

希土類単分子磁石の スピンドYNAMIX

東大物性研, 奈良女大理^A, 阪大工^B, J-PARCセ^C
古府麻衣子, 梶原孝志^A, 中野元裕^B, 中島健次^C, 河村聖子^C,
菊地龍弥^C, 稲村泰弘^C, 山室修

単分子磁石(SMM)とは

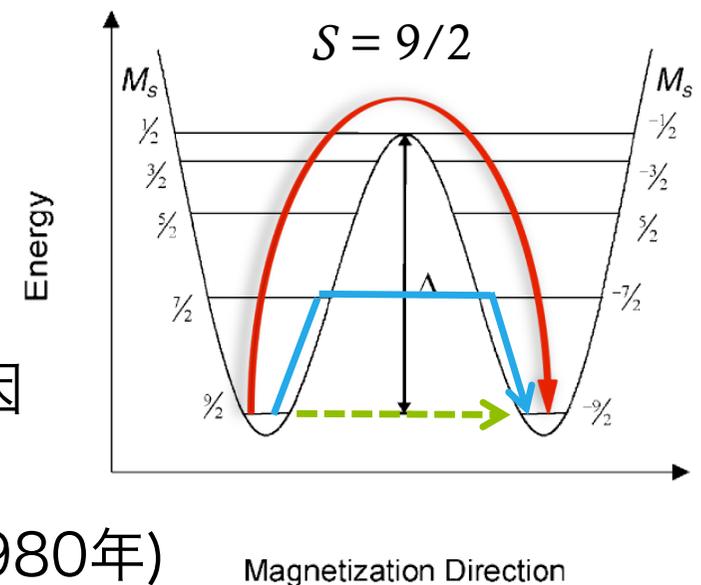
- 分子ひとつが磁石のように振る舞う物質群
- ナノサイズの磁気クラスターがある
- 履歴現象(保磁力)を示す → 磁気デバイス
- 基本的に孤立系(有機分子によって磁気モーメントが隔てられている)
- 大きな一軸異方性、磁気モーメントが原因(エネルギー障壁： DS_z^2 大)
- 最初のSMM：Mn₁₂-acetate ($S=10$) (1980年) 報告されている殆どのSMMが3d遷移金属原子型
- 近年、希土類原子を含むSMMも発見された

