

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05619

研究課題名(和文)磁性イオン液体におけるスピングラス状態の解明

研究課題名(英文)Unraveling the spin state of magnetic ionic liquids

研究代表者

古府 麻衣子(Kofu, Maiko)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究副主幹

研究者番号：70549568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：陰イオンに磁性原子を含む「磁性イオン液体」は、室温で液体状態をとり、冷却速度を調整することにより、結晶とガラスの2種類の状態をつくることができる。結晶状態では、反強磁性秩序、ガラス状態ではスピングラスが発現する。中性子非弾性散乱により、反強磁性秩序状態ではスピン波、スピングラス状態では局所的な低エネルギー磁気励起を観測した。この局所的な磁気励起は、スピングラス転移温度以下でボーズ因子でスケールされ、構造ガラスで見られる低エネルギー振動励起(ボゾンピーク)と共通点が多い。この磁気ボゾンピークとも言うべき磁気励起は、スピン配置やサイズの異なるスピングラスの素励起と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピングラスは様々な物質群において発現し、その特異な緩和ダイナミクスが詳細に調べられてきた。一方、スピングラス固有の磁気励起は存在するかという基本的問いに対し、明確な解答は得られていない。結晶上で発現するスピングラスでは、隣接する秩序相由来のスピン波などが現れてしまうことが一因である。本研究では、構造ガラス上で発現するスピングラスに着目し、局所磁気励起が存在することを明らかにした。この局所磁気励起は、結晶状態のスピン波とは全く異なり、スピングラス状態に固有のものである。局所磁気励起を示唆する理論計算の報告もあり、今後スピングラス状態における素励起の理解が進むと期待される。

研究成果の概要(英文)：Magnetic ionic liquids with magnetic anion exist in liquid state near room temperature. One remarkable feature is that either crystalline or glassy state can be created depending on thermal history. At low temperatures, antiferromagnetic ordering occurs in the crystal state while a spin glass transition in the structural glass state. Inelastic neutron scattering measurements have demonstrated that spin-wave excitations were observed in the ordered phase of the crystalline sample, while localized low-energy magnetic excitations in the spin glass state. The localized excitation is scaled by the Bose population factor below the spin glass transition temperature and has a lot in common with low-energy vibrations (boson peak) commonly observed in structural glasses. The "magnetic" boson peak could be described by elementary excitations arising from spin clusters with different sizes and spin configurations.

研究分野：物性物理学

キーワード：スピングラス 磁性イオン液体 中性子散乱 局所磁気励起

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、イオン液体とよばれる多機能液体が注目を集めている。クーロン力が働くイオン性物質であるにもかかわらず、室温付近で液体状態をとる。イオン液体は、低蒸気圧、難分解性、高イオン伝導性、広範囲の物質の可溶性などの有用な特性を示す。また、陽/陰イオン種の選択に応じて特性を変えることができ、デザイナー溶媒とも呼ばれる。本研究の対象である磁性イオン液体 $C4mimFeCl_4$ は、陰イオンに Fe を含み (図 1(a))、磁性を発現する[1]。磁性イオン液体は、従来の磁性流体(磁石の微粒子と液体の複合材料)と異なり、磁性を発現する単一成分液体であり、相分離などの諸問題が生じない画期的な磁性液体として注目されている。 $C4mimFeCl_4$ の特長のひとつは、冷却履歴に応じて、結晶(融点: 265 K)と構造ガラス(ガラス転移温度: 182 K)の両方の状態を形成できることである [2]。研究協力者である東京大学物性研究所の榊原グループと山室グループは低温での磁化測定を行い、結晶では 2.3 K ($= T_N$) で反強磁性秩序へ転移し、構造ガラスでは 0.5 K ($= T_{SG}$) 以下でスピングラス状態になること発見した (図 1(b), (c))。構造ガラス上で発現するスピングラスである。ここで、結晶・ガラス状態ともに、有効磁気モーメントは Fe^{3+} イオンの理想値である 5.9 μB 程度で、ワイス温度は $\theta \approx -3.6$ K と見積もられている。

