

平成 21 年 6 月 17 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007-2008

課題番号：19740215

研究課題名（和文） スピン・ダイナミクスにみられる量子現象と中性子散乱

研究課題名（英文） Quantum phenomena in spin dynamics and neutron scattering

研究代表者

益田 隆嗣（MASUDA TAKATSUGU）

横浜市立大学・大学院国際総合科学研究科・准教授

研究者番号：90313014

研究成果の概要：

ミクロな世界では、量子力学の法則に従った独特な現象が存在する。有名なものでは、ボーズ凝縮、朝永ラッティンジャー液体、量子相転移などがあり、専門的には準粒子励起の混成がある。これらの量子現象は、磁場中の低次元磁性体のスピン・ダイナミクスにおいて観測することが可能であるが、従来、磁場の強さ不足のために実験が困難な例が多かった。本研究では、磁場のエネルギースケールに見合った小さな磁気的エネルギーの物質を探索することで、相対的な超強磁場を実現し、その上でスピン・ダイナミクスに現れる種々の量子現象を、中性子散乱技術を用いて観測することを目的としていた。私は、本目的に沿った研究を、一次元XXZ反強磁性体BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、人工的酸素分子磁性体CPL-1、量子フェリ磁性体Cu<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>13</sub>、など様々な物質において行った。その結果、擬ラッティンジャー流体におけるスピン密度波的秩序状態、軟らかなフレームワーク上におけるエキゾチックなスピンドायマー励起、ランダム磁場下におけるダイマー励起など、興味深い現象を実験的に観測することに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	330,000	3,630,000

研究分野：磁性・中性子散乱・量子スピン系

科研費の分科・細目：物理学・物性 I I

キーワード：中性子散乱・一次元X X Z反強磁性体・人工的酸素分子磁性体・量子フェリ磁性体

## 1. 研究開始当初の背景

最近、レーザー冷却による気体分子のボーズ凝縮や、カーボンナノチューブの1次元金属における朝永ラッティンジャー流体などの量子現象が実験的に観測され、注目を浴び

ている。これらの現象は、ミクロな粒子の性質と系の次元性に根ざした基本的な現象であり、量子力学が成立するあらゆる系で観測されるべきものである。本研究は、これらの量子現象を磁場中の量子スピン系のスピ

ン・ダイナミクスにおいて観測することを目的として開始された。測定試料として、一次元 XXZ 反強磁性体  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , 量子フェリ磁性体  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ , 二次元反強磁性体  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  などの金属酸化物の他に、酸素吸着有機物を扱った。磁性を有する酸素ガスを、細孔性有機物に吸着させることにより、 $S=1$  酸素分子スピンによるバルク磁性体を作り出す新しい試みである。酸素吸着有機物における研究においては、実験技術開発の都合上、磁場下での研究までには至らなかったが、ゼロ磁場下での中性子非弾性散乱実験により、酸素分子によるスピン・ダイマーの磁気励起を明瞭に観測することに成功した。本報告書においては、この酸素磁性について詳述する。

## 2. 研究の目的

磁性分子としての酸素分子は、古くは 1895 年の P. Curie の歴史的論文に“Curie の法則”に従う常磁性体として紹介されている。その後数多くの研究がなされ、現在では酸素磁性の理解はかなり進んでいる。たとえば、低温では凝縮し固体酸素となるが、これは分子軌道の重なりによる直接交換相互作用を起因とする  $S=1$  低次元量子スピン系とみなされる。さらに、高圧下においては、電子状態の変化に伴い金属相、超伝導相、エキゾチックな磁気秩序相など様々な状態が出現することが知られている。酸素研究の次なる挑戦として、酸素分子を磁性要素としてとらえ、酸素分子による量子スピン磁性体を設計、作製することが挙げられる。この試みは、グラファイト表面に吸着する酸素分子の三角格子単分子膜作製という形で過去おこなわれた [1]。低温では、フラストレーションを解消するための格子歪みとそれに伴う磁気秩序状態の出現が観測された。しかしながら、単分子膜であるがゆえに、たとえば中性子非弾性散乱のような磁気ダイナミクス測定に有力な実験手法を用いるには、スピンの数が少なすぎた。より進んだ磁性研究のためには、バルクサイズの酸素分子による磁性体が不可欠である。