大きな磁気モーメント ($L \neq 0$)
エネルギースケールが大きい
少数の磁気イオンでSMMが形成可能

古典的な熱活性過程

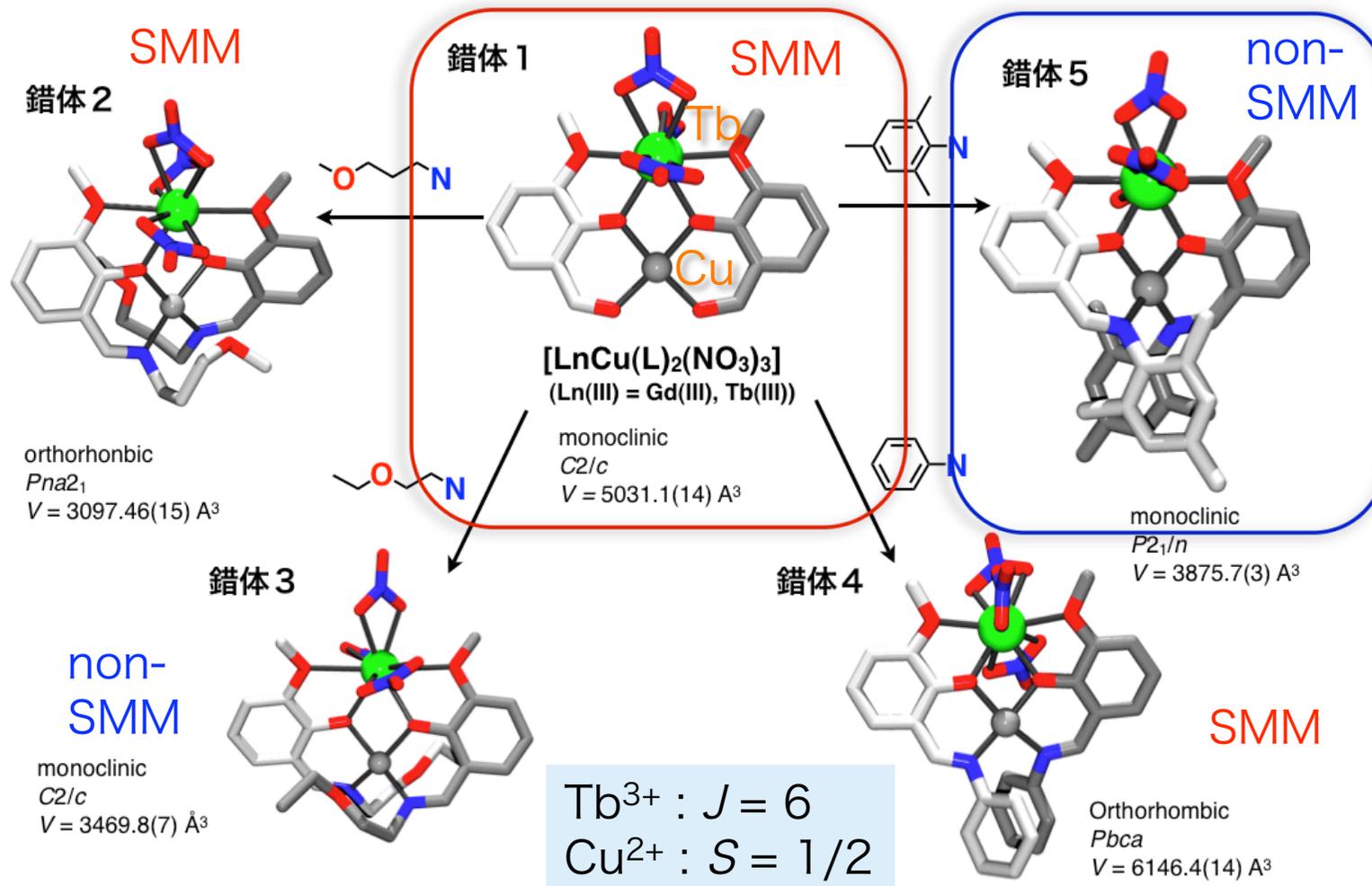
熱支援トンネリング過程

純粋なトンネリング過程



二核錯体希土類SMM

T. Kajiwara *et al.* (2008)

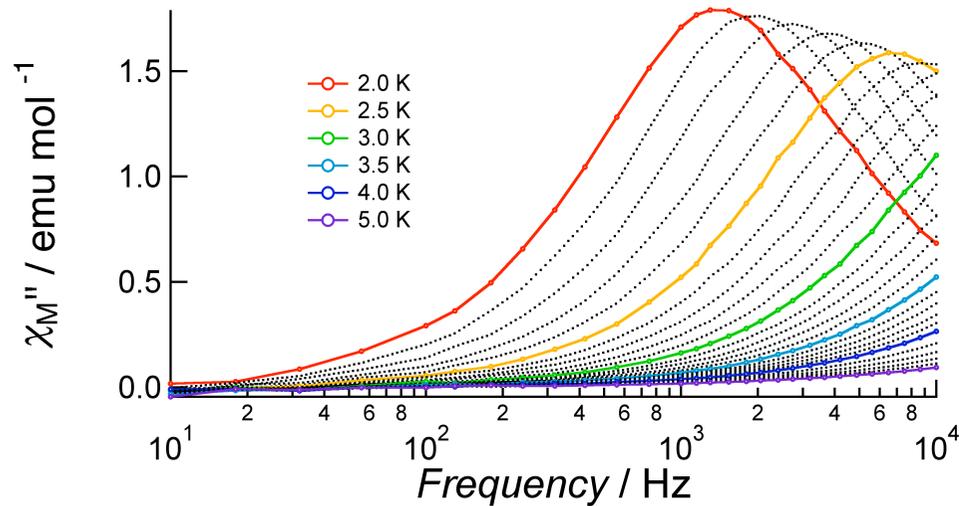


わずかな配位子の変化によってSMM⇔非SMMと変わる

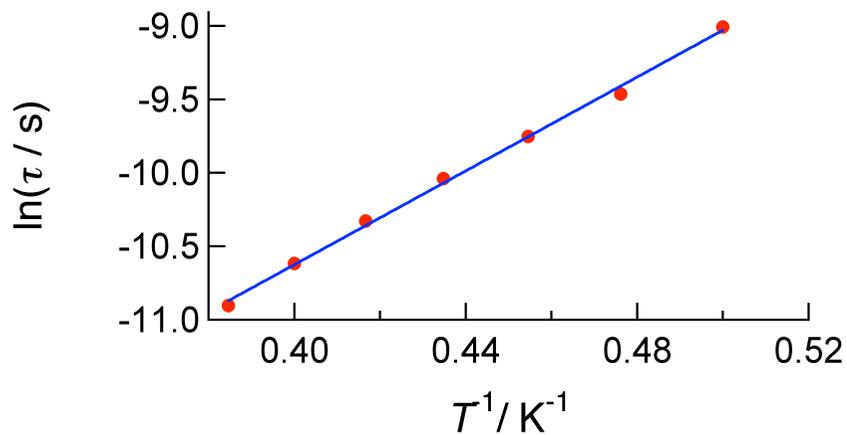
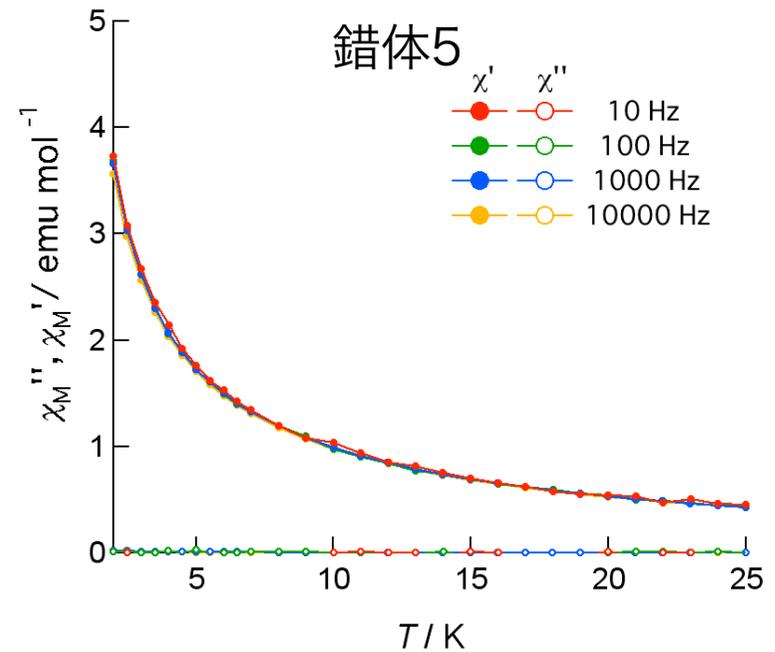
交流磁化率

T. Kajiwara *et al.* (2008)

錯体 1



錯体 5



$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

$$\tau_0 = 4.1(6) \times 10^{-8} \text{ s}$$

$$\Delta E/k_B = 16.0(4) \text{ K}$$

活性化エネルギーが小さい
cf.) $DJ_z^2 \sim$ 数百K

交流磁化率

Table 1. Ground state properties of selected SMMs. Δ is the spectroscopic energy barrier, ΔE the activation energy obtained from relaxation measurements. The ligands in the formulae are abbreviated as follows: *chp* = 6-chloro-2-pyridonate; *cit* = citrate; *tacn* = triazacyclononane; *dpm* = monoanion of dipivaloylmethane; *bpy* = 2,2'-bipyridine.

	S	Δ [cm ⁻¹]	ΔE [cm ⁻¹]	Reference
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CMe) ₁₆ (H ₂ O) ₄]	10	45.7 ^[a]	42	[22] – [24]
[Fe ₈ O ₂ (OH) ₁₂ (tacn) ₆]Br ₈	10	22.8 ^[a]	17	[45]
[Fe ₄ (OMe) ₆ (dpm) ₆]	5	4.5 – 5.1 ^[a,b]	2.4	[37e, 46]
[Ni ₁₂ (chp) ₁₂ (O ₂ CMe) ₁₂ (H ₂ O) ₆ (THF) ₆]	12	6.7 ^[c]	6.3 – 7	[47]
[Ni ₂₁ (cit) ₁₂ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₁₀][Na ₂ (NMe ₄) ₁₄]	3	–	2	[33b]
[V ₄ O ₂ (O ₂ CtEt) ₇ (bpy) ₂][ClO ₄]	3	13.5 ^[c]	–	[48]

[a] From INS. [b] Different barriers due to different isomers. [c] From magnetic measurements.

R. Basler *et al.* Chem. Phys. Chem. **4**, 910-926 (2003)

磁気モーメント ($J=6$)、一軸異方性が大きいと期待される希土類で、活性化エネルギーが小さいのはなぜ？

3d型SMMでは、

$$\Delta E \sim 0.5-1.0 \Delta$$

Δ : エネルギー障壁

ΔE : 活性化エネルギー

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

$$\tau_0 = 4.1(6) \times 10^{-8} \text{ s}$$

$$\Delta E/k_B = 16.0(4) \text{ K}$$

活性化エネルギーが小さい

目的

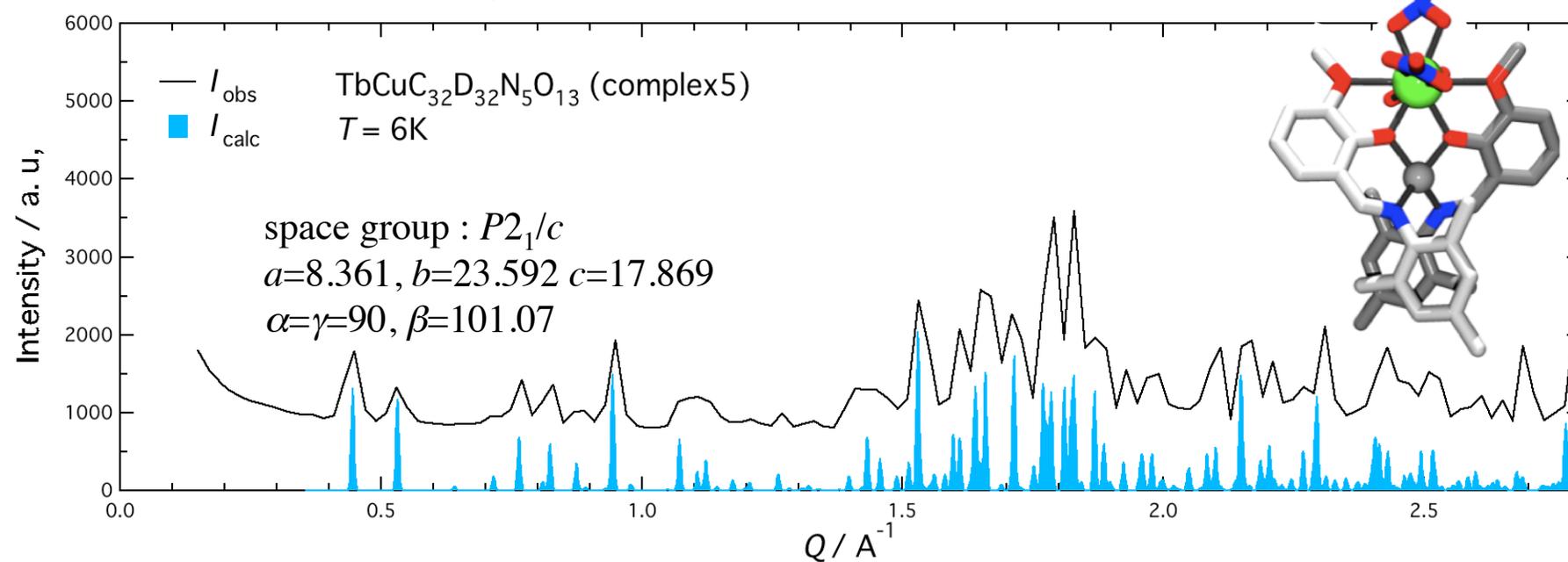
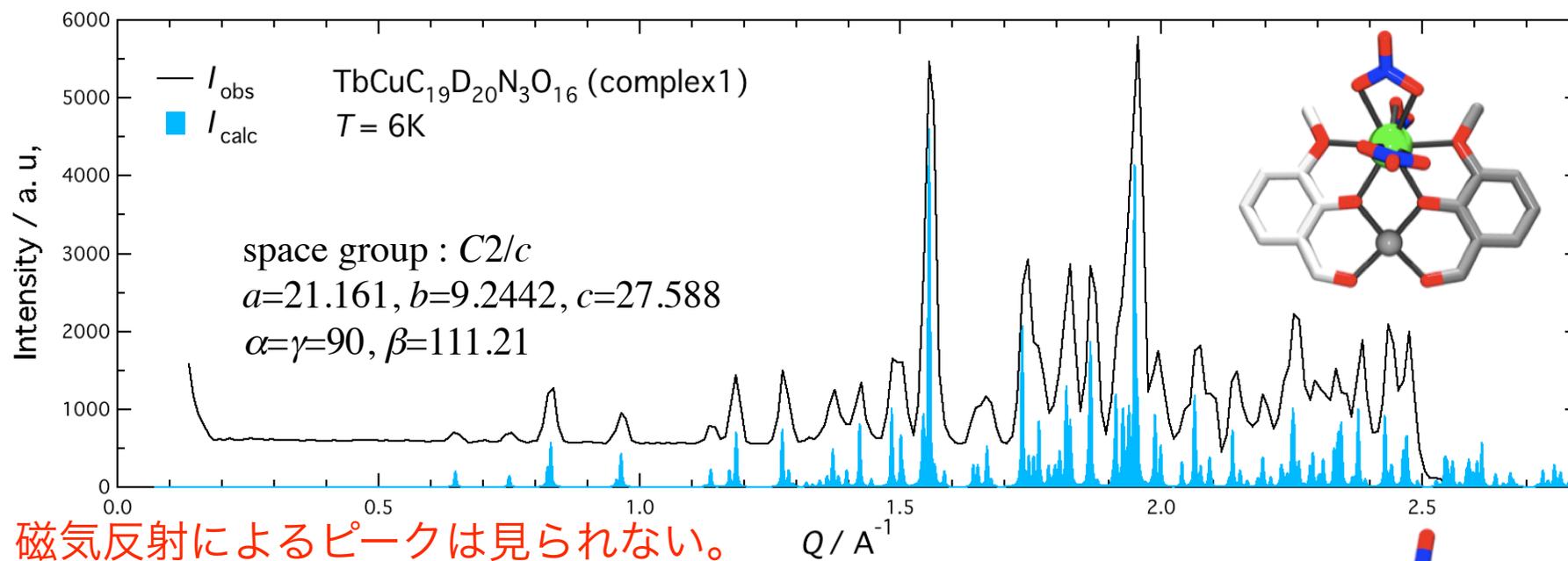
Tb-Cu希土類SMM錯体のスピンドYNAMICS
を明らかにする。