過去に金属ガラスなどの非晶質系スピングラスは幾つか報告されているが、その大半が複数の磁性原子を含むものや、メカニカルミリングにより非晶質化した物質である。この磁性イオン液体は、単一のイオンのみを含み、機械的処理や異種元素のドーピングせずに非晶質化できる。また、同一物質で結晶状態も作成できることは、スピングラス状態固有の磁気挙動を検知するうえで重要な特長である。磁性イオン液体は、非晶質系スピングラスのモデル系となりえる物質群である。

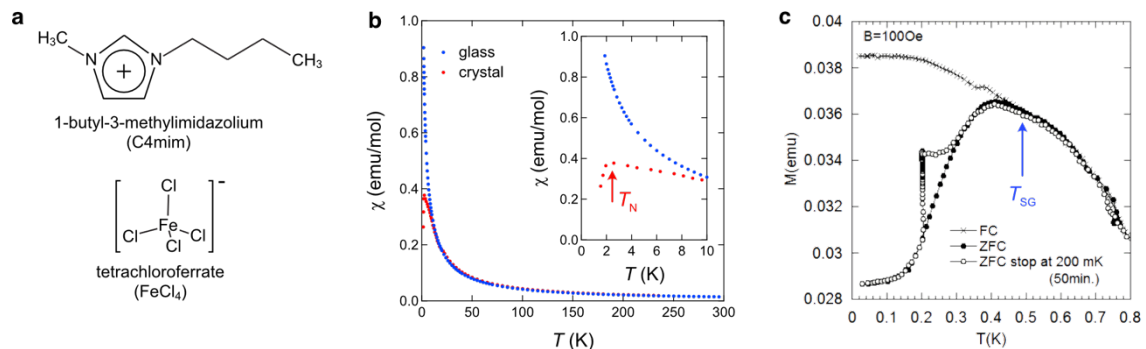


図 1 (a) $C4mimFeCl_4$ の分子構造。(b) 磁化率の温度変化 (挿入図は 10 K 以下を拡大したもの)。(c) 構造ガラス状態での零磁場中冷却 (ZFC) および磁場中冷却 (FC) 磁化。磁場下において、0.2 K ($< T_{SG}$) で 50 分間保持すると磁化が増大し (白丸)、エイジング効果と呼ばれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、新奇なスピングラス物質である磁性イオン液体の磁気挙動をミクロスコピックな観点から明らかにすることである。中性子散乱手法を活用し、結晶と構造ガラスの両方の状態のスピンドYNAMIXを調べる。その結果をもとに、従来のスピングラス物質との類似性・相違点を浮き彫りにする。

3. 研究の方法

$C4mimFeCl_4$ は多量の H 原子を含む。中性子散乱では、H 原子からの強い非干渉性散乱は磁気散乱の観測の妨げになるため、重水素化試料の合成を行なった。その重水素化試料を用い、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) に設置された非弾性散乱用分光器 AMATERAS および DNA において中性子散乱測定を実施した。構造ガラス状態は 1-3 K/min の速度で冷却することにより生成した。結晶は、ガラスを融点直下まで昇温し、アニールすることにより得た。

4. 研究成果

(1) 構造 (回折プロファイル)

まず、構造情報を得るために、回折パターンを調べた。図 2 に結果をまとめる。結晶では、原子配置によるブラッグピークが観測され、 T_N 以下で新たなピークが出現することを確認した (図 2(a), (b))。磁気ブラッグピークは、結晶格子によるブラッグピークとは異なる位置に現れ、反強磁性相関を示唆する。これは磁化測定と整合する結果である。一方、ガラスでは、非秩序性を反映したブロードなピークが観測された (図 2(c))。 $Q = 0.3 - 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ の強度が低温で変化しており、磁気散漫散乱の存在を示唆している。磁気シグナルのみを示すために、0.3 K と 5 K の回折パターンの差を評価した (図 2(d))。スピングラス状態における磁気散漫散乱と反強磁性秩序に由来する磁気ブラッグピークは同様な位置に現れており、局所的に類似した磁気相関が予想される。今後、さらに研究を進め、 Fe^{3+} スピンの配置構造に明らかにする予定である。

