

分子スピン制御による機能性磁性材料の構築

Molecular spin control toward multifunctional magnetic materials

研究代表者 北海道大学大学院 理学研究科 物理学専攻 教授 山本昌司
Division of Physics, Graduate School of Science, Hokkaido University
Professor Shoji YAMAMOTO

和文アブストラクト

強磁性的・反強磁性的の性質を併せ持つフェリ磁性体に注目し、その熱力学・動力学を主として修正したスピン波理論を用いて系統的に解析する。フェリ磁性鎖において、広い温度領域に渡って良好な精度で、比熱や帯磁率など熱力学量を記述することに成功する。

核磁気緩和率の温度依存性は、一般に帯磁率・温度積とは定性的に異なる振る舞いを示し、結晶構造をコントロールすることにより、強磁性的あるいは反強磁性的の側面を演出する。さらに、 $1/T_1$ はユニークな磁場依存性を示し、これは、フェリ磁性体特有の波数 2 次エネルギー分散の間接的観測であることが判明する。

Abstract

We take great interest in low-dimensional ferrimagnets with both ferromagnetic and antiferromagnetic features and investigate their thermal and dynamical properties by means of a modified spin-wave theory. Modified spin waves quantitatively well describe thermal quantities such as specific heat and magnetic susceptibility over a wide temperature range.

Temperature dependence of the nuclear spin-lattice relaxation rate is generally distinct from that of the susceptibility-temperature product, which is ferromagnetic and antiferromagnetic according to the nuclear spin location. The relaxation rate $1/T_1$ exhibits a unique field dependence, which turns out to be an indirect evidence of quadractic dispersion relations of one-dimensional ferrimagnets.

1. はじめに

磁性基底状態をもつ異種混合スピン鎖、すなわち 1 次元フェリ磁性体は、近年の物性分野の中心的課題の 1 つで、特にその理論研究の発展には目を見張るものがある。反強磁性体の基底状態磁化は 0、強磁性体のそれは飽和値を取っており、その意味で、フェリ磁性体は中間的基底状態をもつと言うことができる。より直接的に表現すれば、フェリ磁性体の素励起には 2 つのチャンネルがある。1 つは基底状態磁化を減少させ強磁性的側面をもち、他方はこれを増加させ反強磁性的側面をもち、強磁性的励起はギャップで 2 次の分散を、反強磁性的励起はギャップを呈するに至って、フェリ磁性を強磁性的・反強磁性的融合磁性として定式化し、この 2 面的性質を、温度・磁場・圧力など外的環境により人為的に制御できないかという、問題意識が生まれる。

現在進行するフェリ磁性理論研究は、数物理学的に重要な発展が脚光を浴びているが、こうした活発な議論はそもそも、化学分野の先駆的合成研究に端を発していることは、今後材料応用研究への道を模索するとき、重要となってくる。1 次元的構造をもつ最初の分子フェリ磁

性体 $\text{MnCu}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ は、Gleizes と Verdaguer によって合成された。その後、より 1 次元性のよい $\text{MnCu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{MnCu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が Kahn のグループにより相次いで合成され、構造解析に加えて、帯磁率や磁化曲線の測定も進んだ。

このように、擬 1 次元フェリ磁性化合物の化学的知識の蓄積はかなり進んでおり、その静的性質についてもかなりよく理解されている。しかしその動的性質については、ほとんど手が着いていないのが現状である。核磁気共鳴は、磁性体の磁気輸送・緩和に関して有用な情報をもたらす測定手段であり。我々はここで、核スピン・格子緩和率の理論計算を通して、フェリ磁性体に対する測定実験を先導するとともに、フェリ磁性体特有の磁気緩和特性の解明に努める。

2. 定式化

交替スピン鎖をハミルトニアン

$$H = \sum_j [J(S_j \cdot s_j + s_j \cdot S_{j+1}) + g\mathbf{m}H(S_j^z + s_j^z)],$$

(1)