そこで我々は、細孔性金属錯体を利用することを思いついた。水素吸蔵などの観点から、ナノスケールの細孔を有する金属錯体合成は化学合成の分野で最近特に注目されており、数多くのガス吸着性の物質が報告されている。とりわけ興味深いのが、CPL-1 と略称されている銅錯体  $\{\text{Cu}_2(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})_2(\text{pyz})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_n$  である。図 1(a)に示されるように、 $a$  軸方向に一次元的な細孔を有しており、ここに種々の気体分子が吸着することが知られている。酸素分子の場合には、図 1(b)のように二量体的に吸着し、これが  $a$  軸方向に梯子的に規則正しく配列することが知られてい

る [2]。グラファイトの表面吸着の場合と異なり、結晶内部まで酸素分子は浸入し吸着するので、バルクサイズの酸素分子磁性体を実現される。吸着構造から、 $S=1$  ダイマー、もしくはスピン・ラダーが期待される。実際、磁化率から  $8\text{meV}$  程度のスピン・ギャップの存在が示唆されている。さらに、高磁場磁化測定から、吸着した酸素分子の磁場誘起再配列が提案されている。このエキゾチックな磁場誘起量子現象は、CPL-1 で実現される酸素分子磁性体が分子間力による柔らかいフレー

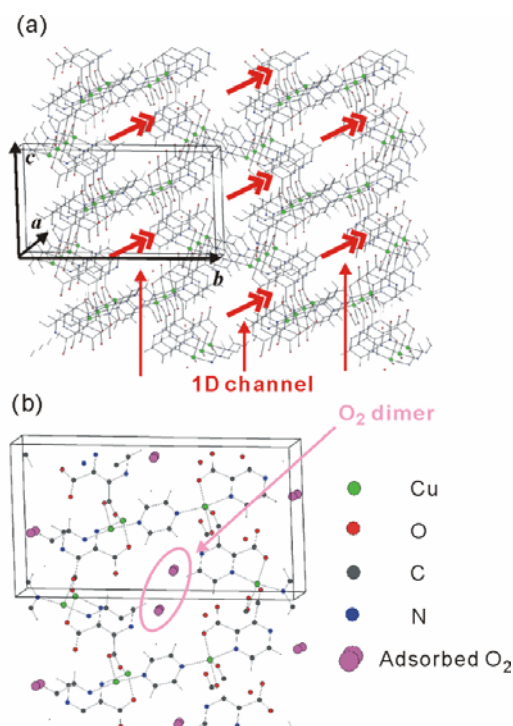


Fig. 1 Crystal structure of the microporous copper coordination polymer (CPL-1). (a) The framework of non-adsorbed CPL-1. 1D channel for molecules adsorption runs in crystallographic  $a$  direction. (b) Structure of CPL-1 with  $\text{O}_2$  adsorption.

ムワーク上に実現されていることに起因すると想像されているが、詳細については分かっていない。それ以前に、ゼロ磁場における基本的な磁気励起についての情報も不足していた。そこで、本研究課題は、新奇な磁場誘起量子現象が期待される、酸素分子磁性体の磁気励起を、中性子散乱実験により観測することを目的として開始された。

## 3. 研究の方法

実験手法は中性子散乱を用いた。酸素導入が可能なサンプルプローブを自作して用いた。

#### 4. 研究成果

Figure 2a に、CPL-1 に酸素を吸着させた場合 (黒丸) と酸素を吸着させない場合 (白丸) について  $T = 2.0$  K において測定された中性子非弾性散乱強度のエネルギー依存性を示す。後者をバックグラウンドと仮定すると、前者から差し引いたものが正味の酸素からの寄与と考えられる。本実験では水素試料を用いたため、大きなバックグラウンドとなっているが、差し引いた後のデータ (Fig. 2b) をみると、酸素による励起が 7meV, 11meV, 14meV に明瞭に観測されていることが分かる。3 つのピークの中で、8meV のピークは波数  $Q$  の増大とともに強度が減少しているのに対し、11meV と 14meV のピーク強度は

