

スピנקロスオーバー錯体[Mn^{III}(taa)]の強磁場分光測定 High field spectroscopy of the spin crossover complex [Mn^{III}(taa)]

木村尚次郎¹, 澤田祐也¹, 渡辺和雄¹, 中野元裕²

¹ 東北大・金研, ² 大阪大・工

S. Kimura¹, Y. Sawada¹, K. Watanabe¹ and M. Nakano²

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Graduate School of Engineering, Osaka University

1. はじめに

分光測定は、1) 測定対象が強相関電子系、半導体、分子性化合物など極めて広汎であり、2) いくらかの周辺光学部品を準備することで反射・透過スペクトル測定、発光分光、ラマン散乱等の多彩な技法による実験ができる、などの特徴を持ち様々な分野への展開が可能な測定手段である。これと超伝導磁石あるいはハイブリッド磁石を組み合わせた強磁場分光は、磁場誘起による電子状態変化の解明や格子変形を伴う磁気転移等の興味深い現象の発現機構に関する知見が得られるなど優れた測定手法である。金研強磁場センターでは過去にも強磁場分光測定が行われ数々の成果が得られているが[1]、現在、近赤外から紫外光領域で使用可能な汎用性の高い分光器を改めて準備し、強磁場分光測定を行うための実験環境の立ち上げに取り組んでいる。本研究では、基本的な光学測定である反射光スペクトル測定を強磁場中で行う装置を開発し、その動作試験を兼ねてスピנקロスオーバー錯体[Mn^{III}(taa)](H₃(taa) = tris(1-(2-azolyl)-2-azabten-4-yl)amine)に関する分光実験を行った。

2. 実験方法

2-1 反射分光測定装置

Fig.1 に反射スペクトル分光測定装置の試料ホルダー近傍の概略図をしめす。光源には近赤外から紫外光領域をカバーする重水素およびタングステンハロゲンランプを使用する。分光器には一般的なシングル回折格子型分光器を用い、光検出器には多チャンネル CCD カメラを使用する。多くの場合、磁場中光学実験には光学窓の付いた横置き型スプリット磁石が用いられるが、この種の磁石の市販品が発生できる最高磁場は9 T程度に限られる。これに対し、本研究ではより高い磁場中での実験を可能とするため、縦置きソレノイド型磁石を用いる。強磁場センターで以前行われていた様に[2]、磁石内への光の導入および取り出しには光ファイバーを使用する。光ファイバーによって磁場中心付近に導入された光は、非球面凸レンズによって平行ビームとなる。さらにビームスプリッターで光路を水平方向にし、レンズで集光した光を試料に照射する。試料からの反射光

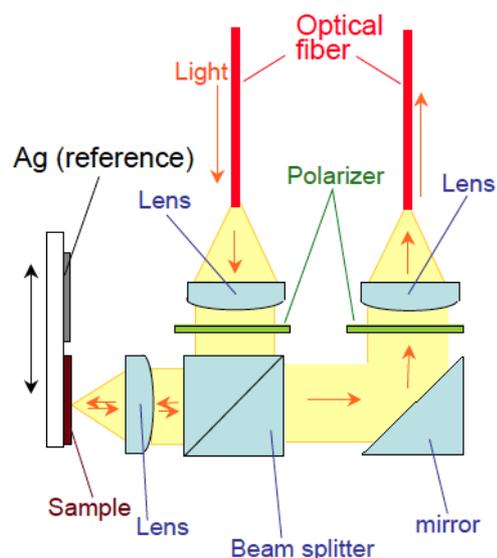


Fig.1 Schematic view of the reflection type optical spectroscopy system

はビームスプリッターを透過した後、ミラーと非球面凸レンズを経由してもう一方の光ファイバーに入射されて磁石外に取り出される。この反射光を分光器を介して CCD カメラで検出し試料の反射スペクトルを測定する。試料ホルダーは測定プローブの外部からの上下動が可能で、試料とリファレンスの Ag ミラーの反射光を交互に測ることで、規格化された反射スペクトルを得る。また、非球面凸レンズの直下にはプローブの外部から偏光方向を変えることが可能な偏光板を装着できる。本研究の[Mn^{III}(taa)]に関する実験では、偏光板を取り外して測定を行った。プローブ全体はステンレス製の容器に挿入して実験を行う。300~1200nm の波長範囲で強磁場センターの液体ヘリウム浸漬冷却型超伝導磁石を用いた測定が現在可能である。

2-2 スピנקロスオーバー錯体 [Mn^{III}(taa)]

一般に 3d 電子を 4~7 個持つ遷移金属イオンは結晶場と原子内クーロン相互作用の大小関係によって低スピンあるいは高スピン状態のいずれかをとるが、両者のエネルギーが近い場合、外場の変化に伴って低-高スピン状態間の転移を示す場合があり、これをスピנקロスオーバーと呼ぶ。Mn^{III} が磁性を担う [Mn^{III}(taa)]は、3d⁴ イオンについて初めてスピנקロ

