情報 $I$ を反映したエントロピー項を $S$ とすると

$$P(g|I) \propto e^{\alpha S} \quad (10.11)$$

と表される。ここで、 $\alpha$ はラグランジュの未定乗数である。

したがって、確率密度関数 $P(g|\bar{Z}, I)$ は、(10.7)式から

$$P(g|\bar{Z}, I) \propto e^{-\frac{1}{2}\chi^2 + \alpha S} \quad (10.12)$$

と表せる。。よって、確率密度関数 $P(g|\bar{Z}, I)$ を最大にするためには、

$$\mathcal{F} \equiv \frac{1}{2}\chi^2 - \alpha S \quad (10.13)$$

最小にするような $g$ を決定すればよい。実際には、ある定数 $\alpha$ において、エントロピー $S$ を最大化しつつ、 $\chi^2$ を最小化して、もっとも $\mathcal{F}$ が小さくなる $g$ が近似解となる。また $\alpha$ はラグランジュの未定乗数であるため、 $P(g|\bar{Z}, I)$ を最大とするのに最適な $\alpha$ を、固有値問題の解から決定する。これが古典的なMEMの手法となる。

情報学におけるエントロピーは、事前情報 $I$ のもとで取り得る場合の数から決定されるため、事前情報により採用するエントロピーが変化する。

本研究では、有限準位系に由来するショットキー熱容量から状態密度を得たい。状態密度は常に0以上の値をとり、全エネルギー領域で積分すると、一定

値（系の自由度 $W$ ）になると期待される。ゆえに、状態密度 $g(E)$ は、

$$g(E) \geq 0 \quad (10.14)$$

$$\int_0^\infty g(E)dE = W \quad (10.15)$$

を満たす。

実際に求められる状態密度は、連続的な関数ではなく離散的な有限個の値として得られる。状態密度がエネルギー $E_n$ において $g(E_n)$ の値をとるデータ（ $n = 1, 2, 3, \dots, N$ ）として得られるとすると、式の積分は和の形で書き直すことができ、

$$\sum_{n=1}^N g(E_n) = W \quad (10.16)$$

事前情報として式と式が成り立つ系では、情報エントロピー項を以下のように定義すればよい[22,23]。

$$S = \sum_{n=1}^N \left( g(E_n) - m(E_n) - g(E_n) \ln \left( \frac{g(E_n)}{m(E_n)} \right) \right) \Delta E_n \quad (10.17)$$

ここで、エントロピー項は、状態密度 $g(E)$ のモデル関数である $m(E)$ で決定される。 $m(E)$ は default model と呼ばれ、事前情報（(10.16) 式など）を満足する滑らかな関数が選択される場合が多い。本研究では、基本的な $m(E)$ として、興味のあるエネルギー範囲において、(10.16)式を満足する以下の矩形分布を用いた。あるエネルギー $E_n$ におけるモデル関数 $m(E_n)$ を

$$m(E_n) = \frac{W \left( \frac{E_{n+1} - E_{n-1}}{2} \right)}{(E_N - E_1)} \quad (10.18)$$

ただし、 $m(E_1) = W \left( \frac{E_2 - E_1}{2} \right) / (E_N - E_1)$ ,  $m(E_N) = W \left( \frac{E_N - E_{N-1}}{2} \right) / (E_N - E_1)$

とした。この時、 $m(E_n)$ は(10.16)式を満足する。なおここでは、自由度 $W$ の系で、最小値 $E_1$ から最大値 $E_N$ のエネルギー範囲にすべての状態が存在すると想定した。

事前情報を反映した  $m(E)$  を用いることで、解として得られる  $g(E)$  に制限を掛けることができる。

## 10.2 MEM をアルゴリズムとして用いた逆変換プログラムの作成

### 10.2.1 分配関数からスピン状態密度へのラプラス逆変換

磁気熱容量  $C_{\text{mag}}(T)$  に対応する分配関数が  $L$  個の離散的なデータとして得られたとする。各点の逆温度  $\beta_l$  における分配関数の値が  $Z(\beta_l)$  ( $l = 1, 2, \dots, L$ ) であるとき、 $Z(\beta_l)$  を入力データとして、 $N$  個の離散的な出力データの形でスピン状態密度を求める場合を考える。エネルギー  $E_n$  におけるスピン状態密度の値が  $g(E_n)$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) であれば、式は

$$Z(\beta_l) = \sum_{n=1}^N K(\beta_l, E_n) g(E_n) \quad (10.19)$$

となる。ここで、用いた記号は以下の通り。

$L$  : 入力データ  $Z(\beta_l)$  の点数

$\beta_l$  : 逆温度  $\beta_l$  (入力データ)

$Z(\beta_l)$  : 逆温度  $\beta_l$  における分配関数の値 (入力データ)

$\sigma(\beta_l)$  : 逆温度  $\beta_l$  における分配関数の値に伴う分散 (入力データ)

$N$  : 出力データ  $g(E_n)$  の点数

$E_n$  : エネルギー  $E_n$  (出力データ)

$g(E_n)$  : エネルギー  $E_n$  におけるスピン状態密度の値 (出力データ)

$K(\beta_l, E_n)$  : 積分核 ( $= e^{-\beta_l E_n}$ )

$Z(\beta_l)$  は節に示した方法で磁気熱容量を用いて計算した。逆温度  $\beta_l$  は、熱容量が測定された各温度に対して計算した。 $Z(\beta_l)$  のもつ誤差  $\sigma(\beta_l)$  は、測定データから決定できる場合には実測値を用いればよいが、本研究ではすべてのデータ点において一定値を仮定した。

計算を行う前に、出力データの点数  $N$  と、各点に対応するエネルギー  $E_n$  を決定する必要がある。重要なのが計算を行うエネルギー領域である。スピン状態密度を 0 から無限大までエネルギーに対して積分すれば、スピン自由度  $W$  を得る

( $\int_0^\infty g(E) dE = W$ )。実際の計算では、エネルギー無限大まで取り扱うことは不可能であるため、

$$\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) dE = W \quad (10.20)$$



が成り立つ有限のエネルギー範囲（最大値  $E_{\max}$ 、最小値  $E_{\min} = 0$ ）を設定する必要がある。先行研究やモデルから予測するか、エネルギー範囲の条件を変えて同じデータに対して複数回計算を行うことをおすすめする。出力データ数  $N$  は、どれだけ詳細なプロファイルが必要であるかに応じて、エネルギー範囲とともに決定すべきであるが、細かくとりすぎると各点の独立が失われ、計算結果が不安定となるので注意する。また逆問題においては一般に、 $L$  個の有限個の入力データから  $N$  個の出力データを決定する場合には、 $N < L$  であることが望ましい。なお本研究では、入出力データは SI 単位系で統一し取り扱った。

本研究の場合、離散的な磁気熱容量または対応する分配関数の実験値から、離散的なスピン状態密度を計算することになる。スピン状態密度は、どのエネルギー領域においても負の値をとらないこと、状態密度を全エネルギー領域で積分した場合一定値（スピン自由度  $W$ ）が得られると期待されることから、事前情報 I は、10.1.2 節に示したのと同じく、以下のようになる。

$$g(E_n) \geq 0$$

$$\sum_{n=1}^N g(E_n) = W$$

状態密度の全エネルギー領域での和が一定という条件を満たすために、設定するエントロピーは、

$$S = \sum_n \left( g(E_n) - m(E_n) - g(E_n) \ln \left( \frac{g(E_n)}{m(E_n)} \right) \right) \Delta E_n \quad (10.17)$$

であり、モデル関数には(10.18)式の矩形分布を用いた（10.1.2 節）。また重み付きの残差の二乗  $\chi^2$  は、(10.19)式を用いて

$$\chi^2 = \sum_{l=1}^L \left( \frac{Z(\beta_l) - \sum_{n=1}^N K(\beta_l, E_n) g(E_n)}{\sigma(\beta_l)} \right)^2 \quad (10.21)$$

と表される。したがって、MEM において最適な解  $g$  は、以下の  $\mathcal{F}$  を最小化すればよい[18,19]。

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \chi^2 - \alpha S$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^L \left( \frac{Z(\beta_l) - \sum_{n=1}^{N_w} K(\beta_l, E_n) g(E_n)}{\sigma(\beta_l)} \right)^2 - \alpha \sum_{n=1}^N \left( g(E_n) - m(E_n) - g(E_n) \ln \frac{g(E_n)}{m(E_n)} \right) \quad (10.22)$$

式が煩雑となるため、以下では

$$\begin{aligned} K_{ln} &\equiv K(\beta_l, E_n) \\ g_n &\equiv g(E_n) \\ m_n &\equiv m(E_n) \\ Z_l &\equiv Z(\beta_l) \\ \sigma_l &\equiv \sigma(\beta_l) \end{aligned}$$

と表すこととする。

(10.22)式の最小化問題をそのまま解くことは難しいため、 $\mathcal{F}$ を $g_i$ で偏微分し、

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial g_i} = 0 \quad (10.23)$$

が成り立つ $g_i$ を求める極値問題として取り扱う。ここで、

$$\left( \frac{\partial \chi_l}{\partial g_i} \right) = \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{Z_l - \sum_{n=1}^{N_w} K_{ln} g_n}{\sigma_l} \right) = \left( \frac{-K_{li}}{\sigma_l} \right)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial g_i} &= \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{2} \chi^2 - \alpha S \right) = \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{l=1}^L \chi_l^2 - \alpha S \right) = \sum_{l=1}^L 2\chi_l \left( \frac{\partial \chi_l}{\partial g_i} \right) - \alpha \left( \frac{\partial S}{\partial g_i} \right) \\ &= \sum_{l=1}^L \left( \frac{Z_l - \sum_{n=1}^{N_w} K_{ln} g_n}{\sigma_l} \right) \left( \frac{-K_{li}}{\sigma_l} \right) - \alpha \left( -\ln \frac{g_i}{m_i} \right) \\ &= \sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} K_{ln}}{\sigma_l^2} \right)^2 g_n - \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} Z_l}{\sigma_l^2} + \alpha \ln \frac{g_i}{m_i} \end{aligned} \quad (10.24)$$

であるため、

以下の連立非線形方程式を解けばよい。

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial g_i} = 0$$

より、

$$\therefore \sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} K_{ln}}{\sigma_l^2} \right)^2 m_n \exp \left( \ln \frac{g_n}{m_n} \right) - \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} Z_l}{\sigma_l^2} + \alpha \ln \frac{g_i}{m_i} = 0 \quad (10.25)$$

$x_n = \ln \frac{g_n}{m_n}$  とすれば、式は

$$\sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} K_{ln}}{\sigma_l^2} \right)^2 m_n \exp(x_n) - \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} Z_l}{\sigma_l^2} + \alpha x_i = 0 \quad (10.26)$$

と変形できる。この非線形連立方程式を  $x_n$  について解き、既知のモデル関数  $m_n$  を用いて

$$g_n = m_n \exp(x_n) \quad (10.27)$$

と計算し状態密度  $g$  を決定した。 $x_n$  はモデル関数  $m_n$  と状態密度  $g_n$  の比を表すパラメータであり、 $x_n$  について解くことで、 $g_n \geq 0$  を条件として組み込むことができる（ただし  $m_n > 0$ ）。

## 10.2.2 磁気熱容量からスピン状態密度への直接変換

ショットキー型磁気熱容量  $C_{\text{mag}}(\beta)$  からスピン状態密度への直接変換を考える。磁気熱容量が観測される低温において、体積項の寄与が無視できると考えると、磁気熱容量  $C_{\text{mag}}(\beta)$  は、スピン状態密度  $g(E)$  を用いて、

$$\begin{aligned} C_{\text{mag}}(\beta) &= N_A k_B \beta^2 \left\{ \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left( \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 \right\} \\ &= R \beta^2 \left\{ \frac{\int E^2 e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} - \left( \frac{-\int E e^{-\beta E} g(E) dE}{\int e^{-\beta E} g(E) dE} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (10.28)$$

10-2-1 節と同様に、各点の逆温度  $\beta_l$  における熱容量の値が  $C_l$  ( $l = 1, 2, \dots, L$ ) で分散  $\sigma_l$  をもって得られたとき、 $L$  個の  $C_l$  を入力データとして、 $N$  個の離散的な出力

データの形でスピン状態密度を求める場合を考える。エネルギー $E_n$ におけるスピン状態密度の値が $g_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ )であれば、各積分変換を離散化し和で書き表すと、(10.28)式は

$$C_l = R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} \right)^2 \right\} \quad (10.29)$$

と表される。ここで各種記号は

$L$  : 入力データ $C(\beta_l)$ の点数

$\beta_l$  : 逆温度 $\beta_l$  (入力データ)

$C_l$  : 逆温度 $\beta_l$ における磁気熱容量の値 (入力データ)

$\sigma_l$  : 逆温度 $\beta_l$ における磁気熱容量の値に伴う分散 (入力データ)

$N$  : 出力データ $g(E_n)$ の点数

$E_n$  : エネルギー $E_n$  (出力データ)

$g_n$  : エネルギー $E_n$ におけるスピン状態密度の値 (出力データ)

$K_{ln} g_n$  : 積分核 ( $= e^{-\beta_l E_n}$ )

の通りである。分配関数の逆変換の場合と同じく、MEMにおいて尤もらしい解 $g$ は以下の関数 $\mathcal{F}$ を最適化することで得られる。

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \chi^2 - \alpha S$$

磁気熱容量 $C_l$ が分散 $\sigma_l$ をもって得られたとすると、 $\chi$ は、各データ点における残差 $\chi_l$ の和であり、

$$\chi = \sum_{l=1}^L \chi_l = \sum_{l=1}^L \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} \right)^2 \right\} \right] \quad (10.30)$$

である。 $\chi_l$ をエネルギー $E_i$ における状態密度 $g_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) で微分すると

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \chi_l}{\partial g_i} \right) &= \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} \right)^2 \right\} \right] \right) \\ &= \frac{1}{\sigma_l} \left\{ -R\beta_l^2 \frac{E_i^2 K_{li} \sum_{n=1}^N K_{ln} g_n - K_{li} \sum_{n=1}^N E_i^2 K_{li} g_i}{(\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n)^2} \right. \\ &\quad \left. + 2R\beta_l^2 \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} \cdot \frac{E_i K_{li} \sum_{n=1}^N K_{ln} g_n - K_{li} \sum_{n=1}^N E_i K_{li} g_i}{(\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n)^2} \right\} \end{aligned}$$

$$= \frac{R\beta_l^2}{\sigma_l} \quad (10.31)$$

また

$$\left(\frac{\partial S}{\partial g_i}\right) = \ln \frac{g_i}{m_i} \quad (10.32)$$

であるため、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial g_i} &= \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{2} \chi^2 - \alpha S \right) = \frac{\partial}{\partial g_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{l=1}^L \chi_l^2 - \alpha S \right) \\ &= \sum_{l=1}^L 2\chi_l \left( \frac{\partial \chi_l}{\partial g_i} \right) - \alpha \left( \frac{\partial S}{\partial g_i} \right) \end{aligned} \quad (10.33)$$

となり、式より、 $\mathcal{F}$ を最小化する  $g$  は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial g_i} &= \sum_{l=1}^L \left\{ 2 \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} g_n}{\sum_{n=1}^N K_{ln} g_n} \right)^2 \right\} \right] \cdot \frac{R\beta_l^2}{\sigma_l} \right\} + \alpha \ln \frac{g_i}{m_i} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (10.34)$$

を  $N$  個の非線形連立方程式として解くことで求められる。

ここで、 $g_n = m_n \exp(\ln(g_n/m_n))$  を用いれば

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^L \left\{ 2 \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} m_n \exp(\ln(g_n/m_n))}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(\ln(g_n/m_n))} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} m_n \exp(\ln(g_n/m_n))}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(\ln(g_n/m_n))} \right)^2 \right\} \right] \cdot \frac{R\beta_l^2}{\sigma_l} \right\} + \alpha \ln \frac{g_i}{m_i} = 0 \end{aligned}$$

と変形可能であるため、

分配関数のラプラス逆変換と同様に、 $x_n = \ln(g_n/m_n)$  を用いて以下のように整理できる。

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^L \left\{ 2 \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R\beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} m_n \exp(x_n)}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(x_n)} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} m_n \exp(x_n)}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(x_n)} \right)^2 \right\} \right] \cdot \frac{R\beta_l^2}{\sigma_l} \right\} + \alpha x_i = \\ 0 \end{aligned} \quad (10.35)$$

### 10.3 Newton 法

MEM をアルゴリズムとして用いた逆変換プログラムでは、出力データ数  $N$  個の非線形連立方程式を解く必要はある。本研究では、非線形方程式の数値解法の一つである Newton 法を用いた。

Newton 法は、非線形な関数であっても真の解の十分近くでは、ほぼ線形と近似しても問題がないことを利用した方法である。初期値もしくは関数によっては、失敗することも多いが、収束が速いため、一変数または多変数の非線形方程式に対する有効な解法として知られている[24,25]。

まず簡単な 1 変数非線形方程式

$$f(x) = 0 \quad (10.36)$$

を Newton 法で解く方法を解説する。

$y = f(x)$  を  $xy$  平面にプロットしたときに、 $x$  軸との交点がこの方程式の一つの解である。この解を  $x = \alpha$  とする。初めに、解の近くにあると予測される初期値  $x = x^{(0)}$  と、 $x = x^{(0)}$  における  $f(x)$  の導関数  $f'(x^{(0)})$  を用意すればよい。

$f'(x^{(0)})$  は、 $x = x^{(0)}$  における  $y = f(x)$  の接線の傾きである。

$f'(x^{(0)}) \neq 0$  であれば、その接線は  $x$  軸と交点をもつ。接線の  $x$  切片が  $x = x^{(1)}$  であれば、

$$f'(x^{(0)}) = \frac{f(x^{(0)})}{x^{(0)} - x^{(1)}} \quad (10.37)$$

の関係が成り立つ。初期値が十分に解に近ければだが、 $x = x^{(1)}$  は  $x = x^{(0)}$  よりも解  $x = \alpha$  に近いと考えられる。したがって、式を用いて改良された近似解  $x = x^{(1)}$  を得ることができる (Figure 3-5)。

$$x^{(1)} = x^{(0)} - \frac{f(x^{(0)})}{f'(x^{(0)})} \quad (10.38)$$

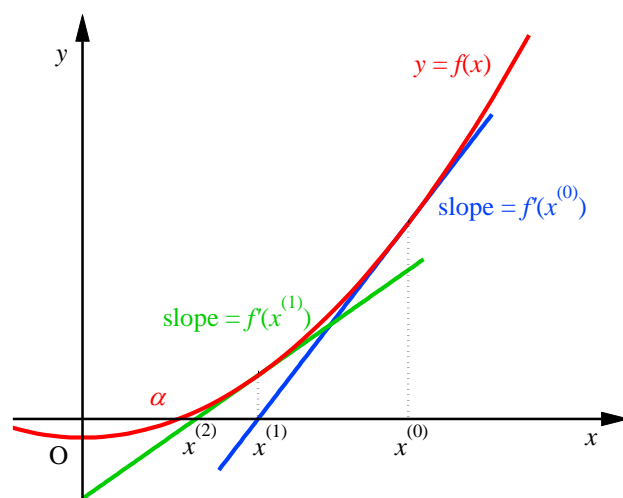


Figure 3.5 Newton's method for finding a real root.

得られた近似解 $x = x^{(1)}$ を初期値として、同様の計算を行えば、より真の解 $x = \alpha$ に近づいた近似解 $x = x^{(2)}$ が得られ、この操作を無限回反復すれば真の解 $x = \alpha$ が得られると期待される。これを式で表すと以下のようなになる。

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}$$

$$k = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (10.39)$$

実際の計算においては、この反復操作は $x^{(k+1)} \approx x^{(k)}$ となるまで、計算を行えばよい。

Newton 法は、多変数の連立非変形方程式にも適用できる。以下の  $n$  元  $n$  連立非線形方程式

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n) = 0 \end{cases} \quad (10.40)$$

について考える。

これらの方程式は行列を用いることで、以下のように表現できる。

$$f(x) = 0 \quad (10.41)$$

ここで、

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_{n-1} \\ f_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

である。一変数の場合と同様に考えれば、この方程式を解くための反復公式は、

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} - J(\mathbf{x}^{(k)})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}^{(k)}) \quad k = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (10.42)$$

となる。ここで  $J(\mathbf{x})$  は  $n \times n$  のヤコビ行列であり、

$$J(\mathbf{x}^{(k)}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\mathbf{x}^{(k)})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1(\mathbf{x}^{(k)})}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\mathbf{x}^{(k)})}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n(\mathbf{x}^{(k)})}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (10.43)$$

と表される。

本研究における計算では、この多変数に拡張された Newton 法を用いて、計算を行った。またヤコビ行列の各成分は、数値微分の公式

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{f_i(x_1, x_2, \dots, x_j + h, \dots, x_n) - f_i(x_1, x_2, \dots, x_j - h, \dots, x_n)}{2h} \quad (10.44)$$

を用いて計算した。 ( $i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, n$ )

ここで  $h$  は十分に小さな定数である。

## 10.4 MEM による逆変換の流れ

### 10.4.1 MEM を用いた分配関数からスピン状態密度へのラプラス逆変換

10-2-1 節より、実測の磁気熱容量から計算した分配関数を状態密度にラプラス

逆変換するには、 $x_n = \ln \frac{g_n}{m_n}$  に対する  $N$  元非線形連立方程式を解けばよい。

$$\sum_{n=1}^N \left( \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} K_{ln}}{\sigma_l^2} \right)^2 m_n \exp(x_n) - \sum_{l=1}^L \frac{K_{li} Z_l}{\sigma_l^2} + \alpha x_i = 0 \quad (10.26)$$

解ベクトルを  $\mathbf{x}$



$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{pmatrix}$$

とし、非線形連立方程式の代表的な解法である Newton 法（10-3 節）を用いて計算を行った。 $\alpha$  はラグランジュの未定係数であり、 $\alpha$  が大きいほど  $m(E_n)$  に近い状態密度が得られ、減少に伴い、より入力データを反映した状態密度が得られる。Newton 法で正しい解を得るためには、初期値を解の近くに選ばなければならないため、十分大きな  $\alpha$  で得られた  $m(E_n)$  に近い解を、次の少し小さな  $\alpha$  の計算の初期値として用いてより改善された解を求めていく。このように、 $\alpha$  を小さくするとともに、Newton 法の初期値の改善を繰り返すことで、尤もらしい状態密度  $g_{\text{MEM}}(E_n)$  を決定できる。

つまり、MEM の計算の流れは、

$\mathbf{x} = \mathbf{0}$ （つまり  $g_n = m_n$ ）を初期値として、Newton 法で  $\alpha = \alpha_0$  の非線形連立方程式を解く

↓

初回の計算で得られた解を初期値として、 $\alpha = \alpha_0/2$  の非線形連立方程式を解く

↓

2 回目の計算で得られた解を初期値として、 $\alpha = \alpha_0/2^2$  の非線形連立方程式を解く

...

を十分  $\alpha$  が小さくなるまで繰り返し行えばよい。Classic MEM では固有値問題を解き最適な  $\alpha$  を求める必要がある[]が、 $\alpha$  が小さくなるにつれ得られる解がほぼ変化しなくなるため、 $\alpha$  の小さな範囲では解は  $\alpha$  にあまり影響されない。本研究では、初期値から解がほぼ変動を示さなくなった時点で計算の繰り返しを終了した。

**10.4.2 MEM を用いた磁気熱容量からスピン状態密度へのラプラス逆変換**  
熱容量からスピン状態密度の場合も同様に、以下の連立方程式を

$$\sum_{l=1}^L \left\{ 2 \frac{1}{\sigma_l} \left[ C_l - R \beta_l^2 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 K_{ln} m_n \exp(x_n)}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(x_n)} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n K_{ln} m_n \exp(x_n)}{\sum_{n=1}^N K_{ln} m_n \exp(x_n)} \right)^2 \right\} \right] \cdot \frac{R \beta_l^2}{\sigma_l} \right\} + \alpha x_i = 0 \quad (10.35)$$

$x_n = \ln \frac{g_n}{m_n}$ について Newton 法 (10.3 節) で解いた。

### 10.5 プログラミングに用いた解析ソフト

本研究では、HULINKS 社の Igor pro もしくは、フリーソフトの R を用いた。非線形連立方程式を解くための Newton 法は、R の nleqslv[26] パッケージもしくは Igor で作成したアルゴリズムを用いて計算した。R は S 言語を基にしたオープンソースの統計解析ソフトである。

## 11章 逆変換プログラムを用いたテスト

作成した二種類の逆変換プログラム（分配関数から状態密度へのラプラス逆変換および熱容量から状態密度への逆変換）の動作確認のために、仮想の分配関数からの逆変換を行った。また自由度の小さな系の実測のショットキー熱容量の解析を試みた。

### 11.1 既知の分配関数から状態密度への逆変換

まず作製した逆変換プログラムの動作確認のために、既知の分配関数から状態密度への逆ラプラス変換を試みた。10 準位系を仮定し、仮想の分配関数として

$$Z(\beta) = e^0 + 4e^{-\beta} + 3e^{-4\beta} + 2e^{-5\beta} \quad (11.1)$$

を採用した（**Figure 3-6(a)**）。この場合、準位構造は、基底準位（ $E=0$ ）に 1 準位、 $E=1$  に 4 準位、 $E=4$  に 3 準位、 $E=5$  に 2 準位ある状態を仮定している。仮想の状態密度  $g_{\text{true}}(E)$  は **Figure 3-6(b)** の黒線で示した。またエネルギー 0 から  $E$  までに存在する準位数の和である状態数  $\Omega_{\text{true}}(E)$  は、**Figure 3-6(c)** に示したステップ状の関数となる。

#### 入力データ $Z_{\text{true}}(\beta_l)$ の作成

まず(11.1)式を用いて、データ数  $L (= 61)$  個の離散的な入力データを作成した。仮想の逆温度  $\beta_l (l = 1, 2, \dots, L)$  は、 $\beta_0 = 0$ 、 $\beta_L = 30$  と定義し、その範囲を  $L$  個に等間隔に分割して定義した。ここでは、式を用いて、各逆温度  $\beta_l$  に対する分配関数  $Z_{\text{true}}(\beta_l)$  の値を

$$Z_{\text{true}}(\beta_l) = e^0 + 4e^{-\beta_l} + 3e^{-4\beta_l} + 2e^{-5\beta_l}$$

計算し、それを入力データとして用いた（**Figure 3-6(a)**）。

#### 出力データ $g_{\text{MEM}}(E_n)$ のセットと初期値 $m(E_n)$ の作成

作成した  $Z_{\text{true}}(\beta_l)$  から MEM を用いてラプラス逆変換を行い、状態密度を求めることを考える。得られる状態密度は、データ数  $N (= 61)$  個の離散的な出力データ  $g_{\text{MEM}}(E_n) (n = 1, 2, \dots, N)$  である。状態密度を求める離散的なエネルギー  $E_n$  のうち、最小のエネルギーを  $E_1 = 0$ 、最大値を  $E_N = 6$  と定義し、その範囲を等間隔に分割し、残りの  $E_n$  を作成した。

10 準位系であること、また状態密度は負の値をとらないことから、状態密度は

$$\int_0^{\infty} g(E) dE = 10$$

$$g(E) \geq 0$$

を満たす必要がある。よって、離散化された状態密度  $g(E_n)$  では、

$$\sum_{n=1}^N g(E_n) = 10$$

$$g(E_n) \geq 0$$

が成り立つ。MEM を用いた分配関数から状態密度へのラプラス逆変換では、これらを事前情報として反映した、状態密度の初期値かつ計算の基準となる  $m(E_n)$  を定義する必要がある。ここでは 10 個の準位を  $N$  個に分割した以下のような矩形分布（10.1.2 節）を用いた。

$$m(E_n) = \frac{10 \left( \frac{E_{n+1} - E_{n-1}}{2} \right)}{(E_N - E_1)}$$

ただし、

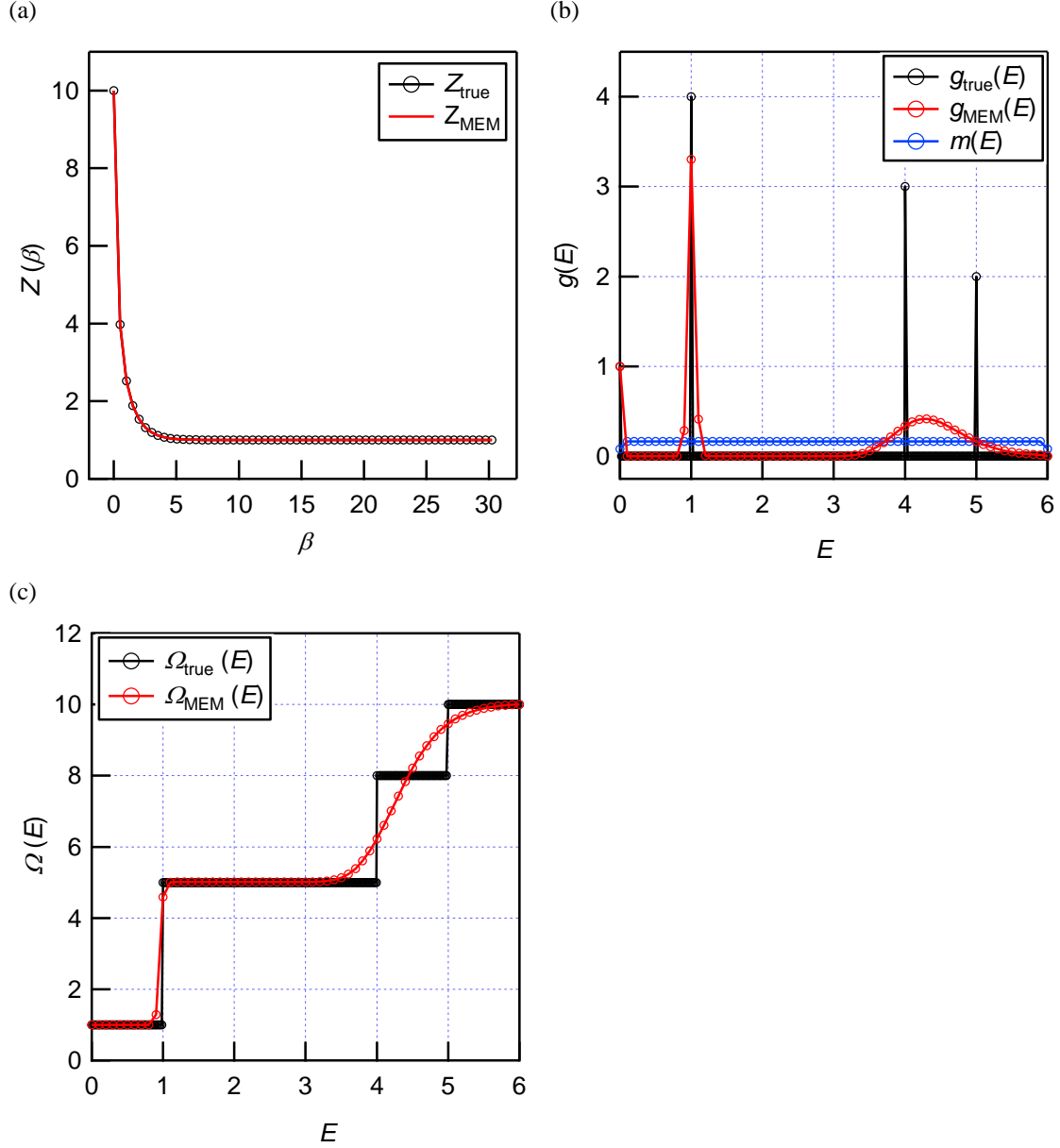
$$m(E_1) = 10 \left( \frac{E_2 - E_1}{2} \right) / (E_N - E_1), \quad m(E_N) = 10 \left( \frac{E_N - E_{N-1}}{2} \right) / (E_N - E_1)$$

である。このモデル関数  $m(E_n)$  を用いて、エントロピー項を計算した。

またエントロピー項を調節する  $\alpha$  の初期値  $\alpha_0$  は  $2^{60}$  を用いて、計算ごとに 1/2 倍し、十分に小さくなるまで計算した。

得られた状態密度を **Figure 3-6(b)** に示した。  $E=0$  と  $E=1.0$  を頂点とする鋭いピークと、  $E=4.3$  付近のブロードなピークが得られ、仮想の状態密度とよく一致した。基底準位においては鋭いピークが得られたのに対し、エネルギーが高くなるにつれて、ブロードなピークが得られたのは、高エネルギー側になるほど、積分核の値が小さくなり状態密度  $g(E)$  の構造が分配関数に反映されにくくなったためと考えられる。

状態数を計算しエネルギー  $E$  に対してプロットすると、  $E=0$  で約 1 であった状態数が、  $E=1$  で約 3 だけステップ状に増大したのち、  $E=3.5$  付近から  $E=6.0$  にかけてゆるやかな曲線を描きながら 5 増大し、10 に達した (**Figure 3-6(c)**)。この結果は、  $E=0$  のピークが 1 準位、  $E=1$  のピークが 3 準位に対応することを示しており、真の状態密度とよく一致した。状態密度における  $E=3.5-6$  のブロードなピークは 5 準位に対応しており、  $g_{\text{true}}(E)$  における  $E=4$  の 3 準位と  $E=5$  の 2 準位が合わさった形で  $g_{\text{MEM}}(E)$  において得られたと考えられる。  $g_{\text{MEM}}(E)$  から計算した分配関数  $Z_{\text{MEM}}$  は、入力データ  $Z_{\text{true}}$  をよく再現した。これらの結果から、作成したラプラス逆変換プログラムが正常に動作していることを確認した。



**Figure 3.6** (a) Partition function  $Z_{\text{true}}(\beta)$  of the 10-levels system ( $Z_{\text{true}}(\beta) = e^0 + 4e^{-\beta} + 3e^{-4\beta} + 2e^{-5\beta}$ ), compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Density of states of the 10-levels system. The  $g_{\text{true}}(E)$  was assumed for calculating the  $Z_{\text{true}}(\beta)$ , while the  $g_{\text{MEM}}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the partition function with MEM technique; (c) Number of states of the 10-levels system, which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  (red) and  $g_{\text{true}}(E)$  (black).