- 💧 SMM錯体のエネルギースキームはどうなっているのか？
→ 中性子非弾性散乱 (零磁場下での測定が可能)
- 💧 **トンネル過程の起源**(状態の混成)を探る？
→ スピンハミルトニアン決定

中性子散乱実験

- 装置：ディスクチョッパー型分光器
AMATERAS@J-PARC(茨城県東海村)
- SMM試料：錯体 1 ($\text{TbCuC}_{19}\text{D}_{20}\text{N}_3\text{O}_{16}$)粉末, ~5g
低分解能測定： $E_i = 4.9 \text{ meV}, 8.3 \text{ meV}, 16.8 \text{ meV}, 49.9 \text{ meV}$
 $\Delta E/E_i = 2\text{-}3\%$
高分解能測定： $E_i = 3.4 \text{ meV}, 18.7 \text{ meV}$
 $\Delta E/E_i = \sim 1\%$
- 非SMM試料：錯体 5 ($\text{TbCuC}_{32}\text{D}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}$)粉末, ~3.7g
低分解能測定： $E_i = 4.9 \text{ meV}, 8.3 \text{ meV}, 16.8 \text{ meV}, 49.9 \text{ meV}$
 $\Delta E/E_i = 2\text{-}3\%$
高分解能測定： $E_i = 2.7 \text{ meV}, 5.9 \text{ meV}, 23.6 \text{ meV}$
 $\Delta E/E_i = \sim 1\%$

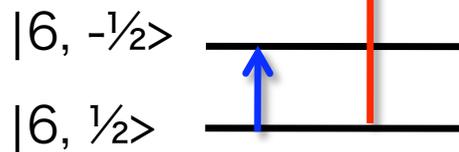
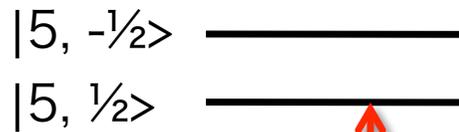
回折パターン



Q- ω map @ 6K (SMM)

