

ヘテロメタル分子磁性体における量子トンネル Quantum Tunneling in Hetero-metallic Magnetic Molecules

東北大・金研
電気通信大

野尻浩之, 林美咲
石田尚行

¹H. Nojiri, ¹M. Hayasi and ²T. Ishida

¹Institute for Materials Research, Tohoku University

²University of Electro-Communications

1. はじめに

孤立したスピンの反転は、熱的なゆらぎによる反転と量子力学的なゆらぎによるトンネル効果の2つの要因によってもたらされるが、その2つを実験的に区別することは、量子的なスピン操作の基本である。物質中のスピンは、常にフォノンや他のスピンの相互作用によって、バルクの熱浴と接触しておりその結合を制御するのは容易ではない。まず行うべきことは超低温化による熱緩和の抑制および稀釈化によるスピン間相互作用の制御である。これらは熱緩和を抑制は出来るが、ゼロにする事は出来ないので、何らかの他の手法が必要となる。

我々は、外部場を高速に掃引することで、熱浴とスピンを実効的に切り離して、量子的な断熱遷移を観測出来ることを実証してきた。具体的には、定常磁場とパルス磁場を組み合わせた複合磁場によりトンネル確率の絶対値測定を可能にし、反転率が1になることを見出した。

研究の次のステップとしては、内部場を利用して情報を保持することが必要である。異方性の強く長い磁気モーメントと等方的な短いスピンの結合した系を用いれば、短いスピンは長いスピンの作る内部場と外部場の合成磁場の下で運動を行うことになり、等価な2スピン系に比べて制御性の向上が期待できる。そのためには、まず2つのスピンを有するヘテロメタル系の物質の研究を推進する必要がある。今回、我々は、大きさの異なるスピンからなるヘテロメタル系の分子磁性体に着目して、その性質の研究を行った。

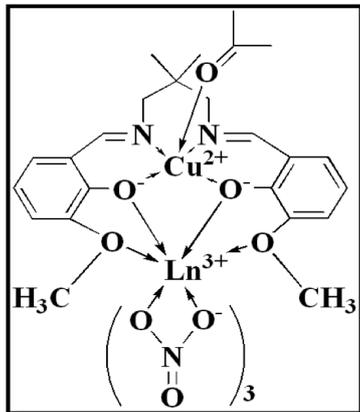


Fig. 1 Structure of Ln-Cu complex

2. Ln-Cu ヘテロメタル錯体

今回主に研究した Ln-Cu 錯体の骨格構造を Fig. 1 に示す。Cu イオンには N と O が配位し、希土類イオンとの間は酸素で2重に架橋されている。軌道の配置としては dx^2-y^2 軌道が Cu-O ボンド方向に伸びていると考えられている。Ln に関しては Gd から Er までの重希土類を置換することが可能である。例えば Tb では $S=3, L=3$ で $J=6$ であるが、Er では $S=3/2, L=6$ で $J=15/2$ となる。このように、重希土類では原子番号が増えると共にスピン成分が減少し、軌道成分が増大する。この変化によりどのように 4f と 3d 間の磁気結合が変化するかを見積もることが必要である。

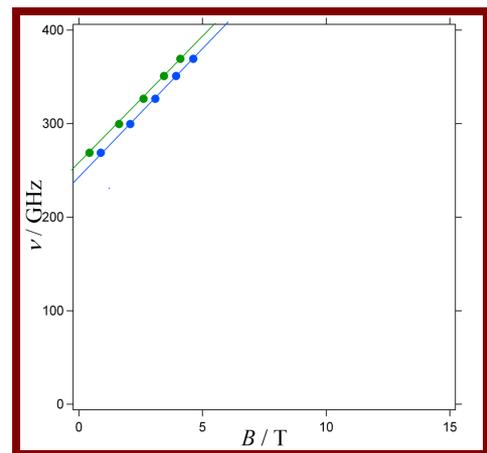


Fig. 2 Signal of zero field tunneling reversal

3. EPR の実験結果とモデル化

磁気結合を調べるために行った Ln=Dy の場合の EPR の周波数-磁場プロットを Fig. 2 に示す。周波数磁場プロットの傾きを見ると $g=2$ 付近にあり、Cu イオンの EPR を観測したものと同定できる。ちなみに Dy の g 値は自由イオンにおいて 1.3 程度である。2 番目の特徴として、零磁場で有限の共鳴周波数を示していることがわかる。このことは、Cu イオンのスピンが強磁性的な相互作用による正の内部磁場を受けていることを示している。その大きさは周波数にして約 240 GHz であり、8-9 T 程度の内部磁場に相当する。もし、相互作用の符号が負で反響磁性的であれば、零磁場の切片は負となるため、有限の共鳴磁場で零周波数となるようなモードが観測される筈である。この場合のハミルトニアンは、以下のよう表される。

$$H = -J_{Ln-M} (S_{Ln}^z \cdot S_M) + m_B H^z (g_{Ln} J_{Ln}^z + g_M S_M)$$

ここで、Ln, M はそれぞれ 4f と 3d イオンを表す。このハミルトニアンでは、希土類の全ての J 多重項を取り入れる代わりに、低温で基底状態となっている最大多重項のみを考慮する。このような近似により、希土類イオンは上下の自由度のみをもつイジングスピン系として表現され、ハミルトニアンは大幅に簡素化される。