## 11.2 2,6-ジクロロトルエンのメチル基の部分重水素化により生じるショットキー過剰熱容量

次に、自由度の小さな実測のショットキー熱容量を例にとり逆変換を検証した。2,6-ジクロロトルエンは、メチル基を部分重水素化 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{D}$  または  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CHD}_2$ ) 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る[27]。作成した逆変換プログラムを用いて、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{D}$  と  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CHD}_2$  の過剰熱容量から状態密度への逆変換を行った。

### 11.2.1 一重水素化物 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{D}$

#### 既報の過剰熱容量とそのモデルを用いた解析結果

**Figure 3.7(a)**に、既報の  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{D}$  の過剰熱容量  $C_{\text{measured}}$  (黒) を示した[27]。この熱容量を用いて  $T=0\text{ K}$  からの累積エントロピーを計算すると、十分高温において、 $R\ln 3$  に近い値をとることが報告されている。先行研究では、単純な3準位系モデルを仮定して熱容量の解析を行い、2つの励起準位の基底準位からのエネルギーが  $0.267\text{ meV}$  と  $2.95\text{ meV}$  と計算された。解析結果を状態密度  $g_{\text{model}}(E)$  として **Figure 3.7(c)** に示した。

このショットキー熱容量に関して、まずショットキー熱容量の温度積分を用いて計算した分配関数から状態密度への逆変換を試みた。さらに、同じ入力データを用いて、熱容量からそのまま状態密度への直接変換を行った。

#### 8.3.1.1 分配関数から状態密度への逆変換

##### 分配関数の計算

10-2-1 節に述べた方法で実測の過剰熱容量に対応する分配関数を求めた。まず用いた過剰熱容量は、鈴木晴博士よりご提供いただいたデータを用いた。分配関数  $Z_{\text{measured}}$  の計算には、 $0.36\text{ K} < T < 40\text{ K}$  の温度範囲で測定されたデータを用いた。

各測定温度の逆温度  $\beta (= 1/k_{\text{B}}T)$  に対してプロットすると、得られた  $Z_{\text{measured}}$  は  $\beta$  が大きくなるにつれて指数関数的に減少し、 $\beta$  が十分大きい領域ではほぼ1となっている (**Figure 3.7(b)**)。この各データ点を入力データとして、逆ラプラス変換を行った。

##### 計算条件

今回は以下の条件で計算を行った。

入力データ数  $L = 128$

出力データ数  $N = 100, 128, 150$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0, \quad E_{\max} = 8 \times 10^{-22} \text{ J}$

自由度  $W = 3$

標準偏差  $\sigma_l = 1 \times 10^{-3}$

ここでは、比較のために、同じ入力データ、エネルギー領域に対して、複数の出力データ数  $N$  で解析を試みた。なお以下に示す計算結果では、先行研究との比較のため、J 単位で得られたエネルギーを meV 単位に換算して状態密度をプロットした。

#### $N = 100$ での計算結果

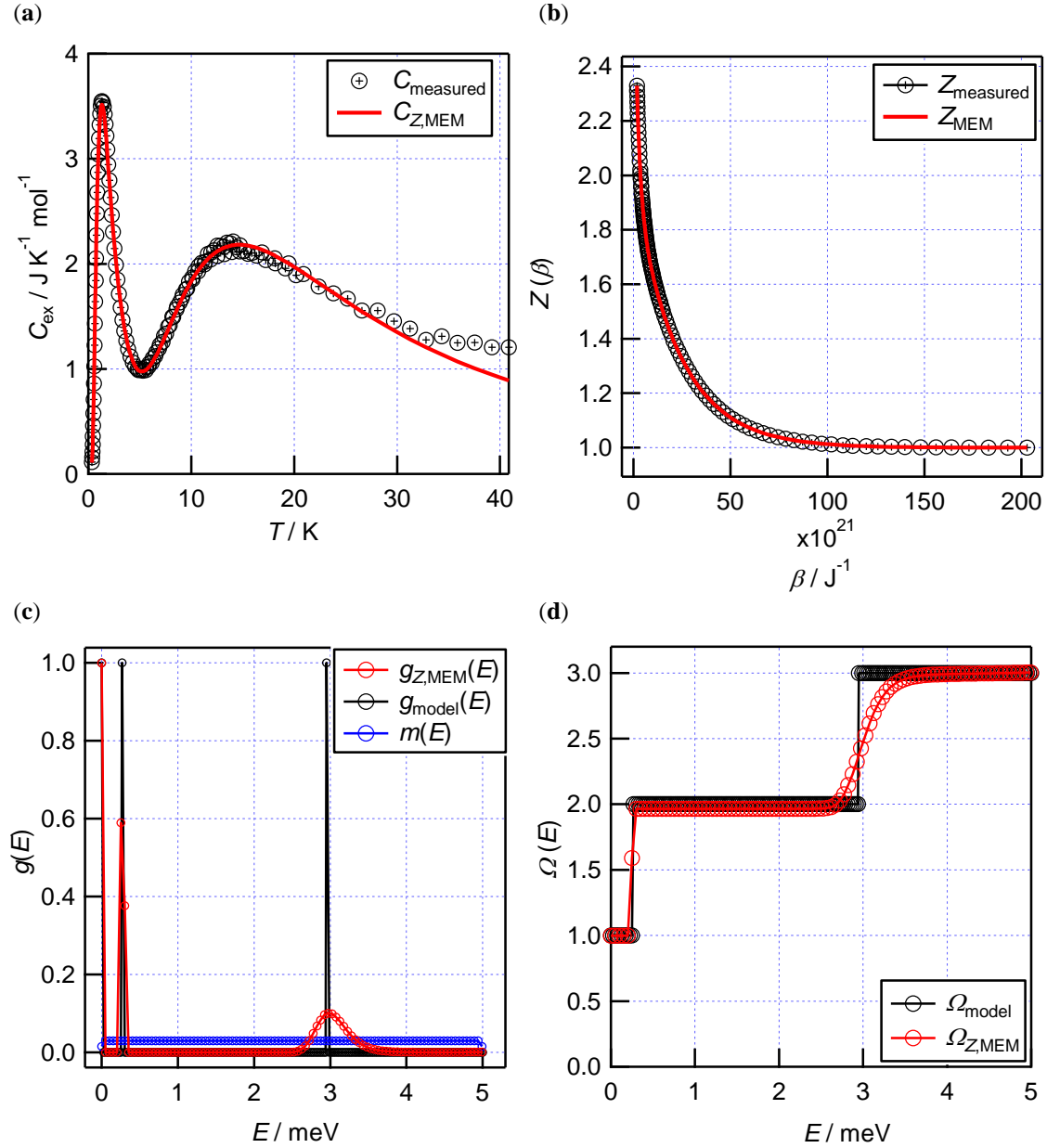
3 準位系という条件のもとで計算すると、 $E = 0, 0.267, 3.12 \text{ meV}$  にピークをもつ状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$  が得られた (**Figure 3.7(c)**)。このピークトップの位置は、既報の解析結果  $g_{\text{model}}(E)$  とみごとに一致した。

各ピークに対応する状態数と状態数が MEM 計算後に保存されているか確認す

るために、状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$  を積分し、状態数  $\Omega_{\text{MEM}}(E) (= \int_0^E g_{\text{MEM}}(E') dE')$  を計

算した (**Figure 3.7(d)**)。状態数  $\Omega_{\text{MEM}}(E)$  は、 $E = 0$  において 1 であったのが、 $E = 0.267, 3.12 \text{ meV}$  にそれぞれにおいて、約 1 ずつ増加し、 $3.12 \text{ meV}$  以上ではほぼ 3 に近い値が得られた。逆変換により得られた  $g_{\text{MEM}}(E)$  において、 $E = 0, 0.267, 3.12 \text{ meV}$  のピークには 1 準位ずつ対応した。

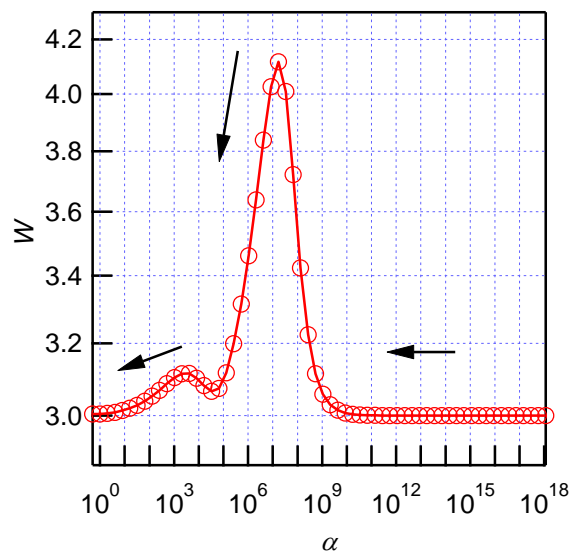
$g_{\text{MEM}}(E)$  から分配関数  $Z_{\text{MEM}}(\beta)$  および熱容量  $C_{\text{MEM}}(T)$  を計算したところ、いずれも実測の値をよく再現した (**Figure 3.7(a) (b)** の赤線)。



**Figure 3.7** (a) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{ex}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{ex}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) 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; (d) Number of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$ .

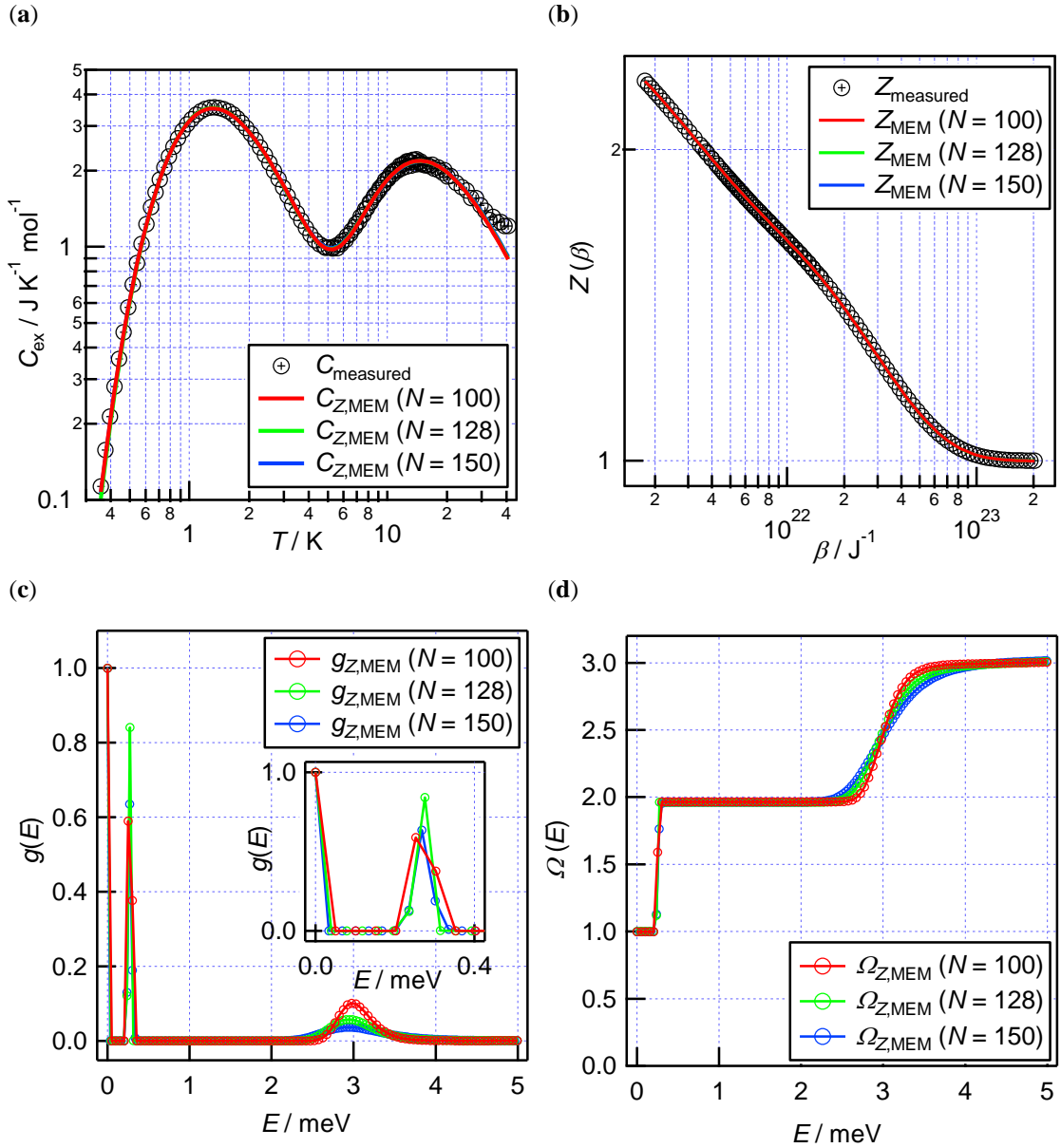


また自由度  $W(=3)$  は、 $\alpha$  を小さくしながら計算を繰り返すのに伴い、増減が見られたが、最終の計算終了時にはほぼ 3 に戻っている。3 準位系という条件が MEM の計算により満たされていることが示唆された (**Figure 3.8**)。



**Figure 3.8** The iteration of MEM calculation with  $\alpha$  and total number of states  $W$  in the inverse transformation from partition function to the density of states.

同様の計算を、出力データの点数  $N=128, 150$  と変更して行い、 $N=100$  と比較した (**Figure 3.9**)。得られた状態密度は、出力データの点数  $N$  が大きくなるほど  $E=3$  meV 付近のピークの高さが減少したが、ピーク的位置についてはほぼ同じ結果が得られた (**Figure 3-9(c)**)。また状態数をエネルギーに対してプロットしたところ、低エネルギー側においてはほぼ同じ結果が得られ、 $E=3$  meV 付近の状態数の増加の仕方がやや異なるのみであった (**Figure 3-9(c)**)。MEM から得られた状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$  を用いて分配関数および熱容量を計算したところ、いずれの場合も実測値を良く再現した (**Figure 3-9(a)(b)**)。



**Figure 3.9** (a) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{measured}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique. The calculations were performed three kinds of the number of output data  $N = 100, 128, 150$ ; (b) Experimental partition function  $Z_{\text{measured}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) 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; (d) Number of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$ .

### 8.3.1.2 ショットキー過剰熱容量から状態密度への変換

次に同じ熱容量データを基に、式を用いて熱容量から状態密度への直接変換を試みた。

#### 計算条件

計算条件は、分配関数からの計算と同じである。

入力データ数  $L = 128$

出力データ数  $N = 100, 128, 150$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0, \quad E_{\max} = 8 \times 10^{-22} \text{ J}$

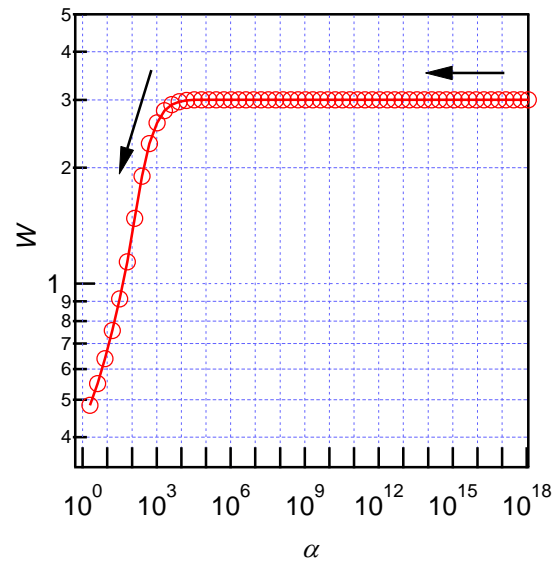
自由度  $W = 3$

標準偏差  $\sigma_l = 1$

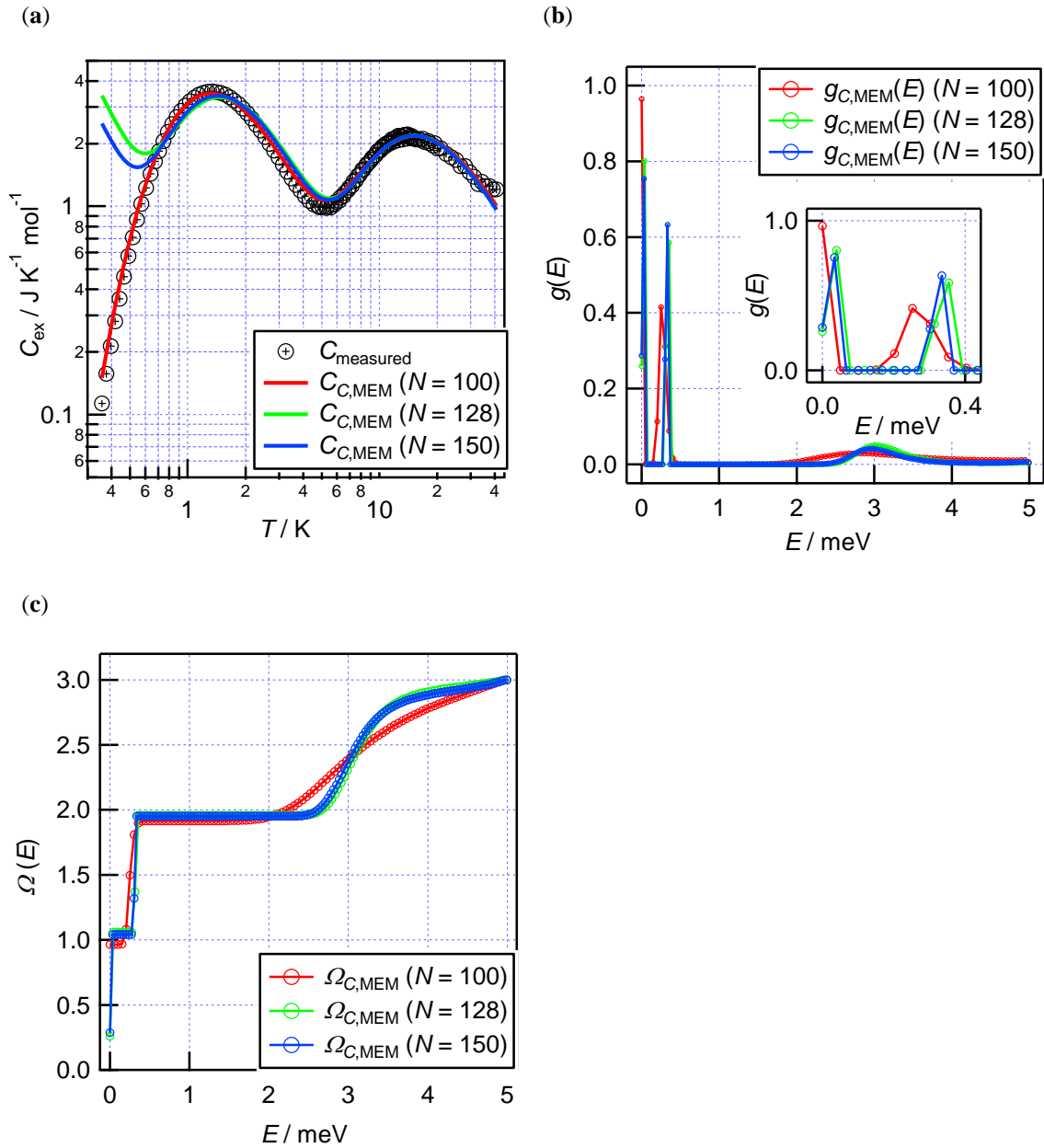
#### 結果

解析結果を **Figure 3.10** と **Figure 3.11** に示した。熱容量から直接、状態密度への逆変換を試みたところ、分配関数からの場合と異なり、状態数  $W$  が 3 から大きく減ってしまった (**Figure 3.10**)。そこで、ここでは得られた状態密度を状態数  $W=3$  となるようにスケーリングを行った。以下ではスケーリング済みの状態密度について議論を行う。

$N = 100$  において得られた状態密度  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  は、分配関数から得られた結果と低エネルギーの二つのピークについてよく一致した。 $E = 3.0 \text{ meV}$  付近のピークがややあいまいなピークとなっている。また、得られた状態密度から熱容量を計算したところ、分配関数からの場合に少し劣るが実測値をよく再現した。それに対して、 $N = 128, 150$  においては基底準位付近が分裂した状態密度が得られた。この分裂に対応して、再現された熱容量は、 $T < 0.8 \text{ K}$  以下で実測の熱容量から大きく外れている。このように、熱容量からの変換の手法のほうが出力データ数もしくはデータの間隔に敏感であり、誤った結果が得られる可能性があることが示唆された。出力データの点数により異なる結果が得られたため、分配関数からの計算の場合も含め、複数の条件において計算し、結果を比較することが望ましいと考えられる。



**Figure 3.10** The iteration of MEM calculation with  $\alpha$  and total number of states  $W$  in the inverse transformation from excess heat capacity to the density of states.



**Figure 3.11** (a) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{measured}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique. The calculations were performed three kinds of the number of output data  $N = 100, 128, 150$ ; (b) 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; (c) Number of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CH}_2\text{D}$ ), which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$ .

## 11.2.2 二重水素化物 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CHD}_2$

### 8.3.1.3 分配関数から状態密度への逆変換

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CHD}_2$  の過剰熱容量について同様の計算を行った。**Figure 3.12(a)**に示した既報の  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-CHD}_2$  の過剰熱容量  $C_{\text{measured}}$ [27]から、温度積分により相当する分配関数  $Z_{\text{measured}}$  を計算し、対応する逆温度についてプロットした (**Figure 3.12(b)**)。

この離散的な分配関数の値を用いて、以下の計算条件で逆ラプラス変換を行った。

入力データ数  $L = 130$

出力データ数  $N = 100$

エネルギー領域  $E_{\text{min}} = 0$ ,  $E_{\text{max}} = 1 \times 10^{-21} \text{ J}$

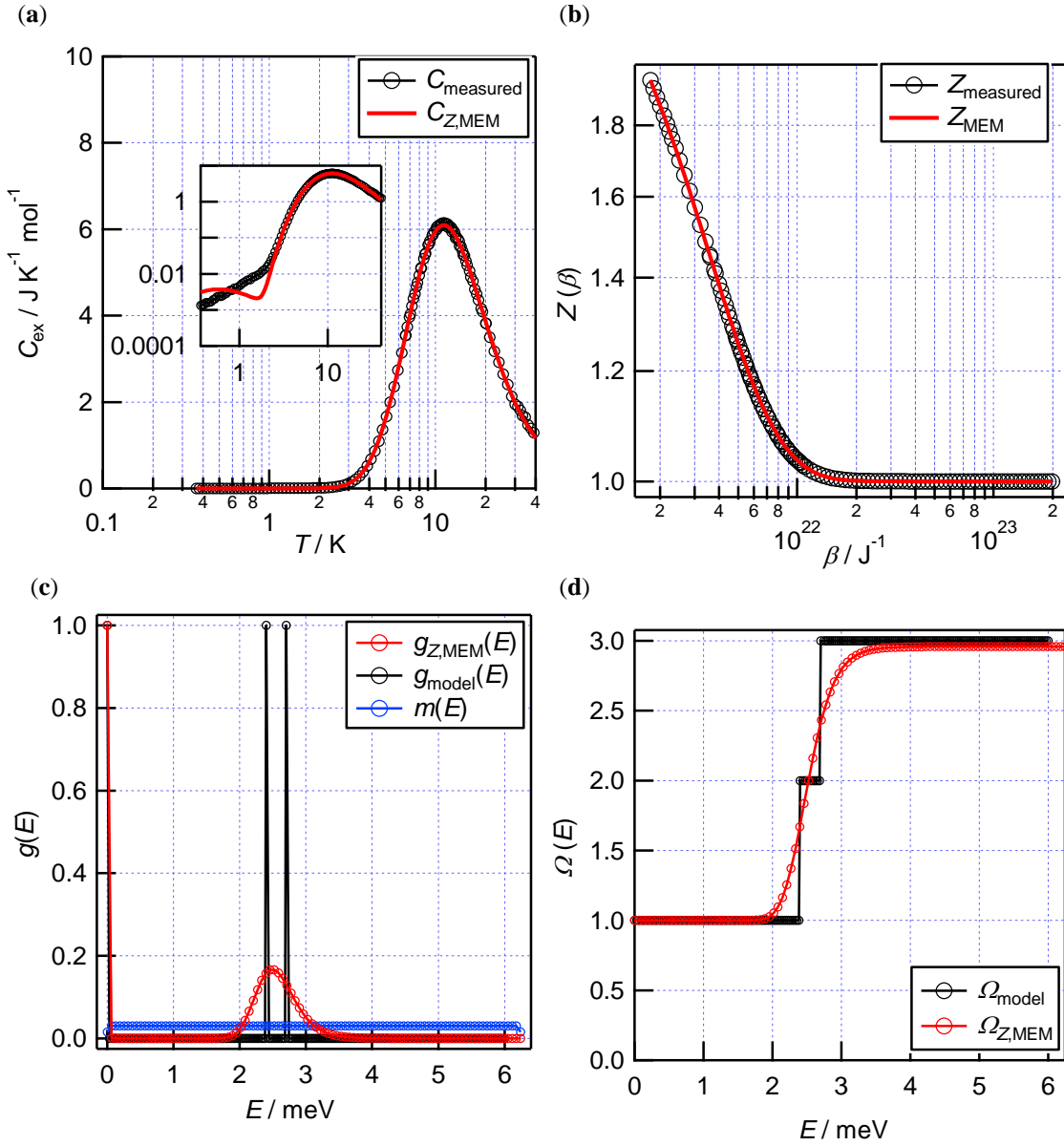
自由度  $W = 3$

標準偏差  $\sigma_l = 1 \times 10^{-3}$

得られた状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$ が **Figure 3.12(c)**に示す。エネルギーに対して、状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$ をプロットすると  $E = 0$  をピークトップとするシャープな線と  $E = 2.52 \text{ meV}$  を中心としたブロードなピークが得られた。また  $g_{\text{MEM}}(E)$ を積分

し、状態数  $\Omega_{\text{MEM}}(E)(= \int_0^E g_{\text{MEM}}(E')dE')$ を計算した (**Figure 3.12(d)**) ところ、 $E = 0$  において1であったのが、 $E = 2.52 \text{ meV}$  で約2だけ増加するようなステップ状のプロファイルが得られた。この結果は、 $E = 0$  を中心とするピークは1準位、 $E = 2.52 \text{ meV}$  を中心としたブロードなピークは二準位に対応していることを示している。

この過剰熱容量は、先行研究でのモデル解析により、2つの励起準位の基底準位からのエネルギーが  $2.40 \text{ meV}$  と  $2.70 \text{ meV}$  である三準位系のショットキー熱容量でよく再現されることが知られている。本研究で得られた状態密度では、この2つの励起準位が、 $E = 2.52 \text{ meV}$  を中心としたブロードなピークとして得られたと考えられる。得られた状態密度  $g_{\text{MEM}}(E)$ から、分配関数  $Z_{\text{MEM}}$  を計算したところ実測値とよく一致した。熱容量  $C_{Z_{\text{MEM}}}$  も同様に計算したところ、 $T < 3 \text{ K}$  でわずかに異なるが、ほぼ実測値を再現した。



**Figure 3.12** (a) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{measured}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CHD}_2$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Experimental partition function  $Z_{\text{measured}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CHD}_2$ ), compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) Density of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CHD}_2$ ). 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; (d) Number of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $-\text{CHD}_2$ ), which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$ .

