

1P009

巨大スピンネットワーク磁性体の磁気エントロピー評価

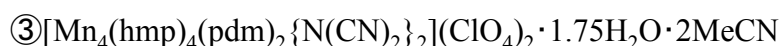
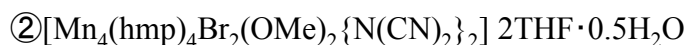
(東工大院理工^A、阪大院理^B、首都大院理^C、東北大院理^D、CREST-JST^E)

○藤崎達矢^A、中澤康浩^{B,E}、中田一弥^{C,E}、宮坂等^{C,E}、山下正廣^{D,E}、小國正晴^A

【序論】 巨大スピンネットワーク磁性体とは、単分子磁石 (Single-Molecule Magnet : SMM) を構成ユニットとして、これを化学結合で接合した物質である。ナノ磁石を化学結合でつなぐことにより、ユニット間に磁気相関が生まれ、バルク的な磁性体としてふるまう。つまり、ネットワークを形成することにより、各ユニットのもつ巨大スピン間の協同性を高め、長距離的な磁気相転移を起こすことが期待できる[1]。一方、SMM は強い軸異方性をもつために、その向きを反転するには大きなポテンシャル障壁を越えなければならない。低温になるにつれてスピン反転に長い時間が必要になってくると、ある温度以下でスピン反転が凍結したように見える。この現象をブロッキング現象と呼び、スピン系でのガラス化の様な現象として理解することができる。

磁気的な秩序化現象やブロッキング現象を起こすネットワーク磁性体の巨大スピンの振る舞いを議論する際に、熱力学的手法は重要である。熱容量測定から磁気的なエントロピーを求めることができ、スピン系としての秩序化に関する情報を得ることができるとともに、各ユニット自身が SMM としての性質を持ち、これが相関する系として表に出てくれば通常の磁性体が示すような磁気秩序化過程とは異なる新しい現象が期待される。そこで本研究では、熱容量測定データから格子熱容量と基底状態と励起状態との間のショットキー熱容量を差し引き、基底状態の磁気的なエントロピーに関する議論を行った。

【実験】 ³He 冷凍機に組み込まれた熱量計を用い、最低到達温度 0.6 K から熱容量測定を行った。また、最大 15 T まで印加できる超伝導磁石を用い、熱容量の磁場変化を観測するとともに、サンプルのセッティング方法を変えることで磁場印加方向を制御した。このような条件下で、以下のサンプル (100 μg 前後の単結晶) を用い、熱緩和法で測定を行った。



(hmp : 2-hydroxymethylpyridinate , pdm : 2,6-pyridinedimethanol)

【結果と考察】 Fig1、Fig2 にはそれぞれ①の試料と②の試料の熱容量測定結果を示す。横軸は T であり、縦軸はエントロピーを考慮するため $C_p T^{-1}$ でプロットしてある。①の試料ではクラスター間の相互作用が強く、 $T_N = 4.2$ K において反強磁性転移を示すピークが観測された。そのピークの形がシャープであることから、長距離秩序が発達した反強磁性転移だと考えることができる。0 T 下で

得られた結果から、ショットキー熱容量、格子熱容量を見積もり、それらを差し引き、エントロピーを概算したところ、4.2 K で約 $6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、7 K で約 $12 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となった。 $R\ln 2$ ($5.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) より大きい値をもつことから $S_z = \pm 9$ の基底エネルギー準位だけでなく、それよりも上の準位も反強磁性転移に寄与していることを示唆している。

②の試料では $T_N = 2.1 \text{ K}$ において反強磁性転移を示すピークが観測された。この試料では、クラスター間の相互作用は、①の試料よりも弱くなっている。0 T 下での結果からエントロピーを見積もると、2.1 K で約 $4.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、3.5 K で約 $6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となった。この値は $R\ln 2$ に近いことから、観測されたピークは主に $S_z = \pm 9$ の基底状態が関与した反強磁性転移を示していると考えられることができる。しかしながら、ピークは本質的にブロードであり、基底二重項による磁気秩序の形成の過程で、長距離相関の発展を阻害する要因が存在しているように思われる。一般的な磁性体では、温度の低下と共に磁気相関が発展し、協力現象による発散的な相転移が観測される。一方、この物質では、温度の低下と共にユニットのもつ本来の SMM 的な性質、すなわち、スピン反転の凍結も次第に顕著になってくる。これが、スピン反転の時間的な遅れを発生させ、ネットワーク磁性体ならではの競合現象を生みだし、このようなピークのブロード化が生じたと思われる。大きなエントロピーを伴う①の試料において、上のエネルギー準位も相転移に関与し、シャープな発散的ピークが起こることはこの考え方と矛盾なく理解できる。③の試料においては、0 T 下、測定した温度範囲で長距離秩序に伴うピークは観測されなかったが、長距離性の阻害がより顕著になっているものと思われる。

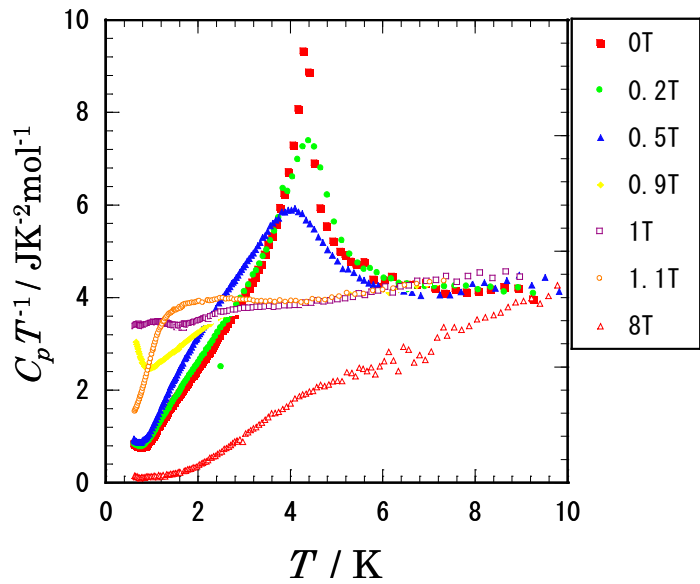


Fig1 ①の試料における熱容量の温度依存性

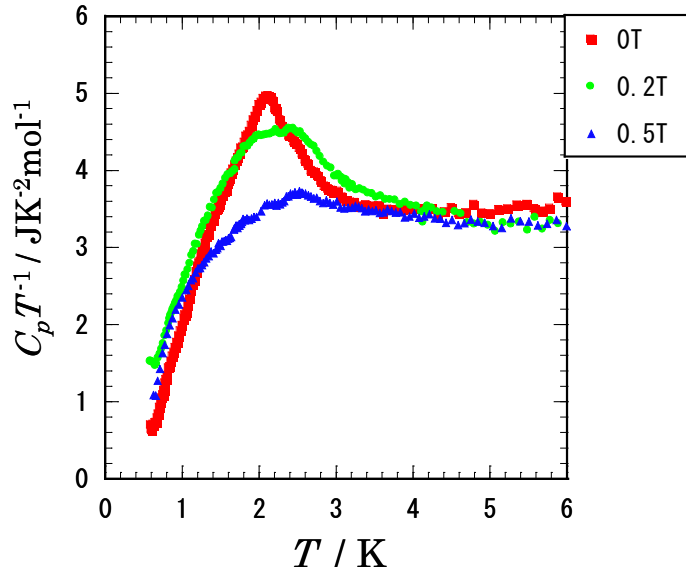


Fig2 ②の試料における熱容量の温度依存性

[1]H.Miyasaka *et al.* in preparation.