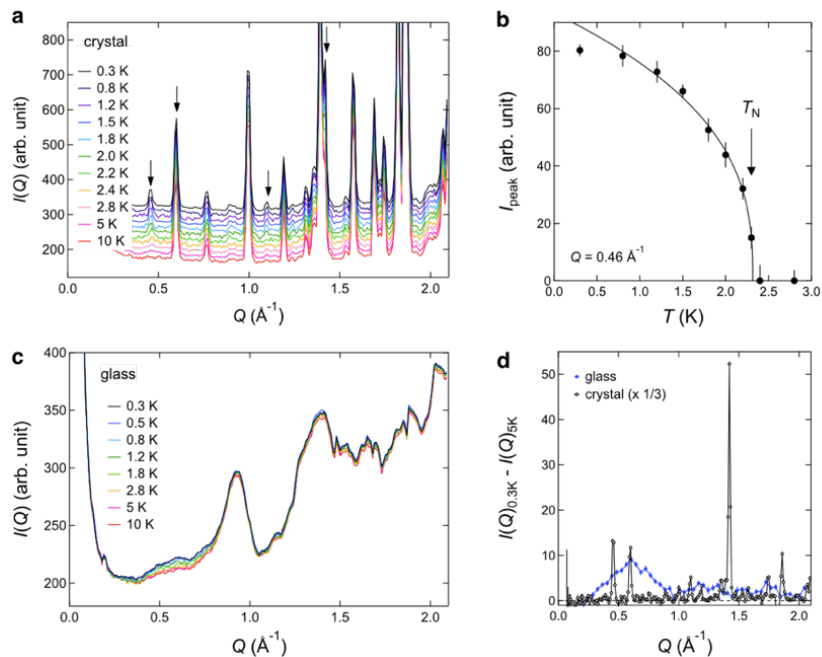


図2 (a) C4mimFeCl₄結晶の回折パターン(見やすいように鉛直軸方向にオフセットしている)。矢印は、磁気ブラッグピークの位置を示す。(b) 磁気ブラッグピーク強度の温度変化。(c) ガラス状態の回折パターン。(d) 0.3 K と 5 K の強度差。

(2) スピンドYNAMICS

スピンの動的挙動を明らかにするために、中性子非弾性散乱測定を行なった。図3は0.3 Kでのガラス(スピングラス)および結晶(反強磁性秩序)における非弾性散乱マップである。結晶とガラスで、全く異なる様相が見られた。結晶ではスピン波励起が観測されたのに対し、ガラスではブロードな低エネルギー磁気励起を観測した。結晶で見られたスピン波は0.5 meV付近まで広がっており、磁気相互作用の大きさは0.1 meV程度であると予想される。

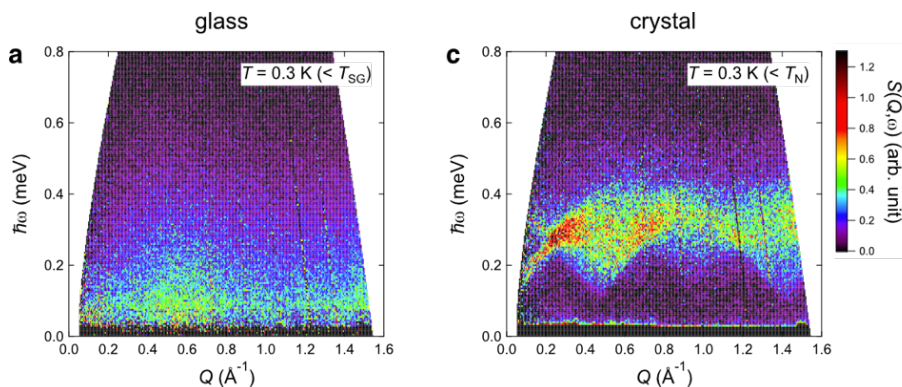


図3 (a) ガラスおよび(b) 結晶における非弾性散乱マップ。

本研究で発見した特筆すべき結果は、構造ガラス状態におけるエネルギー Spektrums の温度依存性である。図4(a), (b)にボーズ因子 $\langle n \rangle$ を補正した散乱強度 $\chi''(Q, \omega) = S(Q, \omega) / (1 + \langle n \rangle)$ のエネルギー Spektrums の温度依存性を示す。ここで、 $\chi''(Q, \omega)$ は一般化帯磁率の虚数成分であり、状態密度に対応する物理量である。スピングラス状態で、 $\chi''(Q, \omega)$ は0.06 meV付近にピークをもつブロードな Spektrums を示し、 T_{SG} 以下でほぼ同一である。 T_{SG} 以上に昇温すると、 $\chi''(Q, \omega)$ の値は減少し、ピーク位置は昇温に伴い高エネルギー側にシフトする。これは、磁気緩和が現れ、昇温に伴い速く揺動することを示唆する。ここで、5 Kでの緩和時間(〜ピークエネルギーの逆数)は5 ps程度である。