#### 8.3.1.4 ショットキー過剰熱容量から状態密度への逆変換

次に同じ熱容量データを基に、式を用いて熱容量から状態密度への直接変換を試みた。

##### 計算条件

入力データ数  $L = 130$

出力データ数  $N = 100$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0$ ,  $E_{\max} = 1 \times 10^{-21}$  J

自由度  $W = 3$

標準偏差  $\sigma_l = 1$

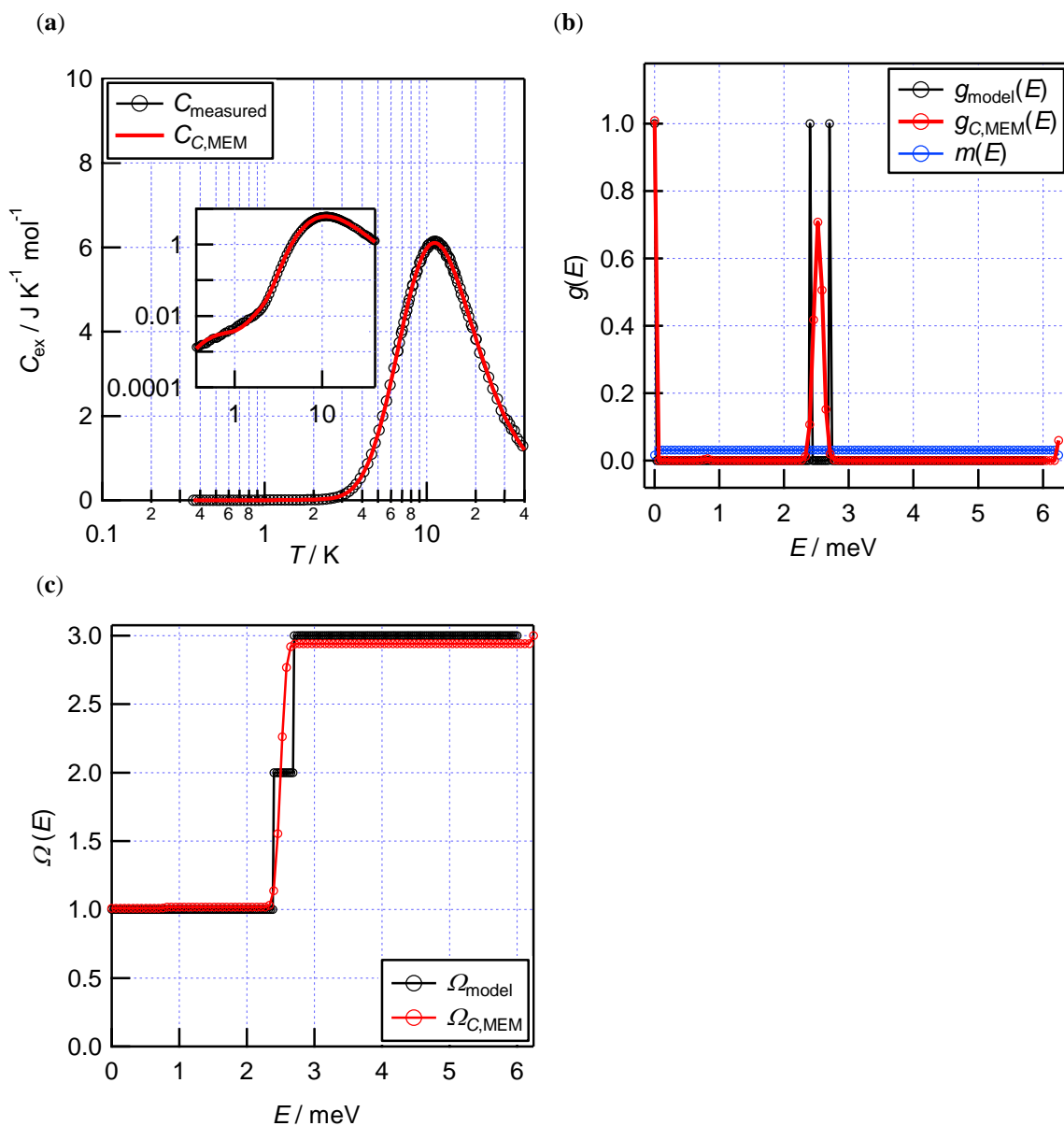
##### 結果

解析結果を **Figure 3.13** に示した。一重水素化物の場合（11.2.1.2 節）と同じく、熱容量から状態密度への逆変換により状態数  $W$  が 3 から大きく減ってしまった（ $W = 0.13$ ）ため、状態数  $W = 3$  となるようにスケーリングを行った状態密度  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  について議論を行った。

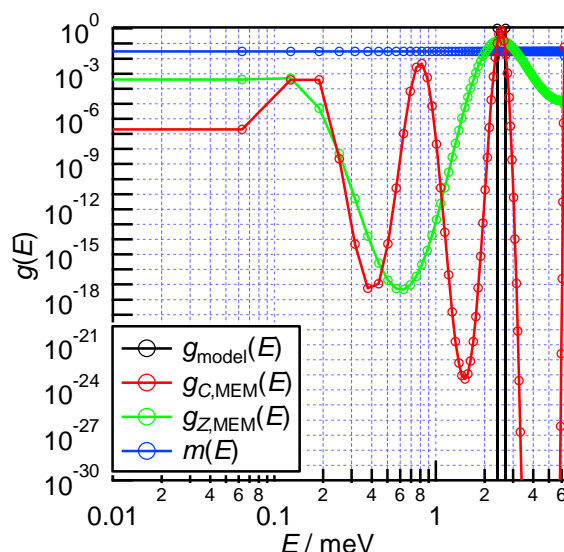
得られた状態密度  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  は、3 準位系のモデル解析から得られた状態密度とよく一致した。 $E = 2.5$  meV 付近に二準位に相当するピークがシャープに得られた。得られた状態密度から熱容量  $C_{C, \text{MEM}}$  を計算したところ、実測値  $C_{\text{measured}}$  とよく一致した（**Figure 3-13(a)**）。

特に  $T < 3$  K の温度域では、分配関数からの逆変換で計算された熱容量  $C_{Z, \text{MEM}}$  よりも実測値とよく一致した（**Figure 3-12(a)**）。これは、低エネルギー領域において、熱容量から得られた状態密度の方がより細かくエネルギー分裂したプロファイルが得られたことと対応する（**Figure 3-14**）。この細かなエネルギー分裂がどの減少に対応しているかは現時点では不明だが、この系においては、熱容量から得られた状態密度が分配関数に比べ、より実測値を再現した。





**Figure 3.13** (a) Experimental excess heat capacity  $C_{\text{ex}}$  of partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $\text{-CHD}_2$ ), compared with the simulated one  $C_{\text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Density of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $\text{-CHD}_2$ ). 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; (d) Number of states of hindered rotation levels in partially-deuterated 2,6-dichlorotoluene ( $\text{-CHD}_2$ ), which was obtained by integrating the density of states  $g_{\text{MEM}}(E)$ .



**Figure 3.14** The iteration of MEM calculation with  $\alpha$  and total number of states  $W$  in the inverse transformation from excess heat capacity to the density of states.

### 11.3 11 章のまとめ

11 章で示した通り、本研究で作成した二種類の逆変換プログラム（①分配関数から状態密度への逆変換、②ショットキー過剰熱容量から状態密度への逆変換）はどちらも自由度の小さな系では正しく動作した。仮想の分配関数から状態密度への逆変換（11.1 節）および 2,6-ジクロロトルエンのメチル基の部分重水素化により生じるショットキー過剰熱容量に対する状態密度（11.2 節）を、モデルの仮定をすることなしに得ることに成功した。

11.2 節では、二種類の逆変換プログラムを用いて、同じショットキー熱容量から状態密度を求めることで、比較を行った。どちらが優れているかは現時点で判別しがたいが、熱容量からの逆変換では、保存されるべき状態数  $W$  が計算の繰り返しの伴い減少する挙動が見られた（Figure 3.10）。この原因の一つとして、現在熱容量から状態密度を求める計算式が複雑なためだと考えている。分配関数からの状態密度の逆変換に用いたラプラス逆変換や、類似した第一種フレドホルム積分方程式は、数学の分野でその数値的解法が確立され、さまざまな研究で用いられている。それに対して、熱容量と状態密度の関係式は、3 種類の積分の分数または二乗の形で含まれた複雑な積分方程式であるため、より最適解を求めるのが難しくなると考えられる。

得られる状態密度は、計算条件や用いるプログラムにより異なる可能性がある。同じ熱容量データに対して複数の計算条件あるいはプログラムを変えて、解析し比較することが必要だと考えられる。

これらの逆変換プログラムを用いて、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量からモデルを介さずにスピン状態密度を得ることを試みた。

## 12章 Fe<sub>42</sub> 錯体のスピン準位に由来するショットキー磁気熱容量からスピン状態密度の逆変換

### 12.1 入力データの準備と計算条件

#### 12.1.1 ショットキー磁気熱容量の高温領域の近似

ショットキー熱容量は、高温極限では  $T^2$  に比例して 0 に漸近する。それゆえに、実測の定圧熱容量からショットキー熱容量を得る場合には、高温領域において測定誤差の寄与がショットキー熱容量の値に対して大きくなってしまふ。ここでは、逆変換に対する測定誤差の寄与を除くために、ショットキー型磁気熱容量の高温領域を、

$$C = AT^2$$

の関数でフィッティングし、熱容量データの一部を置き換えて用いた。 $B = 0$  T の場合の例を **Figure 3.15** に示す。 $T > 20$  K の実測の磁気熱容量  $C_{\text{measured}}$  は、 $A = 6619.5$  の場合の式でよく再現されたため、高温側のデータを式で置き換えたデータ ( $C_{\text{input}}$ ) を逆変換に用いた。

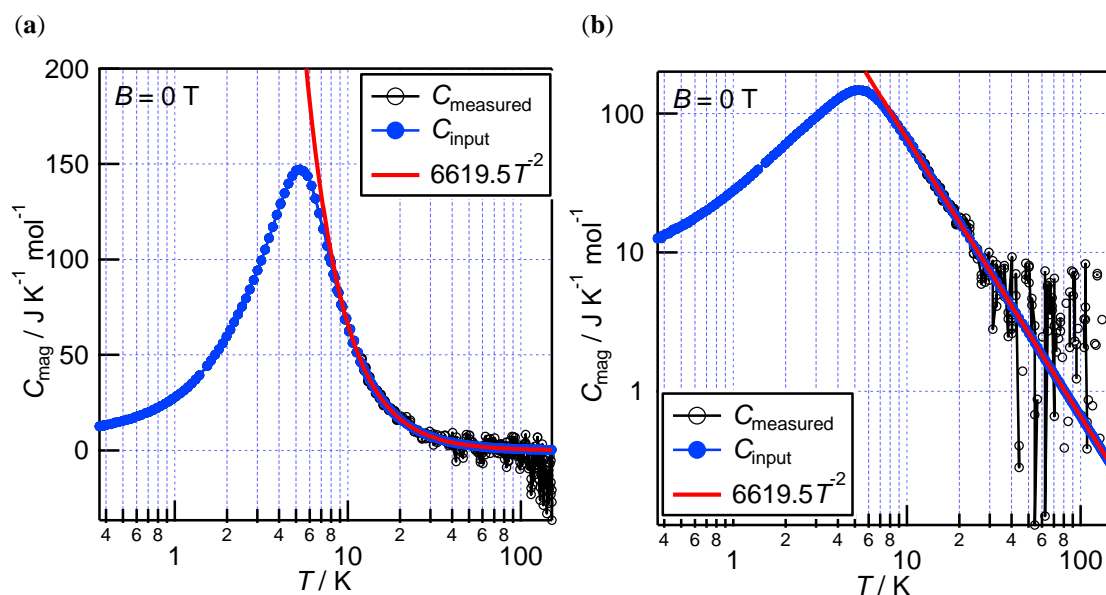


Figure 3.15 Experimental magnetic heat capacity of Fe<sub>42</sub> complex under magnetic field  $B = 0$  T.

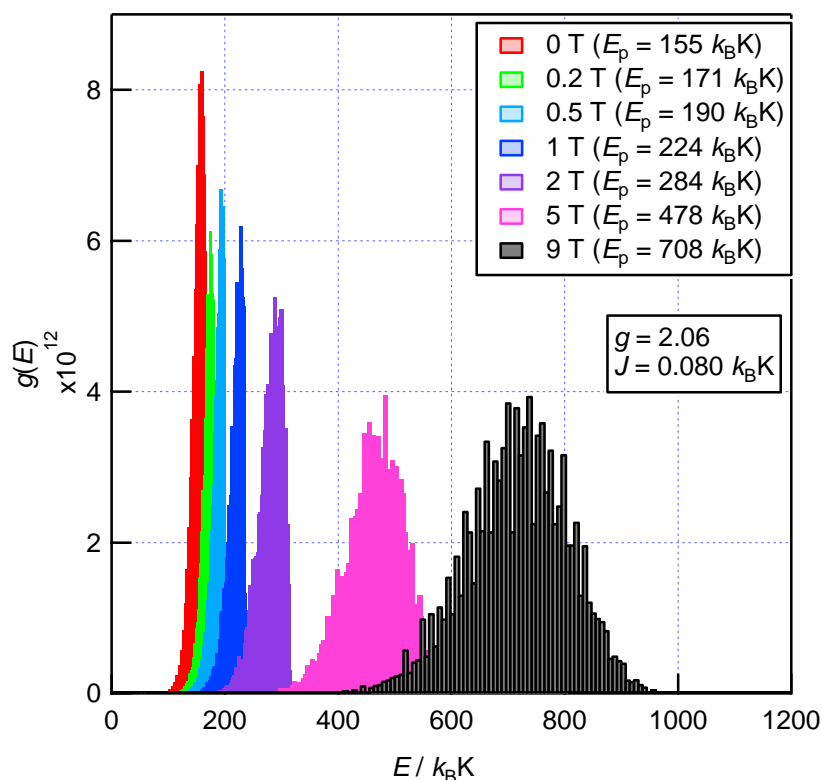
### 12.2 分配関数からスピン状態密度への逆変換

まず式を用いて、Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量に対応する分配関数からスピン状態密度へのラプラス逆変換を試みた。分配関数は、節の方法で高温領域を補正した磁気熱容量データ  $C_{\text{input}}$  の温度積分から求めた (9.2.1 節)。

### 12.2.1 エネルギー範囲およびモデル関数 $m(E)$ の設定

#### 計算するエネルギー範囲の設定

求めたい状態密度のエネルギー領域は、第 2 部で行った平均場モデルでの解析結果を参考に決定した。平均場モデルに基づく解析から得られた、印加磁場  $B = 0$  T におけるスピン状態密度はすでに Figure に示した。加えて、磁場印加に伴うゼーマン分裂を考慮すると、 $B = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 9$  T のスピン状態密度を計算することができる (Figure 3.16)。各磁場において計算されたスピン状態密度のうち、状態密度が最大となるエネルギー  $E_p$  の約 3~4 倍のエネルギーを最大値  $E_{\max}$  として設定した。



**Figure 3.16** Simulated density of spin states of  $\text{Fe}_{42}$  complex for the isotropically-coupled 18-spin system.

#### エネルギー間隔およびモデル関数の設定

**Figure 3.16** を参考に決定したエネルギーの最大値  $E_{\max}$  を用いて、逆変換から求める離散的な状態密度  $g_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) の各エネルギー  $E_n$  を決定した。

まずこれまでの解析と同様に、 $E_{\min} = 0$  から  $E_{\max}$  のエネルギー領域を線形に等間隔に分割して  $N$  個のデータ点を作成し、モデル関数  $m(E)$  を  $W = 6^{18}$  を式に代入し計算した。

#### 計算条件

具体的な計算条件は以下の通りである。

##### $B = 0 \text{ T}$ の場合

入力データ数  $L = 506$

出力データ数  $N = 120$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0, \quad E_{\max} = 500 \text{ k}_B\text{K}$

自由度  $W = 6^{18}$

標準偏差  $\sigma_l = 1$

モデル関数  $m(E)$  式で計算した矩形分布

エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{27}$

##### $B = 0.2 \text{ T}$ の場合

入力データ数  $L = 522$

出力データ数  $N = 120$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0, \quad E_{\max} = 600 \text{ k}_B\text{K}$

自由度  $W = 6^{18}$

標準偏差  $\sigma_l = 1$

モデル関数  $m(E)$  式で計算した矩形分布

エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{28}$

##### $B = 0.5 \text{ T}$ の場合

入力データ数  $L = 565$

出力データ数  $N = 120$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0, \quad E_{\max} = 800 \text{ k}_B\text{K}$

自由度  $W = 6^{18}$

標準偏差  $\sigma_l = 1$

モデル関数  $m(E)$  式で計算した矩形分布

エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{26}$

##### $B = 1 \text{ T}$ の場合

入力データ数  $L = 456$

出力データ数  $N = 120$

エネルギー領域  $E_{\min} = 0$ ,  $E_{\max} = 1000 k_B K$   
自由度  $W = 6^{18}$   
標準偏差  $\sigma_l = 1$   
モデル関数  $m(E)$  式で計算  
エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{29}$

$B = 2 \text{ T}$  の場合

入力データ数  $L = 522$   
出力データ数  $N = 120$   
エネルギー領域  $E_{\min} = 0$ ,  $E_{\max} = 1200 k_B K$   
自由度  $W = 6^{18}$   
標準偏差  $\sigma_l = 1$   
モデル関数  $m(E)$  式で計算  
エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{26}$

$B = 5 \text{ T}$  の場合

入力データ数  $L = 506$   
出力データ数  $N = 120$   
エネルギー領域  $E_{\min} = 0$ ,  $E_{\max} = 1500 k_B K$   
自由度  $W = 6^{18}$   
標準偏差  $\sigma_l = 1$   
モデル関数  $m(E)$  式で計算  
エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{22}$

$B = 9 \text{ T}$  の場合

入力データ数  $L = 477$   
出力データ数  $N = 120$   
エネルギー領域  $E_{\min} = 0$ ,  $E_{\max} = 2000 k_B K$   
自由度  $W = 6^{18}$   
標準偏差  $\sigma_l = 1$   
モデル関数  $m(E)$  式で計算  
エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{60} \cdot 2^{17}$

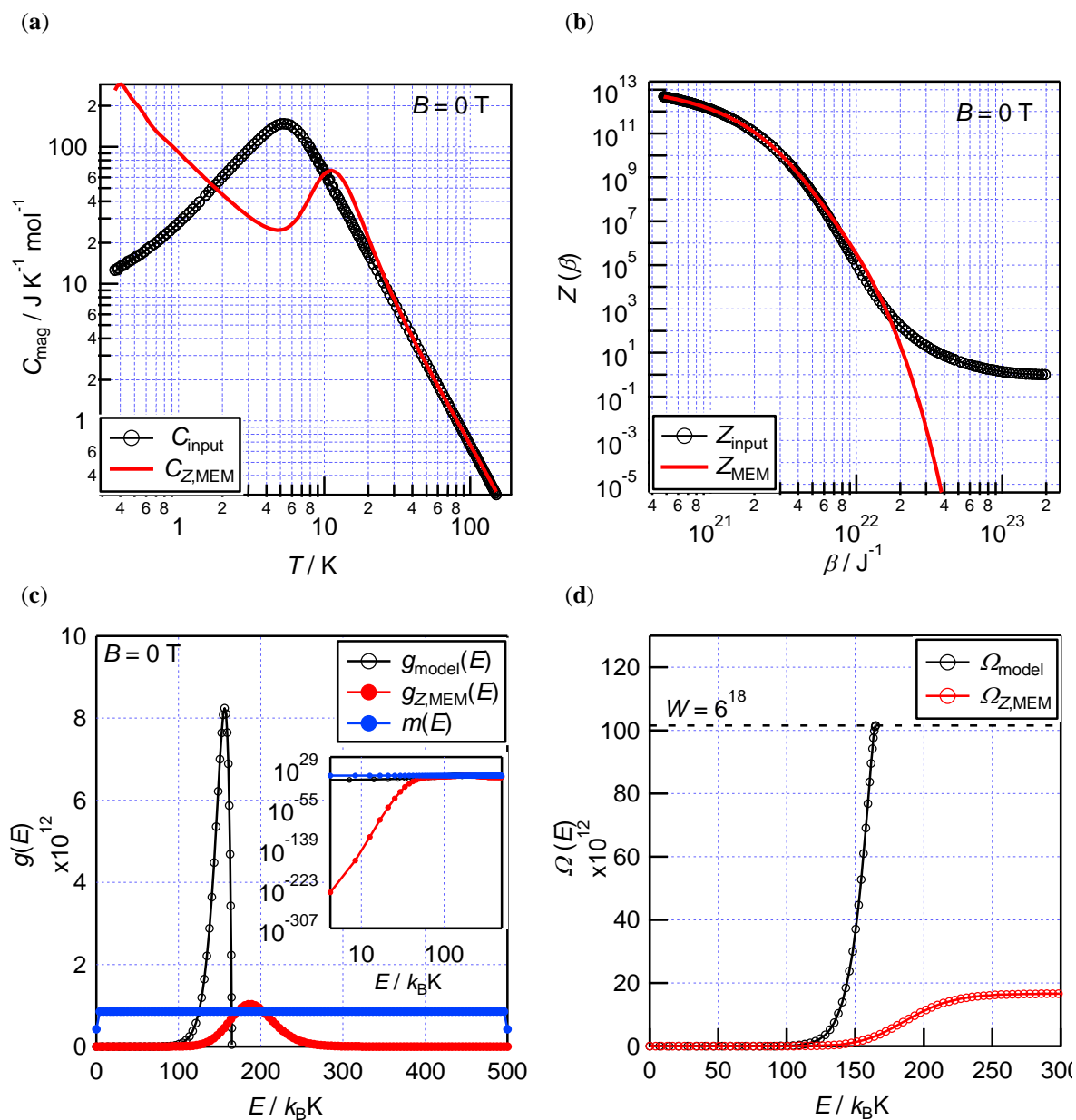
これらの条件の下で、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量に対応する分配関数からスピン状態密度を得ることを試みた。

### 12.2.2 計算結果

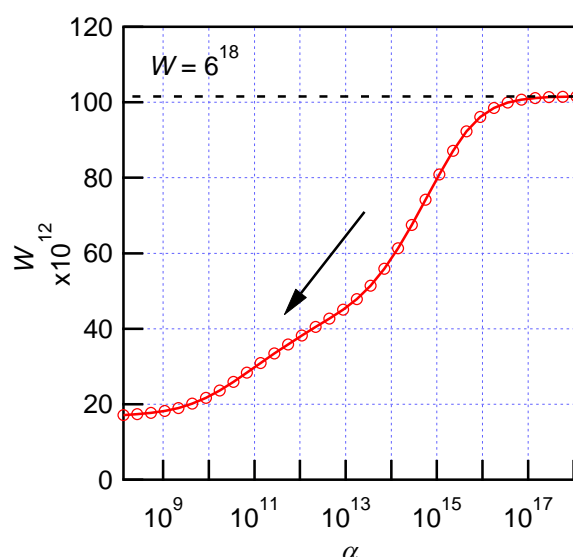
$B = 0$  T での磁気熱容量について行った逆変換の結果を **Figure 3.17** に示した。 $B = 0$  T における磁気熱容量  $C_{\text{input}}(T)$  に対応する分配関数 (**Figure 3.17(b)**) を入力データとし、作成したラプラス逆変換プログラムで計算したところ、 $\alpha = 2^{27}$  において **Figure 3.17(c)** に示したプロファイルが状態密度  $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  として得られた。これ以降、 $\alpha$  を小さくして再度計算を行っても Newton 法においてより良い近似解が得られなかった。また得られた状態密度  $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  が含む自由度は、約 16 兆個となっていた。これは、MEM において事前情報として用いたスピン自由度  $W = 6^{18} \sim 100$  兆の約 1/6 であり、計算を繰り返しとともに自由度が減ったことを示している (**Figure 3.18**)。得られた状態密度  $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  から、分配関数を計算したところ、逆温度  $\beta < 5 \times 10^{11} \text{J}^{-1}$  においてよく実測値を再現したが、逆温度がより大きな領域では、実測値と大きく異なる計算値が得られた。この結果は、低エネルギー領域の状態密度が全く正しく得られていないことを示している。同様に、 $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  から熱容量を計算したところ、熱容量  $C_{\text{Z, MEM}}$  が得られた。 $T > 30$  K の高温領域においては、実測のショットキー熱容量が  $T^2$  で減少する挙動を再現できたが、それ以下の温度域の熱容量は実測値とかけ離れている (**Figure 3.17(a), (b)**)。これも低エネルギー領域の状態密度がうまく計算されていないことに起因する。

分配関数の逆変換から得られたスピン状態密度  $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  を平均場モデルから計算された  $B = 0$  T でのスピン状態密度  $g_{\text{model}}(E)$  と比較すると、 $g_{\text{model}}(E)$  は、 $E = 100$  kK から状態密度が急激に上昇し、 $E = 155$  kK で最大値 (約 8 兆) に達し、それ以上のエネルギー領域では状態密度の値が減少し 0 となる。それに対し、MEM を用いた計算から得られた状態密度は、より高エネルギー側ではあるが  $E = 180$  kK で最大値をとるようなブロードな形状であった (**Figure 3.17(c)**)。ピーク位置が約 30 kK 異なるが、高エネルギー側の状態密度が最大となる部分は、MEM の計算によってある程度検出できたと考えられる。また状態密度を両対数プロットとし基底準位付近に着目すると、基底準位において、 $g_{\text{model}}(E)$  は 91 縮重しているのに対し、 $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  は  $10^{-233}$  と 1 より極めて小さな値が得られた。章の考察で述べたが、実際のスピン準位構造は、スピン間の交換相互作用パラメーター  $J$  が不均一であるために由来して、平均場モデルより縮重がとけて微細に分裂していると考えられ、基底準位の縮重度は、91 よりも小さいと考えられるが、1 より大きいと考えられる。以上の考察から低エネルギー側の  $g_{\text{Z, MEM}}(E)$  は計算上の問題から信頼できない値が得られたと考えられる。





**Figure 3.17** (a) Experimental magnetic heat capacity  $C_{\text{input}}$  of Fe<sub>42</sub> complex under magnetic field  $B = 0$  T, compared with the simulated one  $C_{\text{Z,MEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{Z,MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Experimental partition function  $Z_{\text{input}}$  of Fe<sub>42</sub> complex, compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of spin states  $g_{\text{Z,MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) Density of spin states in Fe<sub>42</sub> complex. The  $g_{\text{model}}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian, while the  $g_{\text{Z,MEM}}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the experimental partition function with MEM technique; (d) Number of spin states in Fe<sub>42</sub> complex, which was obtained by integrating the density of spin states  $g_{\text{Z,MEM}}(E)$ .