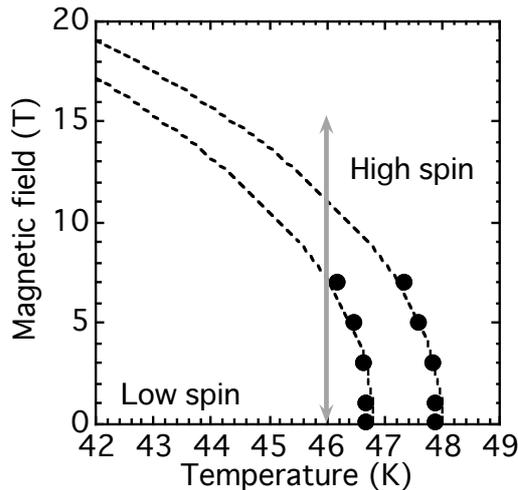


Fig.2 Phase diagram of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$

スオーバー転移が報告された錯体化合物である[3]。この物質は転移温度 $T_c \sim 47 \text{ K}$ において、 $S=1$ と $S=2$ の低-高スピン状態間クロスオーバーを示す。比較的低い転移温度を持つことから、磁場誘起による低スピンから高スピンへの完全な状態転換が可能であることが、パルス強磁場を用いた実験によって示されている[2]。本研究では、この物質の粉末試料について反射分光測定を金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの 18 テスラ超伝導磁石 (18T-SM)を用いて行い、磁場誘起スピントロニクスに伴う光学スペクトルの変化を観測した。

3. 実験結果

Fig.2 に $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の温度磁場相図を示す。丸印は過去の帯磁率測定から得られた磁場中のスピントロニクスオーバー転移温度、点線は熱力学的な考察に基づいた理論曲線である[4]。この物質のスピントロニクスオーバーは 1 K 程度のヒステリシスを伴って生じる。転移温度近傍の 46 K 付近であれば、15 T 程度の磁場で低スピンから高スピン状態の磁場誘起スピントロニクスオーバーを起こすことができることがわかる。Fig.3 に温度 46.3 K、600 ~ 900 nm の波長範囲で観測された $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の反射光スペクトルの磁場変化を示す。実験はまず零磁場から 15T までの磁場上昇過程でスペクトルの磁場変化を測定し、その後、磁場下降過程での測定を行った。磁場の上昇に伴うスピントロニクスオーバー転移によって、10 T と 15 T の間で反射スペクトルの変化が見られている。またヒステリシスがみられ、磁場下降過程ではスペクトルの変化は 8 T と 5 T の間で観測されている。この結果は Fig.2 の帯磁率測定から得られた相図と一致している。630nm 付近のスペクトルが下側にへこんだ領域が試料による光吸収帯である。これは我々が後に行った光吸収実験と合致する結果である。過去のいくつかの Mn^{III} 錯体に関する分光実験の結果[5]との

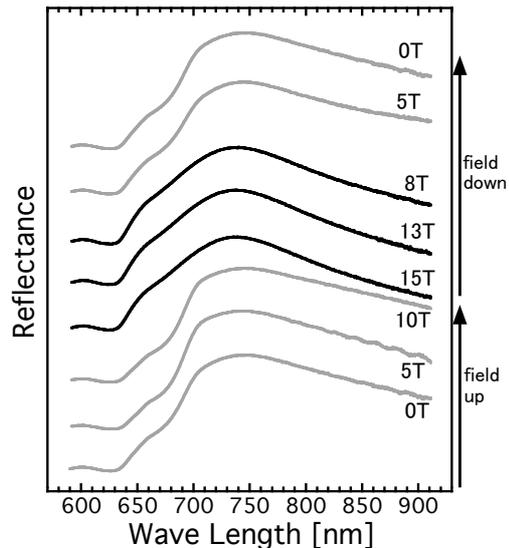


Fig.3 Field dependence of the optical spectra observed in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$

比較から、高スピン状態でみられたこの波長域の吸収帯は、結晶場によって分裂した Mn^{III} の $5D$ 準位間スピン許容遷移に対応していると考えている。

4. まとめ

光ファイバーを用いて磁石内への光の導入・取り出しを行う測定プローブを作成し、強磁場中反射分光測定装置を立ち上げた。この装置を用いてスピントロニクスオーバー錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ の分光実験を行い、磁場誘起スピントロニクスに伴う光反射スペクトルの変化を観測した。今後は、光吸収スペクトル測定やラマン散乱測定等を行うことを計画している。

謝辞

強磁場分光測定装置の開発にあたり有益なご助言をいただいた千葉大学大学院理学研究科 音賢一教授と東京大学大学院新領域創成科学研究科 有馬孝尚教授、分光実験を行うに際しご支援をいただいている東北大学金属材料研究所 野尻浩之教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] 例えば N. Kojima, H. Okada, M. Kawarazaki, I. Mogi, M. Takeda, G. Kido, Y. Nakagawa and K. tsushima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3082.
- [2] G. Kido and Y. Nakagawa: *Proc. Int. Symp. Magneto-Optics*, *J. Magn. Soc. Jpn.* 11 (1987) Suppl. p. 149.
- [3] P. G. Sim and E. Sinn: *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 241.
- [4] S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano, G. Matsubayashi: *Phys. Rev. B* **66** (2005) 212412.
- [5] T. S. Davis, J. P. Fackler and M. J. Weeks: *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1994.