$T \leq T_{SG}$ でボーズスケールする磁気励起は Q に非依存であり(図4(c))、局所的な励起モードであることを意味する。構造ガラスでは周期性が欠如しており、マグノンが伝搬しないためであると考えられる。エネルギー Spektrums は Q に依存しないが、強度は Q 変化する。磁気散漫散乱が現れる $Q \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ で磁気励起の強度増加が見られた(図4(d))。これは、スピングラス状態のスピン配置を反映している。

スピングラスで観測された局所的な磁気励起の挙動は、構造ガラスでみられるボゾンピークと非常に類似している。ボゾンピークは、さまざまな構造ガラスに共通して見られる低エネルギー局所振動励起である。その Spektrums がボーズ因子でスケールされることからボゾンピークと呼ばれている。調和振動子の集まりであると考えられるが、ボゾンピークの微視的描像

については、いまだ議論の渦中にある。ボゾンピークとの類似性から、本研究で観測した局所磁気励起は「磁気ボゾンピーク」とも呼ぶべきものである。

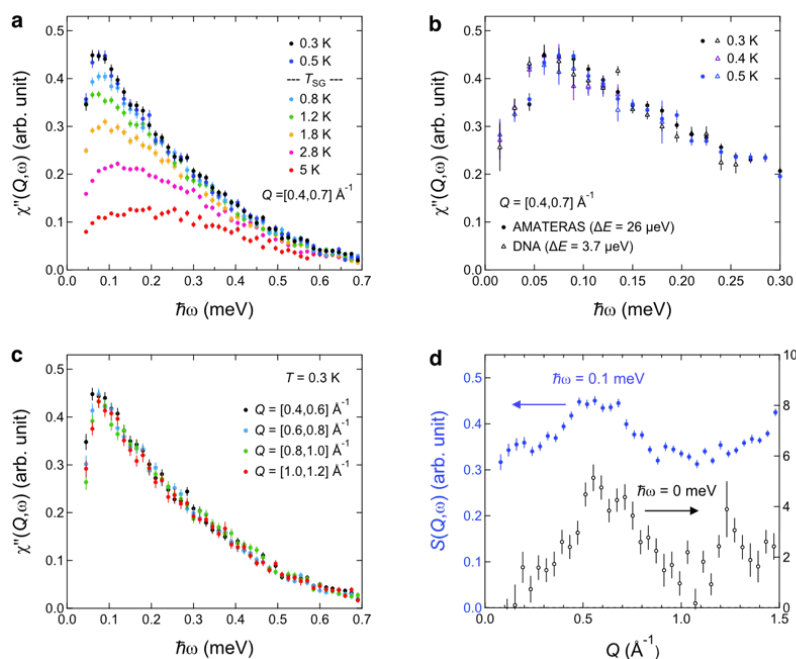


図 4 (a) C4mimFeCl₄ 構造ガラスのボーズ因子で補正されたエネルギースペクトラム。(b) $T \leq T_{SG}$ のエネルギースペクトラム。(c) 幾つかの Q 範囲でのエネルギースペクトラム ($T = 0.3$ K)。比較のため、スケール因子が掛かっている。(d) 磁気励起 ($\hbar\omega = 0.1$ meV) と弾性散乱 ($\hbar\omega = 0$ meV) の Q 依存性。

(3) 他のスピングラス物質における磁気励起

スピングラスの実験的・理論的研究は 1970 年代に始まり、その特異な磁気挙動に興味もたれてきた[3]。スピングラスの形成には、ランダムネス、フラストレーション、競合的相互作用などの要素が必要であると考えられている。これらの要素が、多数の準安定状態をもつ複雑なエネルギーランドスケープを形成し、時間、温度、磁場などに依存した磁気緩和挙動や履歴現象の要因となる。スピングラスの磁気緩和とダイナミクスについては多数報告がある一方、磁気励起に関してはよく分かっていなかった。スピングラス現象は、典型的なスピングラス物質とされる希薄磁性合金や混合磁性酸化物のみならず、近年トピックとなっている強相関電子系や磁気フラストレーション系物質においても見られる。しかしながら、これらはその殆どが結晶であり、スピングラス相が磁気秩序相に隣接して現れることが多い。そのため、秩序相由来の磁気励起がスピングラス相においてもしばしば観測される。それらの磁気励起はスピングラス相で変調を受け、スピングラス状態との関連はあるものの、スピングラス状態に固有の励起とは言い難い。本研究で発見した磁気ボゾンピークは、結晶で見られたスピン波とは本質的に異なるものであり、スピングラス状態に固有の励起であると考えられる。