で記述する。異種スピンの g 因子の違いは無視し、双方等しく g とする。Kahn グループが合成

した複核金属フェリ磁性化合物の物性は、この交替スピン Heisenberg ハミルトニアンでよく再現される。電子スピンと核スピンのエネルギー保存関係を考えると、マグノン1つの直接過程は重要ではなく、マグノン2つの Raman 過程が支配的となる。すると緩和率の一般式は、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4p(gm_B \hbar g_N)^2}{\hbar \sum_n e^{-E_n/k_B T}} \sum_{n,m} e^{-E_n/k_B T} \times \left\langle m \left| \sum_j (A_j^z S_j^z + a_j^z s_j^z) \right| n \right\rangle^2 \mathbf{d}(E_m - E_n - \hbar \mathbf{w}_N), \quad (2)$$

で与えられる。ここで A_j^z 及び a_j^z は双極子結合定数である。電子スピン、核スピンのエネルギー・スケールの違いを考慮し、結合定数の波数依存性が無視できるとすると、スピン波の言葉で緩和率は最終的に、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\hbar(gm_B g_N)^2}{NJ} \times \sum_k \frac{S-s}{\sqrt{(Ssk)^2 + 2(S-s)Ss\hbar w_N / J}} \times [(A^z \cosh^2 \mathbf{q}_k - a^z \sinh^2 \mathbf{q}_k)^2 n_k^- (n_k^- + 1) + (A^z \sinh^2 \mathbf{q}_k - a^z \cosh^2 \mathbf{q}_k)^2 n_k^+ (n_k^+ + 1)], \quad (3)$$

と与えられる。ここで $A^z = A_{q=0^z}$ 及び $a^z = a_{q=0^z}$ は結合定数の Fourier 成分、また n_k^+ , n_k^- はそれぞれ反強磁性的・強磁性的スピン波の運動量分布関数である。

結局緩和率の計算は、ボゾンの分布関数の評価、特にその熱学的発散をいかに回避するかにかかると、その詳細はここでは省くことにする。代わりにここでは、計算の妥当性を示す1つの指標として、今回用いる修正スピン波理論による帯磁率の計算結果を図1に示す。

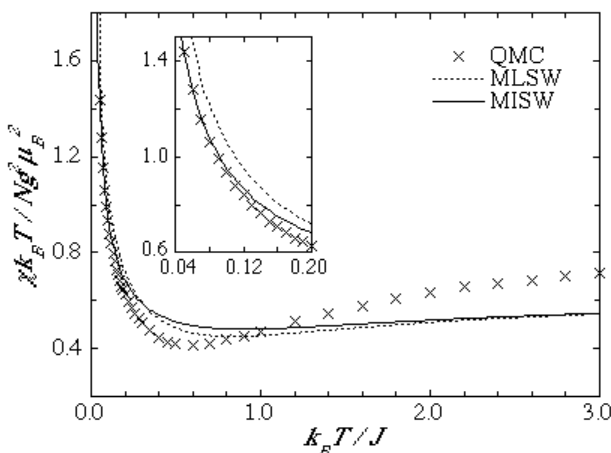


図1：零磁場帯磁率と温度の積の温度依存性。スピン1と1/2が交替するフェリ磁性鎖の場合。点線・実線はスピン波間の相互作用を非考慮・考慮した修正スピン波の計算。×は量子モンテカルロ法計算。

フェリ磁性特有の帯磁率・温度積における極小はよく再現され、特に温度降下とともに、相互作用まで考慮した修正スピン波は、高い精度で帯磁率を再現することが、挿入図よりわかる。極低温領域では、量子モンテカルロ、密度行列繰り込み群等、強力な数値計算手法も万能でなくなることから、修正スピン波理論の有用性は際立って高い。

3. 計算結果

調節可能なパラメータとして、 $A^z/a^z=r$ が残っている。これは大小電子スピンと核スピンの超微細結合定数の比であるが、双極子結合の強さは距離の逆3乗に比例することを考えると、 r は電子スピン系を観測しようとする核スピンの位置を表すことがわかる。この自由度は、強磁性体あるいは反強磁性体には無く、フェリ磁性体特有のものである。後に詳述するように、『どこから観るか』によって、フェリ磁性電子スピン系はさまざまな『顔』を見せる。それは強磁性的であったり、反強磁性的であったりする。反強磁性励起はギャップを伴うため低温では極端に抑制される。つまり電子スピン系が反強磁性的に見えるとき、核スピンは緩和するために電子スピン励起の媒介をほとんど享受することができず、したがって核スピン緩和時間は極めて大きくなる。言い換えれば、核スピンの**磁気記憶力**が格段に増すことになる。磁性核をどこにおくかによって高い磁気記憶力を与えることができ、温度を上げれば急速にその記憶力を減退(核スピンを速やかに緩和)させることができる。こうした動機付けのもとに、核スピン・格子緩和率の温度、磁場、そして核スピン位置依存性を観察してゆこう。