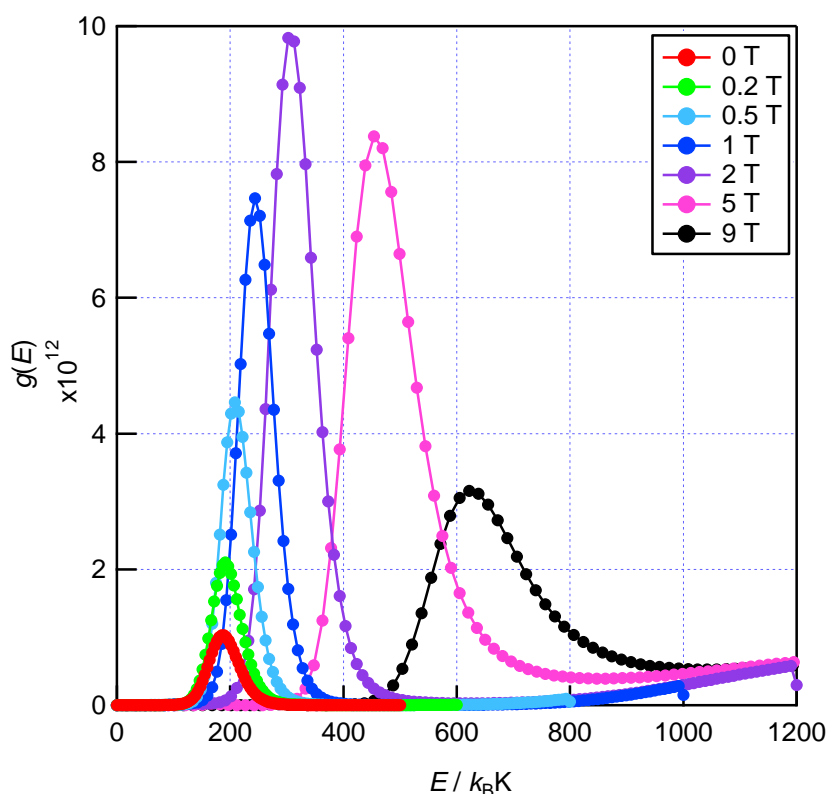


**Figure 3.18** The iteration of MEM calculation with  $\alpha$  and total number of states  $W$  in the inverse transformation from partition function of  $\text{Fe}_{42}$  complex to the density of states.

### $\text{Fe}_{42}$ 錯体のスピン状態密度の磁場依存性

$B = 0 \text{ T}$  と同様の解析を印加磁場  $B = 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 9 \text{ T}$  の実測の磁気熱容量を用いて行った。各磁場において、 $B = 0 \text{ T}$  の場合と同様に、あるエネルギーで最大値をもつプロファイルが得られたが、 $B > 1 \text{ T}$  において得られた状態密度は、高エネルギー側においてモデル関数  $m(E)$  の矩形分布の形状がまだ残っており、最適解まで計算できていないことがわかる。また  $B = 0 \text{ T}$  の逆変換の結果と同様に、低エネルギー領域の状態密度を精度よく得ることができず、実測の熱容量と分配関数を再現することはできなかった。これらの解析結果は、付録に収録した。

各磁場において得られた状態密度を **Figure 3-19** に示した。状態密度のピーク位置に着目すると、 $B = 0 \text{ T}$  では、 $E = 180 \text{ k}_\text{B}\text{K}$  付近であったのが、印加磁場の値の増大に伴い、高エネルギー側にシフトしていることがわかる。この挙動は、平均場モデルの解析から得られたスピン状態密度の磁場依存性とよく一致した。このことから、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量に対応する分配関数をラプラス逆変換することで、実際のスピン状態密度のおおまかな分布、および状態が最も多いエネルギーについての情報をある程度は得ることができたと考えられる。



**Figure 3.19.** Density of spin states of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic fields  $B = 0\text{--}9$  T obtained by the MEM technique.

### 12.2.3 $\text{Fe}_{42}$ 錯体の分配関数からスピン状態密度への逆変換に関する考察

MEM による分配関数から状態密度への逆変換が、低自由度系では有効であったのかかわらず、 $\text{Fe}_{42}$  錯体においては得られた状態密度から計算された熱容量は実測値を再現することができなかった。この原因として、以下の3つの問題を考察した。

#### 問題1 Newton 法の初期値依存性

まず Newton 法による非線形連立方程式の解を求める際に、最適解が求められなかった可能性が考えられる。Newton 法は初期値があまりに真の値とかけ離れている場合には、最適解を求めることができない場合がある。MEM による計算が理想通りに行われていれば、エントロピー項の寄与を調節する  $\alpha$  を小さくしながら計算を繰り返すことで、自由度  $W$  を保ちながら入力データを重視した状態密度が得られるはずだが、実際には、大きく  $W$  が減ってしまったことから、各  $\alpha$  における非線形連立方程式で最適解が得られておらず、その誤差が積み重なり、誤った状態密度が得られたと考えられる。初期値を真の解に近い値

に設定する、もしくは、Newton 法の代わりに、初期値の選択に鈍感な Nelder-Mead 法などの最適化問題のアルゴリズムを用いれば、改善されることが考えられる。

## 問題 2 基底準位付近の状態密度に対する分解能

また本研究では  $\text{Fe}_{42}$  錯体のスピン準位構造を熱容量データから直接変換し得ることを目標としていたが、特に興味があるのは、平均場モデルでは表現できなかった基底準位付近の微細なスピン準位構造である。その場合、もう一つ考慮すべき問題がある。今回作成した MEM に基づく逆変換プログラムは、モデル関数  $m(E)$  の定義により得られる状態密度の分解能が変わる点だ。本研究で作成したプログラムでは、状態密度  $g(E)$  は、事前情報を反映したモデル関数  $m(E)$  に対する比として評価される ( $x_n = \ln(g_n/m_n)$ )。ここでは最も基本的なモデルとして、最も基本的なモデルとして、式で定義される矩形分布を  $W = 6^{18}$  の条件のもと、計算して用いた。この場合、 $m(E)$  は  $m_n = 5.1035 \times 10^{11} (n \neq 1, N)$  または  $m_n = 2.5518 \times 10^{11} (n = 1, N)$  であり、それに対して、基底準位付近の低エネルギー領域の状態密度は、これらの値よりも 6~11 桁小さい値である。 $\text{Fe}_{42}$  錯体の基底準位付近のスピン状態密度の値と大きく桁数が異なるために、 $m_n$  に対する比 ( $g_n/m_n$ ) として基底準位付近の少ない状態密度を適切に評価するのは困難と考えられる。たとえるならば、1 mm 単位の精度である長さを測りたい場合に、目盛りが 1 m 刻みのものさしを用いるようなものである。以上のことから、今回モデル関数  $m(E)$  として用いた矩形分布は、スピン準位構造全体の概略をとらえるのに適しており、基底準位付近のスピン準位構造を明らかにするには、 $m_n$  をより真のスピン準位に近い分布を仮定するべきだと考えられる。

問題 1 および 2 は、分配関数からスピン状態密度へのラプラス逆変換においてのみではなく、熱容量からの直接変換においても同様の問題が生じると考えられる。分配関数からの逆変換についてはさらに問題 3 が考えられる。

## 問題 3 磁気熱容量から分配関数の計算における問題

ショットキー型磁気熱容量から分配関数を得る際に、我々は磁気熱容量に対応するエントロピー  $S_{\text{mag}}$  と内部エネルギー  $U_{\text{mag}}$  を熱容量の温度積分を用いて計算した。このとき、熱容量測定を行った最低温度  $T = 0.37 \text{ K}$  から数値積分をおこなった。低磁場において測定された  $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量は  $T < 0.37 \text{ K}$  に熱容量が裾を引いており、細かく分裂したスピン準位が基底準位付近に存在するこ

とが示唆されている（第2部6章）。したがって、 $T = 0.37 \text{ K}$ からの温度積分では、スピン自由度に対応する寄与を計算できておらず、得られる分配関数は基底準位付近の情報を正しく含んでいないと考えられる。磁気熱容量の形状によっては、ショットキー熱容量の低温近似を用いて外挿することが可能だが、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量においては明確なショットキーのピークが見られず外挿は難しい。この問題を解決するには、(10.35)式を用いて磁気熱容量をそのまま入力データとしてスピン状態密度へ逆変換すればよいと考えられる。

以上の考察から、平均場モデルで計算した  $B = 0 \text{ T}$  でのスピン状態密度  $g_{\text{model}}(E)$  をモデル関数  $m(E)$  として、磁気熱容量から分配関数を介さずにスピン準位への直接変換を試みた。

## 12.3 Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換

### 12.3.1 モデル関数および計算条件

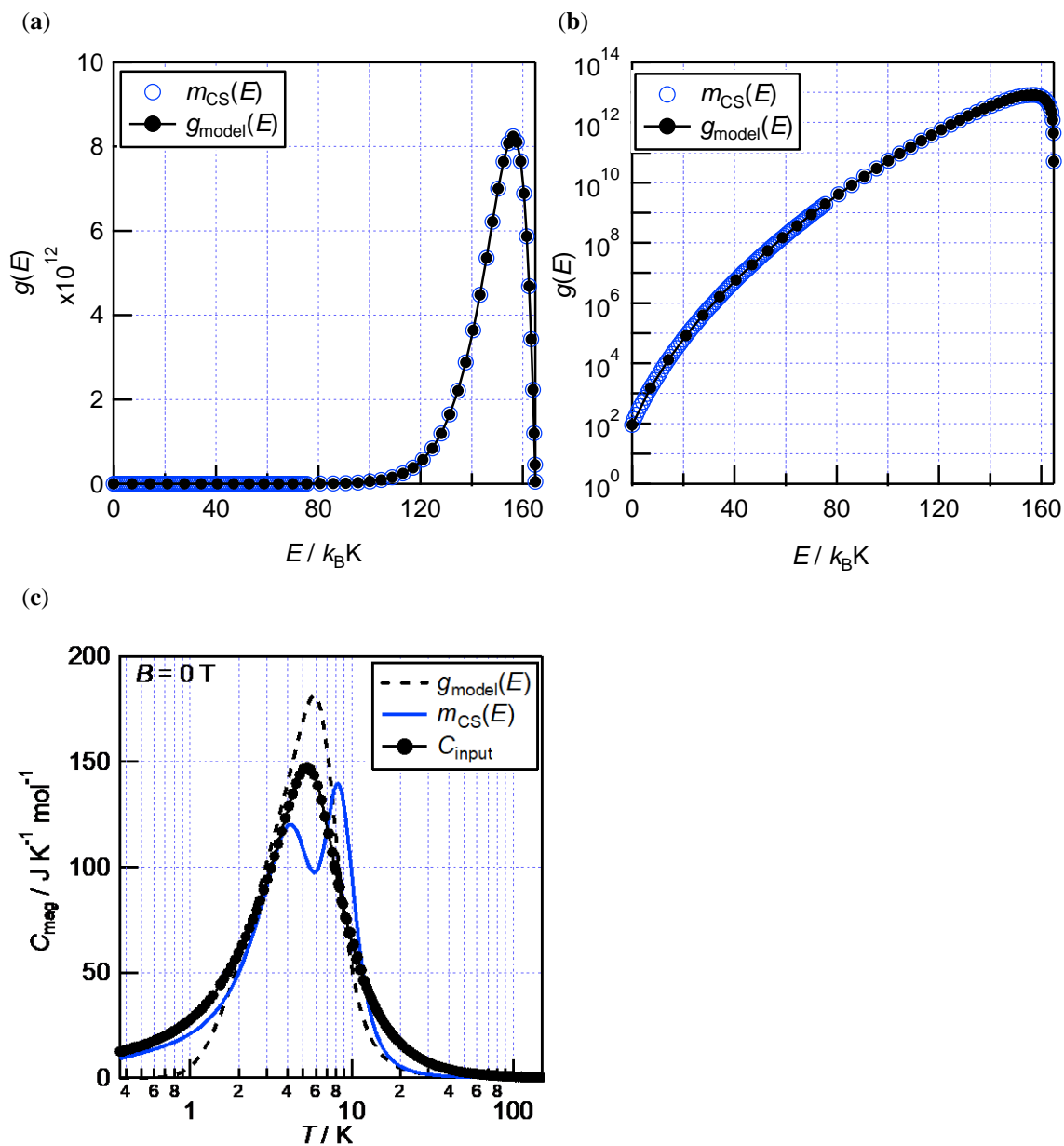
#### モデル解析を基にした $m(E)$ の決定

第2部の6章で、平均場モデルに基づき、Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量の解析を行った。得られたパラメーター ( $g=2.06, J=0.080 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ) から計算された状態密度  $g_\text{model}(E)$  を、逆変換に必要なモデル関数  $m(E)$  として用いた。 $g_\text{model}(E)$  はスピン量子数  $S_\text{T}=0, 1, \dots, 45$  に対応する 46 点の離散的なデータ (**Table 3-1**) であるため、低エネルギー域のより細かい準位構造を得るために、Cubic Spline 関数を用いて  $g_\text{model}(E)$  を補間し、200 点の離散的な状態密度を得た。ただし逆変換プログラムに用いるモデル関数  $m(E)$  は、事前情報 (その和が  $W=6^{18}$ ) を満たす必要があるため、そのまま補間した状態密度を  $m(E)$  として用いることはできない。そこで、低エネルギー側 ( $E < 75 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ) は補間した状態密度を、高エネルギー側 ( $E > 75 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ) は  $g_\text{model}(E)$  を採用した関数  $m_\text{cs}(E)$  をモデル関数として用いた (**Figure 3.20(a),(b)**)。この場合、 $m_\text{cs}(E)$  の和は、

$$\sum_{n=1}^N m_\text{cs}(E_n) = 1.01573 \times 10^{14}$$

とほぼ  $W=6^{18}$  に等しい。

$m_\text{cs}(E)$  から計算される熱容量を **Figure 3.20(c)** に示した。 $T=4.1 \text{ K}$  と  $8.2 \text{ K}$  付近で二つのこぶをもつショットキー熱容量であり、高温域では  $g_\text{model}(E)$  から計算されるショットキー熱容量  $C_\text{model}$  に近い。低温域はエネルギー準位がより細かく分裂しているため、極低温でも熱容量が有限の値を持ち、意図せずに実測値  $C_\text{input}$  に近い値となった。この  $m_\text{cs}(E)$  をモデル関数として用いて、熱容量から状態密度への逆変換を試みた。



**Figure 3.20** (a) The model function  $m_{CS}(E)$  of the density of spin states in  $Fe_{42}$  complex for the MEM technique. The  $g_{model}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian; (b) The model function  $m_{CS}(E)$  and  $g_{model}(E)$ ; (c) Experimental magnetic heat capacity  $C_{input}$  of  $Fe_{42}$  complex under magnetic field  $B = 0$  T, compared with the simulated one based on the model function  $m_{CS}(E)$  for the MEM technique and the density of spin states  $g_{model}(E)$ .

**Table 3-1.** Density of state  $g_{\text{model}}(E)$  with resultant spin  $S_T$  for  $\text{Fe}_{42}$  complex obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian ( $g = 2.02$ ,  $J = 0.080 \text{ k}_\text{B}\text{K}$ ).

$S_T$	$E / \text{k}_\text{B}\text{K}$	$g_{\text{model}}(E)$	$S_T$	$E / \text{k}_\text{B}\text{K}$	$g_{\text{model}}(E)$
45	0	91	20	131.427	1647458248869
44	7.16874	1513	19	134.613	2208102652899
43	14.1782	13311	18	137.64	2876259843721
42	21.0283	82365	17	140.507	3641435552440
41	27.7191	402135	16	143.215	4480342237800
40	34.2506	1648269	15	145.764	5355754456056
39	40.6228	5893005	14	148.154	6217042558056
38	46.8358	18853527	13	150.384	7002792500319
37	52.8894	54953775	12	152.455	7645655839125
36	58.7837	147863909	11	154.367	8079211743699
35	64.5186	370941275	10	156.119	8246214047673
34	70.0943	874341297	9	157.712	8107215609467
33	75.5107	1948284558	8	159.146	7648294182617
32	80.7678	4124489850	7	160.42	6886525309785
31	85.8656	8329079178	6	161.536	5872007903931
30	90.804	16098809022	5	162.491	4685653284147
29	95.5832	29866416255	4	163.288	3432553236369
28	100.203	53308360629	3	163.925	2231453759535
27	104.664	91728164715	2	164.403	1201552024365
26	108.965	152421302337	1	164.722	448369615998
25	113.107	244935974925	0	164.881	50720602314
24	117.089	381113945919			
23	120.913	574775659215			
22	124.577	840914917245			
21	128.081	1194301060911			

#### 計算条件

$B = 0 \text{ T}$  の磁気熱容量に関して以下の条件で状態密度への逆変換を試みた。

入力データ :  $B = 0 \text{ T}$  の磁気熱容量を 12.1 節の方法で補正した  $C_{\text{input}}$

入力データ数  $L = 506$

出力データ  $N = 120$

エネルギー領域  $E_{\text{min}} = 0$ ,  $E_{\text{max}} = 164.881 \text{ k}_\text{B}\text{K}$  (モデル関数で決定)



自由度  $W = 6^{18}$

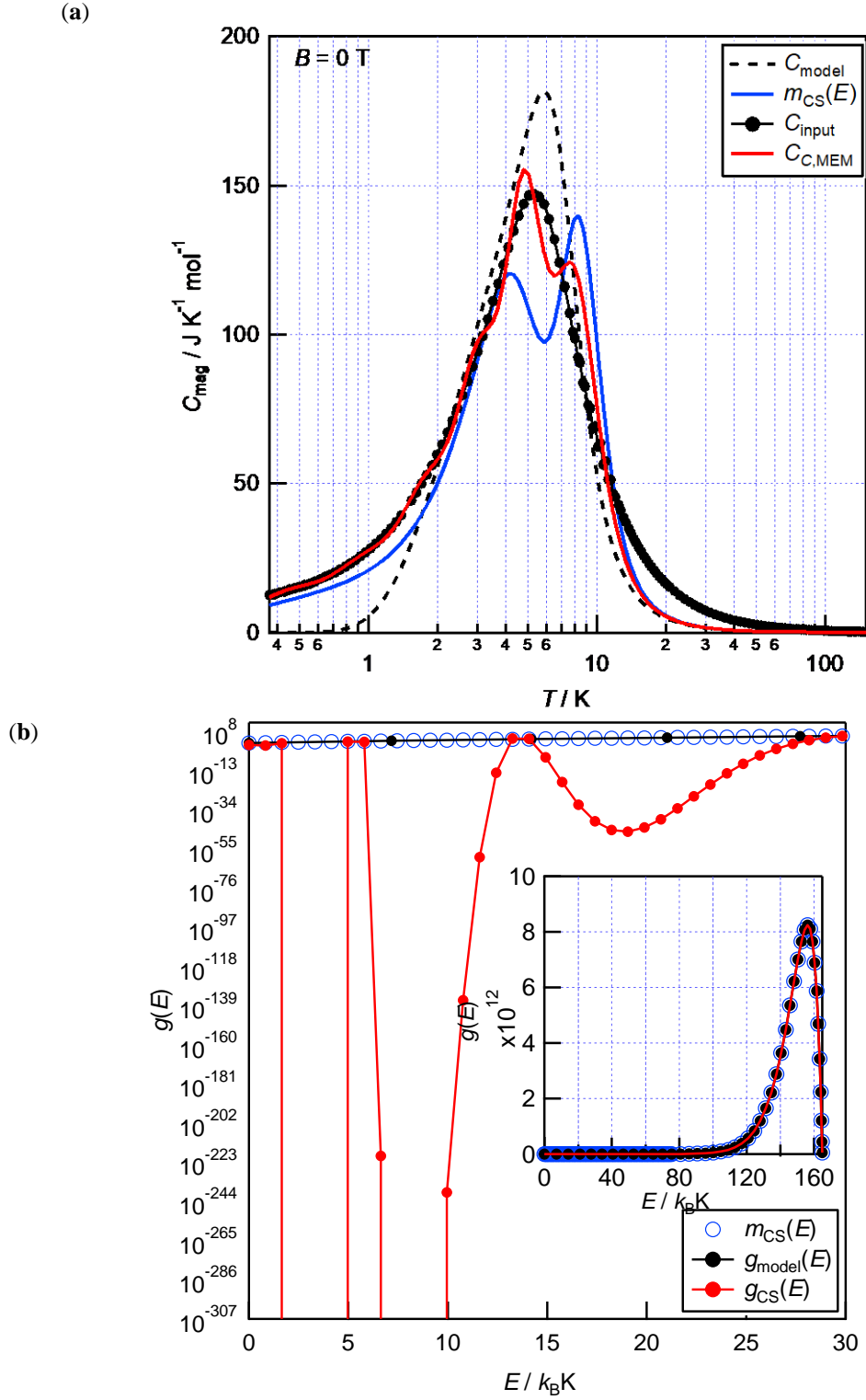
標準偏差  $\sigma_l = 1 \times 10^{-5}$

モデル関数  $m(E)$   $\underline{m}_{CS}(E)$ を使用 (Figure 3.20)

エントロピー項の係数  $\alpha = 2^{80} \cdot 2^{18}$

### 12.3.2 計算結果

モデル関数として、 $m_{CS}(E)$ を用いて、 $B = 0$  T で得られた  $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量から状態密度への逆変換を試みた。式の  $m(E)$ に  $m_{CS}(E)$ を代入し、エントロピー項の係数  $\alpha$  を 1/2 倍しながら計算を繰り返し行ったところ、 $\alpha = 2^{18}$ において状態密度  $g_{CS}(E)$ が得られた (Figure 3.21(b))。  $g_{CS}(E)$ は、高エネルギー領域においてモデル関数  $m_{CS}(E)$ とほぼ同じであった。それに対し、低エネルギー領域においては、 $m_{CS}(E)$ が滑らかな関数であるのに対して、 $g_{CS}(E)$ には、状態がほぼ 0 となるエネルギーギャップが存在する。得られた状態密度  $g_{CS}(E)$ から計算された熱容量  $C_{C, \text{MEM}}$  (Figure 3.21 (a)中の赤線) は、入力データである磁気熱容量  $C_{\text{input}}$  を低温域 ( $T < 3$  K) においてよく再現した。これは、逆変換から得られた状態密度  $g_{CS}(E)$ は、低エネルギー領域においては、モデル関数  $m_{CS}(E)$ および平均場近似のもとでのシミュレーション  $g_{\text{model}}(E)$ よりも真の状態密度に近い値が得られたことを示している。一方、高温になるにつれて、 $C_{\text{MEM}}$ と実測値  $C_{\text{input}}$ との差が大きくなり、モデル関数  $m_{CS}(E)$ から計算された熱容量に近づいた。高エネルギー側においては、状態密度の初期値である  $m_{CS}(E)$ の寄与がまだ残っており、入力データを反映した最適解が得られていないことを示唆している。しかしながら、これ以上エントロピー項の係数  $\alpha$  を小さくすると、非線形連立方程式を Newton 法で解く際に収束せず、よりよい解を得ることができなかった。この問題については、計算方法の変更などを試み、改善する必要があるが、現時点では解決されていない。



**Figure 3.21** (a) Experimental magnetic heat capacity  $C_{\text{input}}$  of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B = 0$  T, compared with the simulated one  $C_{C, \text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Density of spin states in  $\text{Fe}_{42}$  complex. The  $g_{\text{model}}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian, while the  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the experimental heat capacity with MEM technique. The  $m_{\text{CS}}(E)$  was used as the model function of the density of the spin states for MEM technique.

さて、逆変換から得られた状態密度  $g_{cs}(E)$  について議論するために、低エネルギー領域の値を **Table 3.2** に示した。

#### $0 \leq E \leq 1.6 \text{ } k_B K$ 付近

基底準位に着目すると、 $E = 0$  に約 10 準位、 $E = 0.83 \text{ } k_B K$  に約 5 準位、 $E = 1.6 \text{ } k_B K$  に約 70 準位が存在すると得られた。基底準位付近に 85 準位程度が微細に分裂しながら密集した状態で存在していることを示している。第 2 部で、とりあつかった平均場モデルでは、基底スピン  $S_T = 45$  に対応する 91 個のスピン準位が  $B = 0 \text{ T}$  において縮重した状態を表していた。MEM から得られた基底準位付近に密集した 85 準位は、 $S_T = 45$  の 91 個のスピン準位が実際には微細に分裂していることに対応すると考えられる。

#### $2.5 \text{ } k_B K \leq E \leq 4.1 \text{ } k_B K$ 付近

このエネルギー領域の状態密度は 0 と得られた。これは  $\text{Fe}_{42}$  錯体のスピン状態密度が  $B = 0 \text{ T}$  においてエネルギーギャップをもつことに対応している。

#### $5.0 \text{ } k_B K \leq E \leq 5.8 \text{ } k_B K$ 付近

逆変換から得られた  $g_{cs}(E)$  は、 $E = 5.0 \text{ } k_B K$  に約 540 準位、 $E = 5.8 \text{ } k_B K$  に約 480 準位が存在すると示している。それに対して、平均場近似から得られた状態密度  $g_{\text{model}}(E)$  では、基底準位から  $7.2 \text{ } k_B K$  だけ高いエネルギーに、 $S_T = 44$  に対応する励起準位が 1513 縮重した状態で存在すると計算される。 $5.0 \text{ } k_B K \leq E \leq 5.8 \text{ } k_B K$  付近に得られた約 1000 準位は、平均場モデルでは縮重していた 1513 準位 ( $S_T = 44$ ) が実際には、スピン間の交換相互作用経路  $J$  が不均一であるために微細に分裂しているのを反映していると考えられる。また、 $g_{cs}(E)$  の 1000 準位の励起準位のエネルギー ( $E = 5.0\text{-}5.8 \text{ } k_B K$ ) が平均場モデルにおける  $S_T = 44$  のスピン準位のエネルギー ( $E = 7.2 \text{ } k_B K$ ) よりやや低エネルギー側であった。これは、基底スピン準位  $S_T = 45$  と励起スピン準位  $S_T = 44$  のエネルギー間隔が平均場近似モデルで計算されたエネルギー固有値よりも小さい可能性を示している。

#### $6.6 \text{ } k_B K \leq E \leq 10.8 \text{ } k_B K$ 付近

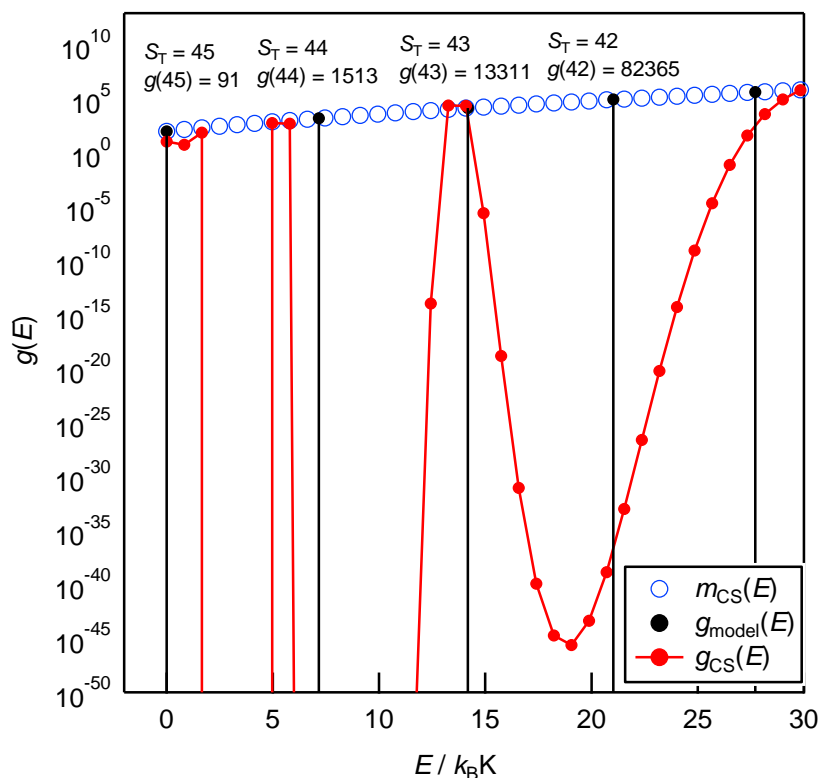
$2.5 \text{ } k_B K \leq E \leq 4.1 \text{ } k_B K$  付近と同様に、このエネルギー領域の状態密度は 0 と得られた。

これらの結果から、 $B = 0 \text{ T}$  の磁気熱容量からの逆変換によって得られた状態密度は、スピン準位が束上に密集したエネルギー域と、準位が存在しないギャップが存在することを示している。つまり、 $B = 0 \text{ T}$  での  $\text{Fe}_{42}$  錯体の実際のスピン状態密度は、平均場近似で得られた離散的な準位構造がわずかに  $J$  の不均一さにより分裂し、幅をもった状態と捉えることができる (**Figure 3.22**)。

平均場近似から得られた状態密度を基にモデル関数を設定し、磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換を行うことで、平均場モデルからのずれとして、実際のスピン準位構造を（低エネルギー側のみであるが）スピン状態密度として可視化することに成功した。

**Table 3-2.** Density of spin states  $g_{C, \text{MEM}}(E)$  of  $\text{Fe}_{42}$  complex obtained by the inverse transformation of the experimental heat capacity with MEM technique in the low-energy region.

$E/k_B K$	$g_{C, \text{MEM}}(E)$	$E/k_B K$	$g_{C, \text{MEM}}(E)$	$E/k_B K$	$g_{C, \text{MEM}}(E)$
0	10.5282	9.94256	8.1191e-240	19.8851	4.32514e-44
0.828544	5.21462	10.7711	1.1061e-136	20.7137	1.38291e-39
1.6571	70.6436	11.5997	6.51217e-60	21.5422	9.64875e-34
2.48564	0	12.4282	1.03212e-14	22.3708	2.47439e-27
3.31419	0	13.2568	22922.1	23.1994	5.8984e-21
4.14274	0	14.0853	21896.5	24.0279	5.00133e-15
4.97129	543.844	14.9138	2.51547e-06	24.8564	8.36295e-10
5.79983	480.039	15.7424	1.44839e-19	25.685	2.06733e-05
6.62838	2.4834 x 10 <sup>-220</sup>	16.571	8.97505e-32	26.5135	0.0710391
7.45692	0	17.3995	1.16956e-40	27.342	37.3204
8.28544	0	18.2281	1.89104e-45	28.1706	3635.35
9.11404	0	19.0566	2.36967e-46	28.9992	84015.2



**Figure 3.22** Density of spin states in  $\text{Fe}_{42}$  complex. The  $g_{model}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian, while the  $g_{C,MEM}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the experimental heat capacity with MEM technique. The  $m_{CS}(E)$  was used as the model function of the density of the spin states for MEM technique.