興味深いことに、ボーズスケールする局所磁気励起が磁性準結晶で唯一報告されている[4]。そのエネルギースペクトラムは十二面体のスピングラスモデルで再現される。磁性イオン液体で見られた磁気ボゾンピークは、磁性準結晶のものとは比べ、高エネルギー領域により広がったスペクトラムになっている。これは、C4mimFeCl₄ の構造ガラスでは、異なるサイズやスピン配置を有するスピングラスが多数あることを示唆している。一番小さいスピングラスのエネルギースケールは Fe スピンの 2 体間相互作用で記述されると考えられるが、磁気励起の最大エネルギーが結晶・ガラスともに 0.5 meV 程度であることは尤もらしい結果である。また、数は少ないものの理論計算においてもスピングラスにおける局所磁気励起の存在が示唆されている[5,6]。磁気ボゾンピークが、秩序相から乖離したスピングラス相で共通に見られるものか今後さらに研究を進めたい。

<引用文献>

- [1] S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **33**, 1590-1591 (2004).
- [2] O. Yamamuro et al., *AIP Conf. Proc.* **832**, 73-80 (2006).
- [3] J. M. Mydosh, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 052501 (2005).
- [4] T. J. Sato et al., *Phys. Rev. B* **73**, 054417 (2006).
- [5] L. R. Walker and R. E. Walstedt, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 514-518 (1977).
- [6] M. Baity-Jesi et al., *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267205 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Maiko Kofu, Antonio Faraone, Madhusudan Tyagi, Michihiro Nagao, Osamu Yamamuro	4. 巻 98
2. 論文標題 Two inherent crossovers of the diffusion process in glass-forming liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 042601 ~ 042601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.042601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fumiya Nemoto, Maiko Kofu, Michihiro Nagao, Kazuki Ohishi, Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Takeshi Yamada, Kaoru Shibata, Takeshi Ueki, Yuzo Kitazawa, Masayoshi Watanabe, Osamu Yamamuro	4. 巻 149
2. 論文標題 Neutron scattering studies on short- and long-range layer structures and related dynamics in imidazolium-based ionic liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054502 ~ 054502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5037217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Maiko Kofu, Naoki Hashimoto, Hiroshi Akiba, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Madhusudan Tyagi, Antonio Faraone, John Copley, Wiebke Lohstroh, Kazuki Iida, Mitsutaka Nakamura, Osamu Yamamuro
2. 発表標題 Dynamics of atomic hydrogen in bulk and nanocrystalline palladium
3. 学会等名 QENS/WINS2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古府麻衣子、橋本直樹、秋葉宙、小林浩和、北川宏、飯田一樹、中村充孝、Madhusudan Tyagi、Antonio Faraone、John Copley、Wiebke Lohstroh、山室修
2. 発表標題 ナノ粒子パラジウム中の水素原子のダイナミクス
3. 学会等名 日本中性子科学会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古府麻衣子、梶原孝志、河村聖子、菊地龍弥、中島健次、松浦直人、柴田薫、長尾道弘、山室修
2. 発表標題 単分子磁石Zn-Ln-Zn三核錯体の中性子散乱研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Maiko Kofu, Antonio Faraone, Madhusudan Tyagi, Michihiro Nagao, Osamu Yamamuro
2. 発表標題 Spatial scale dependence of structural relaxation in glass-forming liquids
3. 学会等名 International Conference on Neutron Scattering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古府 麻衣子
2. 発表標題 中性子散乱で観るイオン液体と分子液体のダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会領域6シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

古府麻衣子researchmapウェブページ
<https://researchmap.jp/kofu125/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	山室 修 (Yamamuro Osamu) (20200777)	東京大学・物性研究所・教授 (12601)	