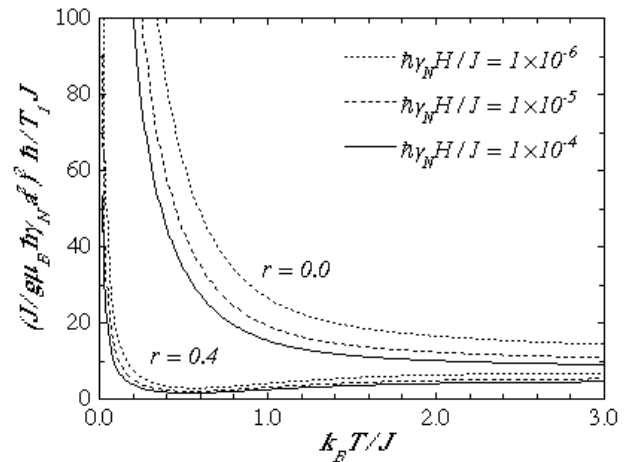


図2：緩和率の温度依存性。スピン1と1/2が交替するフェリ磁性鎖の場合。 $r=0$ は、核スピンと小さい電子スピン s が近接する場合で、Kahn グループが合成した $\text{NiCu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ において、プロトン・スピンから電子スピン系を観ることに対応する。

図2に、相互作用を考慮した修正スピン波理論により計算した、緩和率の温度依存性を示す。帯磁率・温度積に比べて、 $r=0$ の場合単調減少となっているのが対照的である。これはNiCu(C₇H₆N₂O₆)(H₂O)₃2H₂Oに対して藤原、萩原達が行ったプロトン NMRの実験をよく説明している。帯磁率・温度積の単調減少は強磁性的振る舞いであり、核スピンの小さい電子スピンの近接する試料を造れば、電子スピンの強磁性的性質を誇張して、意図的に取り出すことができそうである。

図3に、相互作用を考慮した修正スピン波理論により計算した、緩和率の磁場依存性を示す。磁場の平方根の逆数に比例した振る舞いが興味深い。これは式(3)で、スピン波の分布関数は $k=0$ に圧倒的重みをもつことを考えると、ある程度理解することができる。さらにもとをたどれば、式(3)のシグマ記号直後の磁場依存因子は、核スピン・電子スピンのエネルギー保存を保障するデルタ関数処理から出てきており、電子スピンのエネルギー分散が非線形、波数2次であることに起因する。このようなユニークな磁場依存性は、フェリ磁性特有の波数2次分散の間接的観測に他ならない。

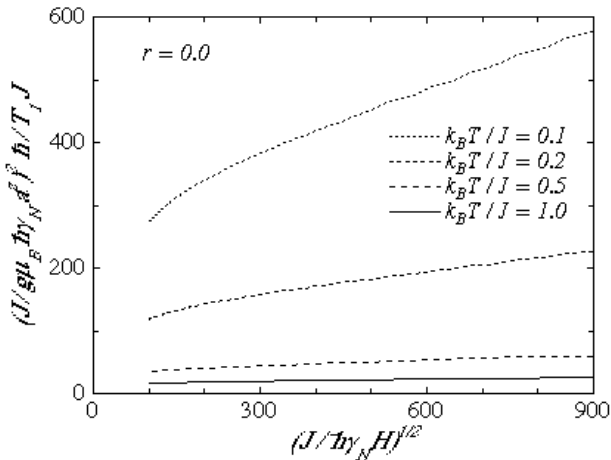


図3：緩和率の磁場依存性。スピン1と1/2が交替するフェリ磁性鎖の場合。

図4にさまざまな異種スピンフェリ磁性体における、緩和率の温度依存性を示す。核スピン位置をさまざまに変えてみると、緩和率、すなわち磁気記憶力は劇的に変化する。(a) $r=0$: 核スピンは小さい電子スピンの極めて近接しており、強磁性的・反強磁性的の両側面が現れる。(b) $r=s/S$: 核スピンは小さい電子スピンの寄っており、このとき強磁性スピン波はほとんど観えないため、反強磁性的側面が誇張されて現れる。(c) $r=S/s$: 核スピンは大きい電子スピンの寄っており、このとき反強磁性スピン波はほとんど観えないため、強磁性的側面が誇張されて現れる。

