

4C02 スピンフラストレートした三核錯体 $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ と $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ の極低温熱容量

(東工大応セラ研) 小濱 芳允, 東條 壮男, 川路 均, 阿竹 徹

(東工大資源研) 深谷 啓介, 山瀬 利博

1. 緒言

遷移金属(Fe, Cr, Cu, V, etc.)が三角形の頂点を占めている三核錯体は, 理想的な幾何学的フラストレーションを持つ系として, 多くの研究がなされてきた. これらの三核錯体は, その三角形の形状および遷移金属の持つスピン量子数により準位の分裂様式が決定され, 遷移金属間の交換相互作用(J)により準位間のエネルギーギャップが決定されることが理論的に予想されている[1]. 一般的にこれらの化合物のエネルギーギャップは磁化率測定によって調べられているが, 熱測定によって確かな値を得ることができる. 本発表では我々が研究を進めてきた強磁場, 極低温領域における $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ および $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ の熱容量測定の結果を示し, それにより決定したエネルギーギャップおよび J について紹介したい.

2. 実験方法

熱容量測定は自作した緩和型熱量計および超伝導磁石を装備した $^3He/^4He$ 希釈冷凍機を用い, 85 mK から 5 K の温度範囲で 0 T からおよび 9 T まで磁場を変えて行った.

3. 結果と考察

図 1 に $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ および $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ の熱容量(C_p)を示す. どちらの化合物もブロードな熱異常が観測され, 磁場の印加によりその形状が変化することを確認した. これらの系は V 間に働く交換相互作用により, 二つの二重項($S = 1/2$)と一つの四重項($S = 3/2$)が存在することが確かめられており, 観測されたブロードな熱異常はこれらの準位間の熱励起に起因

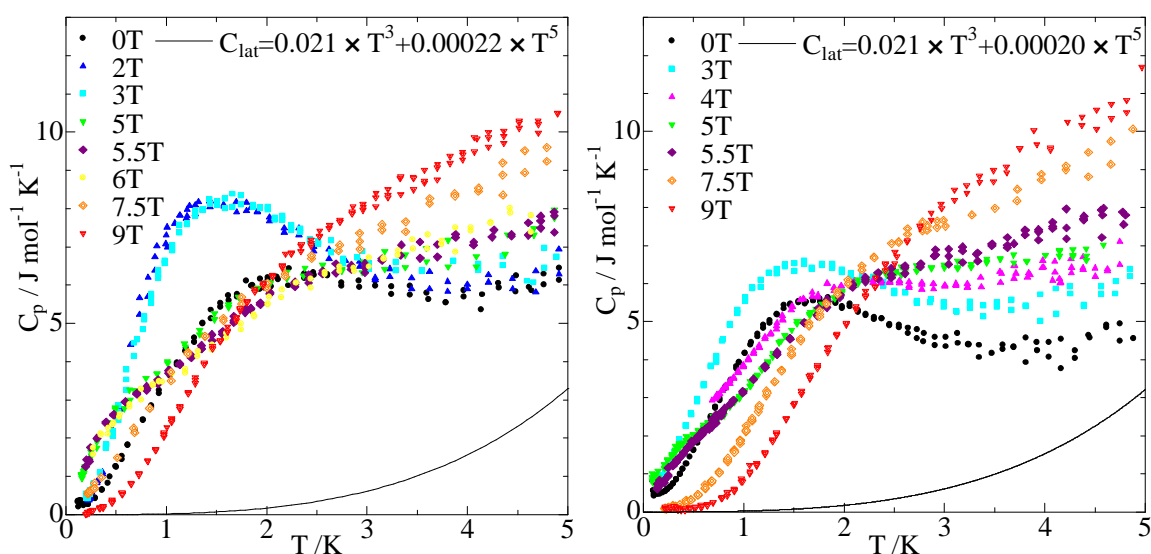


図 1 $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ (左) および $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ (右) の熱容量.

するショットキー熱容量(C_{sch})だと考えられる[2]．これらの準位は磁場の印加により分裂するため，これが熱容量の変化として観測されたと考えられる．

次に測定温度範囲で格子熱容量(C_{lat})を $aT^3 + bT^5$ と近似し，磁性による寄与 C_{sch} と足し合わせ

ることでゼロ磁場下での熱容量を表現することができると考え，最小二乗法を用いて二つの寄与を分離した．その結果得られたエネルギーギャップとスピン間の交換相互作用(J)を図2に示す．ショットキー熱容量を鮮明に捕らえることができたため，今回得られたエネルギーギャップはこれまでの報告値よりも信頼できると思われる[2]．

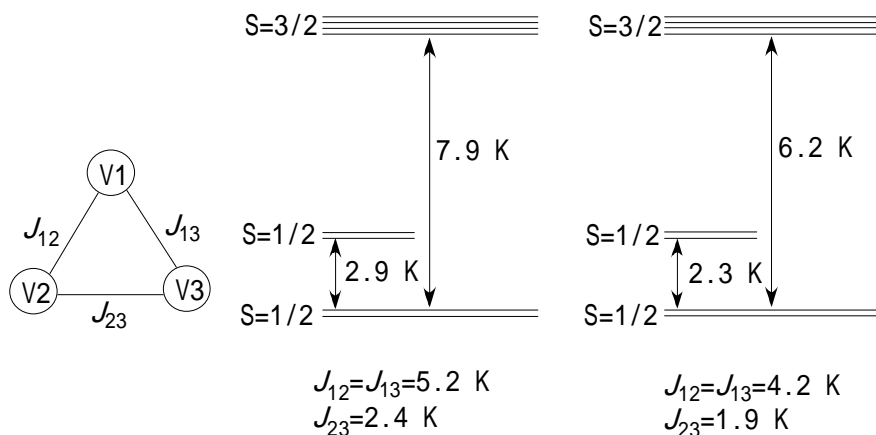


図2 $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ (左) および $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ (右) のエネルギーギャップ．

C_{lat} は磁場の印加により変化しないと仮定し，格子熱容量を差し引いて得られた磁気熱容量を最小二乗法を用いて C_{sch} でフィッティングした． $H > 4$ T および $H < 6$ T のとき， $C_p(H) - C_{lat}$ はショットキー熱容量で説明することができた．しかし基底状態が $S = 1/2$ から $S = 3/2$ に変わることが知られている磁場の近傍(4 T $< H < 6$ T)ではフィッティングすることができなかった．これは容易磁化軸の存在や試料の不均一性が原因であると考えられる．

図3に $(C_p(H) - C_{lat})/T$ から見積もったエントロピーの温度依存性を示す．ゼロ磁場では基底状態はただ一つの二重項であることを示す $R \ln 4$ に飽和し，磁場下では基底状態の分裂を示唆する $R \ln 8$ に飽和する傾向を示した．

[1] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan.* **5**, 48 (1950).

[2] T. Yamase, E. Ishikawa, K. Fukaya, H. Nojiri, T. Taniguchi, T. Atake, *Inorg. Chem.* **43**, 8150 (2004).

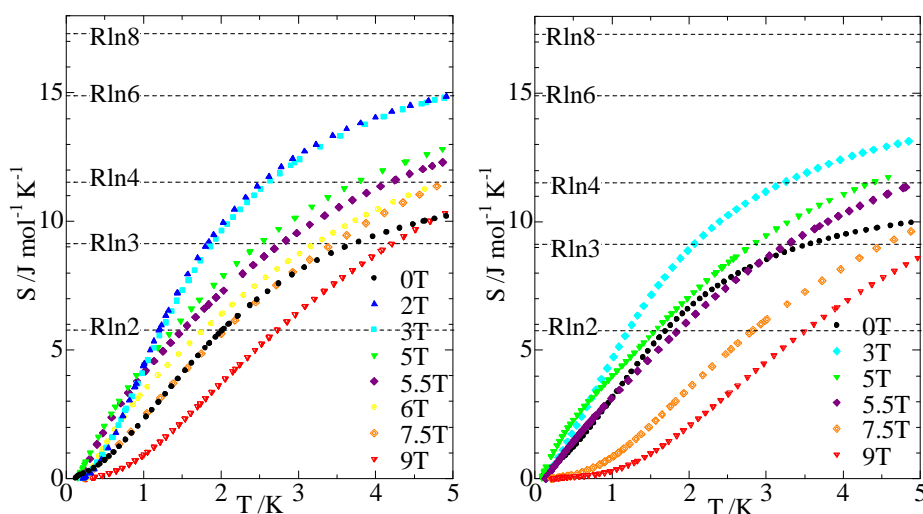


図3 $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ (左) および $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$ (右) の磁気エントロピー．