

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03548

研究課題名(和文)スタッキングナノワイヤーにおけるスピン液体状態のNMR・ μ SRによる研究

研究課題名(英文)NMR study on stacking nanowire and its spin liquid state

研究代表者

後藤 貴行 (Takayuki, Goto)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90215492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：最近、研究分担者(堀)らによって合成された金属ナノワイヤーはその1本1本が独立した錯体鎖であり、その物性と応用に強い興味を持たれている。構造的には、酸素が四配位したCu原子の周りに四つの六員環が対称的に配置した二種類の平板状分子が、静電相互作用によって交互にスタックしたものであり、空気中で安定に存在する。また、金属原子としてCu, Pt, Pd等を利用でき、隣接距離は3.61 Åと狭く、金属原子同士の直接結合を実現できる可能性がある。本研究は、これらの物質群のうち、Cu一次元鎖について、低温での磁気物性を明らかにすることを主目的として申請した。研究期間終了時点で得られた結果は以下の通りである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本系は、有機溶媒内で自己組織的に生成するナノサイズの金属鎖であり、将来的に産業を含めた応用が期待される。この系の磁気的性質を中心とした基礎物性研究は応用の礎となり得るものである。一方、本系におけるスピン間の相互作用は金属原子同士の直接結合によるものであり、その大きさは極めて小さく、また、構成分子のサイズと形状によるチューニングが可能である。これまで報告されている量子スピン系とは一線を画すると期待される。

研究成果の概要(英文)：磁化率の温度依存性は2 Kまで異常なく、ほぼキュリーワイス則に従う。ワイス温度は0.8(1)K程度と正であり、本系は一次元反強磁性体であることが明らかになった。

異なる錯体種(フェニル・ナフチル)を用いた鎖における相互作用の大きさに、違いが有意に存在する(ナフチルの方が大きい)ことが、磁化率及びNMR縦緩和率から明らかになった。(3)NMR縦緩和率の詳細な温度・磁場依存性を調べた結果、スピンの動的性質は、単純な朝永ラッティンジャー液体(TLL)としては説明出来ないことが明らかになった。TLL相はより低温にあるものと期待される。二足系ラダー試料を合成・測定したところ、磁化率の測定から、スピン励起に大きなギャップが存在することが明らかになった。今後、このギャップの磁場・圧力依存性に関して新たな展開が期待される。

研究分野：低温物性実験

キーワード：nano metal wire NMR spin chain

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最近、堀[1]らによって合成された金属ナノワイヤーは、有機溶媒中で二つの分子が交互に自己組織化するというその合成方法が極めてユニークで、また、金属原子間の直接結合が期待されるため、将来的な応用・発展を見越して、その基礎物性に興味を持たれている。

本系の基本的な結晶構造は、酸素が平面四配位した金属原子の周りに四つの六員環が対称的に配置した二種の円盤様分子 (C₃₀H₂₂O₄M, C₃₀F₂₀H₂O₄M, M = Cu, Pd) が、電気陰性度の違い及び電気四重極モーメントの相互作用によって交互にスタック、自己組織化したもので、空气中で安定に存在する。鎖内の金属原子間距離はおよそ 3.61Å, 一方、鎖間距離は 13.76, 13.29 であり、良い擬一次元鎖になると考えられている。

さらに、本系を構成する円盤様分子の周辺に電気陰性度の異なる分子を修飾することで、金属原子の価数をチューニングできることが期待される。これによって有効的に電荷移動型のキャリアドープが可能になり、基底状態として、スピンチャンネルと電荷チャンネルの二つの自由度を持つ朝永ラッティンジャー液体状態を実現することが可能になる。

以上の観点から申請を行った。

2. 研究の目的

二種類の円盤様分子から自己組織化によって合成された金属スピン鎖の基底状態及び、その構成分子・原子種依存性を、磁化率測定及び NMR から明らかにする。さらに、申請時には予想していなかった、量子孤立系における異常な核スピン緩和が観察されたので、これも付け加えて置く。