実際の物質においては、異方性が大きな希土類はイジング的に振る舞うことが期待され、エネルギー準位を議論する上では、この有効ハミルトニアンが適用出来る。

4. 磁気結合の原子番号依存性

同様の測定を系統的に行うことにより求めた磁気相互作用の原子番号依存性を Fig.3 に示す。相互作用は Gd で最も大きく、原子番号とともに単調に減少する。また符号は全て正であり、強磁性的な相互作用となっている。比較のために、Cu を V に置き換えた場合も示す。この場合は、相互作用の大きさは逆転し、原子番号とともに大きさが単調に減少する傾向は共通している。共通した傾向が同じ原因によるものだと考えると、4f イオンのうちで 3d 軌道と結合するのはスピン成分であり、そのためスピン成分が小さくなると相互作用が減少するという仮説が考えられる。なお、図において Gd に関しては EPR による結果ではなく、帯磁率の温度変化による結果である。

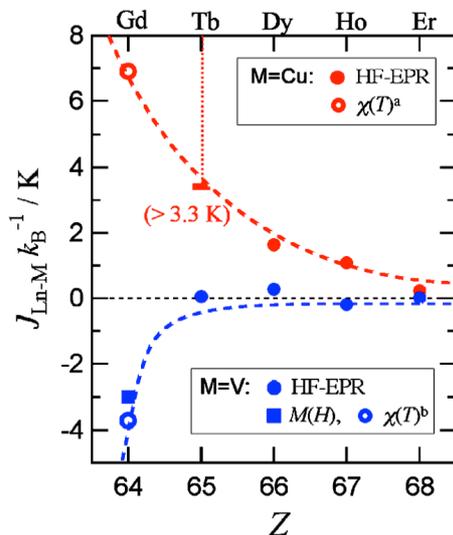


Fig. 3 Atomic number dependence of exchange coupling in Ln-Cu complex.

5. 遷移要素と非イジング性

上記に述べたように、今回 Gd においては EPR で内部磁場のバイアスを受けた磁気共鳴が観測されない一方で、帯磁率では大きな強磁性相互作用の存在が示され、一見矛盾する結果となった。この事を説

明するために EPR の遷移要素に関して考察する。EPR は磁気双極子相互作用により許容となるために、一般的に合成スピンは保存され、その z 成分である S_z が 1 変化する遷移が許容であり、それに加えて状態の混成があれば、高次の遷移も可能になる。

今回は磁気結合をした 2 つのスピンの EPR を観測したわけであるが、その遷移の起源は系をどのように捉えるかによって異なる。磁気結合をした結果、4f と 3d で新しい J を形成すると考えれば、Cu スピンの反転は合成スピンの保存則を破っているとも考えられる。そもそもイジング模型では、4f には横成分がないので、遷移行列要素は生じない。従って、今回提案したイジングの取り扱いは、エネルギー準位の議論には適用出来ても、遷移に関しては、適当でなく、実際には、4f の磁気モーメントの横成分が遷移に寄与していると考えられる。このことは、逆に言えば等方的な S 状態からなる Gd においては、合成スピンによる保存則が厳密に成り立つために、EPR 遷移が観測されないと考えられる。

遷移行列は、状態間の混じりであり、量子トンネルにおけるギャップに関係する量であるので、今回の系では Gd-Cu ではトンネル確率は小さく、他の系ではトンネル確率が大きいことを示している。実際に、磁化過程において観測される量子トンネルによる磁化反転においては、予想された結果が見出されている。

5. まとめ

以上のように、希土類と 3d 遷移金属からなるヘテロメタル系の分子磁性体は、磁気相互作用と系のトンネルギャップを系統的に変化させながら量子トンネルを研究できる系であることが明らかになった。また、希土類イオンは強い異方性と長い磁気モーメントのために、その反転が抑制され、量子ゆらぎの大きな 3d 遷移金属のスピンに対して内部場として作用すると見なせる。このことは、希土類のスピンへの制御により、エネルギー準位を操作できる可能性を示しており、量子トンネル研究の新しいモデル系となることが期待される。

参考文献

[1] A. Okazawa *et al.*, Ferromagnetic Gd-Cu, Tb-Cu, and Ho-Cu Couplings in Isomorphous $[Ln_2Cu]$ Complexes, Chem. Lett. 39(2010)1331-1332.