

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800178

研究課題名(和文)希土類単分子磁石のスピンダイナミクス

研究課題名(英文)Spin dynamics of lanthanide-based single-molecule magnets

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・任期付研究員

研究者番号：70549568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、希土類イオンを含む単分子磁石に着目し、中性子散乱法を用いてスピンダイナミクスを調べた。クラマースイオンのCeやNdを含む錯体は単分子磁石(ミリ秒の磁化反転緩和が観測)であるが、非クラマースイオンのPr錯体は非単分子磁石である。中性子非弾性散乱測定を行ったところ、CeおよびNd錯体では低エネルギー領域に磁気励起ピークが観測されなかったが、Pr錯体では明瞭に観測された。これらの結果は、スピンパリティが磁化反転挙動や低エネルギー磁気励起の現れ方に深く関連していることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have investigated spin dynamics of single-molecule magnets (SMM) with lanthanide ions by means of neutron scattering techniques. The complexes with Kramers ion, Ce and Nd, exhibit the SMM behavior; the relaxation of magnetization reversal is observed in the millisecond range. On the other hand, the complex with non-Kramers ion, Pr, is non-SMM. Inelastic neutron scattering works demonstrated that magnetic excitations are not detectable in the Ce and Nd complexes, while the Pr one clearly displays a low-energy excitation peak. These results suggest that spin parity is deeply correlated with magnetization reversal and appearance of low-energy excitations.

研究分野：化学物理

キーワード：単分子磁石 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

単分子磁石とはナノスケールの単一分子が磁石のように振る舞う物質群のことである。磁石と呼ぶのは、低温で”保磁力”を示すからである。このナノ磁石は孤立しており、強磁性体とは異なり長距離相互作用はない。保磁力の起源は、分子が大きな磁気モーメントおよび磁気異方性を有することにある。単分子磁石では、幾つかの磁性イオンがクラスターを形成し、クラスター内の合成スピニングが、分子の磁気モーメントになる。配位子場の影響により、一軸異方性 ( $D < 0$ )がある場合、磁気モーメントの方向に対するポテンシャルは図1に示す二重井戸型となる。最もシンプルな場合、このポテンシャル障壁の大きさは  $DJ_z^2$  で記述され、磁気モーメントが反転するためには、この障壁を越えなければならない。これが単分子磁石の保磁力の起源である。

昇温すると、磁化反転が(例えば交流磁化測定)観測時間よりも速くなり、保磁力が観測されなくなる。この磁化反転は、ポテンシャル障壁  $DJ_z^2$  を越える緩和過程(古典的熱活性過程)として観測される。交流磁化率でミリ秒オーダーの磁化緩和が観測されており、これが実験の観点からの単分子磁石の定義である。しかしながら、実際の物質ではより複雑な緩和過程が生じることがしばしばある。 $J_z$  副準位間の混成が生じ、磁化反転緩和が励起準位間および基底準位間のトンネリングを介して起こるのである(それぞれ熱支援トンネル過程と純粋なトンネル過程とよぶ)。熱支援型の場合、磁化反転はより低いエネルギー障壁を超えた過程によって起こる。基底状態間にトンネル混成がある場合、温度に依存しない緩和が観測されることがある。現在の単分子磁石研究において、トンネル過程のメカニズムを明らかにすることが中心的問題のひとつとなっている。

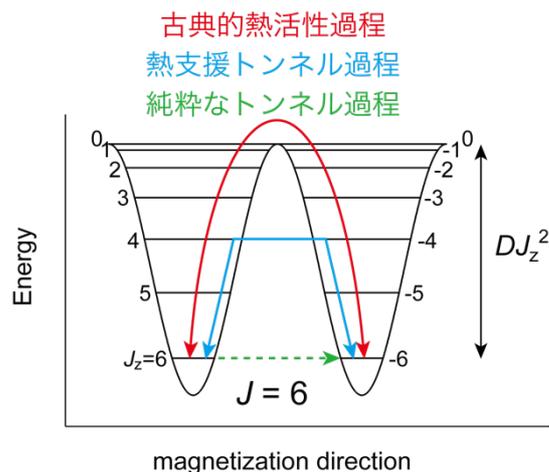


図1: 二重井戸型ポテンシャル ( $J = 6$  の場合)

これまででは Mn や Fe など 3d 遷移金属を含む物質が主に研究されてきたが、近年、希土類イオンを含む単分子磁石が開発され、注目を集めている。希土類イオンは軌道角運動量が