$\hbar\omega = 1.68, 12.4 \text{ meV}$
 に非分散な励起を観測

$$\mathcal{H} = DJ_z^2 + J_{ex}J_zS_z$$

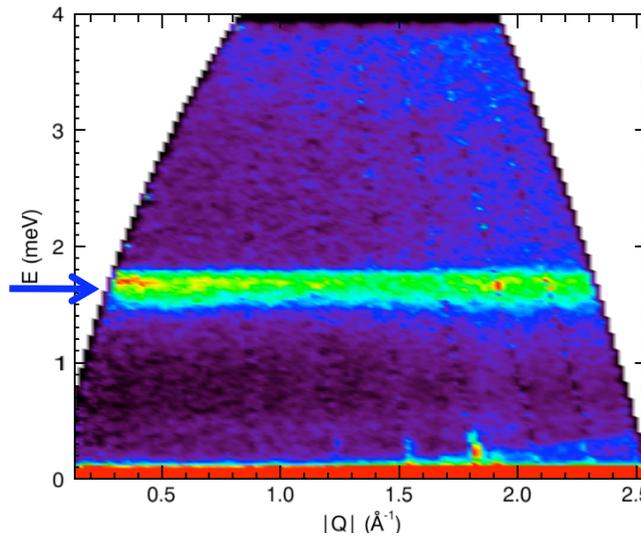


$$J_{ex} = -0.28 \text{ meV}$$

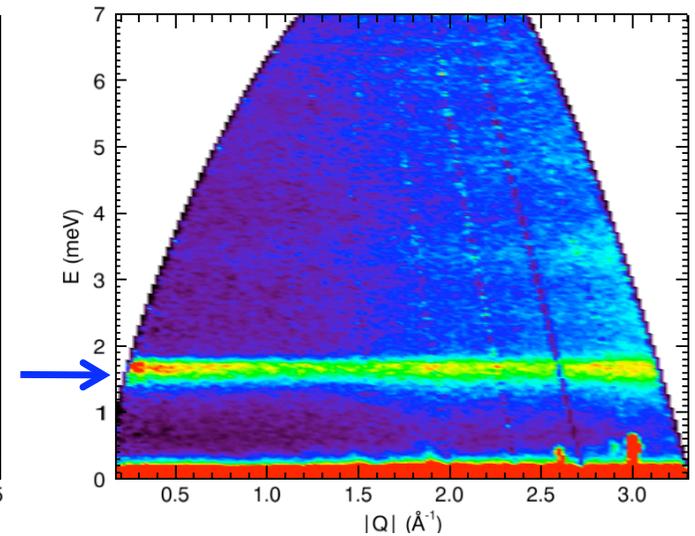
$$D = -1.115 \text{ meV}$$

$1.68 \text{ meV} \sim \Delta E/k_B = 16 \text{ K}$

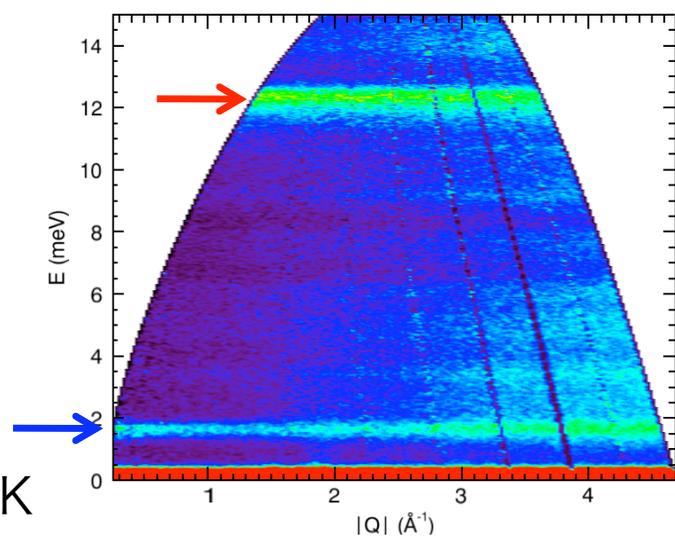
$E_i = 4.9 \text{ meV}$



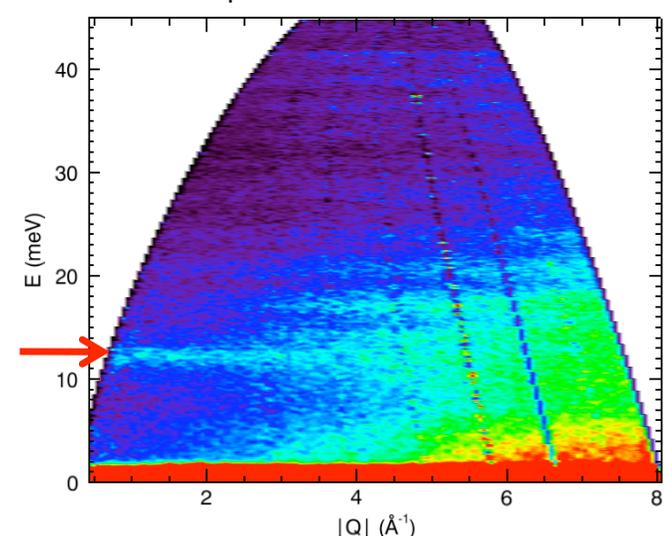
$E_i = 8.3 \text{ meV}$



$E_i = 16.8 \text{ meV}$



$E_i = 49.9 \text{ meV}$

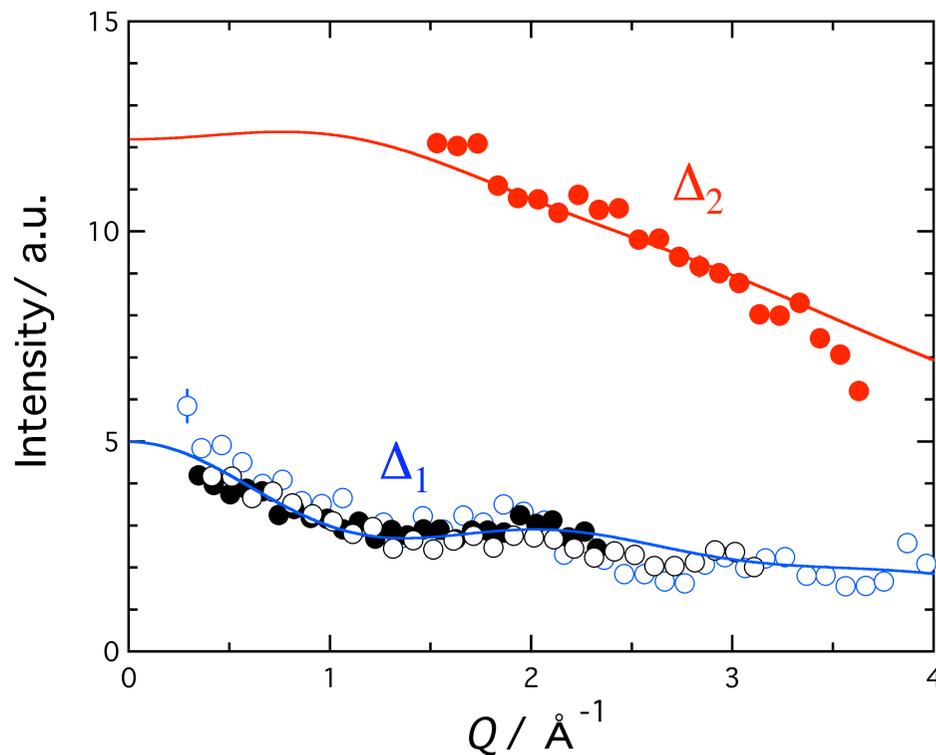
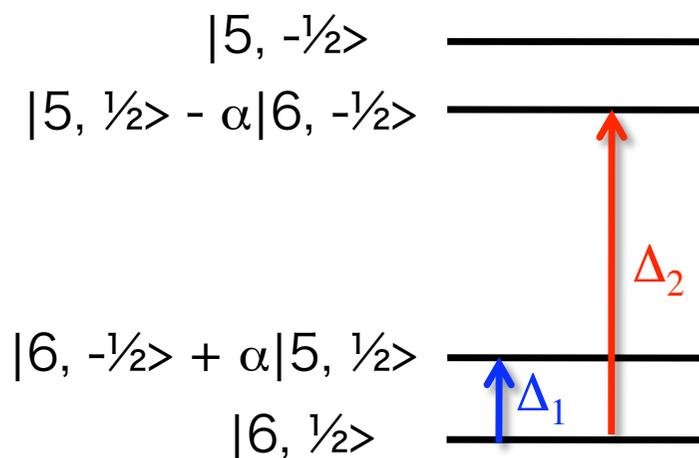


Q依存性

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} \sum_{M,M'} \langle M | f_i(Q) S_i^\alpha e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} | M' \rangle \langle M' | f_j(Q) S_j^\beta e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j} | M \rangle$$

$$\times \delta[\omega - E(M) - E(M')]$$

$$\mathcal{H} = DJ_z^2 + J_{ex} \vec{J} \cdot \vec{S}$$



$$\Delta_1 : I^{tr}(Q) \propto 12f_{\text{Tb}}^2\alpha^2 + f_{\text{Cu}}^2 + 4\sqrt{3}f_{\text{Tb}}f_{\text{Cu}}\alpha \frac{\sin(Qd)}{Qd}$$

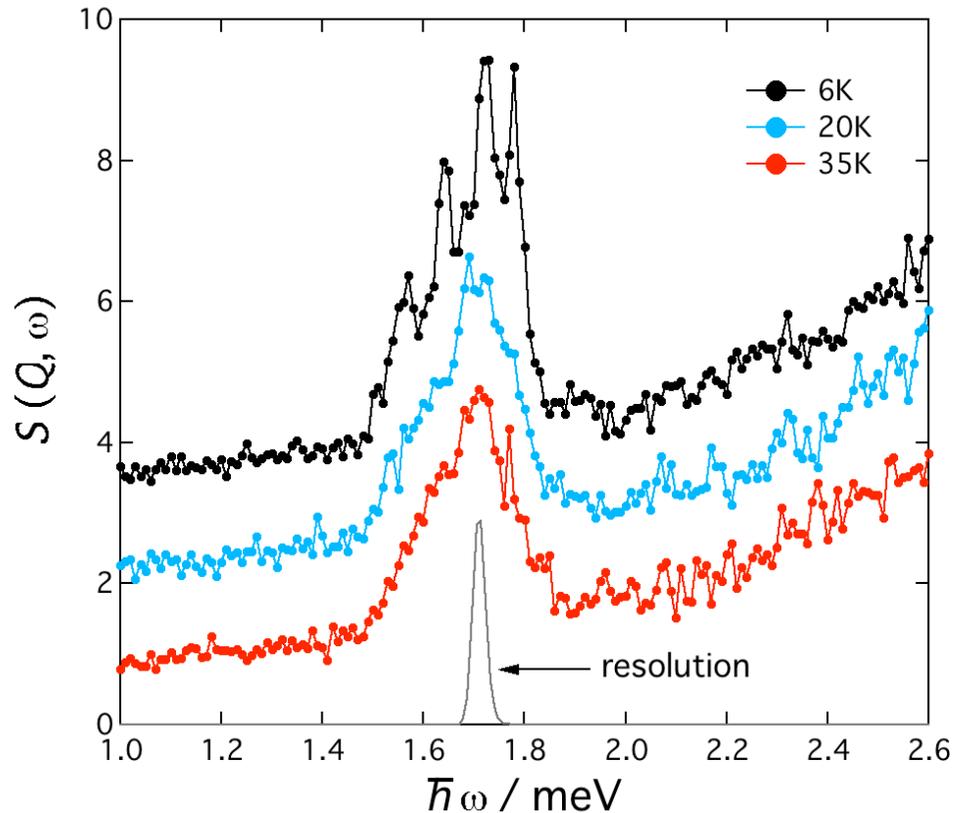
$$\Delta_2 : I^{tr}(Q) \propto 12f_{\text{Tb}}^2 + f_{\text{Cu}}^2\alpha^2 - 4\sqrt{3}f_{\text{Tb}}f_{\text{Cu}}\alpha \frac{\sin(Qd)}{Qd}$$