### 13章 第3部の総括

常磁性スピクラスタ錯体のショットキー磁気熱容量に代表される大縮重度系の熱容量解析においては、通常行う何らかのモデルを仮定して準位構造を算出する手法では実際の系を過度に単純化してしまうことがある。そこでモデルの選択に依存しない真のspin準位構造を明らかにするべく、第3部では、ショットキー型熱容量の新たな解析手法として、測定された熱容量から対応する自由度の状態密度を、モデルの仮定をすることなしに、直接得ることを目指した。

MEMをアルゴリズムとして用いた二種類の逆変換プログラムを作成した。一つ目の手法は、実測のショットキー熱容量を温度積分し、熱容量に対応する分配関数を得て、それを逆ラプラス変換し状態密度を得る手法である。もう一つの手法では、ショットキー熱容量と状態密度の積分変換の式を用いて、実測の

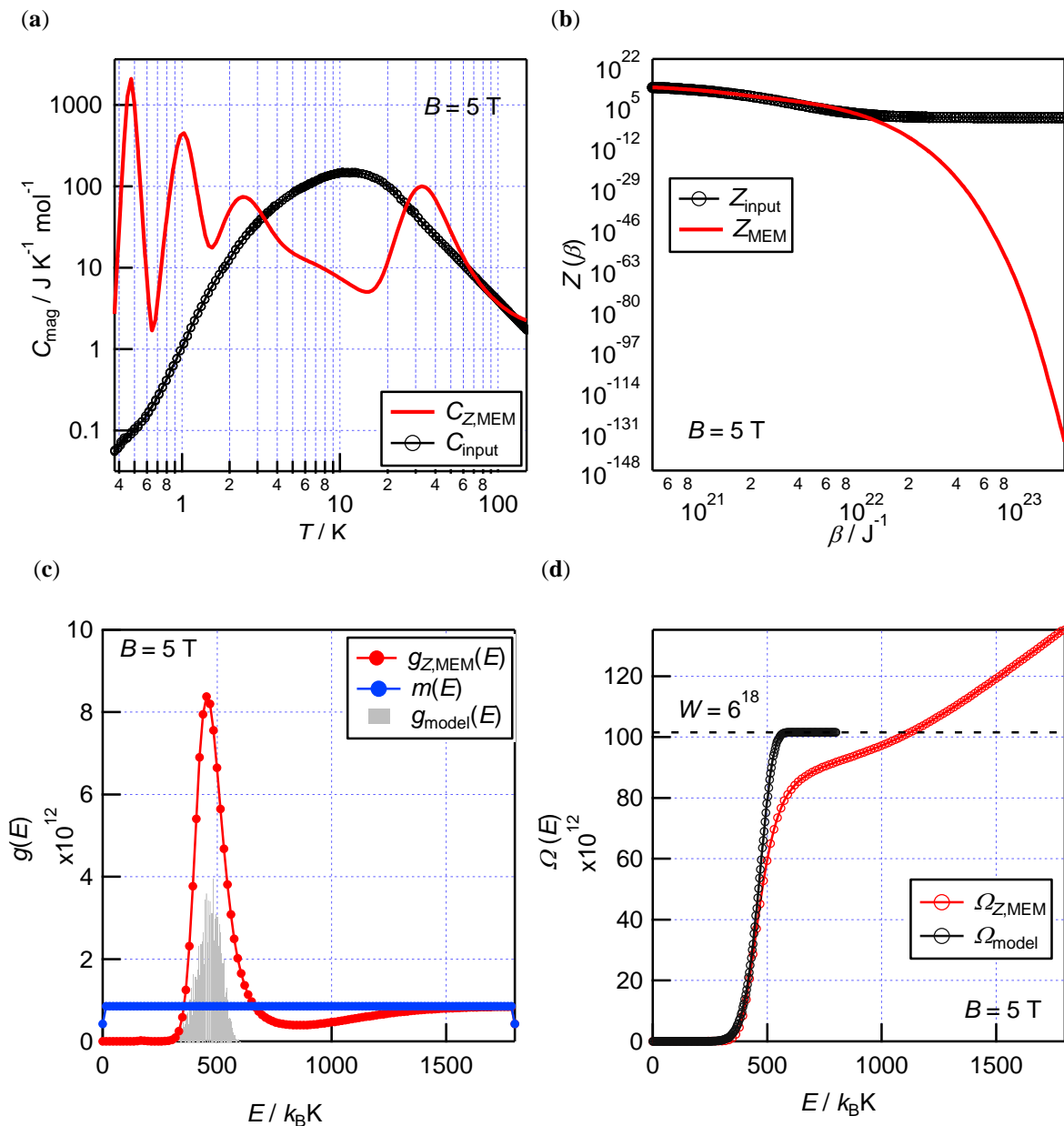
熱容量から状態密度に直接変換するプログラムを作成した。これらの逆変換プログラムを用いて、実測の自由度の小さなショットキー熱容量として、2,6-ジクロロトルエンのメチル基の重水素化により生じる束縛回転の3準位系に相当するショットキー過剰熱容量を例にとり、逆変換を検証した。状態密度の初期値として、3準位系という事前条件を満たす矩形分布を用いて計算を行ったところ、どちらのプログラムも既報の解析結果と見事一致する状態密度が得られ、実測値の熱容量を良く再現した。自由度が小さな系においては、実測の熱容量からモデルを仮定することなく、状態密度を直接得ることに成功した。このプログラムを用いて、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換を試みた。スピン自由度  $W = 6^{18}$  を仮定し、状態密度の初期値およびモデル関数として矩形分布を用いたところ、磁気熱容量に対応する分配関数からのスピン状態密度への逆変換により、スピン状態密度の概形を得ることに成功した。しかし、得られた状態密度から計算した磁気熱容量は高温領域では実測値を再現したものの、ほとんどの温度域で実測値と大きく異なった。これは、低エネルギー領域の状態密度を正しく得られなかったためであり、原因の一つとして状態密度の計算の基準となるモデル関数が、真の状態密度とかけ離れていることが考えられた。

そこで、状態密度の初期値およびモデル関数として、 $\text{Fe}_{42}$  錯体の磁気熱容量の平均場モデルに基づくシミュレーションから得られたスピン状態密度を参考に  $m_{\text{cs}}(E)$  を作成して用いた。得られたモデル関数を用いて、 $B = 0 \text{ T}$  の磁気熱容量からスピン状態密度への逆変換を試みたところ、スピン準位が束上に密集したエネルギー域と、準位が存在しないギャップが存在するスピン状態密度が得られた。これは、平均場近似で得られた離散的な準位構造がわずかに  $J$  の不均一さにより分裂し、幅をもった状態と理解でき、計算された熱容量は、低温域において実測値を良く再現した。このように、当初の目的であった、大縮重度系の準位構造をモデルの仮定をすることなしに得ることは達成できなかったが、平均場モデルからのずれとして、スピン準位構造を可視化することに成功した。

## 付録

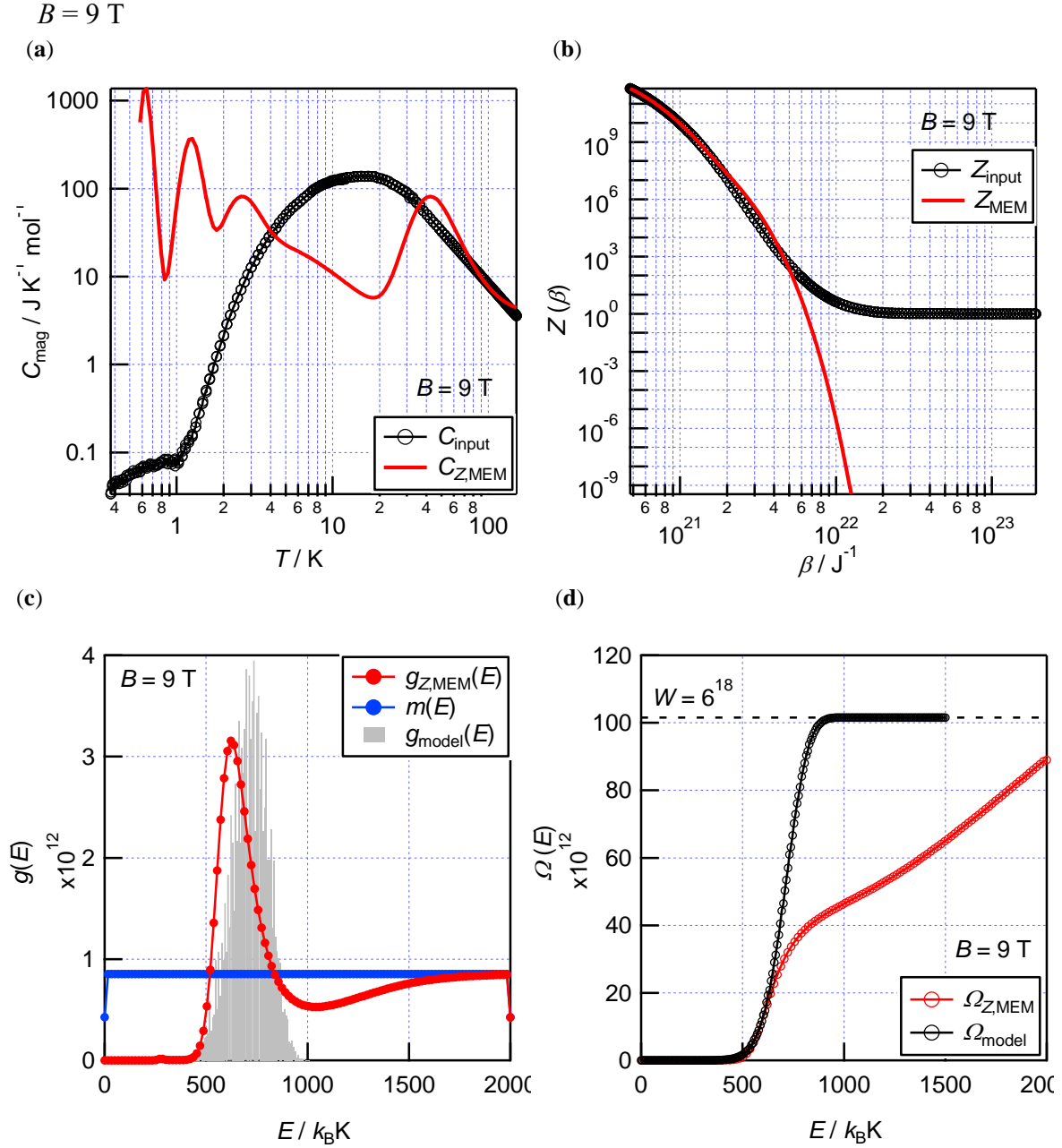
Fe<sub>42</sub> 錯体の磁気熱容量に対応する分配関数から状態密度への逆変換

$B = 5$  T



**Figure S1** (a) Experimental magnetic heat capacity  $C_{\text{input}}$  of Fe<sub>42</sub> complex under magnetic field  $B = 5$  T, compared with the simulated one  $C_{Z, \text{MEM}}$  based on the density of states  $g_{Z, \text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Experimental partition function  $Z_{\text{input}}$  of Fe<sub>42</sub> complex, compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of spin states  $g_{Z, \text{MEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) Density of spin states in Fe<sub>42</sub> complex. The  $g_{\text{model}}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian, while the  $g_{Z, \text{MEM}}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the experimental partition function with MEM technique; (d) Number of spin states in Fe<sub>42</sub> complex, which was obtained by integrating the density of spin states  $g_{Z, \text{MEM}}(E)$ .





**Figure S2** (a) Experimental magnetic heat capacity  $C_{\text{input}}$  of  $\text{Fe}_{42}$  complex under magnetic field  $B = 9 \text{ T}$ , compared with the simulated one  $C_{\text{ZMEM}}$  based on the density of states  $g_{\text{ZMEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (b) Experimental partition function  $Z_{\text{input}}$  of  $\text{Fe}_{42}$  complex, compared with the simulated one  $Z_{\text{MEM}}$  based on the density of spin states  $g_{\text{ZMEM}}(E)$  obtained by the MEM technique; (c) Density of spin states in  $\text{Fe}_{42}$  complex. The  $g_{\text{model}}(E)$  was obtained by model fitting to the HDVV spin Hamiltonian, while the  $g_{\text{ZMEM}}(E)$  was deduced by the inverse transformation of the experimental partition function with MEM technique; (d) Number of spin states in  $\text{Fe}_{42}$  complex, which was obtained by integrating the density of spin states  $g_{\text{ZMEM}}(E)$ .

## 参考文献

- [1]P. L. Dulong and A. T. Petit, *Ann. Chim. Phys.*, 1819, **10**, 395.
- [2]A. Eninstein, *Ann. Phys.*, 1907, **22**, 180.
- [3]P. Debye, *Ann. Phys.*, 1912, **39**, 839.
- [4]Y. Fujii, N. A. Lurie, R. Pynn, and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **10**, 2647 (1974).
- [5]O. Delaire, A. F. May, M. A. McGuire, W. D. Porter, M. S. Lucas, M. B. Stone, D. L. Abernathy, V. A. Ravi, S. A. Firdosy and G. J. Snyder, *Phys. Rev. B*, **80**, 184302 2009
- [6]C. B. Walker, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 547.
- [7]E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 218.
- [8]R. G. Chambers, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, **78**, 941.
- [9]V. A. Korshunov, V. P. Tanana, *USSR Comput. Math. Math. Phys.*, 1978, **18**, 140.
- [10]J. W. Loram, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1986, **19**, 6113.
- [11]J. P. Hague, *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, 2397.
- [12]N. X. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**, 1193.
- [13]N. X. Chen, Y. Chen and G. Li, *Phys. Lett. A*, 1990, **149**, 357.
- [14]V. N. Naumov and A. E. Musikhin, *Physica B*, 2015, **476**, 41.
- [15]É. D'M. Costa, N. H. T. Lemes, M. O. Alves, J. P. Braga, *J. Mol. Model.*, 2014, **20**, 2360.
- [16]逆問題：理論および数理科学への応用、堤正義著、朝倉数学体系
- [17]逆問題とその解き方、武者利光監修 岡本良夫著 オーム社
- [18]最大エントロピー法講座 武藤哲也  
[http://www.phys.shimane-u.ac.jp/mutou\\_lab/zakki/MEM/MEM.pdf](http://www.phys.shimane-u.ac.jp/mutou_lab/zakki/MEM/MEM.pdf)
- [19]MAXIMUM ENTROPY IN ACTION, edited by B. Buck and V. A. Macaulay, Oxford science publications
- [20]E. S. R. Gopal, *Specific heats at low temperatures*, PLENUM PRESS NEW YORK, 1966.
- [21]統計力学 I,II 田崎晴明著 新物理学シリーズ 37 培風館
- [22] R. N. Silver, D. S. Sivia and J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 2380.
- [23]J. E. Gubernatis, M. Jarrell, R. N. Silver and D. S. Sivia, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 6011.
- [24]数値計算の常識 伊理正夫 藤野和建著 共立出版株式会社
- [25]数値計算 川上一郎著 (理工系の数学入門コース 8) 岩波書店

[26] <https://cran.r-project.org/web/packages/nleqslv/nleqslv.pdf>

[27] 鈴木晴 (2011) 、Orientational ordering of partially deuterated methyl groups in molecular solids, (分子固体における部分重水素化メチル基の配向秩序化) 、博士論文、大阪大学 大阪

## 第 4 部

# プルシアンブルー薄膜への電気化学的な 正孔注入と磁気応答

### 14章 序論

#### 14.1 交差応答デバイスの創製に向けて

機能性素子には、電気抵抗やコイルといった受動素子、トランジスタや OP アンプのような能動素子のほかに、センサーやアクチュエーターのように、入力（外場）と出力（応答）が共役関係にない、いわゆる「交差応答」を示す一群（トランスデューサー）が存在する。例えば、磁場を入力とし電気的な応答を示すトランスデューサーとして、近年、巨大磁気抵抗効果を利用した薄膜磁気ヘッドが磁気記録の高密度化に大きな成果を上げていることはよく知られている[1]。これとは逆に、電気的な入力で磁化または磁性の変化を発現する試みも行われ、機能性素子への応用を目指した電場誘起強磁性の研究も次々に報告されている[2-5]。本研究では、電圧入力に対して磁気的な出力を示す交差応答デバイスを念頭に、機能性材料としてプルシアンブルーを用いた薄膜素子を試作し、その動作について検討を行った（Figure 4-1）。

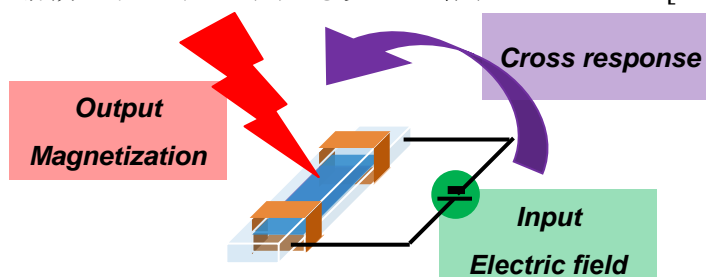


Figure 4-1. *In situ* electrolysis-induced magnetization of Prussian-Blue film on an electrolysis cell.

#### 14.2 プルシアンブルー（PB）およびプルシアンブルー類似体（PBA）の特徴

プルシアンブルー（PB）[6,7]は、代表的な混合原子価多核錯体の一種で、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンが CN 基の C 末端側と、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンが CN 基の N 末端側と配位結合し、ジャングルジムのような三次元構造を形成している（Figure 4-2）[8,9]。また  $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cr}$  などの、鉄以外の遷移金属元素を含み PB と同様の構造をとる化合物をプルシアンブルー類似体（PBA）と呼ぶ。PB、PBA において、CN 基の C 末端側配位座と N 末端側配位座では遷移金属イオンの d 電子配置に異なる傾向が

あり、C 末端側では CN 基の $\pi^*$ 軌道への金属イオンの d 電子の逆供与により  $t_{2g}$  軌道が安定化し低スピン電子配置が優勢となるが、N 末端側では配位子場分裂がそれほど大きくないため、多くは高スピン電子配置となっている[10-13]。PB および PBA の特徴の一つは、混合原子価という揺らぎやすい電子状態にあるために、光・熱・酸化還元など多くの外部刺激に応答して色調変化[14-19]や磁気秩序の変化[10-12, 20-22]等を示す点である。たとえば  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  Prussian Blue (以下 PB と略記) は濃青色、その酸化体の  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  Berliner Brown (以下 BB と略記) は茶色、一方還元体の  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$  Prussian White (以下 PW と略記) は無色である。また酸化状態の変化に伴い、C 末端側サイトと N 末端側サイトそれぞれの Fe イオンのスピンが  $\text{Fe}^{\text{II-LS}}(S=0) - \text{C}\equiv\text{N} - \text{Fe}^{\text{II-HS}}(S=2)$  (PW)、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}(S=0) - \text{C}\equiv\text{N} - \text{Fe}^{\text{III-HS}}(S=5/2)$  (PB)、 $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(S=1/2) - \text{C}\equiv\text{N} - \text{Fe}^{\text{III-HS}}(S=5/2)$  (BB) と変化するため、自発磁化の発現する温度も大きく変化することが知られている。(PW ( $T_c \ll 1.7$  K), PB ( $T_c = 4.2$  K), BB ( $T_N = 12$  K))[20]

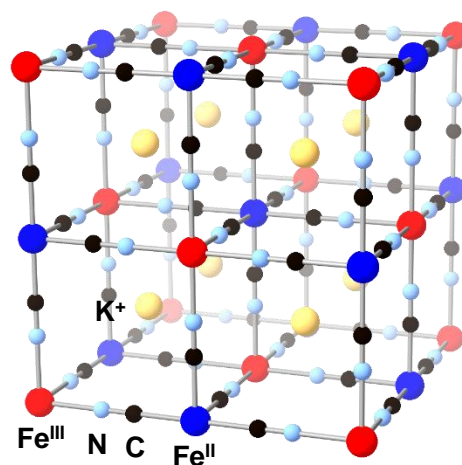


Figure 4-2. Structure of Prussian Blue analogues with no defects.

### 14.3 PB 薄膜を利用した電解誘起強磁性の研究とその問題点

前節で挙げた PB 系の特徴を生かした先行研究として、ITO (Indium-Tin Oxide) 電極上にデポジットした PB 薄膜に対して、カチオンもしくはアニオンの出入りをともなう電解を KCl 水溶液中で行うことによって PB の鉄原子価を制御する、電解誘起強磁性の研究が佐藤らにより報告されている[20]。これは電場を入力とし、磁性の変化を出力とする PB 薄膜の最初の交差応答デバイスである。しかし、電解で原子価制御を行う場合には、電解液中での磁気測定が困難なため、いったん磁束計から薄膜試料を取り出し、電解液につけて電解による酸化還元を行ったのちに、ふたたび磁束計に戻して磁気測定するという迂遠なプロセスが必要であり、磁束計内での「その場動作」は達成されていなかった。そのため、電場-磁場交差応答デバイスとして、魅力的とは言えなかった。磁束計内での「その場動作」を行うために、われわれは電解液としてイオン液体を用いることにした。

### 14.4 イオン液体の特徴と電解質としての応用

イオン液体は、室温付近に融点を持つ塩の総称であり、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など、一般的な液体とは異なる性質を示すため、近年注目を

集めている[23]。リチウムイオン二次電池[24, 25]や電気二重層キャパシター (Electric double-layer capacitor (EDLC)) [26, 27]などの高電圧蓄電デバイスの電解質としての応用が期待され、用途に合わせて様々な物性（融点、粘度、電位窓など）を示すイオン液体が開発されている [25, 27-30]。

また蒸気圧が極めて低く、高真空下でもほとんど蒸発しない特徴を生かし、桑畑らは、イオン液体を電解液として用いた電気化学セルを走査型電子顕微鏡 (SEM) の真空チャンバー内に設置することで、ポリピロール薄膜の電解にともなう膜厚の変化を *in situ* で観察することに成功している[31]。そのため、減圧下となる磁束計内においてもイオン液体は安定に電解液として使用可能であり、イオン液体を用いた電解セルに PB 薄膜を組み込めば磁束計内での電気分解による鉄原子価の制御が実現できると着想した。

#### 14.5 本研究の目的

本研究では、*in situ* 電場印加によって PB 薄膜に電荷注入を行い、フェリ磁性を発現することを目的とした。イオン液体を電解液として用いた電解セルを作製し、バイアス電圧印加による正孔注入で PB 薄膜層の鉄原子価を制御し、それに伴う磁気応答を検出した。

## 15章 実験

### 15.1 15章の概要

4章では、第二部において行った実験方法について述べる。以下に、その概要をまとめた。

初めに、第二部で使用した試薬および材料について説明した。

次に、ITO 電極上への PB 薄膜の電解還元による調製方法について、4-2 節で説明する。

調製した PB 薄膜の評価として、X 線回折による同定 (4-3 節)、X 線光電子分光法による PB 薄膜の鉄原子価組成の評価 (4-4 節)、誘導結合プラズマ分光分析法 (ICP-AES) による PB 薄膜中に含まれる  $K^+$  イオンと  $Fe^{II,III}$  イオンの定量分析 (4-5 節)、PB 薄膜のサイクリックボルタンメトリー測定 (4-6 節) を行った。これらの PB 薄膜の評価については、各種測定の原理と実際に行った実験手順を各節で説明した。

4-7 節では、調製した PB 薄膜を用いた PB 薄膜電解セルの作製方法について述べる。

次に、作製した PB 薄膜電解セルへの電圧印加により鉄原子価の制御が可能か確認するために、可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依存性 (4-9 節) および、定バイアス電圧印加にともなう経時変化 (4-10 節) を測定した。

最後に、SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの電圧印加にともなう磁気応答を確認した。本研究では、直流バイアス電圧印加に伴う PB 薄膜の磁化増分の温度依存性、 $T=4\text{ K}$  における PB 薄膜電解セルの磁化の磁場依存性、常磁性温度域 ( $T=300\text{ K}$ ) での PB 薄膜電解セルの磁化増分の印加電圧依存性の 3 種類の磁気測定を行った。これらの測定手順について、測定用のサンプルロッドの製作と合わせて、4-11 節で説明する。

### 15.2 試薬および材料

イオン液体 DEME-TFSI は関東化学株式会社から購入し、使用前にオイルバスを用いて、高温で真空乾燥 ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 h) を行った。塩化鉄(III)六水和物 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , キシダ化学, 試薬特級)、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム ( $K_3[Fe(CN)_6]$ , ナカライテスク, 特級(GR)) および各種溶媒 (和光純薬) は試薬会社から購入後、精製せずにそのまま使用した。また素子作製には、 $7 \times 25\text{ mm}^2$  の大きさの ITO ガラス基板 (GEOMATEC 社, ガラス基板 0.7 mm, ITO 厚み 200 nm, 0006-ITO-10SQ-25 $\times$ 7) を購入して用いた。

### 15.3 電解還元による ITO 電極上への PB 薄膜の調製

まず ITO 電極を、洗剤、蒸留水、アセトン、2-プロパノールの順に 10 分ずつ超音波を当てながら洗浄した。洗浄後、ITO 電極に付着している 2-プロパノールを空気銃で吹き飛ばし、20 分間、UV オゾン照射（あすみ技研, ASM1101N）を行った。UV オゾン照射後、エアロダスターにより表面に付着した有機物を吹き飛ばした。

塩化鉄(III)六水和物の 20 mM 水溶液とヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの 20 mM 水溶液をそれぞれ準備し、1 : 1 の混合溶液を調製した。調製した褐色の混合溶液中に約 5 mm の間隔で、洗浄済みの ITO 電極二枚を配置し、定電流電解還元すること（120  $\mu$ A, 120 s）により、陰極側の ITO 電極上に均一な PB 薄膜が析出した[16]。PB 薄膜は、真空オーブンをを用いて 70 °C で 3 時間真空乾燥してから、電解セルに用いた。これは、セルに電圧印加した際に、セル内に含まれる水の電気分解に起因する不可逆な変化を抑えるためである。不可逆変化については、5 章の結果と考察で後述する。

### 15.4 調製した PB 薄膜の初期状態の評価

#### 15.4.1 X 線回折（XRD）による PB 薄膜の同定

調製した PB 薄膜の同定のために、X 線回折（XRD）を行った。

今回は、実験項（2-1-1 節）と同様の手順・方法で ITO 基板上に調製した PB 薄膜（電着後に 70 °C で 3 時間脱水処理）に加え、電解後に室温で自然乾燥させた試料の二種類を測定した。

PB 薄膜の XRD 測定は、本学産業科学研究所所蔵の X 線回折装置（Rigaku, SmartLab 型）を用いて、線源は CuK $\alpha$ 線（ $\lambda = 1.5405$  Å）で行った。なお今回は、ITO 基板由来の回折の寄与を抑えるために、薄膜法（ $2\theta$  スキャン）で測定を行った。

#### 15.4.2 X 線光電子分光法（XPS）による PB 薄膜の鉄原子価組成の評価

本研究では、PB 薄膜を電解セルに組み込み、電圧印加により鉄原子価の制御を試みる。そこでまず調製した PB 薄膜の初期状態の鉄原子価組成を X 線光電子分光法（XPS）により評価した。

##### 15.4.2.1 X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）

##### X 線光電子分光法（XPS）の概略



物質に紫外または X 線領域の光を照射することにより、試料から電子が放出される現象は光電効果として知られている。光電子分光法は、固体試料にエネルギーが既知の紫外光または X 線を照射した際に、光電効果により試料から放出された光電子のエネルギーおよび強度分布を測定する手法である。固体内部で生成した光電子の大部分は非弾性散乱や弾性散乱によりエネルギーを失う。したがって、光電子分光法では生成時のエネルギーを保ったまま試料表面から放出された光電子のエネルギーおよび強度分布に着目するため、固体表面近傍の情報を得ることができる[32,33]。本研究では、光源として X 線を用いた X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。X 線照射により、物質中に含まれる原子の内殻電子も光電子として放出される。照射 X 線のエネルギー  $h\nu$  が既知であれば、光電子の運動エネルギー  $E_K$  を測定することにより、エネルギー保存則から、試料に含まれる原子の内殻電子の束縛エネルギー  $E_B$  を決定できる ( $E_K = h\nu - E_B - \Phi$ ,  $\Phi$  は分光器の仕事関数 (一定値))。内殻電子の束縛エネルギーは元素ごとに異なる値であるために、XPS により、光電子の束縛エネルギーを実験的に求めることで、物質に含まれる元素の定性・定量分析が可能となる。

また XPS 測定においては、同一元素でも、その元素が置かれている化学状態が異なると観測される内殻電子の束縛エネルギーに差が生じることが知られている。この束縛エネルギー差を化学シフト (chemical shift) と呼び、多くの場合、スペクトルのピーク位置と化学シフトで試料がどのような状態にあるのかを同定することができる。

#### XPS による混合原子価化合物の電荷分布

XPS では、混合原子価化合物中で構造的には等価であるが異なる酸化数をもつ原子について、XPS により分離したピークが得られると期待される。プルシアンブルー  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot H_2O$  については、1971 年に Wertheim と Rosencwaig が XPS 測定を行っており、約 5 eV の間隔で二つの種類の Fe2p ピークがあらわれることを報告している[34]。これらのうち、一組の Fe 2p<sub>1/2</sub> および 2p<sub>3/2</sub> の束縛エネルギーは黄血塩  $K_4Fe^{II}(CN)_6$  のものに近く、もう一方の組は形が崩れてエネルギーが高く、酸化鉄  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  の束縛エネルギーに近いことから  $Fe^{III-HS}(S=5/2)$  組成のピークと認められた。この結果から PB には  $Fe^{II-LS}$  と  $Fe^{III-HS}$  が含まれていることが証明された。

これらのことから、本研究で調製した PB 薄膜の鉄原子価状態も XPS により評価できると考えられる。

#### 15.4.2.2 X線光電子分光法 (XPS) による PB 薄膜の鉄原子価組成の評価

XPS 測定は、本学産業科学研究所所蔵の光電子分光分析装置 (島津製作所, AXIS-165X 型) を用いて、線源は  $\text{MgK}\alpha$  線で行った。また実験項 (2-1-1 節) と同様の手順・方法で ITO 基板上に PB 薄膜を作製したものを約  $7 \times 10 \text{ mm}^2$  の大きさに切断し、試料とした。