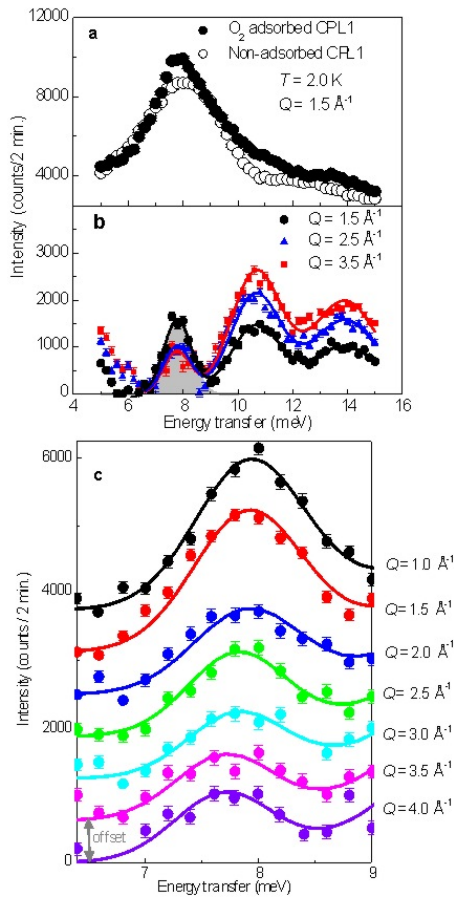


Fig. 2 Excitations of  $\text{O}_2$  based magnet from inelastic neutron scattering measurements at  $T = 2.0$  K. (a) Constant  $Q$  scans at  $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  in  $\text{O}_2$  adsorbed CPL-1 (filled circles) and non-adsorbed CPL-1 (open circles). (b) The subtracted intensity. Shaded area is the experimental resolution. (c) Net magnetic excitations in narrow energy range at various  $Q$ s (offset for clarity).

増大している。したがって、磁気散乱による

ピークは 8meV のみであることが分かる。このピークの波数依存性を詳細に測定すると (Fig. 2c)、 $Q$  の増大とともに強度は減少するが、ピークエネルギーに変化はないことが分かる。このことは、磁気クラスターからの散乱であることを意味している。結晶構造から推定されるように、酸素分子によるクラスターとして最も可能性が高いのは、二量体である。S=1 二量体モデルでは、

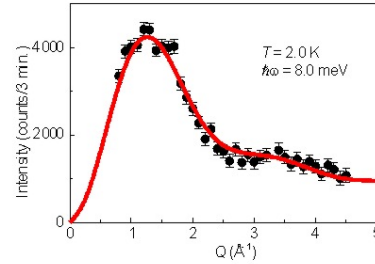


Fig. 3 Wave number dependence of the neutron cross section of the adsorbed magnetic  $\text{O}_2$ . Symbols are the subtracted data and solid curve is the calculation of S = 1 spin dimer model.

低温で支配的な中性子散乱モードは一重項-三重項遷移によるものであり

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto p_1(T) F^2(Q) \left(1 - \frac{\sin(QR)}{QR}\right) \delta(\hbar\omega + 2J). \quad (1)$$

のように計算される。ここで  $p_1(T) = 1/(1 + 3e^{kT} + 5e^{kT})$  は温度因子、 $F(Q)$  は磁気形状因子、 $R$  は二量体を構成する酸素分子間距離である。ダイマーの構造因子  $1 - \sin(QR)/QR$  を求めるために、 $\hbar\omega = 8.0 \text{ meV}$  における波数スキャンを行った結果が Fig. 3 に示されている。 $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  に極大を持つような結果が得られており、これは式 (1) によりきれいに再現された (実線)。 $R = 3.1 \text{ \AA}$  と見積もられ、この値は放射光による回折実験から得られた  $R = 3.28 \text{ \AA}$  とコンシステントである。以上より、CPL-1 の細孔内に吸着した酸素分子が、スピン・ダイマーを形成していて、その低エネルギー磁気励起が中性子実験で観測されたことが明らかとなった。