消失しないため、磁気モーメントが大きく、エネルギースケールが大きいことが期待される。実際に、3d 遷移金属単分子磁石のポテンシャル障壁は数十 K 程度であるが、希土類単分子磁石の場合は、数百 K であると考えられている。また、3d 遷移金属単分子磁石では分子に 10 個程度の磁性イオンを含むことが多いが、希土類イオンの場合、1 つや 2 つの磁性イオンでも単分子磁石挙動を示すことが報告されている。分子内の磁性イオン間の磁気相互作用を考慮しなくて良いため、希土類単分子磁石は、取扱いが比較的簡単で基礎物性物理研究に適していると考えられる。

我々は過去に、 $Tb^{3+} (J = 6)$  と  $Cu^{2+} (S = 1/2)$  から成る二核錯体系の中性子散乱研究を行った。中性子非弾性散乱測定において、基底状態から第一励起状態への遷移に対応する磁気励起を観測することに成功した。興味深いことに、この遷移エネルギーは、交流磁化率から求めたエネルギー障壁とほぼ一致した。これは、磁化反転緩和過程が、第一励起状態間のトンネリングによる熱支援トンネル過程であることを示唆している。また、中性子準弾性散乱測定も行い、15 K 以上で磁気緩和を観測することにも成功した。単分子磁石の磁気緩和を中性子準弾性散乱で観測したのは申請者らの研究が初めてである。

2. 研究の目的

本研究では、Zn-Ln-Zn 三核錯体に着目した。図2にその構造図を示す。この錯体分子には 2 つの非磁性 Zn イオンと、希土類磁性イオン 1 つが含まれている。3 つの金属イオンを含むが、磁性イオンは 1 つのみであり、「単イオン磁石」とみなすことができる。これらの金属イオンはほぼ直線上に並んでおり、希土類イオンを変えるても同構造を保つ。希土類イオンが  $Ce^{3+} (J = 5/2)$ 、 $Nd^{3+} (J = 9/2)$  の場合、単分子磁石挙動(ミリ秒の磁化反転緩和が交流磁化率で観測)を示す。一方、 $Pr^{3+} (J = 4)$  では、磁化反転緩和は観測されず、非単分子磁石である。Ce と Nd は全角運動量が半整数のクラマースイオンであるが、Pr は非クラマースイオンである。これは、スピンパリティ

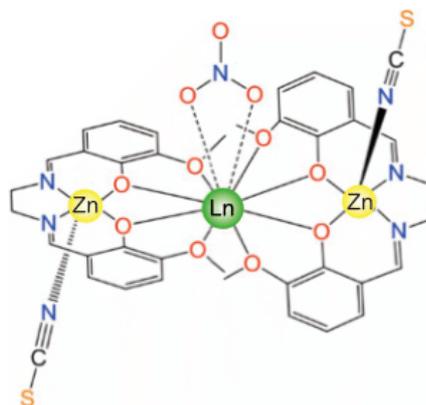


図2: Zn-Ln-Zn 錯体の分子構造 (Ln は希土類イオン)

と磁化反転挙動が密接に関連していることを示しており、非常に興味深い。また、軽希土類である Ce が単分子磁石になるのは、この系が初めてであり、磁気モーメントの小さい Ce 系単分子磁石の特性を明らかにすることは、分子磁性研究分野において重要である。

本研究の目的は、中性子散乱法を用い、Zn-Ln-Zn 錯体系のスピンドYNAMICSを調べることである。得られた結果をもとに、磁化反転メカニズムを解明することが最終目標である。とくに、この系は希土類イオンの種類を変えることにより、磁氣的挙動が大きく変わる。スピンパリティ問題を含め、希土類イオンの特徴を浮き彫りにすることは非常に重要である。

### 3. 研究の方法

中性子はスピン 1/2 を有し、磁性研究に強力なプローブである。これまでに、さまざまな磁性体のスピンドYNAMICSに関する研究が数多く報告されている。単分子磁石の磁気励起も例外ではない。中性子散乱の利点のひとつは、ゼロ磁場下での測定が可能なことである。粉末試料の場合、磁場を印加すると横磁場の影響により、スピン状態に混成が起こる可能性がある。横磁場の影響は自明ではなく、系のスピン状態を議論するにはゼロ磁場下での測定が重要である。

我々は、3つの錯体 (Ln = Ce, Pr, Nd) について非弾性中性子散乱測定を行い、磁気励起の観測を試みた。測定には J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された冷中性子チョッパー分光器 AMATERAS を用いた。また、磁気緩和を調べるため、J-PARC・MLF の逆転配置型分光器 DNA を用いて中性子準弾性散乱測定も行なった。