3. 研究の方法

本研究ではまず、金属原子として磁性種の Cu²⁺及び非磁性の Pd²⁺を使用した金属ナノワイヤーを合成し、次に、Cu 系について、二種類の円盤分子フェニル、ナフチルを用いたものを合成した (図 1)。

これらの磁化測定 (温度域 2-300K) 及び 1H-NMR を行い、低温での磁気物性及び、原子種・分子種による違いを明らかにする。

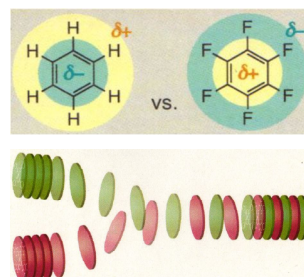


図1 (上)正負の電気四重極モーメントを有した金属錯体分子 (下)溶液中でのスタッキングによるワイヤー形成 (堀 2007)

4. 研究成果

磁化率の温度依存性は 2 K まで異常はなく、最低温を除いてほぼキュリー・ワイス則に従う (図 2)。インセットは、低温での磁化飽和の影響を排除するため、フィッティング温度範囲を変えて θ を評価した結果であり、ワイス温度は $\theta = 0.8(1)K$ 程度であることがわかる。よって本系はスピン間に弱い反強磁性相互作用が働いていることがわかる。なお、構造上、磁性元素間の超交換相互作用パスはなく、この相互作用は直接交換に由来するものである。フェニルとナフチルではキュリー定数の大きさが有意に異なっており、分子形状によって原子間の波動関数の重なりが変化 (ナフチルの方が大きい) することを示している

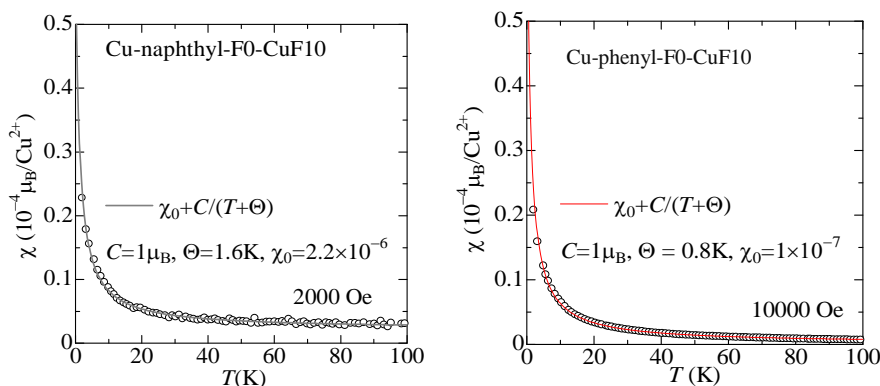


図2 磁化率の温度依存性。(左) Naphthyl 分子による Cu 鎖、(右) Phenyl 分子

次に 1H 核の NMR 緩和率の温度依存性を図 3 (左) に示す。なお高温での測定から、超微細

結合は異方成分 ($A_{an} = 60 \text{ Oe}$) が支配的であり、その大きさから、 ^1H 核で Cu 原子の磁性を良くプローブ出来ることが分かっている。また、当然ではあるが、非磁性である Pd 系は Cu 系に比べて 10^{-4} 程度小さくなっている。

縦緩和率は温度のべき乗に従って低温で減少しており、磁場を上げると緩和率の絶対値は小さくなるものの、べき指数の値 (0.5) は殆ど変わらない。ラッティンジャー液体による振る舞いであるとする、より 1 K 以下低温で再び上昇するはずであるが、ワイス温度の大きさ ($\sim 1\text{K}$) と矛盾する。よって、本系ではラッティンジャー液体相は実現していないと見るべきであろう。べき指数の値 (~ 0.5) 及び磁場依存性は、定性的には守谷理論で説明できる。但し、相互作用の大きさと比べてかなり高い温度まで、 T_1 が温度変化を続けており、定量的には説明できない部分がある。あるいは、交換相互作用の実際の大きさがワイス温度に比べてかなり大きい可能性がある。

