

光励起を利用したスピン多重度制御 Spin Multiplicity and Phase Control by using Photo Induced Phenomena

東北大・金研 野尻浩之, 田中卓也, 吉居俊輔, 長尾智将, 鳴海康雄
九大先導化学 佐藤治

¹H. Nojiri, ¹T. Tanaka, ¹S. Yoshii, ¹T. Nagao, ¹Y. Narumi and ²O. Sato

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

1. はじめに

本研究の目的は、配位化学的手法で作製される錯体分子スピン系において、光誘起スピントスオーバー現象を利用した相制御を実現することである。錯体分子スピン系においては、通常定まったスピン多重度の下で様々な物性発現を行う。例えば、結晶を構成する錯体分子のもつスピンが1であれば、異なった機能を持たせるためには、異なった物質を用意して、スピン間の相互作用などを制御し、強磁性や反強磁性などの状態を実現する。しかし、それらは全てスピン1の状態において実現出来る相に限られており、1つの物質では基本的に1つの磁気状態しか実現できない。一方で、錯体分子のスピン多重度を制御できれば、1つの物質で非常に多様な量子相制御実現できる。例として、錯体分子を1次元に配列した鎖状のスピン系を考えれば、個々の錯体のスピン多重度を、1/2、1、5と変えると、順に量子ソリトン状態、量子共鳴固体状態（ハルデン状態）、古典的1次元鎖磁石といった全く異なる量状態間の相転移が実現できる。

錯体分子のスピン多重度は、光誘起スピントスオーバー転移のように光で制御出来るものがある。今、光を用いて低スピン-高スピン状態を移行させれば、1つの構造で異なったサイトスピンをもつ物質を実現できる。さらに、スピン系自体を異なる磁性イオンからなるヘテロスピン系にすれば、光誘起によりサイト毎のスピン状態制御の切り分けも可能であり、さらに多様な相が実現できる。このような相制御は、これまであまり行われておらず、その実現は重要な意義がある。

2. Fe₂-Co 鎖構造とスピントスオーバー転移

今回我々は、Fe₂-Co の 1 次元構造を有する [Fe(Tp)(CN)₃]₂Co(bpe)·5H₂O に関して、スピンの多重度制御による相変化について研究した。この物質の構造を Fig. 1 に示す。佐藤らにより合成されたこの物質は、電荷移動を伴うスピントスオーバー転移を 150 K 付近において起こす。

高温の常磁性状態では Fe III 価(S=1/2)+Co II 価(S=3/2)であるが、低温の非磁性状態では Co から Fe に分子式あたり1つの電荷移動が起こると、Fe III 価の 1/2 が Fe II 価(S=0)に、Co II 価は全てが Co

III 価(S=0)に転移する。しかし、実際にこの電荷移動は 100%起こるわけではなく、70%程度に留まると帯磁率測定から推測されているが、これが本質的なものか、転移の効率の問題なのかは確定していない。

理想的に1電子が移動した場合は、2つのFeイオンの1つだけにS=1/2のスピンが残るので、量子ゆらぎの大きなS=1/2のスピンが非磁性のCoを介して弱く結合した1次元鎖となる。一方、高スピン状態では、S=1/2のスピン2つがS=1のスピンを形成し、これとCoのS=3/2のスピンが結合したフェリ磁性鎖となる。この転移は、温度の他、光照射や溶媒の脱着によっても制御可能である。従って、光によって量子的な1次元鎖と古典的なフェリ磁性鎖の間の相制御が出来る可能性がある。

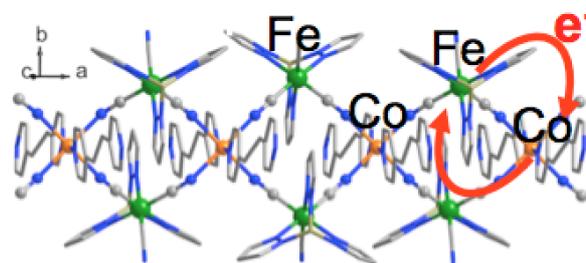


Fig. 1 Structure of Fe₂-Co complex

3. 低スピン-高スピン転移による磁気状態変化

この物質は、実際には鎖間の磁気相互作用が無視出来ず、低温において3次元磁気秩序を示す。そのため、先に述べたような顕著な相変化は、実際には起こらず、有限温度における性質に反映するだけである。

今回我々は、光による基底状態の磁気秩序の変化を ESR と比熱により研究した。この物質の低温における光照射を行うと、スピン状態の変化により新しい ESR 信号が出現する。この信号強度は照射時間と共に増大し、SQUID による磁化の変化と良い相関がある。

光照射では進入長の問題から、相変化が試料の一部に留まるので、それと同等の変化を示す溶媒制御した試料に関して測定した低温における ESR の周波数-磁場ダイアグラムを Fig. 2 に示す。ここで、溶媒制御とは結晶溶媒である水分子を脱離す