### 4. 研究成果

#### (1) 中性子非弾性散乱測定

磁気励起を探索するために、中性子非弾性散乱測定を行なった。図3は Ce ( $J = 5/2$ ), Pr ( $J = 4$ ), Nd ( $J = 9/2$ ) 錯体の非弾性散乱強度マップである。横軸は散乱ベクトルの絶対値  $Q$ 、縦軸は遷移エネルギーである。Ce や Nd 錯体のマップを見ると、2meV 以上の幅広いエネルギー領域に励起が現れていることがわかる。 $Q$  が大きくなると強度が増加していることから、振動励起であると考えられる。Pr 錯体でも同様な振動励起が見られるが、それに加え 3.5 meV 付近に別の励起が出現している。低い  $Q$  で明瞭に散乱が現れていることから、磁気散乱であると考えられる。図4に、Ce と Pr 錯体についてエネルギースペクトルの比較を示す。Pr 錯体で励起のピークが明瞭に現れていることが見てとれる。ここで、ピークのエネルギー幅は 0.6 meV 程度であるが、これはエネルギー位置 3.5 meV での装置のエネルギー分解能 (0.1meV) よりも有為に大きい。これは混成により、エネルギー縮退が解け、分裂しているためであると推察される。

このように、クラマース (Ce, Nd)、非クラマース (Pr) イオンで、磁気励起の振る舞いは

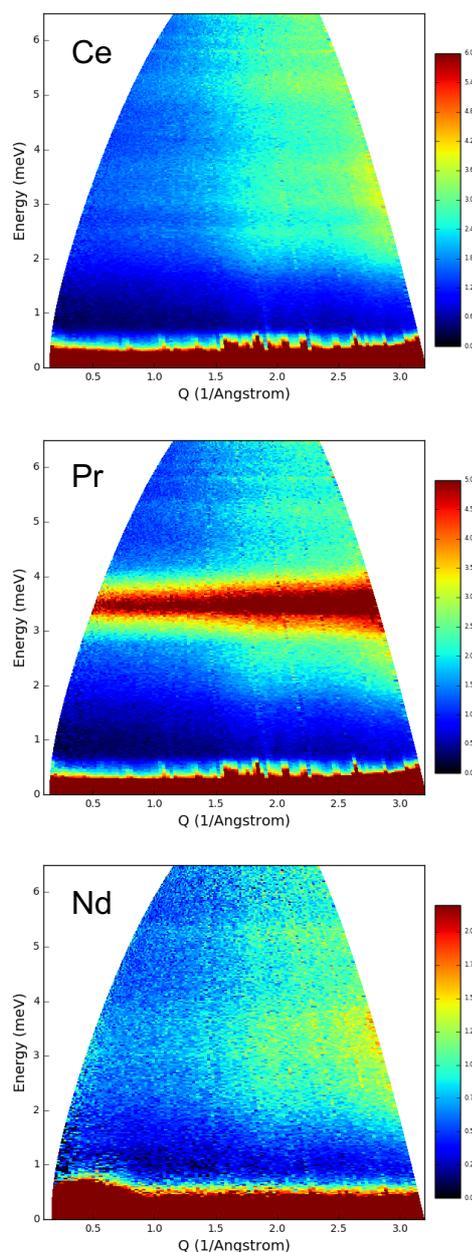


図3：温度 3K における Zn-Ln-Zn 錯体 (Ln = Ce, Pr, Nd) の中性子非弾性散乱強度マップ

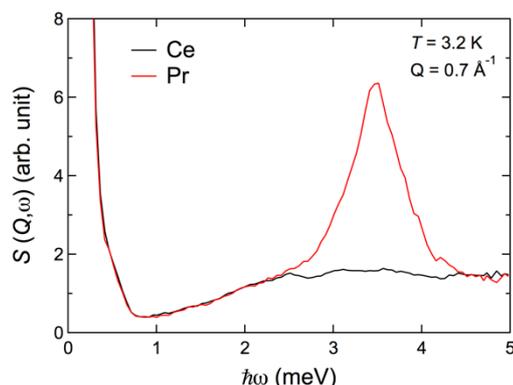


図4：Ce 錯体と Pr 錯体の中性子非弾性エネルギースペクトルの比較

大きく異なる。これは、基底状態の違いが大きく影響していると考えられる。非クラマース系では、基底状態に混成が起り、基底状態の  $J_z$  (角運動量の z 成分) は小さい値をとる可能性がある。Ce や Nd 錯体では、直流磁化率はキュリー則的に発散していく。一方、Pr 錯体では、磁化率は低温でキュリー則から大きく外れ、かなり小さい値を示す。これは Pr 錯体の基底状態の  $J_z$  が小さいことを示唆する。