#### 15.4.3 誘導結合プラズマ分光分析法 (ICP-AES) による PB 薄膜中に含まれる $\text{K}^+$ イオンと $\text{Fe}^{\text{II,III}}$ イオンの定量分析

PB は調製条件により組成が異なることが知られており、一般的な組成式として、不溶性 PB ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ) と可溶性 PB ( $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ) が知られている。PB 薄膜に含まれる  $\text{Fe}^{\text{II,III}}$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンの物質量の測定のため、ICP-AES 測定を行った。

##### 15.4.3.1 誘導結合プラズマ分光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)

発光分光分析は、試料に電氣的・熱的なエネルギーを与えることにより発光させ、放射された光を元素特有のスペクトル線に分光し、スペクトル線の有無から定性分析を、強度から定量分析を行う手法である。誘導結合プラズマ分光分析法 (ICP-AES) は、光源に誘導結合高周波プラズマを利用する発光分光分析法である。6000 ~ 10000 K におよぶ高温の物理炎である電極を有しない無極のプラズマによって、試料溶液内の解離原子およびイオンを原子化・励起させ、発光を分光し検出する。ICP-AES 測定の特徴として、①元素により差はあるものの最大 72 元素に関して ppb から ppm オーダーの高感度の分析が可能なこと、②同一条件で多くの元素を励起でき、複数の元素を同時に定性・定量分析できること、③検量線の直線範囲が広く、ダイナミックレンジが極めて広いことが挙げられる。分析のためには、試料溶液を適切に調製する必要があるが、これらの利点から、ICP-AES は、現在、金属元素の微量成分分析においてなくてはならない分析法と言える。

##### 15.4.3.2 誘導結合プラズマ分光分析法 (ICP-AES) による PB 薄膜中に含まれる $\text{K}^+$ イオンと $\text{Fe}^{\text{II,III}}$ イオンの定量分析

ICP-AES 測定は、本学工学研究科応用化学専攻所蔵の ICP 発光分析装置 (島津製作所, ICP-7510 型) を用いて行った。今回の測定では、標準溶液より調製した検量線溶液を用いて、発光強度と濃度の関係線 (検量線) を作成することで、

PB 薄膜を酸処理により溶解させた試料に含まれる  $K^+$  イオンと  $Fe^{II,III}$  イオンの濃度を求めた。

#### PB 溶液の調製

まず PB 薄膜を溶解させた試料の調製について述べる。

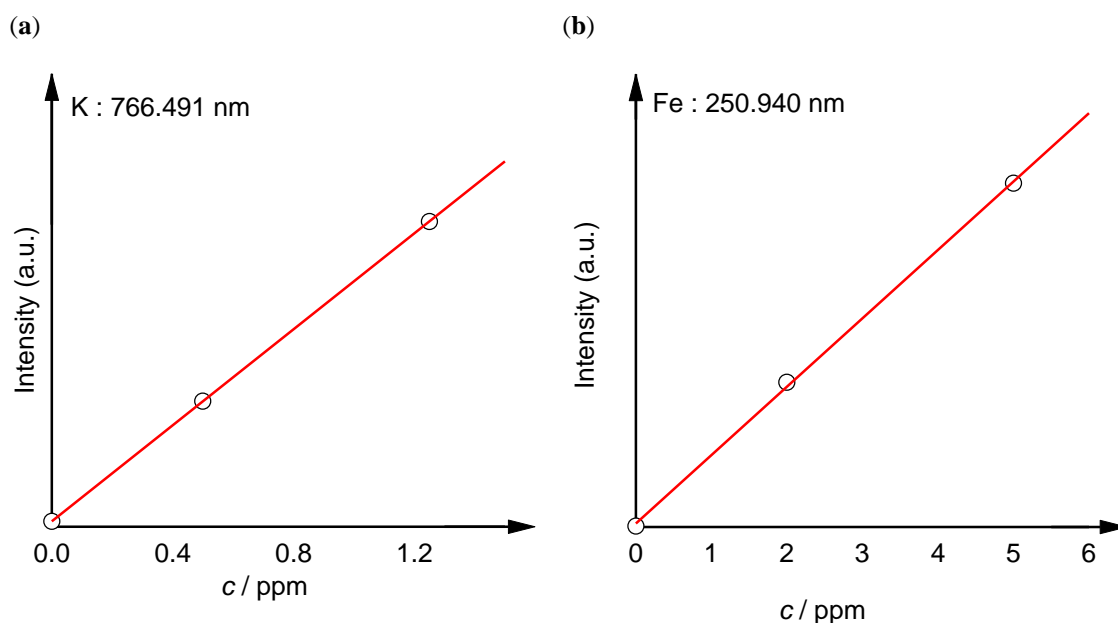
PB 薄膜を電着した ITO 基板 3 枚を一本の試験管に入れ、69 %濃硝酸（和光純薬，試薬特級）約 2 mL を加えてから、120 °C のオイルバスで二時間加熱した。得られた溶液を、MilliQ 水と 69 %濃硝酸（和光純薬，試薬特級）から調製した 0.1 M 希硝酸で 20 mL に希釈した。この溶液を一検体とし、二つ調製した（PB-solution1, 2）。なお一検体につき、PB 薄膜 3 枚分を溶解したのは、ICP-AES 測定における  $K^+$  イオンの検出感度が低いためである。

#### 検量線溶液の調製

検量線溶液は、鉄標準液（Fe 1000, 和光純薬）とカリウム標準液（K 1000, 和光純薬）を 0.1 M 希硝酸で希釈し、以下の 3 種類を調製した。

- ①  $K^+$  イオン濃度…0 ppm,  $Fe^{III}$  イオン濃度…0 ppm
- ②  $K^+$  イオン濃度…0.50 ppm,  $Fe^{III}$  イオン濃度…2.00 ppm
- ③  $K^+$  イオン濃度…1.25 ppm,  $Fe^{III}$  イオン濃度… 5.00 ppm

以上の 3 種類の検量線溶液の測定結果から検量線（**Figure 4-3**）を作成し、PB-solution1, 2 における  $K^+$  イオンおよび  $Fe^{II,III}$  イオンの濃度を決定した。



**Figure 4-3.** (a) Cyclic voltammogram of the intact PB film in 0.1 M KCl aqueous solution; (b) the amounts of charge ( $Q$ ) corresponding to the partially redox processes of PB versus potential ( $E$ ) plot obtained from the integration of the current with respect to time.

なお ICP-AES に用いた PB 溶液および検量線溶液の調製に使用したすべてのガラス器具は、試料以外からの検出イオンの混入を防ぐために、事前に約 0.1 M の希硝酸溶液に半日以上浸漬させたのち、MilliQ 水で十分に洗い流す処理を行った。

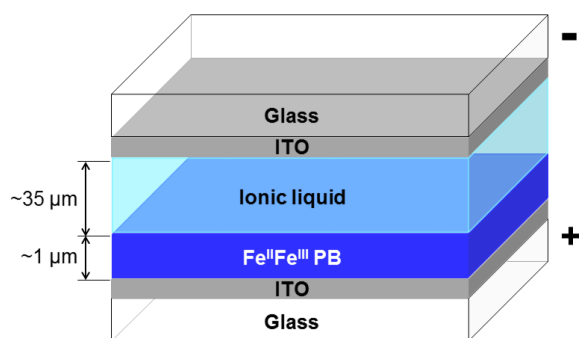
#### 15.4.4 PB 薄膜のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

CV 測定は、本学理学研究科化学専攻中澤研究室所蔵の電気化学ポテンシオスタット (Keithley, 2450-EC 型) を用いて行った。作用電極として、実験項 (2-1-1 節) と同様の手順・方法で PB 薄膜を調製した ITO 電極、対極として白金電極 (インターケミ株式会社, CPT0.5)、参照電極として銀塩化銀参照電極 (BAS, RE-1B) をそれぞれ用いた。これらの電極を 0.1 M の塩化カリウム水溶液に浸漬させた状態で、-1.0 V から +1.2 V vs Ag/AgCl の電位間を掃引速度  $40 \text{ mV s}^{-1}$  で掃引し、得られた電流値を測定した。なおこれらの実験は室温においておこなった。

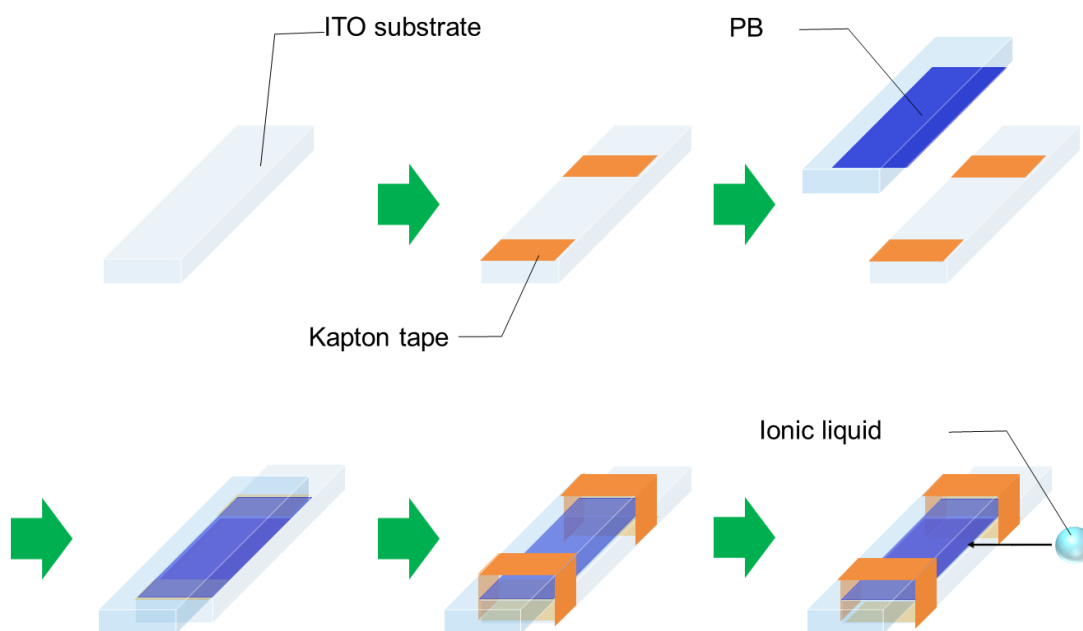
#### 15.5 PB 薄膜電解セルの組み立て

PB 薄膜電解セルの構造を **Figure 4-4** に示した。

ブランクの ITO 電極上に 10 mm の間隔をおいてカプトンテープ(厚さ 35  $\mu\text{m}$ , 幅 5 mm)をスペーサーとして貼付し、前節の手順で  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-PB}$  薄膜を電着した対向 ITO 電極をブランクの ITO 電極上に重ねた状態で外側からカプトンテープで固定した。最後に、イオン液体を電極間にパストゥールピペットを用いて流し込み、PB 薄膜電解セルを作製した (**Figure 4-5**)。セルの側面が開いているのは、セル内の気体を逃がすためである。



**Figure 4-4** Schematic cross section of PB-film electrolysis cell.

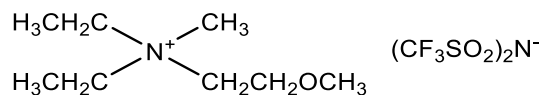


**Figure 4-5.** Schematic diagram of fabrication of PB-film electrolysis cells.

なお、今回用いたイオン液体は、

*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) (関東化学株式会社) である。



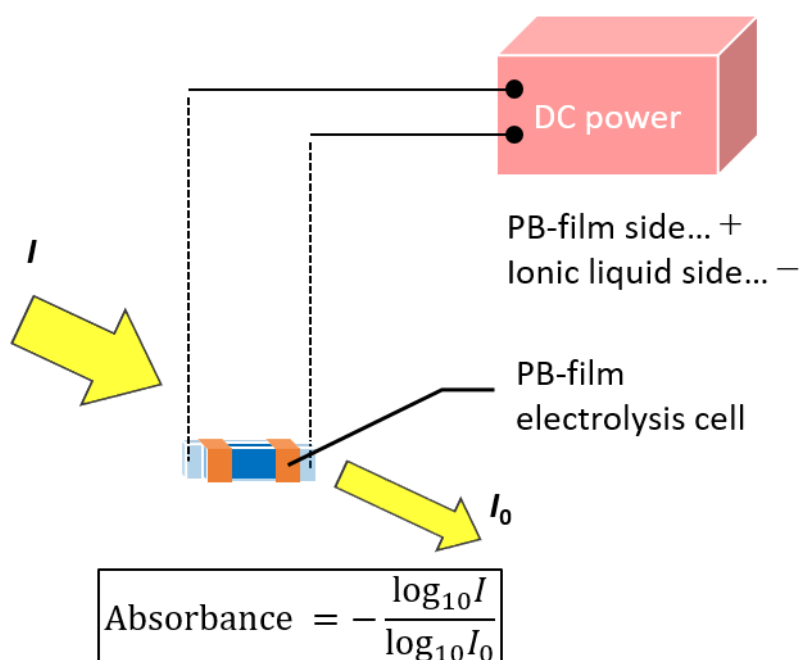
DEME 塩は、EDLC 素子構造を利用した絶縁体  $\text{KTaO}_3$  への多量のキャリアドープによる超伝導発現[35]の際にも使用された実績のあるイオン液体である。DEME 系のイオン液体は従来から知られているイオン液体に比べて広い電位窓を有するのが特徴で、これまでよく用いられてきた  $\text{EMI}^+$  やピリジニウムなどの芳香族系カチオンが還元側での電気化学的安定性に劣るのに対し、DEME 系のイオン液体には芳香族  $\pi$  電子共役系がないため還元分解されにくく、高電圧の蓄電デバイス用電解質として適していると考えられている[27]。DEME-TFSI はとくに低粘性でガラス転移温度も低く、バイアス印加ののちに冷却してもデバイスを破壊しにくく、安定なエレクトレットを形成すると期待される。

## 15.6 PB 薄膜電解素子のエレクトロクロミズム

### 15.6.1 PB 薄膜電解素子の可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依存性

作製した PB 薄膜電解セルに直流電圧を印加することにより、PB 薄膜の鉄原子価が制御可能か確認するために、PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依存性を観測した。

まず PB 薄膜電解セルを 5 mm 幅のカプトンテープでダブルビーム型分光器のサンプル側光路のホルダーにしっかり固定した。リファレンス側には、空のセル (ITO/Air/ITO) をカプトンテープで固定して用いた。PB 薄膜電解セルにはバイアス電圧を印加できるように、測定室の外においた汎用ソースメーター (Keithley 社, 2400 型) をワニロクリップの付いたリード線で接続した (Figure 4-6)。測定にあたっては、PB 薄膜電解セルの PB 薄膜側に、直流バイアス電圧を +0 から +4.0 V まで印加した。なお、各スペクトルは、+0 V、+0.1 V、+0.2 V…と印加電圧の小さい順に測定を行った。電圧印加開始から 5 分の待機時間をおいた後に測定を開始し、測定が終わり次第、印加電圧の値を変更する操作を繰り返し行った。分光計には、UV/Vis/NIR 分光光度計 (日本分光, V-570 型) を用い、200-1000 nm の波長領域で測定を行った。測定直前には 200 nm においてオートゼロ補正を行った。本論文では、300-1000 nm の波長領域におけるスペクトルの変化を示す。



**Figure 4-6.** Schematic drawing of the measurement of DC bias dependence of UV/Vis absorption spectra of a PB-film electrolysis cell.

### 15.6.2 PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルの定バイアス電圧印加にともなう経時変化

PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依存性（2-6 節）と同様の方法で、PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルの定バイアス電圧印加にともなう経時変化を観測した。測定にあたっては、セルの PB 薄膜側に、直流バイアス電圧を+3.0 V 印加した。電圧印加開始を  $t_{+3.0 \text{ V}} = 0 \text{ min}$  とし、 $t_{+3.0 \text{ V}} = 200 \text{ min}$  まで、各時間において測定を行った。分光計には、UV/Vis/NIR 分光光度計（日本分光, V-570 型）を用い、200-1000 nm の波長領域で測定を行った。測定直前には 200 nm においてオートゼロ補正を行った。本論文では、300-1000 nm の波長領域におけるスペクトルの変化を示す。

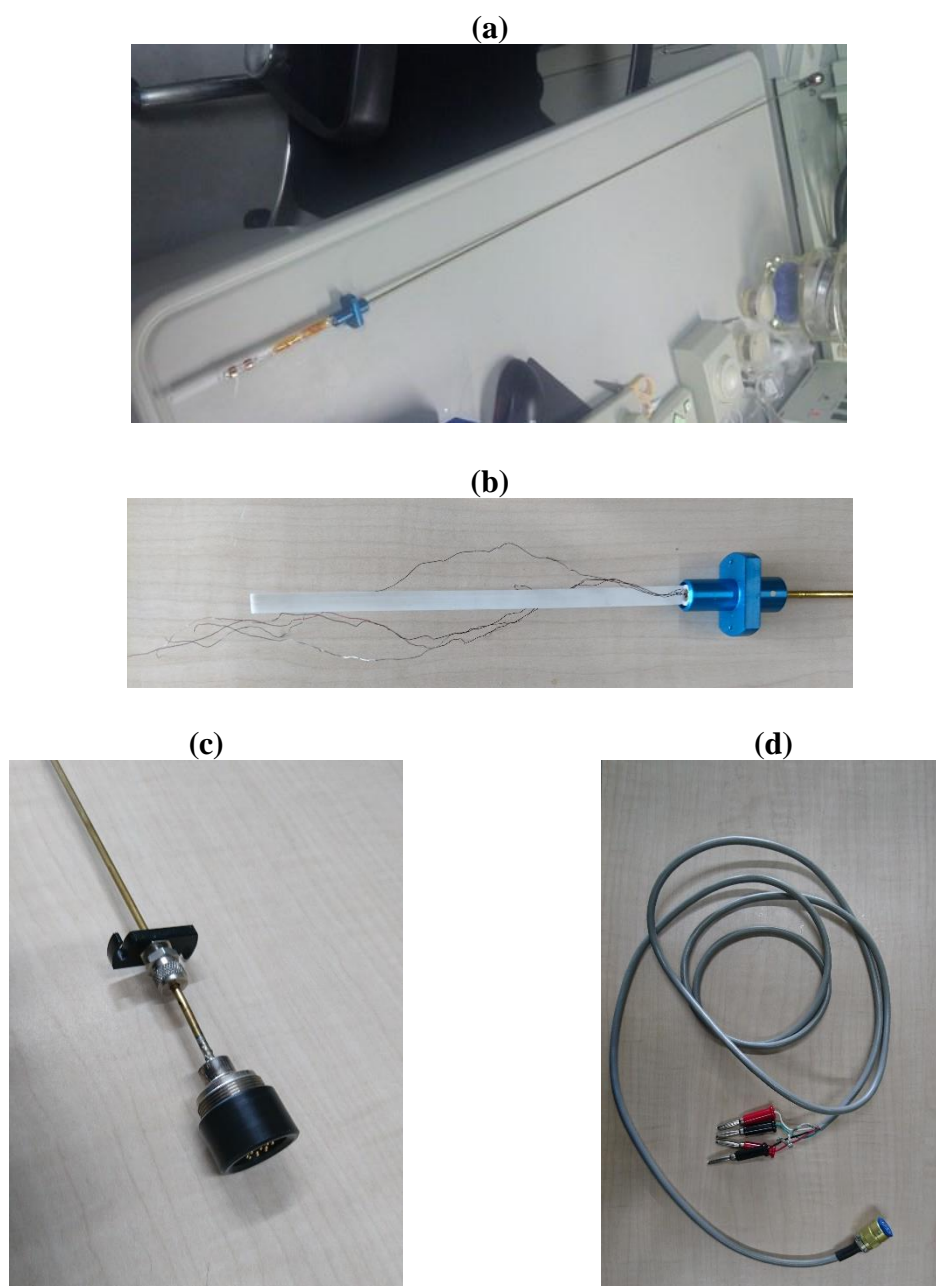
### 15.7 SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの *in situ* 電圧印加磁気測定

PB 薄膜電解セルの磁気測定は、本研究室所蔵の SQUID 磁束計（Quantum Design 社, MPMS-1S 型）および九州大学所蔵の SQUID 磁束計（Quantum Design 社, MPMS-5S 型）を用いて DC 引き抜き法により行った。また PB 薄膜電解セルへの直流バイアス電圧印加には、汎用ソースメーター（Keithley 社, 2400 型）を用いた。

### 15.7.1 SQUID プローブの製作

本研究では電圧印加しながら磁化率測定を行うために、プローブを製作した (**Figure 4-7(a)**)。四端子法によって PB 薄膜電解セルに印加されている直流バイアス電圧の値を確認しながら測定する目的で、サンプルロッドとなる黄銅管 (外径 3.0 mm, 内径 2.0 mm, 長さ 110 cm) にポリエチレン被覆銅線 (0.2 mm  $\phi$ ) 4 本をより合わせたものをハーメチックシール (Oxford Instruments 社, A1-101 型) を経由して導入し (**Figure 4-7(c)**)、SQUID クライオスタット側にはデルリン製サンプルホルダーを取り付けた (**Figure 4-7(b)**)。またバイアス電源と接続するために、一端にソケット (Oxford Instruments 社, A1-106 型および A1-107 型) を取り付けたケーブルを作製した (**Figure 4-7(d)**)。





**Figure 4-7.** The sample rod for *in situ* magnetic measurements of PB-film electrolysis cells under DC bias: (a)The photograph of the whole brass sample rod equipped with a four-terminal feedthrough connector; (b) The sample holder and ; (c) The hermetic seal of the sample rod; (d) The cable for connecting the sample rod to a source measurements unit.

### 15.7.2 SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの *in situ* 電圧印加磁気測定

PB 薄膜電解セルは SQUID プロブの黄銅製サンプルロッドの先端に取り付けたデルリン製サンプルホルダーにカプトンテープで固定し、ハーメチックシールより導入したリード線 4 本を銀ペースト（藤倉化成株式会社, D-550）で、PB 薄膜側とイオン液体側の電極に 2 本ずつ接続した。この状態で、SQUID 磁束計内に挿入し、外部の直流電源により PB 薄膜側にバイアス電圧を印加し、磁気測定を行った（Figure 4-8）。

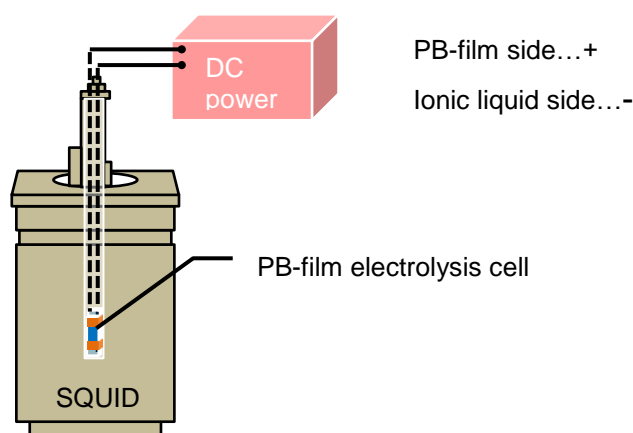


Figure 4-8. Schematic drawing of *in situ* magnetic measurements of a PB-film electrolysis cell under DC bias.

今回、PB 薄膜電解セルの磁気挙動の温度依存性、磁場依存性、 $T = 300\text{ K}$  における印加電圧依存性について測定を行った。各測定について以下に詳しく述べる。

#### PB 薄膜電解セルの電圧印加に伴う磁化増分の温度依存性

まず SQUID 磁束計に素子をセットし、電圧印加前( $V_{\text{DC}} = 0\text{ V}$ )の PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性（印加磁場  $0.1\text{ T}$  (FC) 温度範囲  $30\text{--}4\text{ K}$ ）と印加磁場依存性（後述する。）を測定した。

つづいて、電圧印加時( $V_{\text{DC}} = 2.2\text{ V}, 2.4\text{ V}, 2.6\text{ V}, 2.8\text{ V}, 3.2\text{ V}$ )の PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性を以下の手順で測定した。イオン液体のガラス転移点より十分上の温度である  $T = 300\text{ K}$  でバイアス電圧  $V_{\text{DC}}$  を印加して 10 分間の待機後、そのまま降温し、印加磁場  $0.1\text{ T}$  (FC)、温度範囲  $30\text{--}4\text{ K}$  で測定を行い、また温度を  $300\text{ K}$  に戻し、バイアス電圧を変化させる操作を繰り返した。

#### PB 薄膜電解セルの磁気挙動の磁場依存性

温度依存性の測定と同じ試料において、電圧印加前( $V_{\text{DC}}=0\text{ V}$ )と、今回の測定での最大電圧( $V_{\text{DC}}=3.2\text{ V}$ )での磁気モーメントの温度依存性の測定終了後に、PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの印加磁場依存性を、温度  $T=4\text{ K}$ 、印加磁場範囲  $-5\text{ T} - +5\text{ T}$  で測定した。

#### 常磁性温度領域( $T=300\text{ K}$ )における PB 薄膜電解セルの磁化増分のバイアス電圧依存性

$T=300\text{ K}$  における PB 薄膜電解セルのバイアス電圧の値の増加にともなう磁気挙動の変化を以下の方法で測定した。新しい PB 薄膜電解セルを SQUID 磁束計にセットし、温度  $T=300\text{ K}$  で磁場  $1\text{ T}$  を印加した。まず電圧印加前( $V_{\text{DC}}=0\text{ V}$ )の PB 薄膜電解セルについて 2 回 DC スキャン測定を行い、raw データを記録した。続いてバイアス電圧  $V_{\text{DC}}$  を印加してから 3 分間後に同様の測定を行い、電圧を変化させる操作を  $V_{\text{DC}}=4.0\text{ V}$  まで繰り返し行った。

## 16章 結果と考察

### 16.1 PB 薄膜の初期状態の評価

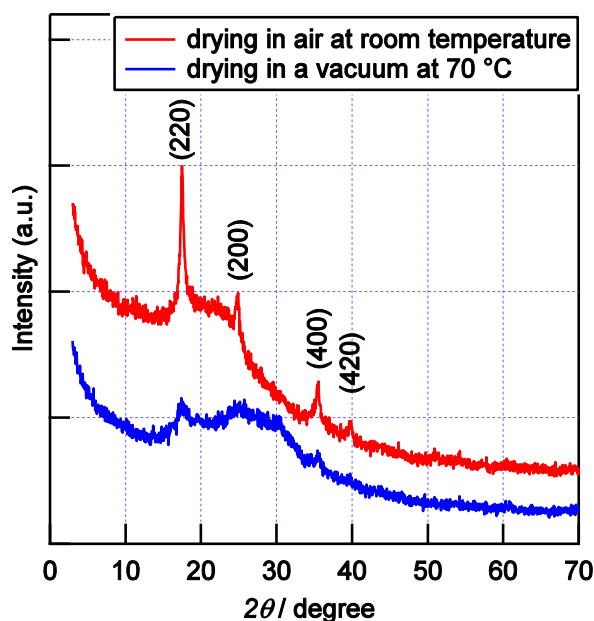
#### 16.1.1 X線回折 (XRD) による PB 薄膜の同定

ITO 基板上に調製した PB 薄膜の XRD の測定結果を **Figure 4-9** に示す。赤が、電着後に室温で自然乾燥させた PB 薄膜、青が 70°C で 3 時間真空乾燥した PB 薄膜の XRD パターンである。真空乾燥した試料の XRD パターンにおいては、 $2\theta = 17.5^\circ, 24.9^\circ, 35.5^\circ, 39.9^\circ$  に位置するピークが観測された。これらのピークは、PB の fcc 構造由来の回折と同定され、格子定数は 10.18 Å と見積もられ、過去に報告されているものとよく一致した[36]。このことから、薄膜中でアモルファス成分に加え結晶性の PB が生成していることがわかった。一方、真空乾燥により脱水した試料の XRD パターンにおいては、前者に比べ、極めてブロードなピークが観測された。これは真空乾燥による PB の脱水の影響だと考えられる。

PB の理想的な組成式は、PB 格子の三次元ネットワークに一切の欠陥がない不溶性 PB ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ) であるが、実際には金属サイトの一部の代わりに水が配位した欠陥が存在することが多い。先行研究において、PB および PBA の粉末 XRD パターンが脱水により高角側にシフトすることが報告されているが、これは PB 格子の一部を構成していた配位水の脱水により、PB 格子が歪んだためだと理解されている[37-40]。また大越らは、湿度変化に伴う PBA の磁化の変化を XRD パターンと合わせて報告しており、湿度減少に伴い XRD のピークが高角側にシフトするとともにブロード化していることがみてとれる[38]。

本研究で観測された XRD パターンにおいては脱水に伴うピークの高角シフトは確認されなかったが、本研究で観測されたピークのブロード化は、配位水の脱離に伴い PB 格子の fcc 構造が一部歪んだことに起因すると考えられる。

これ以降の実験では、素子内での水の電気分解を抑えるために、電着後に脱水した PB 薄膜を用いた。



**Figure 4-9.** XRD patterns of PB films on the ITO substrate with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Red and blue lines are the patterns of the film after drying in air at room temperature and in a vacuum at 70°C for 3 h, respectively.