フェニル鎖とナフチル鎖では相互作用の大きさが異なる可能性があることを磁化率の結果で述べたが、その影響は T_1 の結果にも顕著に現れた。図 3 (右) で明らかなように、ナフチル鎖の方が $1/T_1$ の大きさは半分程度と小さく、これも守谷理論 (スピン揺らぎの速さが相互作用に比例) で良く説明される。

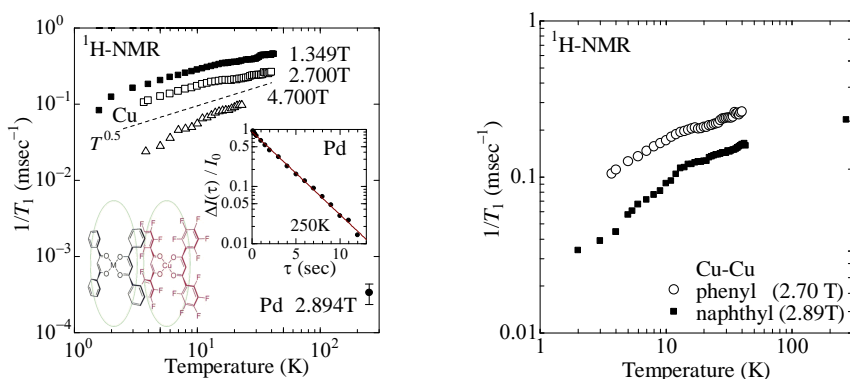


図 3 (左)フェニル Cu 鎖とフェニル Pd 鎖における $1/T_1$ の温度依存性。挿入図は Pd 系の核スピン磁化回復曲線。(右)フェニル Cu 鎖と、ナフチル Cu 鎖の $1/T_1$ の温度依存性。

次に横緩和 (T_2) は Cu (ナフチル), Pd (フェニル) の両系とも、全温度域で、ほぼ同程度 (\sim 数十 μs) であり、さらに、緩和曲線の形状は、両系ともローレンツ成分のみで、ガウス成分は測定精度内で全く検出されなかった。これは異種核 (F 核) あるいは 3d 電子の速い揺らぎによる一種の motional-narrowing であるとかんがえられる。

さらに、図 4 に示すように 250K 以上の室温域では、Pd 系の横緩和曲線は下に凸となり、横緩和が緩和の途中で異常に遅くなっていることがわかる。上述のように Pd 鎖の核スピン系は、 T_1 と T_2 に 5 桁の開きがあり、量子孤立系と見做すことができる。このような核スピン系内での熱平衡への緩和の阻害の原因について現在検討中である。

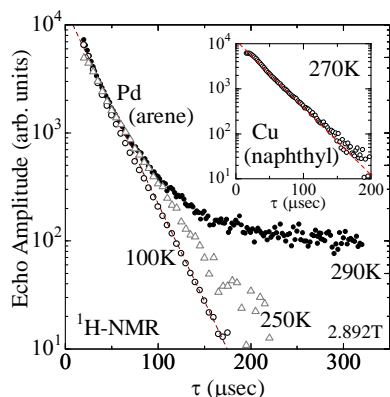


図 4 Cu 鎖と Pd 鎖の横緩和 T_2 緩和曲線。両者とも、ガウス成分は全く見られず、Pd 鎖は高温で下に凸となる。

最後に、二足系ラダー試料 (triketo) を、合成・磁化測定したところ、スピン励起に大きなギャップ ($\sim 380\text{K}$) が存在することが明らかになった。温度依存性は、室温付近で山を持つ、典

典型的な反強磁性ダイマーの磁化率 $\frac{\mu_B}{k_B T} \cdot \frac{1}{3 + e^{\Delta/T}}$ で表され、隣り合う二つの Cu 原子の対電子スピ
ンが一重項を形成しているものと考えられる。今後、このギャップの磁場・圧力依存性に関して
新たな展開が期待される。