Tb-Cu距離 $d=3.478\text{\AA}$
 $\alpha = 0.08$

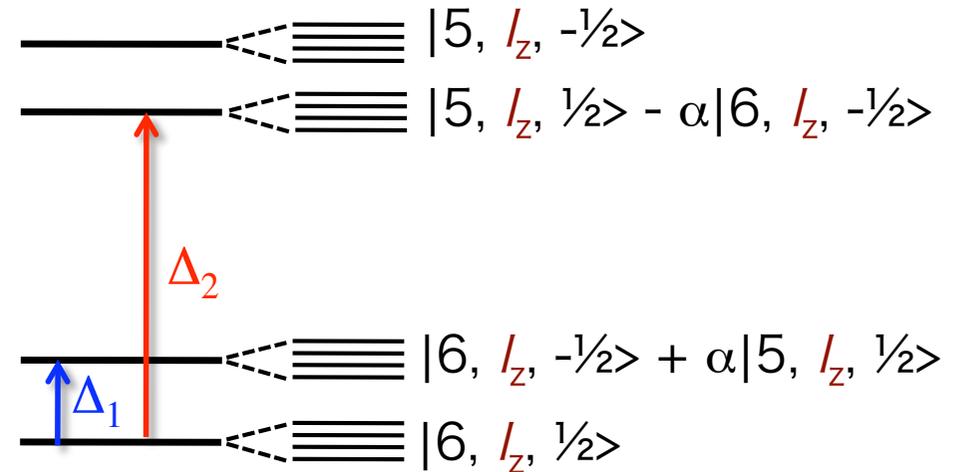
$$J_{ex} = -0.294\text{meV}$$

$$D = -1.107\text{meV}$$

高分解能測定(SMM)



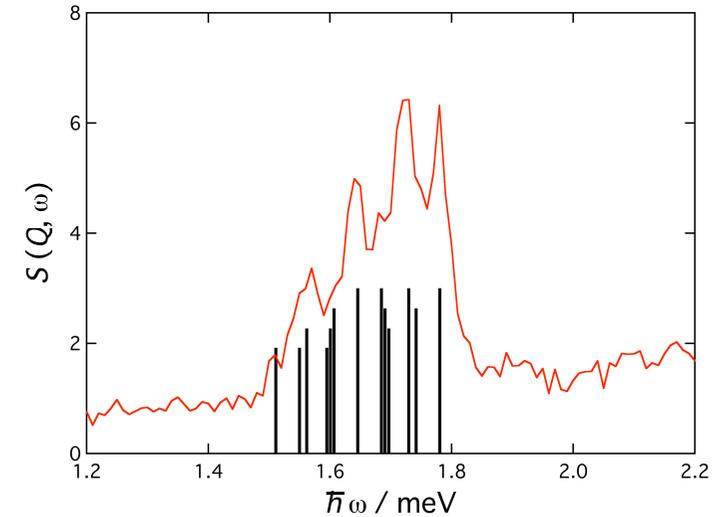
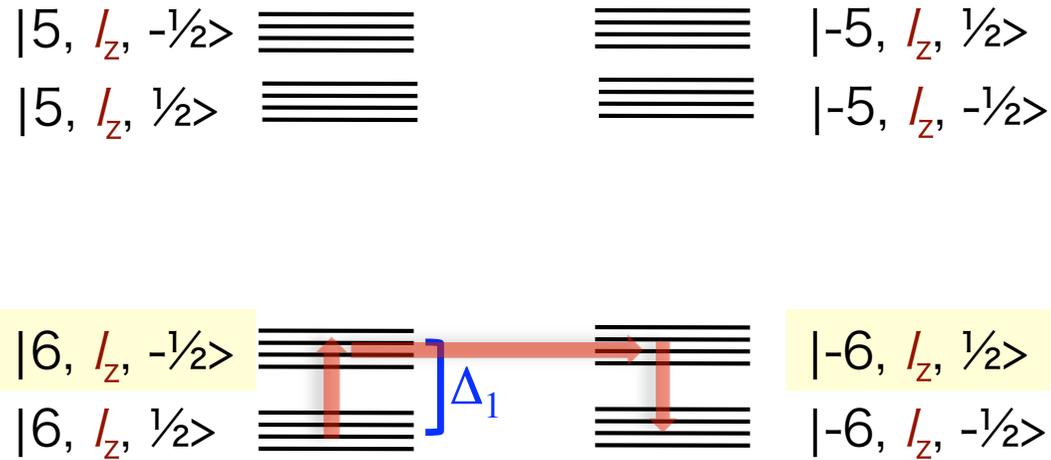
各準位が4つに分裂



左図の1.7meVの励起は Δ_1 に対応。

明瞭なピーク分裂を観測。Q依存性なし。
 → Tbの核スピン($I = 3/2$)との超微細相互作用
 → 状態の混成 (トンネル過程の原因)

トンネル磁化反転



$$\mathcal{H} = [DJ_z^2 + E(J_x^2 - J_y^2) + B_2^1 O_2^1 + \dots] + J_{ex} \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} + A_{hf} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$$

磁気異方性項(Tb)

$$|J_z\rangle \Leftrightarrow |J_z-1\rangle, |J_z-2\rangle, \dots$$

Tb-Cu交換
相互作用

$$|J_z, S_z\rangle \Leftrightarrow |J_z-1, S_z+1\rangle$$

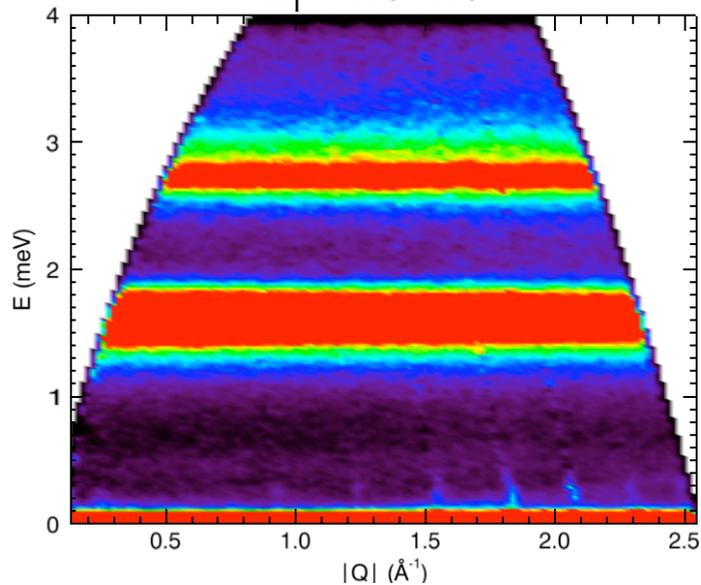
核スピンとの
超微細相互作用

$$|J_z, l_z\rangle \Leftrightarrow |J_z-1, l_z+1\rangle$$

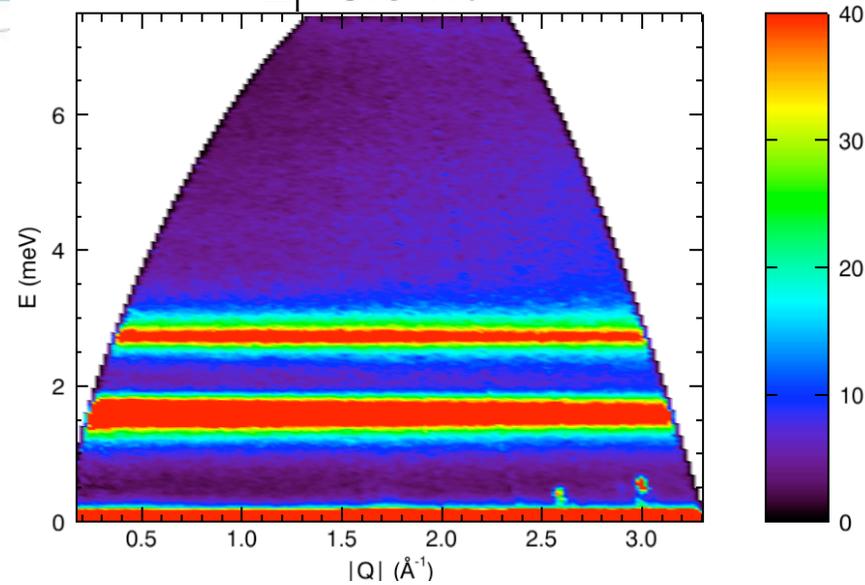
これらの相互作用によって、 $|6, l_z, -1/2\rangle$ と $|-6, l_z, 1/2\rangle$ の状態間の混成ができる。→トンネル磁化反転の起源