(遷移エネルギー=0 の) 弾性散乱強度は  $J_z$  の自乗に比例するため、Pr 錯体の弾性散乱強度は小さく、Ce、Nd 錯体は大きいと予想できる。非弾性散乱はその逆で、Pr 錯体の方が大きくなる。例えば、混成を考慮しない場合、Ce の  $|J_z = 5/2\rangle \rightarrow |J_z = 3/2\rangle$  の遷移と、Pr の  $|J_z = 0\rangle \rightarrow |J_z = 1\rangle$  の遷移を比べると、磁気励起の強度は後者のほうが 3.5 倍大きい。これは一番極端な場合であり、実際は混成が起ることにより、強度比はもっと小さいはずである。2~3 倍の強度比であれば、磁気励起は観測されるはずであり、非常に不思議である。

では、Ce と Nd 錯体ではなぜ低エネルギー磁気励起が明瞭に観測されないのか？ここで、2つの可能性が考えられる。1つは、磁気励起のエネルギーが非常に高いことである。もう1つは、何らかの理由(フォノンとのカップリングなど)で、磁気励起がブロードになっている可能性である。本研究では、15 meV までのエネルギー領域で探査を行った。今後、より高エネルギー領域での測定を行い、磁気励起の探査を行う予定である。

本測定により、クラマース、非クラマースイオンで、磁気励起の現れ方が大きく違うことが明らかになった。磁気緩和挙動の起源について最終的な結論を得ることはできないが、今後研究を継続し、起源について明らかにしたい。

## (2) 中性子準弾性散乱測定

図4は Nd 錯体について測定した準弾性散乱スペクトルの温度依存性である。190 K 以上で準弾性散乱(エネルギー = 0 を中心に現れるブロードな散乱)を観測した。ピークのエネルギー幅は緩和時間の逆比例し、幅が広いほど速く緩和していることになる。実際、

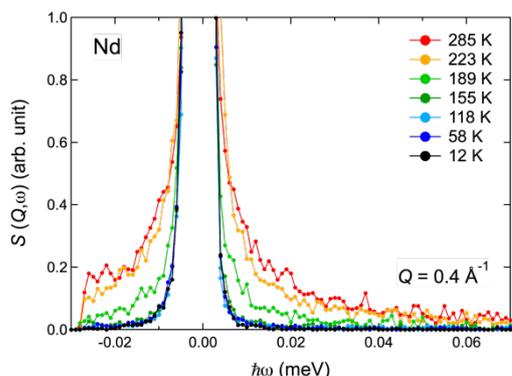


図5 : Zn-Nd-Zn 錯体の準弾性散乱スペクトルの温度依存性

高温ほど幅は大きくなっており、昇温により緩和が活性されていることがわかる。マシンタイムの都合上、短時間測定しか行えなかったため、詳細な解析は難しいが、平成 29 年 6 月に再度測定を行う予定である。緩和挙動の温度変化を解析することにより、活性化エネルギーを算出し、交流磁化率の結果と比較を行う。また、Pr 錯体についても測定を行い、Zn-Ln-Zn 錯体系の磁気緩和の起源について追求したい。

## 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)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 古府麻衣子, 梶原孝志、菊地龍弥、河村聖子、中島健次、山室修、Zn-Ln-Zn 単分子磁石の中性子非弾性散乱、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田市)
- ② Maiko Kofu, Spin dynamics in rare-earth based single-molecule magnets, Future and Current Use of Neutron Spin Echo Spectroscopy in Condensed Matter Research, 2015 年 5 月 13 日、オークリッジ (米国)
- ③ Maiko Kofu, Takashi Kajiwara, Motohiro Nakano, Kenji Nakajima, Seiko Ohira-Kawamura, Giovanna G. Simeoni, Jason S. Gardner, Madhusudan Tyagi, Antonio Faraone, Osamu Yamamuro, Spin Dynamics in Lanthanide-Based Single Molecule Magnets, 1st Japan-Korea Joint Symposium on Protonics and Related Materials, 2015 年 11 月 27 日、京都大学北部キャンパス (京都府・京都市)

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/kofu125/>

## 6. 研究組織

### (1) 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・

任期付研究員

研究者番号 : 70549568