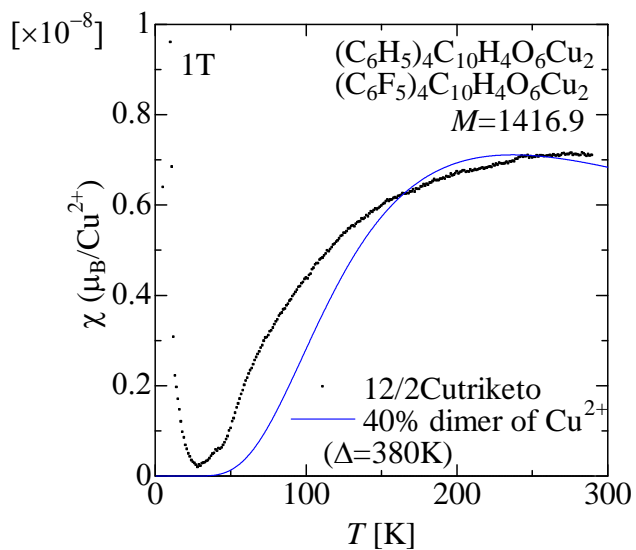


図5 二足のスタッキングワイヤ Cu-triketo の磁化率の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Kusakawa Takumi, Goto Takayuki, Hori Akiko | 4. 巻 22 |
| 2. 論文標題 Supramolecular association of M ₂ ? induced by different electrostatic properties using naphthyl substituted -diketonate complexes (metal = Cu, Pd, Pt) | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 CrystEngComm | 6. 最初と最後の頁 3090 ~ 3094 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce00416b | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Suzuki Takao, Katayama Kazuya, Watanabe Isao, Tanaka Hidekazu | 4. 巻 89 |
| 2. 論文標題 Spin Fluctuating Ground State in the Spin-1/2 Kagome Lattice (Rb _{1-x} Csx) ₂ Cu ₃ SnF ₁₂ with x = 0.53 Observed by Muon Spin Relaxation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 074701 ~ 074701 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074701 | 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 - |
| 1. 著者名 Winarsih Suci, Budiman Faisal, Tanaka Hirofumi, Adachi Tadashi, Goto Takayuki, Soegijono Bambang, Kurniawan Budhy, Watanabe Isao | 4. 巻 860 |
| 2. 論文標題 Variable Range Hopping Resistivity in La _{2-x} Sr _x CuO ₄ Nanoparticles Evaluated by Four | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Key Engineering Materials | 6. 最初と最後の頁 142 ~ 147 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/KEM.860.142 | 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 - |
| 1. 著者名 Winarsih Suci, Budiman Faisal, Tanaka Hirofumi, Adachi Tadashi, Goto Takayuki, Soegijono Bambang, Kurniawan Budhy, Watanabe Isao | 4. 巻 966 |
| 2. 論文標題 Growth of Free-Standing La _{2-x} Sr _x CuO ₄ Nanoparticles | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Materials Science Forum | 6. 最初と最後の頁 357 ~ 362 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/MSF.966.357 | 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 - |

| | |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名 Watanabe Masari, Kurita Nobuyuki, Tanaka Hidekazu, Ueno Wataru, Matsui Kazuki, Goto Takayuki | 4. 巻 98 |
| 2. 論文標題 Valence-bond-glass state with a singlet gap in the spin-12 square-lattice random J1?J2 Heisenberg antiferromagnet Sr2CuTe1?xWxO6 | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 054422-1-6 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.054422 | 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 - |

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 後藤貴行, 堀顕子, 草川拓海, 石井康之^A, 鈴木栄男 |
| 2. 発表標題 Cuナノワイヤーの1H/19F-NMR |
| 3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|-------|---|----------------------------------|----|
| 研究分担者 | 鈴木 栄男 (Suzuki Takao) (40327862) | 芝浦工業大学・工学部・教授 (32619) | |
| 研究分担者 | 石井 康之 (Ishii Yasuyuki) (90391854) | 芝浦工業大学・工学部・教授 (32619) | |
| 研究分担者 | 堀 顕子 (Hori Akiko) (90433713) | 芝浦工業大学・工学部・教授 (32619) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|