Q- ω map @ 6 K (非SMM)

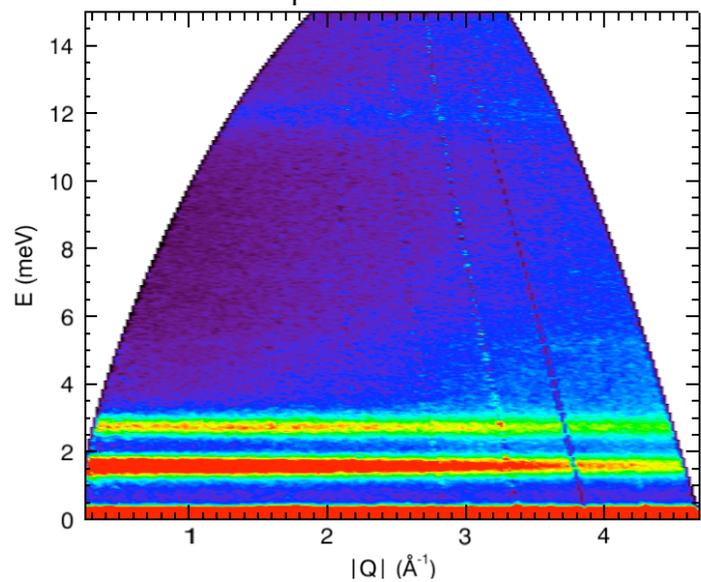
$E_i=4.9\text{meV}$



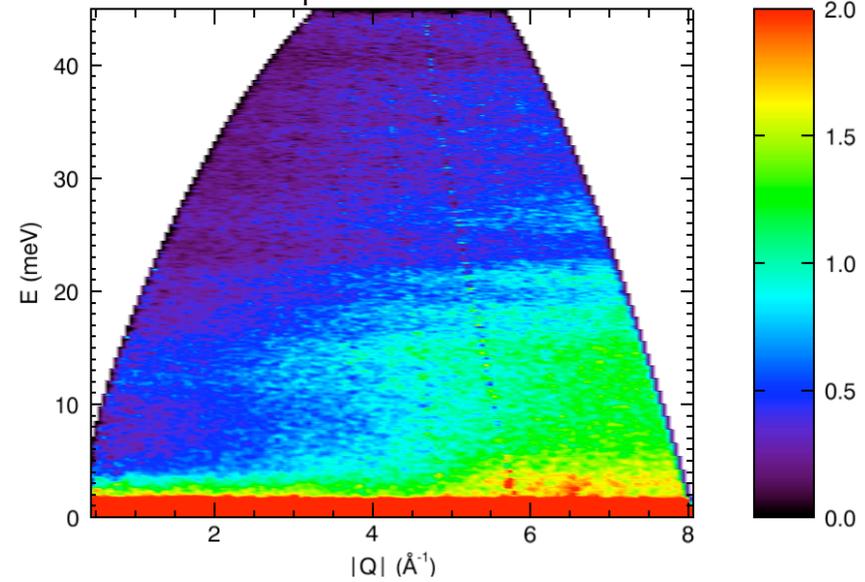
$E_i=8.3\text{meV}$



$E_i=16.8\text{meV}$

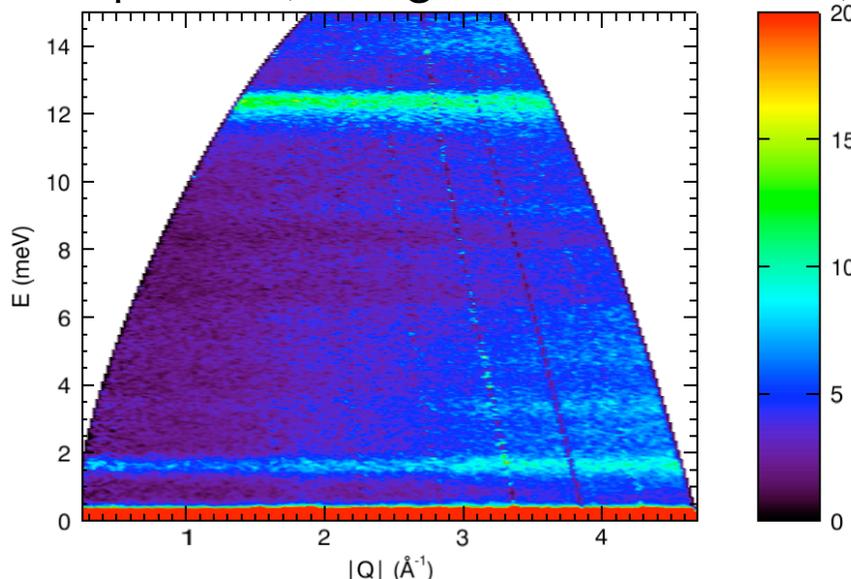


$E_i=49.9\text{meV}$

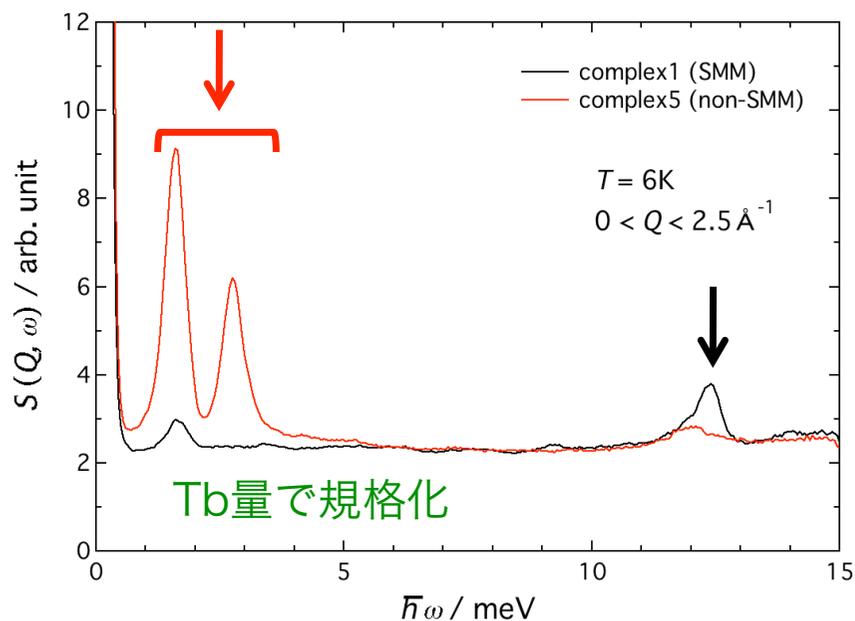
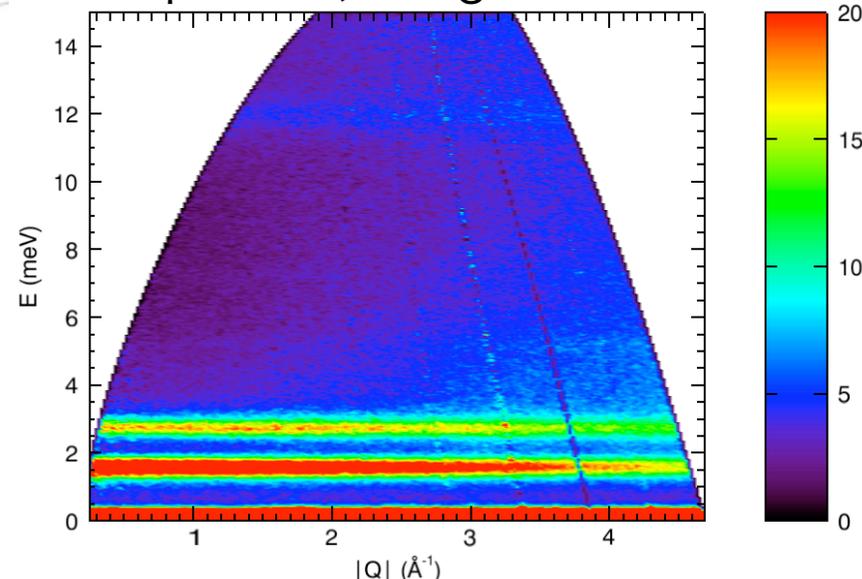