ることであり、脱離が起こると高スピン状態が低温でも安定化することが確認されている。

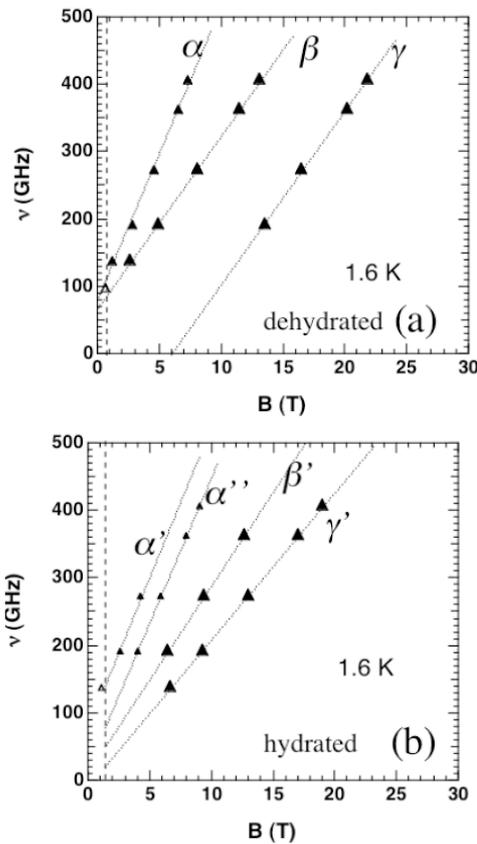


Fig. 2 ESR frequency-field diagrams of (a) dehydrated sample and (b) hydrated sample. In sample (a), high spin state is stabilized.

低温では鎖間の相互作用のために 3次元秩序が生じ、そのために、ESRの励起はスピン波励起となる。実際に、Fig.2に示すような異方性による励起ギャップを有する複数のモードが観測される。モードが複雑なのは多結晶による測定のためであるが、 γ モードに着目すると、有限の磁場で零周波数となっており、これは磁化のメタマグ的な転移と対応している。今回の結果をこのモードに注目して見ると γ モードの臨界磁場は、高スピン状態の試料では顕著な増大を示す事がわかる。これは、スピン多重度変化によりサイトのスピンの大きさが大きくなり、その結果、低温の磁気秩序状態が安定化し、異方性の強く結合の強固な秩序状態へと転移したと考えれば理解出来る。

実際、転移磁場と関係する ESR のスピン波の零磁場ギャップの大きさは、交換結合と異方性の幾何学的平均に関係していることが知られており、スピンの大きさの変化と異方性の大きな Co スピンの復活により、交換結合と異方性の両方が増大するために転移磁場が数倍にも大きくなったものと考えられる。

4. 高スピン状態の秩序の比熱による研究

スピン多重度の変化を評価する方法の1つは系のエントロピーを測定することである。今回、溶媒離脱した試料の比熱を測定した結果を Fig. 3 に示す。この結果を見ると 7 K 付近に磁気秩序によるピークが見つかった。この転移温度は光励起した試料における帯磁率のピークに対応している。この転移の特徴を見るために磁場を 1 T 加えて測定したところ、比熱ピークがほぼ消失する結果が得られた。これは磁気秩序の原因となっている鎖間相互作用が弱い事を示していると考えられる。

次に、この零磁場の比熱からエントロピーを求めた。エントロピーはスピンの多重度に関係しているので、そこから高スピン状態の凍結の割合を定量的に評価出来る。その結果、最低 50 % 程度のスピンの電荷移動による高スピン状態にあることがわかった。この値は帯磁率による推定値と大きな矛盾はない。

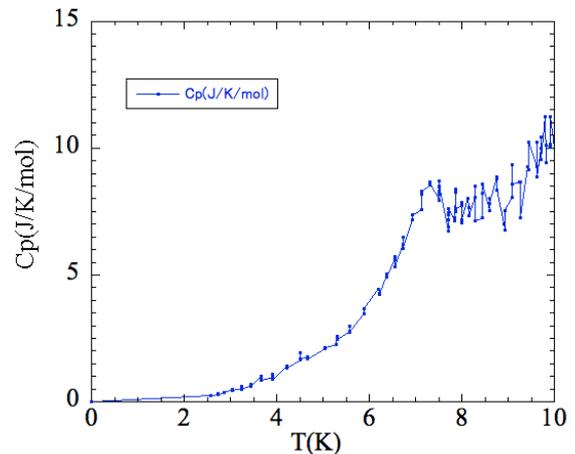


Fig. 3 Specific heat of dehydrated sample.

5. まとめ

以上のように、今回我々は、スピントスオーバー転移に起因するスピン多重度の変化と磁気秩序の関係を ESR と比熱により研究し、光誘起により 2つの異なる性質をもつ磁気秩序が生じることを見出した。また、その転移におけるエントロピー変化からスピン転移の比率を評価することに成功した。今後、類縁物質で鎖間の磁気相関が弱い物質を探求することで、さらに劇的な相変化を見出す事が期待される。

参考文献

[1] S. Yoshii, H. Nojiri, O. Sato, High-field ESR on Light-Induced Transition of Spin Multiplicity in FeCo Complex, *J. Low Temp. Phys.* **170**(2012) 383-388.