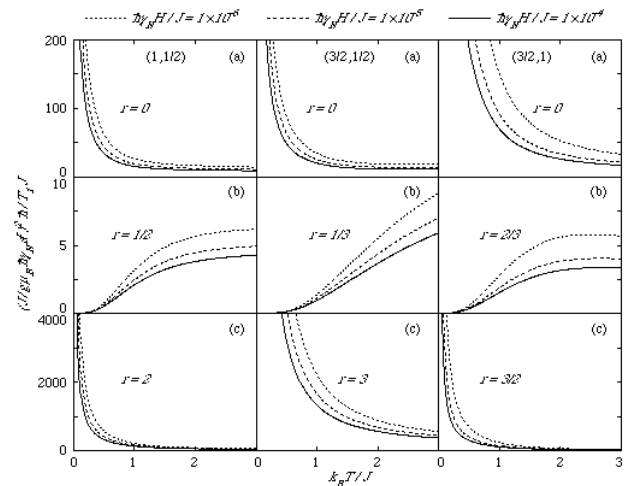


図4：さまざまな構成スピンの場合の緩和率の温度依存性。 $r=s/S$ を満たす位置にある核スピンは、ほとんど緩和しないことがわかる。

Kahn グループの複核金属錯体の他にも、遷移金属と有機ラジカルを交互配列したハイブリッド・フェリ磁性体、新奇なトリラジカル分子を用いた純粋有機フェリ磁性体、またスピンは銅イオンが供出する1/2で単一であるものの、格子形状による幾何学フェリ磁性体など、実に多種多様な低次元フェリ化合物が合成されている。ここで紹介した理論を検証する舞台は豊富に準備されており、今後、物性観測が加速的に進むことを期待したい。

4. 単分子フェリ磁性体

これまで紹介してきた理論研究は、1次元フェリ磁性体に対するものである。低次元特有の新奇な量子物性という観点からは、0次元、すなわちクラスター単分子は、さらに興味深くエキゾチックな系である。90年代後半、『単分子磁石で磁化の量子トンネル現象が観測された』という論文がNatureに発表されて以来、磁性クラスター研究は爆発的に増加し、著しく発展した。本研究課題の申請書類を整えていた頃には想定しなかったものの、修正スピン波理論の予想以上の発展、また実験研究の一段の進展を経て、最近になって、単分子磁石の代表格 Mn12核錯体について、理論・実験の特筆すべきタイプアップ研究が成功した。

Mn12核錯体は、図5に示すように、3価と4価のMn核が反強磁性的に結合して、 $S=10$ という巨大スピンをもつフェリ磁性基底状態を実現している。3価のMnイオン・サイトには、Jahn-Teller歪みのため一軸異方性が存在し、分子全体としての磁化10と-10の状態間には、エネルギー障壁が存在する。この一方の状態が、如何にして他方の状態へ緩和してゆくかという

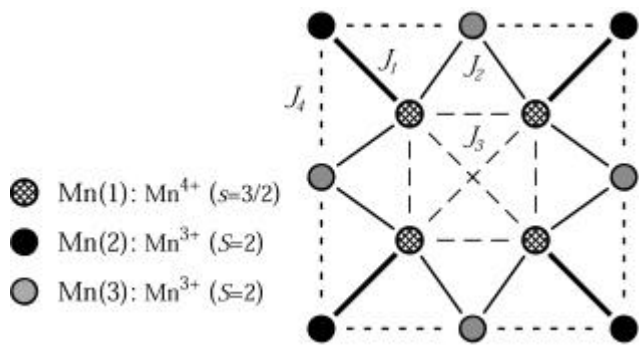


図 5 : Mn₁₂ 核錯体の分子構造と磁氣的相互作用。

のが、最大の興味の1つである。こうした観点から NMR 観測が精力的に行われている。

本専攻低温物理学研究室の古川博士はこの第一人者であり、我々は彼らの観測データを理論的に再現することで、未だ複数説が錯綜する Mn₁₂ クラスタ内の複雑な交換相互作用パラメータについて、その同定を試みた。図 6、図 7 は、緩和率の温度・磁場依存性観測データを、修正スピン波理論で再現することに成功したもので、この時 $J_1 = -150 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -60 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -30 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = 30 \text{ cm}^{-1}$ と設定している[図 6, 7 のそれぞれ(b)]。電子スピン共鳴や帯磁率データはこれを支持するが、最近になって異論も提出されている。さらなる理論研究が必要であろう。