錯体1 (SMM) vs. 錯体5 (非SMM)

complex 1 (5.06g → Tb : 6.41 mmol)



complex 5 (3.68g → Tb : 3.88 mmol)



散乱強度 \propto 遷移確率

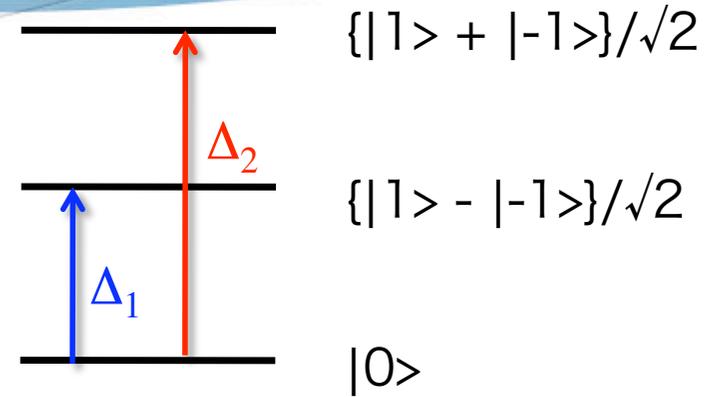
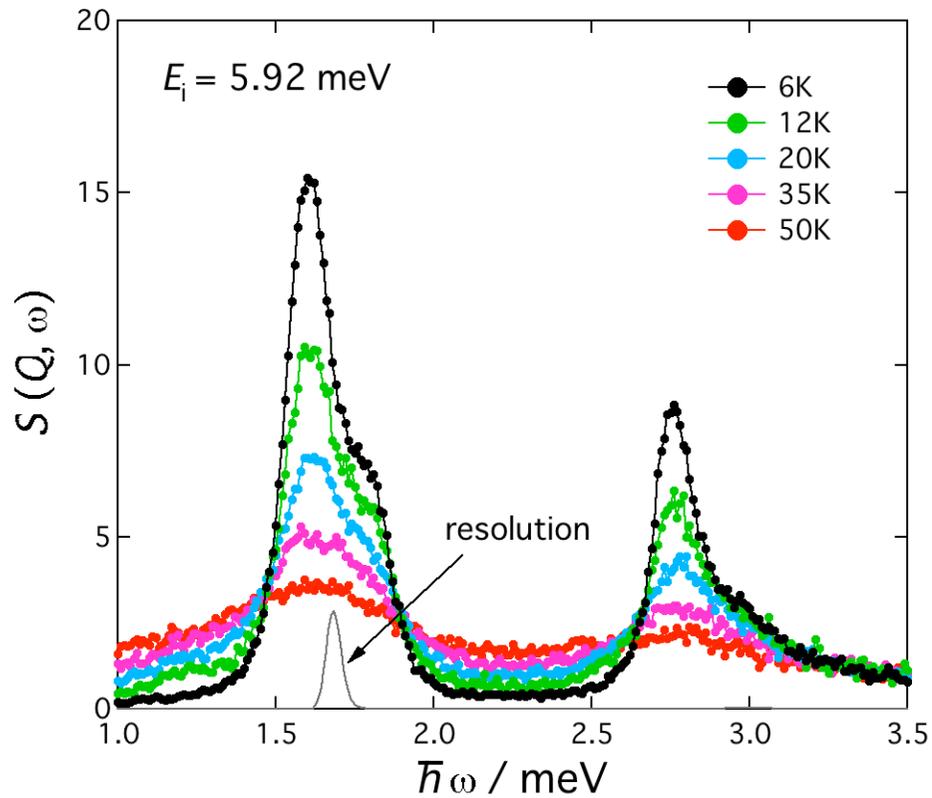
遷移確率は生成消滅演算子の係数の寄与が大きい。

$$|J_z=6\rangle \leftrightarrow |5\rangle \text{の遷移 : } 12$$

$$|J_z=0\rangle \leftrightarrow |1\rangle \text{の遷移 : } 42 \quad \text{3.5倍}$$

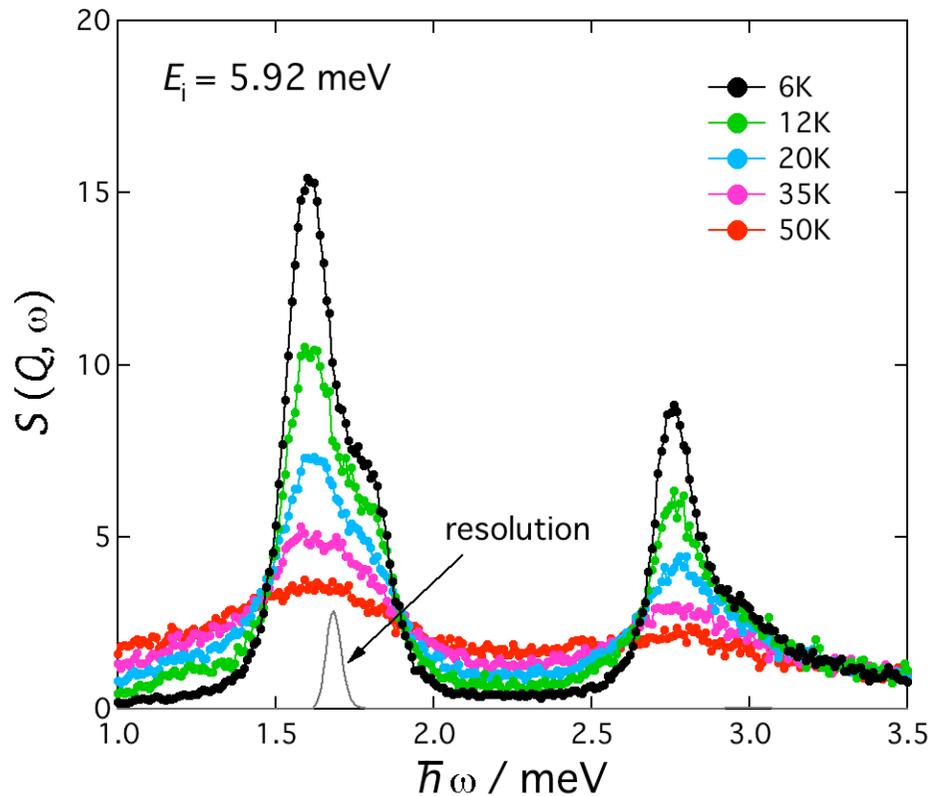
大まかに強度を再現できる

高分解能測定(錯体5)