低温での磁気励起が S=1 ダイマーの一重項-三重項励起で説明された一方、温度依存性はこれでは説明できないような振る舞いを示した。Figure 4a に示されるように、8meV の磁気ピークは温度とともに強度が減少しており、磁気励起の定性的ふるまいとは一致している。しかし、Fig. 4b に示されるように、定量的にはデータはダイマーの温度因子である、(1)式の  $P_1(T)$  から大きく逸脱している。このことは、酸素分子による磁性体は、純粋

なスピンモデルのみで議論することが困難であることを示唆している。

CPL-1 内での酸素分子のフレームワークは分子間力によるので、非常に柔らかいと考えられるので、分子間力を考慮したエネルギースペクトルを考察する必要がある。完全に孤立

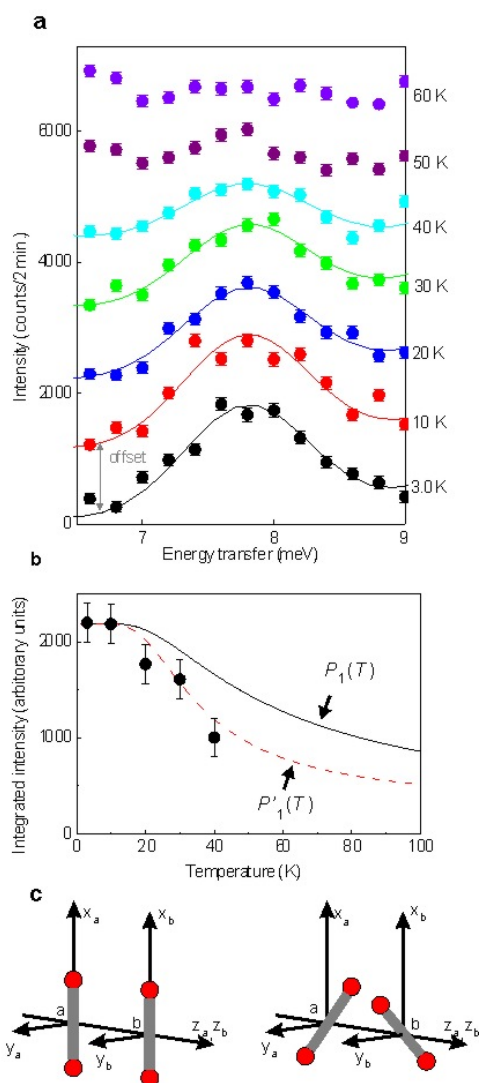


Fig. 4 Temperature dependence of the magnetic excitation. (a) Constant wave-vector scan at  $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  at various temperatures (offset for clarity). Solid curves are guide for the eyes. (b) Temperature dependence of the integrated intensity. Solid and dashed curves are temperature factors described in the text. (c)  $\text{O}_2$  dimer in H configuration (left) and X configuration (right).

した酸素ダイマーにおける、スピン状態を考慮した分子間ポテンシャルの計算は過去になされており[3]、第二励起状態である  $S=2$  五重項状態がかなり低エネルギーにシフトするとともに、酸素分子二量体の形状が、Fig. 4cのH配置からX配置に変化することが知られている。本系においては、酸素分子間のみならず、酸素分子とCPL-1壁面との分子間力も

考慮する必要があり、この計算をそのまま当てはめることはできない。しかし、 $S=2$  準位が低エネルギーにシフトしていることを仮定すると、Fig. 4cの  $P'_1(T)$ のように実験データを再現することができる。

以上、酸素吸着磁性についてまとめると、中性子非弾性散乱実験により、吸着した酸素分子二量体からの磁気励起を明瞭に観測することができた。低温の磁気励起は、純粋なスピン・モデルで説明できた一方で、温度依存性については、酸素分子が柔らかいフレームワークを形成していることを考慮することで、ある程度の説明が可能となった。吸着酸素の磁気励起の実験的観測は、初めてのことであり、学問的意義は十分あると思われる。