クラスタを巨大スピン 10 の剛体として阻視化する現象論は盛んであるが、クラスタ内の微視的磁気構造まで踏み込んだ理論は希少で、結果、量子磁気緩和の微視的機構は、未だ解明の余地が多い。我々のアプローチは、こうした状況に一石を投ずるもので、今後、理論・実験のさらなる連携が加速することを期待したい。

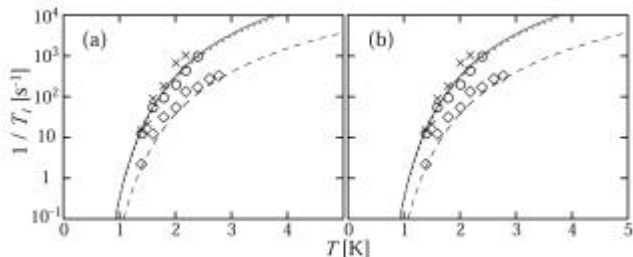


図 6 : 3 つの非等価な Mn サイトそれぞれの上での、⁵⁵Mn 核スピン・格子緩和率の温度依存性。シンボルは観測値、線は修正スピン波理論計算。

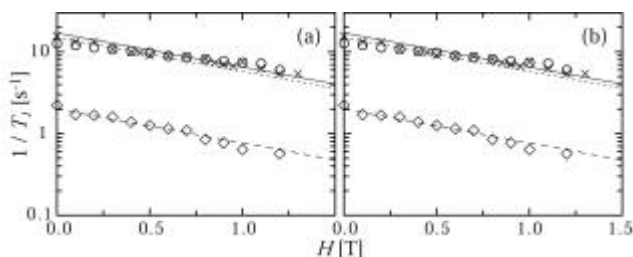


図 7 : 3 つの非等価な Mn サイトそれぞれの上での、⁵⁵Mn 核スピン・格子緩和率の磁場依存性。シンボルは観測値、線は修正スピン波理論計算。

5 . おわりに

修正スピン波理論を用いて、1次元さらには0次元の、フェリ磁性現象の解明、ひいては新奇物性の開拓に努めてきた。今後、量子モンテカルロ法や密度行列繰り込み群など、大規模計算物理学的手法も併用して、物性解釈をより定量的にしてゆくことを考えている。

一方、ここでは紹介しきれなかった、フェリ磁性体における多重マグノン散乱過程の観測可能性など、さらに興味深い理論の蓄積も進んでいる。現在複数の NMR 実験研究室に、理論の検証と新奇物性観測を呼びかけている。

6 . 論文リスト

1. Nuclear spin-lattice relaxation in ferrimagnetic clusters and chains: A contrast between zero and one dimensions.
H. Hori and S. Yamamoto:
Phys. Rev. B **68**, No. 054409, 1-6 (2003).
2. Bosonic representation of one-dimensional Heisenberg ferrimagnets.
S. Yamamoto:
Phys. Rev. B **69**, No. 064426, 1-9 (2004).
3. Static and Dynamic Properties of Antiferromagnetic Heisenberg Ladders: Fermionic versus Bosonic Approaches.
H. Hori and S. Yamamoto:
J. Phys. Soc. Jpn. **73**, No. 3, 549-552 (2004).
4. Nuclear Magnetic Relaxation in the Haldane-Gap Antiferromagnet: Ni(C₂H₈N₂)₂NO₂(ClO₄).
S. Yamamoto and H. Hori:
J. Phys. Soc. Jpn. **73**, No. 4, 822-825 (2004).
5. Nuclear spin-lattice relaxation in one-dimensional Heisenberg ferrimagnets: Three-magnon versus Raman processes.
H. Hori and S. Yamamoto:
to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **73**, No. 6 (2004).