### 16.1.2 X線光電子分光法（XPS）によるPB薄膜の鉄原子価組成の評価

ITO 基板上的の PB 薄膜の XPS の測定結果を **Figure 4-10** に示した。黒線で示した実測スペクトルは、S. Tougaard の方法[41]により、あらかじめ高エネルギー成分の非弾性散乱によるバックグラウンドを差し引いたものである。黄緑線は、ピーク線形として非対称性を考慮した Doniach-Sunjic 関数[42]を用い、6 本のピークを仮定してデコンボリューションした結果で、青、赤、ピンクの曲線は分離された各ピーク成分である。先行研究で報告された PB の Fe2p スペクトル[34]と比較し、Fe<sup>II</sup>イオン（青）と Fe<sup>III</sup>イオン（赤）のピーク面積  $S$  を比較したところ、Fe<sup>II</sup>イオンと Fe<sup>III</sup>イオンのピーク面積比がほぼ 1 : 2 と得られた。

$$S(\text{Fe}^{\text{II}} 2p_{3/2}) : S(\text{Fe}^{\text{III}} 2p_{3/2}) = 4007.7 : 7992.0 \sim 1 : 2.0$$

$$S(\text{Fe}^{\text{II}} 2p_{1/2}) : S(\text{Fe}^{\text{III}} 2p_{1/2}) = 1419.0 : 2678.8 \sim 1 : 1.9$$

この結果は、不溶性 PB の一般的な組成式  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  から期待される組成 3:4 と比べ鉄三価の割合が多く、今回得られた薄膜の初期状態（電着後、バイアス電圧にさらされていない状態）は、理想組成の PB が一部 BB 側に酸化された状態であると考えられる。

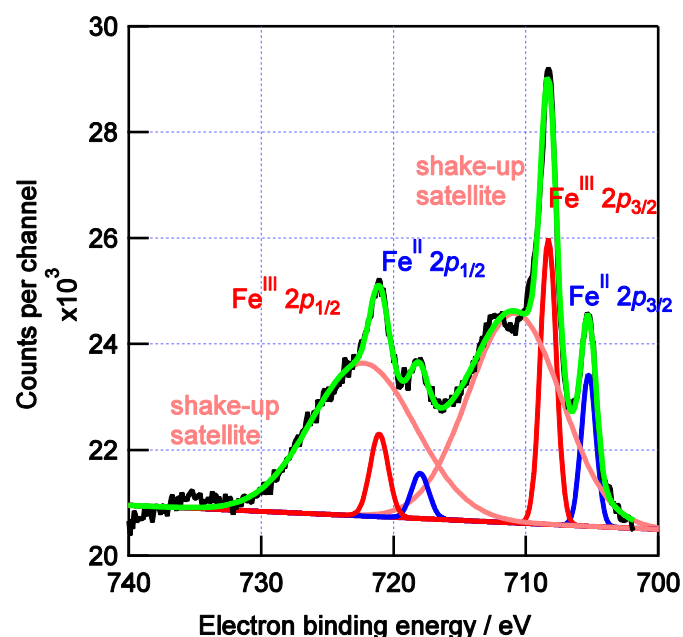


Figure 4-10. Fe2p photoelectron spectrum of a PB film on the ITO substrate.

### 5-1-3 誘導結合プラズマ分光分析法（ICP-AES）による PB 薄膜中に含まれる $K^+$ イオンと $Fe^{II,III}$ イオンの定量分析

誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）による、PB 薄膜に含まれる  $K^+$  イオンと  $Fe^{II,III}$  イオンの定量分析の結果を **Table 1** に示した。PB-solution1, 2 は、それぞれ 4-6-2 節に記した方法で、PB 薄膜三枚分を溶解させた希硝酸水溶液 20 mL である。したがって、測定された PB-solution1, 2 の K および Fe 原子の濃度  $c_K$ 、 $c_{Fe}$  から、PB 薄膜 1 枚に含まれる  $K^+$  イオンおよび  $Fe^{II,III}$  イオンの物質量  $n_K$ 、 $n_{Fe}$  を以下の式で計算できる。

$$n_K[\text{mol}] = \frac{c_K[\text{mg L}^{-1}] \cdot 10^{-3}[\text{g mg}^{-1}] \cdot 20[\text{mL}] \cdot 10^{-3}[\text{L mL}^{-1}]}{39.10[\text{g mol}^{-1}]}$$

$$n_{Fe}[\text{mol}] = \frac{c_{Fe}[\text{mg L}^{-1}] \cdot 10^{-3}[\text{g mg}^{-1}] \cdot 20[\text{mL}] \cdot 10^{-3}[\text{L mL}^{-1}]}{55.85[\text{g mol}^{-1}]}$$

ここで K 原子の原子量は  $39.10 \text{ g mol}^{-1}$ 、Fe 原子の原子量は  $55.85 \text{ g mol}^{-1}$  を用いた。式を用いた計算より、PB 薄膜一枚あたり K イオンは約 250 nmol、Fe イオンは約 500 nmol 含まれると見積もられた。PB 薄膜に含まれる  $K^+$  イオンと  $Fe^{II,III}$  イオンの比を算出したところ、約 1 : 2 と求められ、 $K^+$  イオンが  $Fe^{II,III}$  イオンと同じオーダーで含まれていることが明らかとなった。

**Table 1** Concentrations of  $K^+$  and  $Fe^{II,III}$  ions in PB film on the ITO substrate.

	3 PB films		1 PB film (average)	
	$K^+$ / ppm	$Fe^{II,III}$ / ppm	$K^+$ / nmol	$Fe^{II,III}$ / nmol
PB-solution1 <sup>1</sup>	1.57	4.53	268	541
PB-solution2 <sup>1</sup>	1.34	3.75	228	447

<sup>1</sup> Three intact PB thin-films on ITO substrate each are dissolved in PB-solution1 and 2(20 ml).

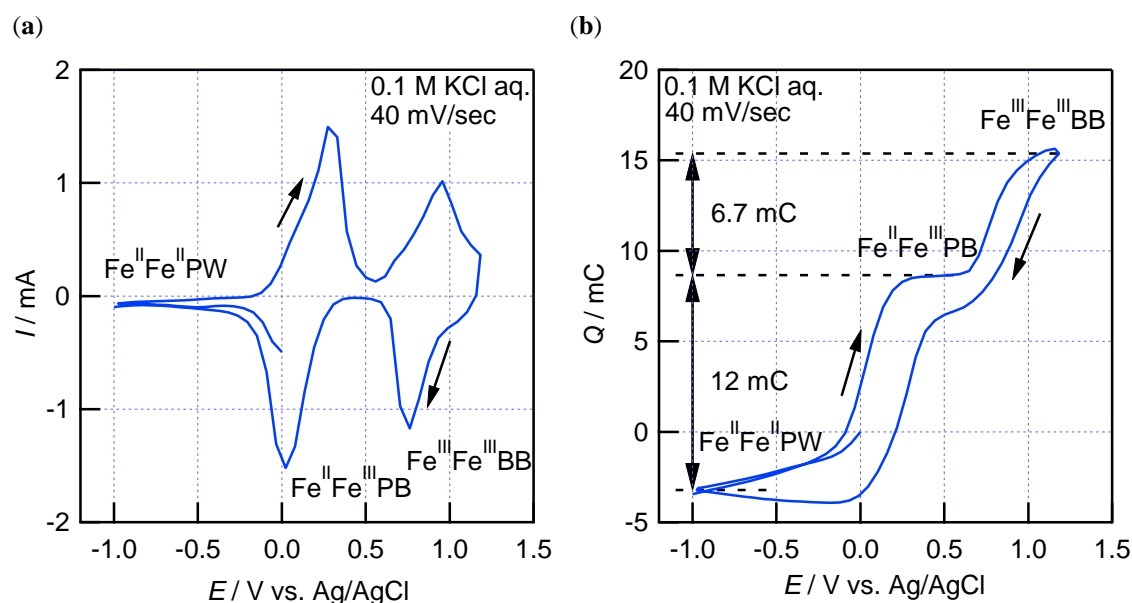
### 16.1.3 PB 薄膜のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

0.1M KCl 水溶液中の PB 薄膜の CV 測定の結果を **Figure 4-11** に示した。

CV 曲線の +0.15 V と +0.86 V vs Ag/AgCl 付近に、それぞれ二つのピークが観測された (**Figure 4-11(a)**)。前者は、PB における CN 基の C 末端側の低スピン鉄イオンの酸化還元 ( $[Fe^{II}(CN)_6]^{-3}/[Fe^{III}(CN)_6]^{-4}$ )、後者は N 末端側の高スピン鉄イオンの酸化還元 ( $Fe^{III}/Fe^{II}$ ) に対応している [14,17,43]。

CV 測定で得られた電流  $I$  を測定時間  $t$  に対して積分し、電気化学反応に関与した電荷量  $Q$  を計算した。計算された  $Q$  を電位  $E$  に対してプロットしたところ、ステップ状のプロファイルが得られた (**Figure 4-11(b)**)。C 末端側の低スピン鉄イオンの酸化還元 ( $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}/[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$ ) に対応する電荷量は 12 mC (124 nmol)、N 末端側の鉄イオンの酸化還元に対応する電荷量は 6.7 mC (70 nmol) と見積もられた。

もし CV 測定において、PB 薄膜が完全に  $Fe^{II}Fe^{II}PW$  から  $Fe^{III}Fe^{III}BB$  まで酸化還元されているならば、CV 測定で電気化学反応に関与したトータルの電荷量  $Q_{cv} \sim 19$  mC (200 nmol) は、PB 薄膜に含まれる Fe イオンの物質量と一致すると期待される。ICP-AES 測定により見積もられた値 (500 nmol) と比較すると、 $Q_{cv}$  の値は小さく、PB 薄膜中の Fe イオンの物質量を過小評価していると考えられる。



**Figure 4-11.** (a) Cyclic voltammogram of the intact PB film in 0.1 M KCl aqueous solution; (b) the amounts of charge ( $Q$ ) corresponding to the partially redox processes of PB versus potential ( $E$ ) plot obtained from the integration of the current with respect to time.

#### 16.1.4 電解還元条件から予想される PB 薄膜の物質量の算出

本研究で用いている PB 薄膜は、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンと  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  イオンが存在する溶液中で、定電流電解還元 ( $120 \mu\text{A}$ ,  $2 \text{ min}$ ) を行うことで ITO 電極上に調製している。そのため、ITO 電極上に調製された PB 薄膜の物質量は電解還元に寄与した電荷量から概算できると考えられる。

電解還元に寄与した電荷量  $Q$  は、電解還元の条件から

$$Q = 120 \times 10^{-6} [\text{A}] \times 120 [\text{sec}] = 1.44 \times 10^{-2} [\text{C}]$$

ファラデー定数  $F = 96485 [\text{C mol}^{-1}]$  を用いると、

$$Q = \frac{1.44 \times 10^{-2} [\text{C}]}{96485 [\text{C mol}^{-1}]} = 1.49 \times 10^{-7} [\text{mol}] \sim 150 [\text{nmol}]$$

与えられた電荷のすべてが  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンから  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンへの還元に使われると仮定すると、PB 薄膜に含まれる  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの物質量も、 $150 \text{ nmol}$  となる。

#### 16.1.5 ITO 電極上に調製した PB 薄膜の評価についてまとめ



電解還元により調製した PB 薄膜の評価として、PB 薄膜の XRD パターンを測定したところ、格子定数  $a = 10.18 \text{ \AA}$  の fcc 構造に由来するピークが観測され、PB が調製できていることが確認された。また PB 薄膜の KCl 水溶液中で測定された CV 曲線は、先行研究で報告されている PB の特徴的な二段階の酸化還元挙動が確認された。

PB 薄膜の組成および含まれる物質量の評価として、XPS による鉄原子価組成の評価と ICP-AES による K イオンと Fe イオンの定量分析を行ったところ、 $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} \sim 1 : 2$  (XPS)、 $\text{K}^+ : \text{Fe}^{\text{II,III}} \sim 1 : 2$  (ICP-AES) と得られた。ICP-AES 測定により、PB 薄膜一枚あたりに含まれる  $\text{Fe}^{\text{II,III}}$  イオン全体の物質量は約 500 nmol と見積もられたため、XPS の結果から、PB 薄膜全体の鉄原子価組成が  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} \sim 1 : 2$  であるとする、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンは PB 薄膜一枚あたり約 170 nmol 含まれると考えられる。これは、電解条件から計算された  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの物質量 (150 nmol) とよく一致した。CV 曲線から得られた電荷量  $Q_{\text{CV}}$  の値は、ICP-AES 測定で見積もられた Fe イオンの物質量の約半分であり、ほかの測定結果と一致していない。この過小評価の理由として、CV 測定では PB 薄膜の一部のみの酸化還元挙動が観測されたためだと現在考察している。

また、 $\text{K}^+$  イオンが  $\text{Fe}^{\text{II,III}}$  イオンに匹敵するほど多量に含まれていることが明らかとなった。今回の ICP-AES 測定では、試料以外からの検出イオンの混入を防ぐために、ガラス器具の酸処理と MilliQ 水による洗浄を行い、試料調製には MilliQ 水を用いたため、定量された  $\text{K}^+$  イオンは (少なくともその大部分は) PB 薄膜由来だと考えられる。PB の一般的な組成式の一つである可溶性 PB ( $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ) は、 $\text{K}^+ : \text{Fe}^{\text{II,III}} \sim 1 : 2$  であるため K イオンが PB 薄膜に多量に含まれることは起こり得る。 ( $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} \sim 1 : 2$  および  $\text{K}^+ : \text{Fe}^{\text{II,III}} \sim 1 : 2$  が正しいとすると、PB 全体での中性条件を満たすには、PB 薄膜に何らかのアニオンが含まれる必要がある。PB 薄膜調製で用いた試薬から、考えられるアニオンは塩化物イオンのみだが、本研究ではその定量評価は行っていない。)

以上の結果を箇条書きでまとめると以下のようなになる。

格子定数  $a = 10.18 \text{ \AA}$  (XRD)

$\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} \sim 1 : 2$  (XPS)

$\text{K}^+ : \text{Fe}^{\text{II,III}} \sim 1 : 2$  (ICP-AES)

$\text{K}^+$  イオンの物質量  $\sim 270 \text{ nmol}$ 、 $\text{Fe}^{\text{II,III}}$  イオンの物質量  $\sim 500 \text{ nmol}$  (ICP-AES)

同条件で調製した PB 薄膜を用いて、PB 薄膜電解セルを作製し、以下の実験を行った。

## 16.2 PB 薄膜電解素子のエレクトロクロミズム

### 16.2.1 PB 薄膜電解素子の可視紫外吸収スペクトルのバイアス電圧依存性

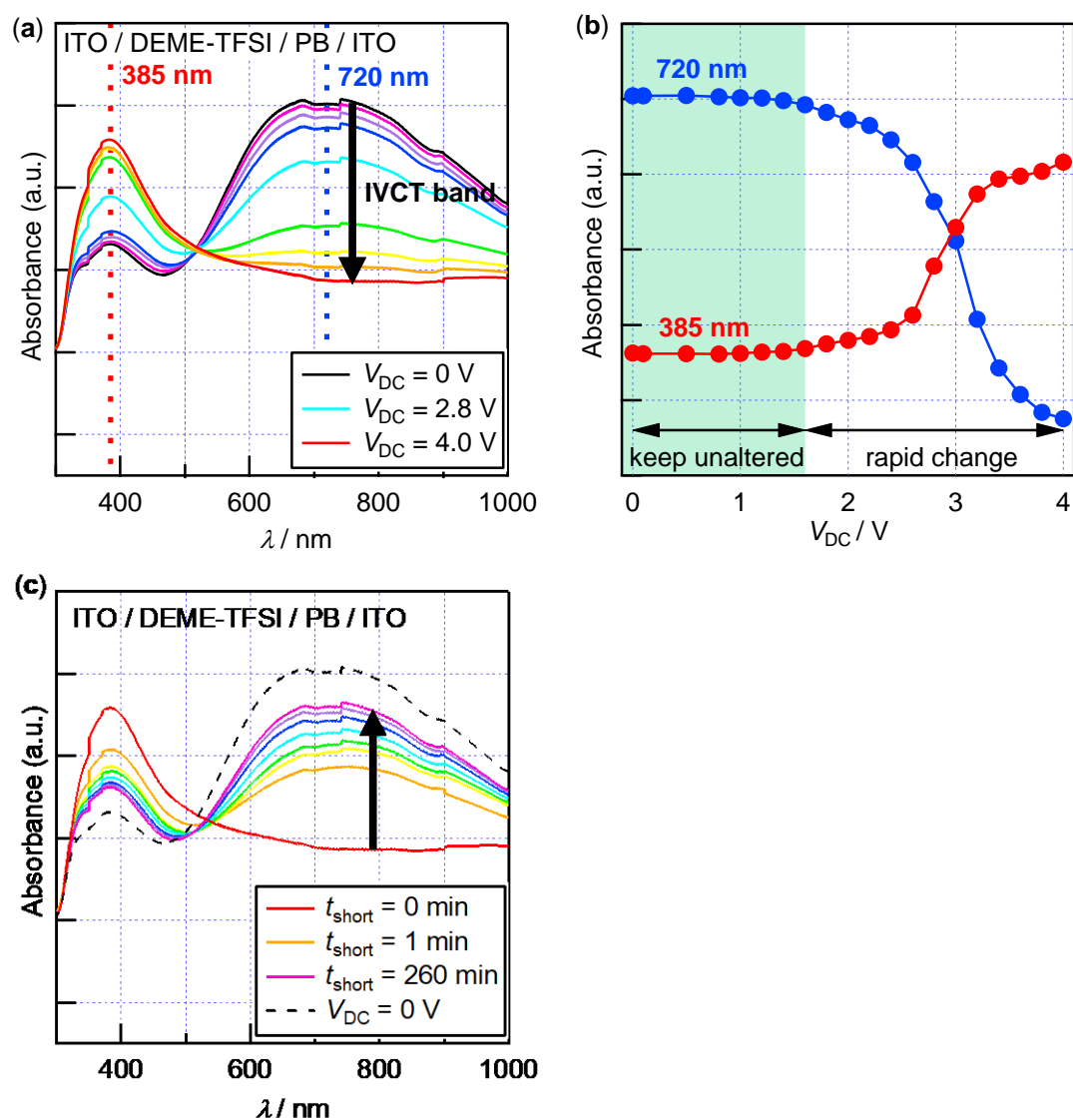
PB 薄膜電解素子のエレクトロクロミズムを **Figure 4-12(a)** に示した。 $V_{DC} = +0\text{ V}$  から  $+4.0\text{ V}$  の直流バイアス電圧を PB 薄膜側に印加していくにつれて、可視紫外スペクトルの  $700\text{ nm}$  付近にある InterValence Charge Transfer (IVCT) 吸収帯の強度が大きく減少した。これは、素子に電圧を印加することで、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの一部が  $\text{Fe}^{\text{III}}$ 、つまり  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{PB}$  が  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{BB}$  に酸化されたことを示している。ICP-AES 測定の結果から、PB 薄膜の初期状態は多量の  $\text{K}^+$  イオンを含むことが明らかであり、このエレクトロクロミック挙動は、PB 格子からの  $\text{K}^+$  イオンの電気化学的な放出に対応すると考えられる。印加電圧  $0\text{--}2.4\text{ V}$  では  $508\text{ nm}$  付近に等吸収点が見られ、それ以上の電圧領域では、完全に等吸収点を示さない挙動に変化した。この低電圧領域で IVCT 吸収帯の等吸収点をもって変化する挙動は、過去に報告されている PB 薄膜の電解にともなう挙動とよく一致した[17]。

またバイアス電圧の下での PB 薄膜の酸化過程について知見を得るために、可視紫外スペクトルの吸収極大 ( $720\text{ nm}$ ,  $385\text{ nm}$ ) の印加電圧依存性をプロットした (**Figure 4-12(b)**)。印加電圧  $1.6\text{ V}$  以下ではほぼ変化が見られないが、それを超えて電圧を上昇させると急激な変化を示した。これらの結果から、セルへのバイアス電圧印加により、PB 薄膜の鉄原子価の段階的な制御が可能であることが示された。

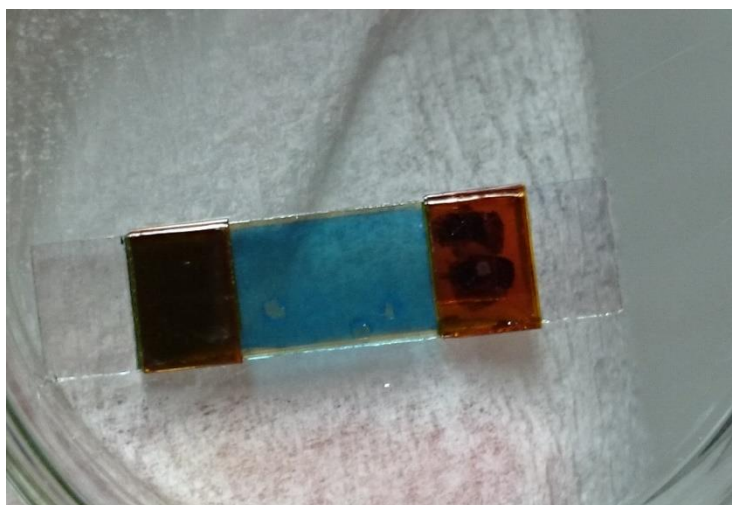
さらに  $4.0\text{ V}$  まで電圧を印加したセルを短絡放電させたときの、スペクトルの回復挙動を観測した (**Figure 4-12(c)**)。印加電圧  $0\text{ V}$  と  $4.0\text{ V}$  のときの IVCT 吸収帯の変化を 1 とすると、IVCT 吸収帯が 8 割程度に戻るのに短絡放電開始から約  $260$  分を要し、完全には回復しなかった。また回復挙動の測定後、デバイスのイオン液体内にはいくつか気泡が見られ、デバイスの側面の空気に触れている部分が茶色に変色していた (**Figure 4-13**)。これらのことから、高電圧領域では、セル内で不可逆な電解反応が起こっており、セルがダメージを受けているものと考えられる。

電解セル内での不可逆な電解反応について、具体的に考えられる反応の一つは、PB 薄膜内もしくはイオン液体内に含まれる水の電気分解である。大気下で自然乾燥させた PB 薄膜と、精製なしのイオン液体を用いて作製した PB 薄膜電解セルに対して、 $V_{DC} = +3.0\text{ V}$  を印加してから 8 分後の様子を **Figure 4-14** に示した。電圧印加により PB が BB へ酸化されると同時に、セル内で気泡が大量に発生している。さらに、PB 薄膜の乾燥条件、イオン液体の精製条件の変化とともに、電圧印加後のセル内の気泡の数が変化することが明らかとなっている。こ

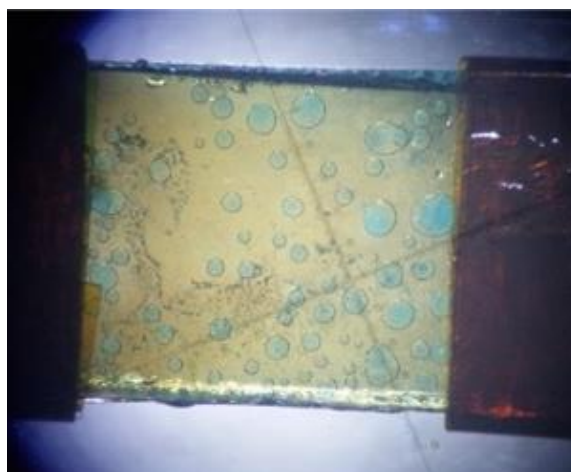
のことから、セル内に含まれる水の電気分解により気体が発生し、イオン液体が押しのけられ気泡が生じたと考えられる。またセルの空気に触れている部分がセルの中央部分よりもダメージが大きく、短絡後も BB から PB へ戻っていないことから、空気中の酸素または水分との不可逆な反応の存在が示唆される (**Figure 4-13**)。



**Figure 4-12** Electrochromism of PB-film electrolysis cells: (a) DC bias dependence of UV/Vis absorption spectra on PB-film electrolysis cell; (b) DC bias dependence of representative two bands at 720 and 385 nm; (c) Recovery of UV/Vis absorption spectra after short-circuiting the PB-film electrolysis cell.



**Figure 4-13** Photograph of PB-film electrolysis cell after measuring the recovery of UV/Vis absorption spectra (see **Figure 4-11(c)**).



**Figure 4-14** Photograph of PB-film electrolysis cell using the air-dried PB film and DEME-TFSI without purification about 8 min after applying  $V_{DC} = +3.0$  V.

### 16.2.2 PB 薄膜電解セルの可視紫外吸収スペクトルの定バイアス電圧印加にもなう経時変化

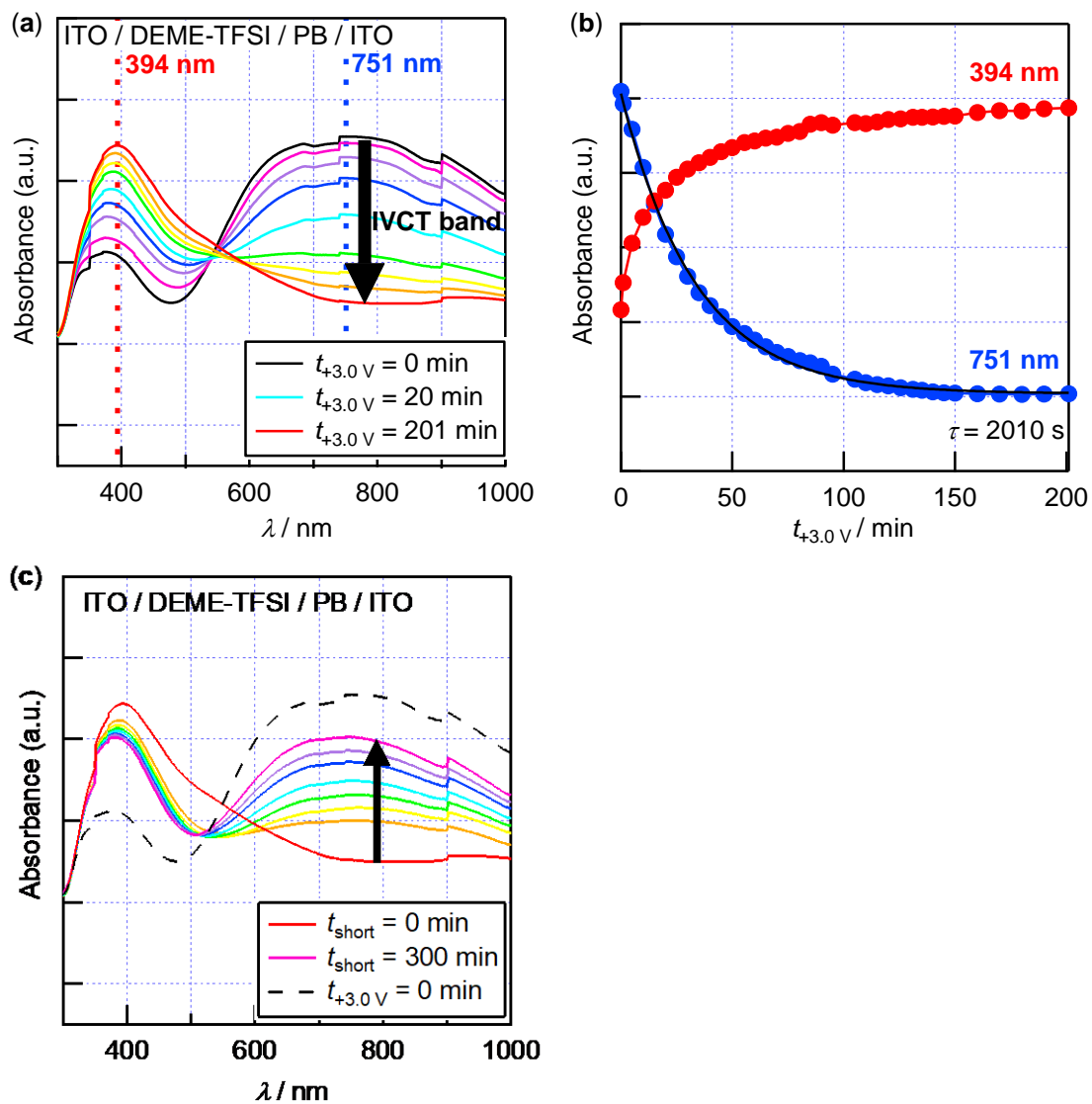
PB 薄膜電解セルの PB 薄膜側に、定バイアス電圧+3.0 V を印加した際の可視紫外吸収スペクトルの経時変化を **Figure 4-15(a)**に示した。直流バイアス電圧+3.0 V を PB 薄膜側に印加すると、時間の経過に伴い、可視紫外スペクトルの 700 nm 付近にある IVCT 吸収帯の強度が大きく減少した。これは、前節で示したエレクトロクロミズムと同じく、素子への電圧印加に伴い、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンの一部が  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオン、つまり PB が BB に酸化されたことを示している。この時間変化が飽和するのに約 200 分を要し、PB から BB への酸化過程は極めてゆっくりと進行していることが明らかとなった。この酸化過程は、PB 薄膜からの  $\text{K}^+$  イオンのゆっくりとした拡散と放出過程により支配されていると考えられる。**Figure 4-15(b)**は **Figure 4-15(a)**の 500 nm 付近を拡大したものである。時間の経過に伴い、等吸収点が消滅する現象が見られた。これは印加電圧+3.0 V では、すでにセル内で不可逆な反応が進行し、セルがダメージを受けていることを示している。

バイアス電圧依存性と同様に、PB 薄膜の酸化過程の時間変化について知見を得るために、可視紫外スペクトルの吸収極大 (751 nm, 394 nm) の時間依存性をプロットした (**Figure 4-15(c)**)。電圧印加開始から時間がたつにつれ、吸収スペクトルの変化がだんだん緩やかになっていく挙動が見て取れる。751 nm の吸収強度の経時変化は、単一の指数関数型の減衰で再現できた (緩和時間  $\tau \sim 2000$  s)。

さらに測定後のデバイスを短絡放電させたときのスペクトルの回復挙動を観測した (**Figure 4-15(d)**)。電圧印加前と電圧印加から 201 分後のときの IVCT 吸収帯の変化を 1 とすると、IVCT 吸収帯が 7.5 割程度に戻るのに約 260 分を要し、完全には回復しなかった。バイアス電圧依存性の結果と同様に、定電圧印加によりセル内での不可逆な電解反応が進行したためだと考えられ、可視紫外スペクトルのバイアス電圧依存性で観測された等吸収点の消失とも矛盾しない (**Figure 4-12(a)**)。

スペクトルの時間変化と同様に、同じ条件で作製した PB 薄膜電解セルに直流バイアス電圧+3.0 V を PB 薄膜側に印加して、その色調変化を観察した

(**Figure 4-16**)。電圧印加前に濃青色だった PB 薄膜 (**Figure 4-16(a)**) が、電圧印加開始から約 20 分後には薄膜全体が茶色く変化した (**Figure 4-16(b)**)。電圧印加に伴う PB から BB への酸化が目視でも確認することができた。

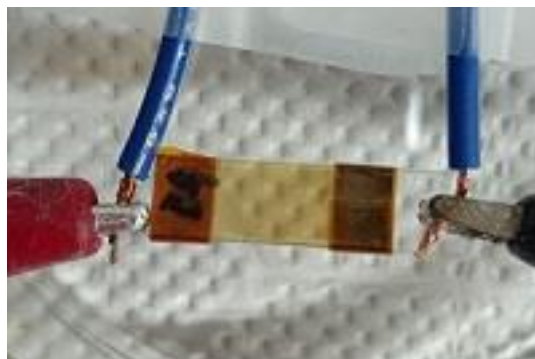


**Figure 4-15** (a) UV/Vis absorption spectra of PB-film electrolysis cell under  $V_{DC} = +3.0$  V; (b) Time evolution of UV/Vis absorption bands of PB-film electrolysis cell under  $V_{DC} = +3.0$  V at 751 and 394 nm; (c) Recovery of UV/Vis absorption spectra after short circuit of PB-film electrolysis cell.