#### References

- [1] Y. Murakami and H. Suematsu, Phys. Rev. B 54, 4146 (1996).
- [2] R. Kitaura et al., Science 298, 2358 (2002).
- [3] B. Bussery and P.E.S. Wormer, J. Chem. Phys. 99, 1230 (1993).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

全て査読あり。

1. T. Masuda, Nucl. Inst. Meth. A **600**, 232 (2009). (5 pages) "Simulation of time of flight experiment in  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ "

2. T. Masuda, S. Takamizawa, K. Hirota, M. Ohba, and S. Kitagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083703 (2008). (4 pages) "Magnetic Excitation in Artificially Designed Oxygen Molecule Magnet"

3. S. Kimura, M. Matsuda, T. Masuda, S. Hondo, K. Kaneko, N. Metoki, M. Hagiwara, T. Takeuchi, K. Okunishi, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, and M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **101**, 207201 (2008). "Longitudinal Spin Density Wave Order in a Quasi-1D Ising-like Quantum Antiferromagnet"

4. T. Sekine, T. Kaneko, H. Kroe, and T. Masuda, Phys. Rev. B **78**, 134409 (2008). (10 pages) "Raman scattering from the spin-gap mode in the Ni-doped spin-Peierls compound  $\text{CuGeO}_3$ "

5. T. Masuda, K. Kakurai, M. Matsuda, K. Kaneko, and N. Metoki, Phys. Rev. B **75**, 220401(R) (2007). (4 pages) "Indirect

magnetic interaction mediated by spin dimer  
in  $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ "

6. H. Manaka, Y. Miyashita, Y. Watanabe,  
and **T. Masuda**, J. Phys. Soc. Jpn. **76**,  
044710 (2007). (3 pages) "Synthesis of  
Double-Layer Perovskite Fluoride  $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{F}_7$   
with Spin Gap and Orbital Order "

7. A. Zheludev, **T. Masuda**, G. Dhalenne, A.  
Revscolevschi, C. Frost, and T. Perring, Phys.  
Rev. B **75**, 054409 (2007). (5 pages) "Scaling  
of dynamic spin correlations in  
 $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_2\text{O}_7$ "

8. V. Garlea, A. Zheludev, **T. Masuda**, H.  
Manaka, L.-P. Regnault, E. Ressouche, B.  
Grenier, J.-H. Chung, K. Habicht, K. Kiefer,  
and M. Boehm, Phys. Rev. Lett. **98**, 167202  
(2007). (4 pages) "Excitations from a  
Bose-Einstein Condensate of Magnons in  
Coupled Spin Ladders."

[学会発表] (計 7 件)

益田隆嗣 Magnetic excitation in  
artificially designed oxygen molecule  
magnet

米国物理学会 March meeting 2009年  
3月17日 ピッツバーグコンベンシ  
ョンセンター

益田隆嗣 低次元量子スピン系の実験的研究  
日本物理学会第64回年次大会 2009年  
3月29日 立教大学

本堂英、益田隆嗣他、 S=1/2 擬一次元  
XXZ モデル物質  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  の磁場中磁気励起  
日本物理学会第64回年次大会 2009年  
3月27日 立教大学

本堂英、益田隆嗣他、 S=1/2 擬一次元  
反強磁性 XXZ モデル物質  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  のゼロ磁  
場磁気励起  
日本中性子科学会第8回年会 2008年  
12月1日 名古屋大学

北岡修、益田隆嗣他、 二次元正方格子  
反強磁性体  $\text{Ba}_2\text{MnGe}_2\text{O}_7$  の磁性  
日本物理学会秋季大会 2008年9月20  
日 岩手大学

本堂英、益田隆嗣他、 S=1/2 擬一次元  
反強磁性 XXZ モデル物質  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  のゼロ磁  
場磁気励起  
日本物理学会秋季大会 2008年9月21  
日 岩手大学

益田隆嗣 酸素吸着磁性体の中性子散乱  
先進機能材料若手ワークショップ 2008年  
7月18日 電力中央研究所

[その他]

2009年3月 日本物理学会若手奨励賞受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益田 隆嗣 (MASUDA TAKATSUGU)  
横浜市立大学・大学院国際総合科学研究  
科・准教授  
研究者番号：90313014

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし