

合成アタカマイト $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ におけるスピングラス的挙動

物質の磁性をにやう磁気スピンの配向が低温で乱れたまま凍結すると、「スピングラス」と呼ばれる状態が実現します。これは希薄合金などのランダム系で見出されたもので、その後さまざまな研究が行われています。スピングラス状態から常磁性相へ転移する際に、磁化率に鋭いカuspが現れるが熱容量には異常が現れないのが特徴で、新しいタイプの相転移ではないかといわれていますが、その本質は未だ解明されていません。

このような興味深い現象が、純物質である合成アタカマイト $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ においても最近磁化率測定によって見い出されました(図1)。

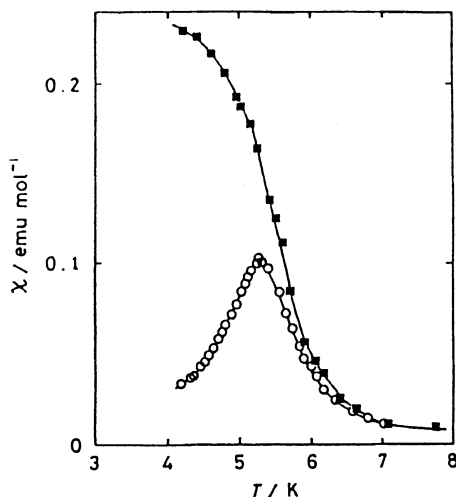


Fig. 1 Magnetic susceptibilities of synthetic atacamite, zero-field-cooled (open circles) and 0.01 T-field-cooled (closed squares).

磁場をかけずに試料を冷却した後、昇温方向で磁化率を測定すると5.3 K付近にカuspが現れますが、0.01 T程度の磁場をかけたまま冷却すれば、昇温とともに磁化率は大きな値から単調に減少します。また強い磁場をかけると磁化が時間の対数に比例して増大します。これらはすべてスピングラスの特徴的な挙動です。

この温度領域で熱容量を測定すると、図2の

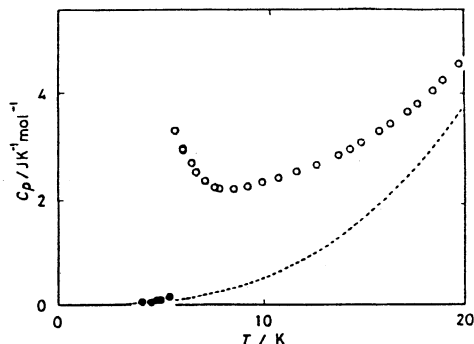


Fig. 2 Measured heat capacities of synthetic atacamite, equilibrium (open circles) and "instantaneous" (closed circles). The broken line shows the estimated lattice heat capacities.

ように低温になるにつれて熱容量が増加し、相転移の高温側の裾のように見えます。また熱平衡状態に到達するまでの時間が急に長くなり、5.5 K以下では数時間以上になります。そのためこれより低温側では真の熱容量を測定することができず、図中の黒丸で示したように格子熱容量に相当する値が得られました。この格子熱容量をデバイモデルで見積ると、図中の破線になります。実測値との差が磁気熱容量であり、エントロピーの値は $2.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になります。これは完全に秩序化したときに予想される値の42%にすぎず、残りは低温で凍結するものと考えられます。5.5~8 Kで熱平衡へ向う緩和の時間定数 τ をアレニウスプロットすると図3のような直線が得られ、その勾配から活性化エネルギーとして 0.6 kJ mol^{-1} が得られました。

スピン系が凍結していることは次のような実験でも確かめられました。5 K付近で長時間アニールした後、連続的に加熱すると温度は単調に上昇するはずですが、図4のように8 K付近で格子温度が減少しています。これは格子系とスピン系がそれぞれ独立に熱平衡状態にあり、その間のエネルギー移動が格子温度で支配されるというボトルネックモデルでは説明できません。

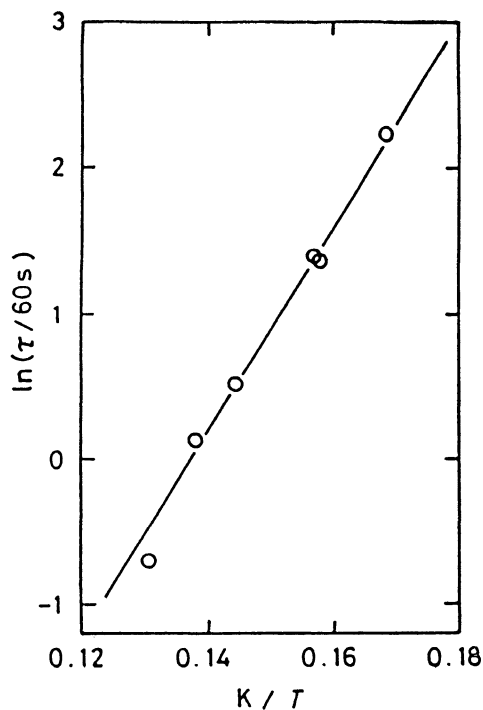


Fig. 3 Arrhenius plot of the relaxation time τ of synthetic atacamite.

ん。つまりスピン系が熱平衡状態でないことを示しています。

0.02 T 程度の磁場中で冷却した試料では熱容量に変化が見えず、磁化率測定とは顕著な違いを示しました。これはスピクラスタの存在を示唆します。さらに詳しい検討を行った結果、この結晶中ではスピン相互作用について一種のフラストレーションが起っている可能性を指摘することができました。

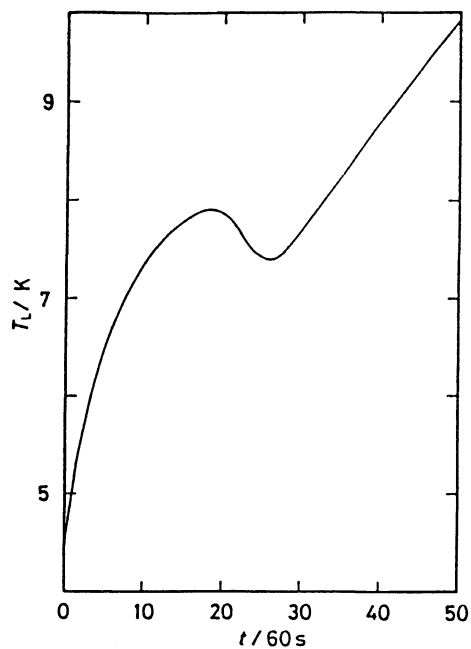


Fig. 4 Temperature records in a continuous heating experiment under the adiabatic conditions.

参考文献

森 和亮, 木下達彦, 川路 均, 阿竹 徹, 千原秀昭, 日本物理学会秋の分科会(富山), 2aPS25(1984).

川路 均, 阿竹 徹, 千原秀昭, 森 和亮, 木下達彦, 第20回熱測定討論会(大阪), O-315 (1984).

H. Kawaji, T. Atake, H. Chihara, W. Mori and M. Kishita, *Thermochim. Acta*, **88**, 195(1985).