(a)



(b)



**Figure 4-16** Photographs of PB-film electrolysis cell (a) before electrolysis and (b) about 20 min after applying  $V_{DC} = +3.0$  V



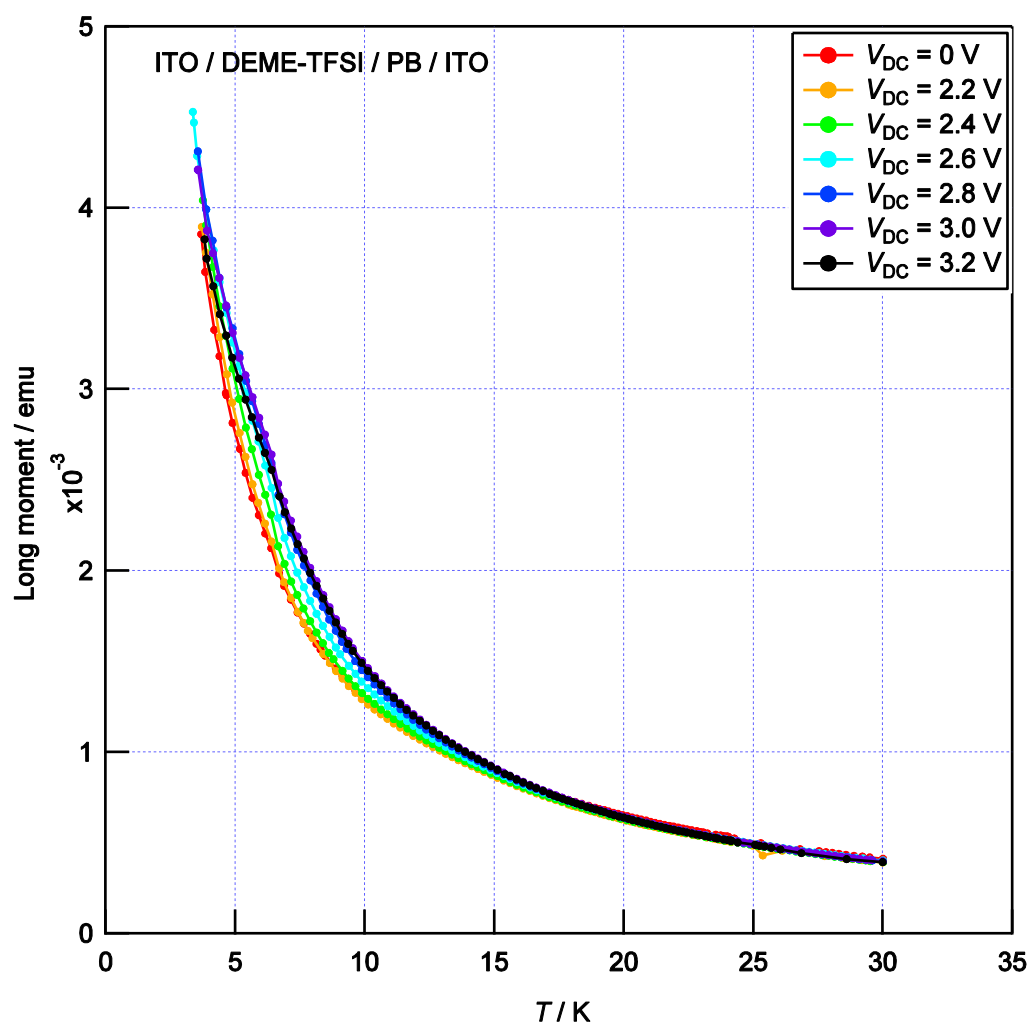
## 16.3 SQUID 磁束計による PB 薄膜電解セルの *in situ* 電圧印加磁気測定

### 16.3.1 PB 薄膜電解セルの磁化増分の温度依存性

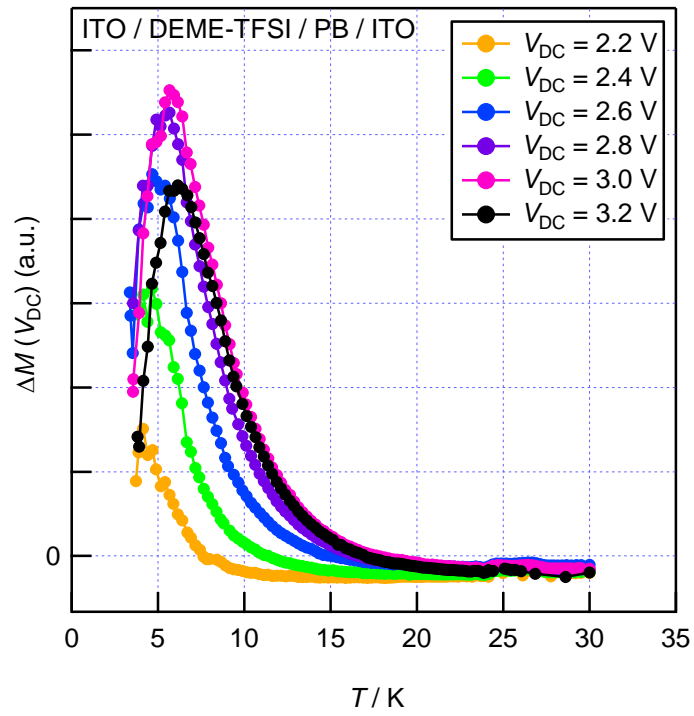
BB は  $T_N = 12$  K 以下においてフェリ磁性を示すため、今回測定した 4-30 K の温度域においては PB 薄膜への正孔注入にともなう磁化の増大が期待される[20]。**Figure 4-17** は、4-6-2 節の条件で測定した PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性であり、印加電圧の変化とともに大きく変化していることがわかる。

電圧印加による PB 薄膜電解セルの磁化の変化をわかりやすくするために、電圧印加前( $V_{DC} = 0$  V)に測定した PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性のデータを、電圧印加後( $V_{DC} = 2.2$  V, 2.4 V, 2.6 V, 2.8 V, 3.2 V)に測定した PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの温度依存性のデータから差し引いた値（電圧印加にともなう磁化増分  $\Delta M$ ）を温度に対してプロットした。

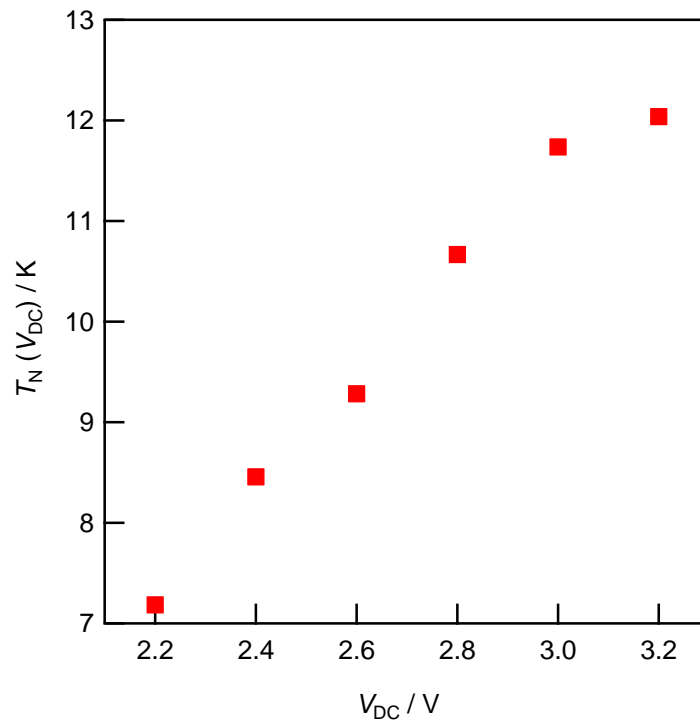
磁化増分  $\Delta M$  の温度依存性の結果を **Figure 4-18(a)**に示した。印加電圧 2.2 V 以下ではわずかな変化であるが、印加電圧の値が大きくなるにつれて、磁化増分の最大磁化が増大する現象が観測された。また各印加電圧において磁化増分の立ち上がりを温度軸に対して外挿し、得られた x 切片をネール温度と定義すると、印加電圧の増大に伴うネール温度の上昇が観測された (**Figure 4-19**)。これは、PB 薄膜電解セルへの電圧印加に伴う PB 薄膜への正孔注入により、PB よりも磁性が大きく、自発磁化の生じるネール温度がより高い BB へ酸化されたためだと考えられる。この印加電圧の変化に伴う磁化増分の挙動は、PB 薄膜への電荷注入には、ある閾値のバイアス電圧印加が必要であることを示しており、IVCT バンドの印加電圧依存性の結果 (**Figure 4-12**) と一致する。このように、PB 薄膜電解セルへの電圧印加による自発磁化の増大が観測された。



**Figure 4-17** Temperature dependence of magnetization of PB-film electrolysis cell under DC bias  $V_{DC}$  of 0 to +3.2 V on the PB-film side.



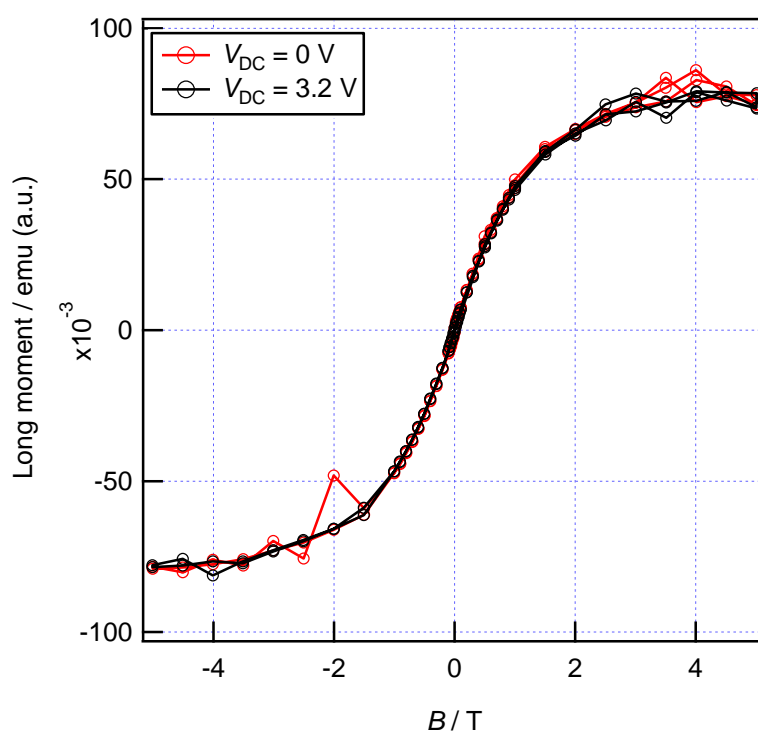
**Figure 4-18** Low-temperature magnetization  $\Delta M$  induced by  $V_{DC}$  upto +3.2 V. Magnetic field of 0.1 T was used.



**Figure 4-19** DC bias dependence of Néel temperature  $T_N$  of PB-film electrolysis cell under DC bias  $V_{DC}$  of 0 to +3.2 V on the PB-film side with 1000 Oe magnetic field.  $T_N(V_{DC})$  are defined as  $T$ -values of x-intercept of the tangent line at inflection point of the rapid increase of magnetization difference  $\Delta M$  as shown in **Figure. 4-18**.

### 16.3.2 PB 薄膜電解セルの磁気挙動の磁場依存性

PB 薄膜電解セルの磁気モーメントの磁場依存性の結果を **Figure 4-20** に示した。 $V_{DC} = 0$  V および  $V_{DC} = +3.2$  V においても、印加磁場の値の増大に伴い磁化が増大し飽和する挙動が観測されたが、ヒステリシスは観測されなかった。また  $B = \pm 5$  T における飽和磁気モーメントの値にも電圧印加前と電圧印加後では特に変化は見られなかった。



**Figure 4-20** Field dependence of magnetization of PB-film electrolysis cell under DC bias  $V_{DC} = 0$  V and +3.2 V on the PB-film side at 4 K.

### 16.3.3 常磁性温度領域( $T = 300$ K)における PB 薄膜電解セルの磁化増分のバイアス電圧依存性

続いて、常磁性磁化温度領域である  $T = 300$  K における PB 薄膜電解セルの磁化のバイアス電圧依存性の測定結果を示す。ただし  $T = 300$  K では PB 薄膜の常磁性磁化率は極めて小さく、測定された PB 薄膜電解セルの磁気モーメントは、素子の構成に用いられた ITO 電極やカプトンテープ、リード線と電解セルの接続に用いた銀ペーストなど、PB 薄膜以外の成分が相対的に大きく寄与す

ることとなる。この場合、SQUID シグナルの引き抜き高さプロファイルに大きな歪みを生じて自動センターリングに失敗するために、自動回帰計算で得られた縦磁化をそのまま採用せず、raw データについて以下の解析を行った。

当該 SQUID 機のピックアップコイルは 1:2:1 の巻き線比の右巻き-左巻き-右巻きコイルからなるアセンブリであるので、引き抜き法による DC 測定では、誘導起電力のサンプル位置  $x$  に対するプロット（引き抜き高さプロファイル） $V(x)$  は次の式で与えられる[44]。

$$V(x) = X(1) + X(2) \cdot x + X(3) \cdot \left\{ 2 \left[ R^2 + (x + X(4))^2 \right]^{-3/2} - \left[ R^2 + \left( \Lambda + (x + X(4)) \right)^2 \right]^{-3/2} - \left[ R^2 + \left( -\Lambda + (x + X(4)) \right)^2 \right]^{-3/2} \right\} \quad (17.1)$$

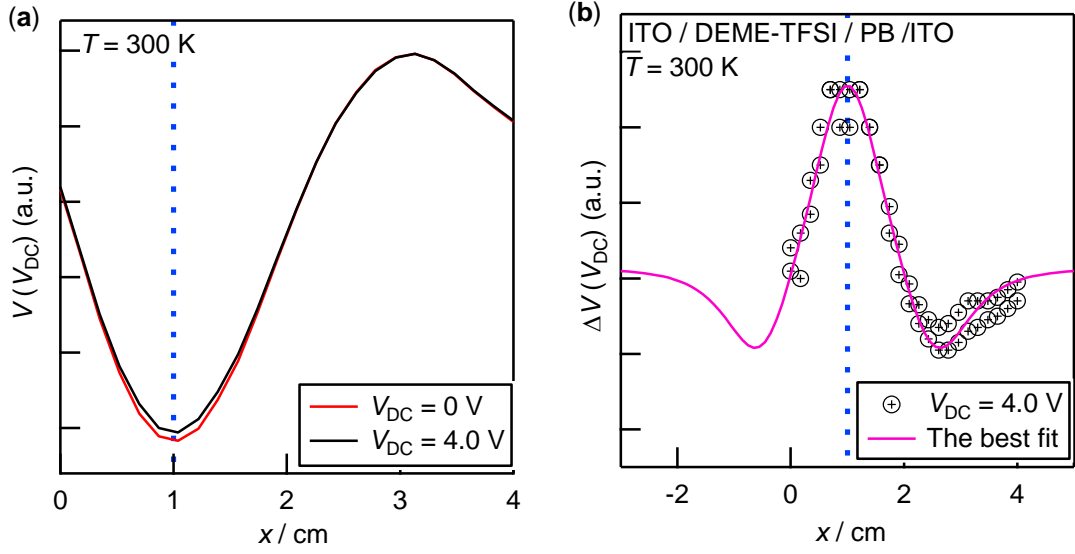
$R$  は検出コイルの半径（= 0.97 cm）、 $\Lambda$  は検出コイルの中心から外側のコイルまでの距離（= 1.519 cm）を表している。このプロファイルの振幅  $X(3)$  は、試料中心の磁気モーメントに比例し、

$$\text{Long Moment(emu)} = \frac{X(3) \cdot \text{longitudinal regression factor}}{\text{SQUID cal. factor} \cdot \text{sensitivity factor} \cdot \text{correction factor}}$$

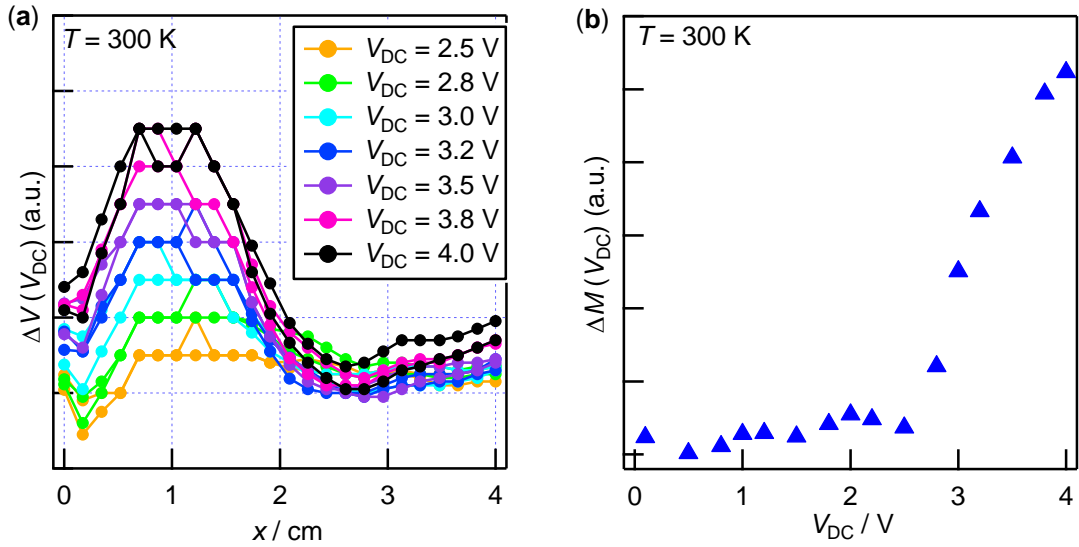
の関係が成り立つ[44]。

そこで今回は、 $T = 300 \text{ K}$  における PB 薄膜電解セルの電圧印加にともなう磁化の変化について比較するために、電圧印加前( $V_{\text{DC}} = 0 \text{ V}$ )に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ  $V(0 \text{ V})$  をバックグラウンドとして、電圧印加後( $V_{\text{DC}} = 0.1 \sim 4.0 \text{ V}$ )に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ  $V(V_{\text{DC}})$  から差し引いて得られたプロファイル  $\Delta V(V_{\text{DC}}) = V(V_{\text{DC}}) - V(0 \text{ V})$ （電圧印加にともなう誘導起電力の変化）を式(17.1)でフィッティングし、決定された振幅  $X(3)$  を磁化増分として、印加電圧ごとにプロットした。実際に、電圧印加後（ $V_{\text{DC}} = 4.0 \text{ V}$ ）に測定した PB 薄膜電解セルの raw データ曲線についての解析例を **Figure 4-21** に示した。

$T = 300 \text{ K}$  における  $\Delta V(V_{\text{DC}})$  の印加電圧依存性を **Figure 4-22(a)** に示した。2.5 V 以上において印加電圧の増大に伴い、 $\Delta V(V_{\text{DC}})$  の最大値の増大が観測された。この各プロファイルから得られた磁化増分の印加電圧依存性を **Figure 4-22(b)** に示した。印加電圧  $V_{\text{DC}}$  の増大に伴い、磁化増分  $\Delta M$  の増加が観測された。これは PB 薄膜電解セルへの電圧印加に伴う、PB 薄膜への正孔注入によって PB が BB に酸化されたことで、スピン数が増大し、常磁性磁化成分が増加したためだと考えられる。このように、室温においても電圧印加による磁化の増大を観測することができた。



**Figure 4-21** (a) The sample position dependence of the raw induced voltage applying  $V_{DC} = 4.0$  V and  $V_{DC} = 0$  V; (b) The difference of raw induced voltage applying  $V_{DC} = 4.0$  V and  $V_{DC} = 0$  V. Pink curve is the best-fit to the response function in eq. (17.1).



**Figure 4-22** (a) The sample position dependence of the raw induced voltage applying  $V_{DC} = 4.0$  V and  $V_{DC} = 0$  V; (b) The difference of raw induced voltage applying  $V_{DC} = 4.0$  V and  $V_{DC} = 0$  V. Pink curve is the best-fit to the response function in eq. (17.1).

## 17章 結論

*in situ* 電場印加によって PB 薄膜に電気化学的な正孔注入を行うことでフェリ磁性を発現すべく、イオン液体 (DEME-TFSI) を電解質として用い、一方の電極上に PB 薄膜を組み込んだ PB 薄膜電解素子を作製した。

湿式電解により、X 線光電子分光法 (XPS) に基づく鉄原子価組成比  $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}} \sim 1 : 2$ 、誘導結合プラズマ分光分析法 (ICP-AES) から  $\text{K}^+ : \text{Fe}^{\text{II,III}} \sim 1 : 2$  の割合で  $\text{K}^+$  イオンを含むと推測される PB 薄膜を ITO 電極上に作製できた。この PB 薄膜を用いて PB 薄膜電解素子を構成した。素子の UV/Vis スペクトルの直流バイアス電圧依存性を測定したところ、エレクトロクロミズムが確認され、印加電圧の値によって段階的な鉄原子価制御が可能であることが示された。

さらに、SQUID 磁束計を用いて、PB 薄膜電解素子の *in situ* 電圧印加磁気測定を行ったところ、電圧印加による磁化増分の増大およびネール温度の上昇が観測された。また、 $T = 300 \text{ K}$  においても電圧印加による常磁性磁化率の増大が観測され、素子の交差応答が確認された。

本研究では、印加電圧の値による磁性の制御および従来の電解誘起強磁性では困難であった磁束計内での「その場動作」が可能な電場-磁場交差応答デバイスを実現できた。

## 参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**, 2472.
- [2] F. Matsukura, Y. Tokura and H. Ohno, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 209.
- [3] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Ohtani, *Nature*, 2000, **408**, 944.
- [4] D. Chiba, S. Fukami, K. Shimamura, N. Ishiwata, K. Kobayashi and T. Ono, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 853.
- [5] K. Shimamura, D. Chiba, S. Ono, S. Fukami, N. Ishiwata, M. Kawaguchi, K. Kobayashi and T. Ono, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 122402.
- [6] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.*, 2008, **33**, 61.
- [7] F. Ricci and G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.*, 2005, **21**, 389.
- [8] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2704.
- [9] T. R. Cook, Y.-R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734.
- [10] H. Tokoro and S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6825.

- [11] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier and F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 1023.
- [12] D. R. Talham and M. W. Meisel, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3356.
- [13] N. R. de Tacconi and K. Rajeshwar, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3046.
- [14] A. A. Karyakin, *Electroanalysis*, 2001, **13**, 813.
- [15] V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 886.
- [16] K. Itaya, H. Akahoshi and S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, 1498.
- [17] C. A. Lundgren and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 933.
- [18] K.-C. Cheng, F.-R. Chen and J.-J. Kai, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3330.
- [19] J. Wang, L. Zhang, L. Yu, Z. Jiao, H. Xie, X. W. Lou and X. W. Sun, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4921.
- [20] O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga and Z. -Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 443.
- [21] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kubo, H. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikeda, T. Mizokawa and I. Honma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6269.
- [22] T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa and K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 6238.
- [23] H. Ohno, in *ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF IONIC LIQUIDS*, ed. H. Ohno, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2nd ed., 2011, Importance and Possibility of Ionic Liquids, pp. 1–3.
- [24] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 623.
- [25] H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 594.
- [26] T. Fujimoto and K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 8983-9006.
- [27] T. Sato, G. Masuda and K. Takagi, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3603.
- [28] J. Fuller, R. T. Carlin and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3881.
- [29] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **146**, 1687.
- [30] M. Galiński, A. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567.
- [31] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6228.
- [32] X線光電子分光法、丸善
- [33] 大塩寛紀編, 金属錯体の機器分析 (下) 錯体化学会選書 7, 2012
- [34] G. K. Wertheim and A. Rosencwaig, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 3235.
- [35] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nature Nanotech.*, 2011, **6**, 408.



- [36] F. Shiba, *Colloids Surf., A*, 2010, **366**, 178.
- [37] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi and W. Hälg, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 956.
- [38] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato and K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 853.
- [39] A. Yuan, C. Chu, H. Zhou, P. Yuan, K. Liu, L. Li, Q. Zhang, X. Chen and Y. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 866.
- [40] S. A. Agnihotry, P. Singh, A. G. Joshi, D. P. Singh, K. N. Sood, S. M. Shivaprasad, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4291.
- [41] S. Tougaard, *Surf. Sci.*, 1989, **216**, 343.
- [42] G. Speranza and L. Minati, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 4438.
- [43] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima and T. Shinohara, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2415.
- [44] Quantum Design, *MPMS Application Note 1014-213*, Available online: <https://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/1014-213.pdf> (accessed September 2017).

## 謝辞

まず本研究にあたり、直接ご指導いただいた中野元裕教授に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。中野先生には、本学の工学部4回生の研究室配属時から6年間ご指導いただきました。自由にのびのびと研究をさせていただきながら、研究内容の議論、論文執筆等、根気強くご指導してくださいました。ありがとうございました。

また、本論文の校閲・審査および研究に関して有益な助言をくださいました大阪大学大学院理学研究科化学専攻中澤康浩教授、大阪大学大学院理学研究科化学専攻石川直人教授に深く感謝いたします。中澤教授は、論文以外にも進路についての相談などさまざまな面で大変お世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

また本論文で行った  $\text{Fe}_{42}$  錯体と  $\text{Fe}_{14}$  錯体の熱容量測定は、宮崎裕司准教授にご指導いただきました。長期間にわたる測定にもかかわらず、丁寧に指導および測定していただき、熱容量の解析についても貴重なご意見をいただきました。ありがとうございました。

$\text{Fe}_{42}$  錯体および  $\text{Fe}_{14}$  錯体の試料のご提供、ならびに PB 薄膜の調製および磁気測定をご指導いただいた九州大学先端物質化学研究所の佐藤治教授、広島大学大学院姜舜徹助教にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

PB 薄膜電解セルの *in situ* 電圧印加磁気測定用のサンプルロッドの製作に協力いただいた大阪大学の藤家裕子氏、姉の野口久美子氏、XPS 測定をご指導いただいた松山直人博士、ICP-AES 測定をご指導いただいた本学工学研究科桑畑研究室の上松太郎助教、PB 薄膜のサイクリックボルタンメトリー測定をご指導いただいた大阪大学理学研究科中澤研究室の坪広樹准教授、山下智史助教に厚く御礼申し上げます。山下助教には、大阪大学大学院理学研究科分析機器測定室所蔵の SQUID 磁束計を使用する際にも大変お世話になりました。ありがとうございました。

研究に関して、的確な助言をいただいた松尾高城大輔助教、長野八久先生、鈴木晴特任助教、堀井洋司博士に厚く御礼申し上げます。鈴木先生、堀井博士には日常生活において、研究内容の議論に加え、輪読やコーヒーを飲みながらさまざまな悩みや相談にのっていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。研究室秘書の神林江里子には、出張手続きなどさまざまな事務手続きでお世話になりました。またいつも明るくお話ししてくださるため、研究で行き詰ったときに大変元気づけられました。ありがとうございました。国士舘大学名越篤史助教、北海道大学高橋仁徳助教には、センター在籍中に研究についてご相談にのっていただきました。感謝申し上げます。そのほか、共に研究室で過ごし、ご指導い

ただいた東さん、仲良くしてくれた後輩の川合君、木口君、宮崎君、宮本君、鐘ヶ江さん、住田君、荒川君を含む構造熱科学研究センターの皆様に厚く御礼申し上げます。特に川合君は、数値解析についていろいろご指導していただきました。ありがとうございました。

**PB** 薄膜の研究テーマについては、大阪大学大学院工学研究科関研究室（現在物性化学領域）で行ったものです。ご指導いただいた関修平教授、佐伯昭紀准教授、櫻井庸明助教ならびに、実験について何度もご相談にのってくださった酒巻大輔博士、松田若菜博士をはじめとするスタッフの皆様、卒業後も進路についてご相談にのってくれた井出茉里奈博士に厚く御礼申し上げます。

最後に、いつも励ましを与え学業の支えとなってくれた両親、やさしく見守ってくれた姉と兄に、癒しとなってくれた愛猫もここに心からの感謝を捧げます。

野口真理子