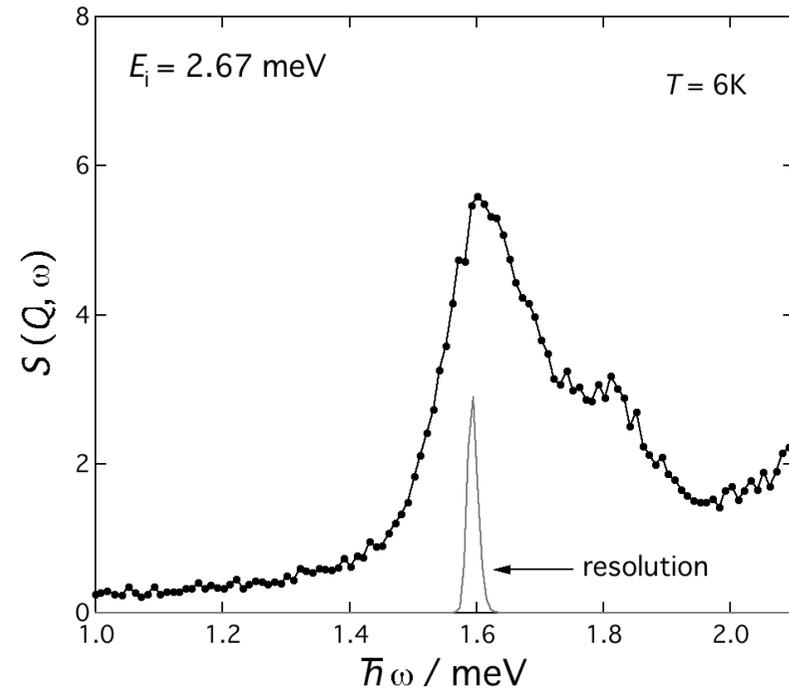


$DJ_z^2 + E(J_x^2 - J_y^2)$ を仮定
 \downarrow
 $D = 2.2 \text{ meV}, E = 0.03 \text{ meV}$

高分解能測定(錯体5)



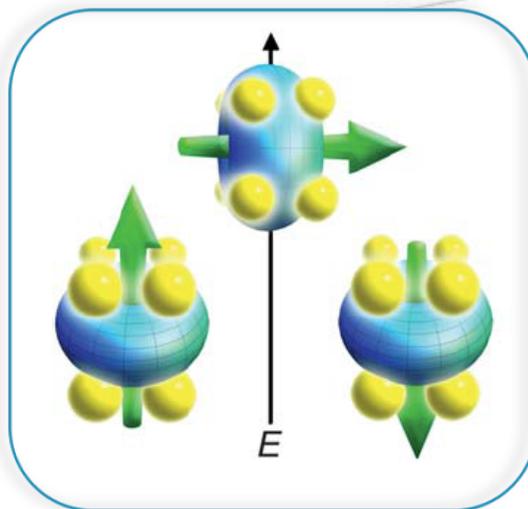
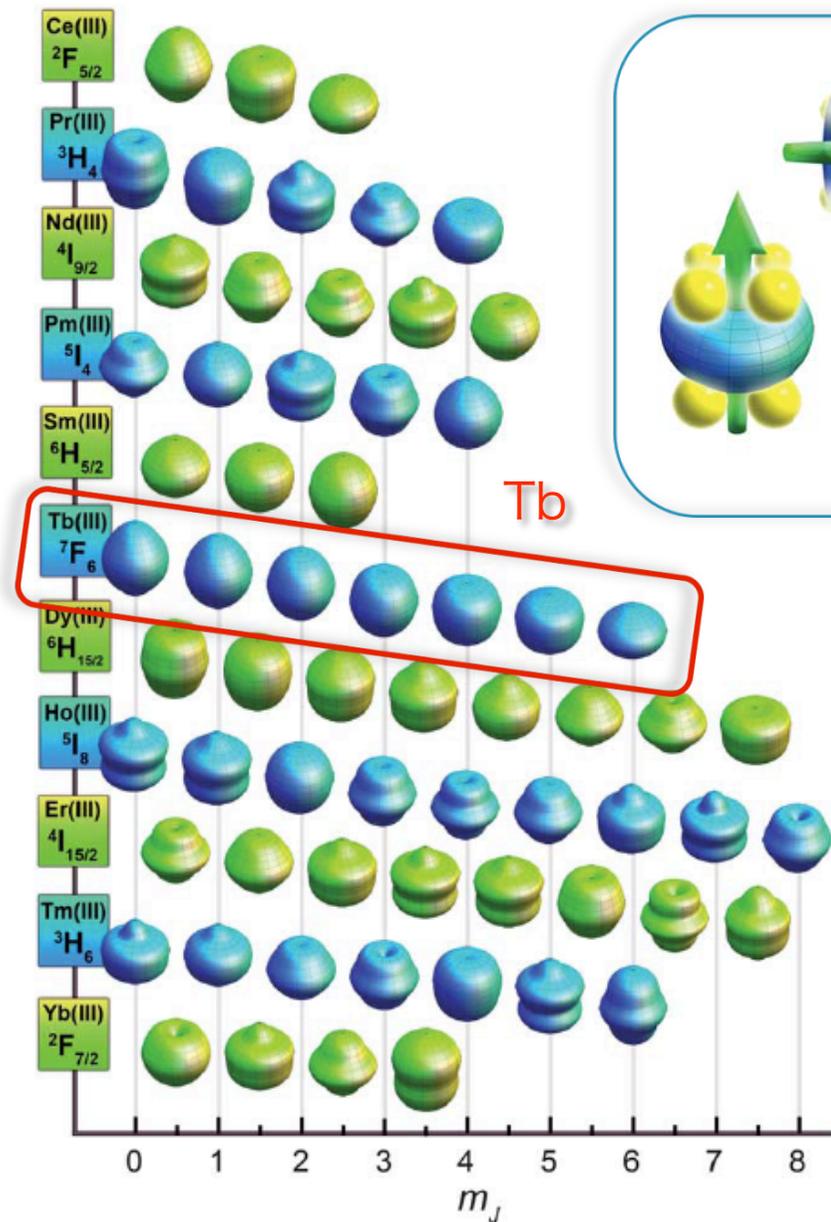
更に高分解能測定の詳細



1.6meV, 2.8meVの励起とも、分解能よりもブロード
→ Tb-Cu間のexchange coupling
核スピンとの超微細相互作用

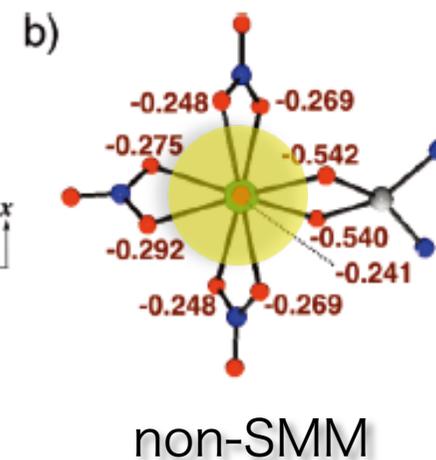
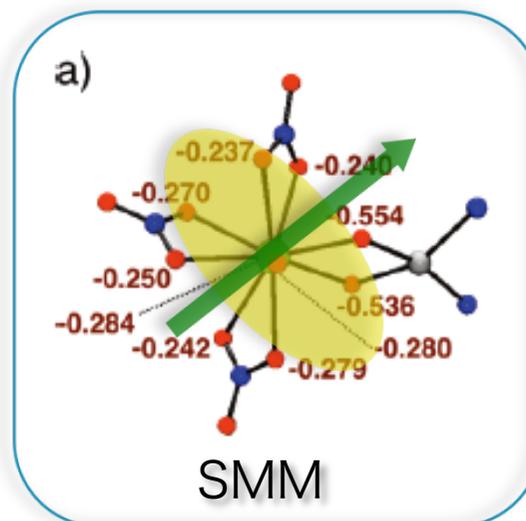
SMM vs. non-SMM

D. Jeffrey *et al.* Chem. Sci. 2, 2078 (2011)



$J_z=0$: 偏長の (prolate) 軌道

$J_z=6$: 偏円の (oblate) 軌道



わずかな配位子場の変化により
軌道が変わる

まとめ

- ◆ SMM錯体 (complex1)

$$1.7 \text{ meV} : |6, 1/2\rangle \rightarrow |6, -1/2\rangle \Leftrightarrow E_a/k_B = 16\text{K}$$

$$12.4 \text{ meV} : |6, 1/2\rangle \rightarrow |5, 1/2\rangle$$

高分解能測定を行った結果、ピーク分裂を観測

→核スピンとの超微細相互作用による

→状態の混成 (トンネル過程の原因)

- ◆ 非SMM錯体 (complex5)

$$1.6 \text{ meV} : |0\rangle \rightarrow (|1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}$$

$$2.8 \text{ meV} : |0\rangle \rightarrow (|1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}$$

SMM - 容易軸型(oblateな軌道)

非SMM - 容易面型(prolateな軌道)

今後は、磁気緩和現象
(準弾性散乱)について
調べていきたい。