

量子スピン系における磁場誘起量子現象と中性子散乱

Study on the Field Induced Quantum Phenomena in Quantum Spin Systems and Neutron Scattering

(日本物理学会推薦)

代表研究者 横浜市立大学 益田隆嗣 Yokohama City University Takatsugu MASUDA

Among the field induced phenomena in quantum spin systems, the field induced reorientation of oxygen molecules in microporous compound CPL-1 is an exotic one. However the basic magnetism in zero field has not been studied in detail so far. Hence we performed inelastic neutron scattering experiment to study magnetic excitation of O₂ molecules adsorbed in the CPL-1. The dispersionless excitation with characteristic intensity modulation is observed at $\hbar\omega = 7.8$ meV at low temperature. The neutron cross section is explained by spin dimer model with intradimer distance of 3.1 Å. Anomalous behaviour in the temperature dependence is discussed in the context of enhanced magnetoelasticity in the soft framework of O₂ molecule.

研究目的

最近、レーザー冷却による気体分子のボーズ凝縮や、カーボンナノチューブの1次元金属における朝永ラッティンジャー流体などの量子現象が実験的に観測され、注目を浴びている。これらの現象は、ミクロな粒子の性質と系の次元性に根ざした基本的な現象であり、量子力学が成立するあらゆる系で観測されるべきものである。本研究は、これらの量子現象を磁場中の量子スピン系のスピン・ダイナミクスにおいて観測することを目的として開始された。測定試料として、1次元XXZ反強磁性体 BaCo₂V₂O₈, 量子フェリ磁性体 Cu₂Fe₂Ge₄O₁₃, 二次元反強磁性体 Ba₂MnGe₂O₇などの金属酸化物の他に、酸素吸着有機物を扱った。磁性を有する酸素ガスを、細孔性有機物に吸着させることにより、S=1 酸素分子スピンによるバルク磁性体を作り出す新しい試みである。酸素吸着有機物における研究においては、実験技術開発の都合上、磁場下での研究までには至らなかったが、ゼロ磁場下での中性子非弾性散乱実験により、酸素分子によるスピン・ダイマーの磁気励起を明瞭に観測することに成功した。本報告書においては、この酸素磁性について詳述する。

研究経過

磁性分子としての酸素分子は、古くは1895年のP. Curieの歴史的論文に“Curieの法則”に従う常磁性体として紹介されている。その後数多くの研究がなされ、現在では酸素磁性の理解はかなり進んでいる。たとえば、低温では凝縮し固体酸素となるが、これは分子軌道の重なりによる直接交換相互作用を起因とするS=1低次元量子スピン系とみなされる。さらに、高圧下においては、電子状態の変化に伴い金属相、超伝導相、エキゾチックな磁気秩序相など様々な状態が出現

することが知られている。酸素研究の次なる挑戦として、酸素分子を磁性要素としてとらえ、酸素分子による量子スピン磁性体を設計、作製することが挙げられる。この試みは、グラファイト表面に吸着する酸素分子の三角格子単分子膜作製という形で過去おこなわれた[1]。低温では、フラストレーションを解消するための格子歪みとそれに伴う磁気秩序状態の出現が観測された。しかしながら、単分子膜であるがゆえに、たとえば中性子非弾性散乱のような磁気ダイナミクス測定に有力な実験手法を用いるには、スピンの数が少なすぎた。より進んだ磁性研究のためには、バルクサイズの酸素分子による磁性体が不可欠である。

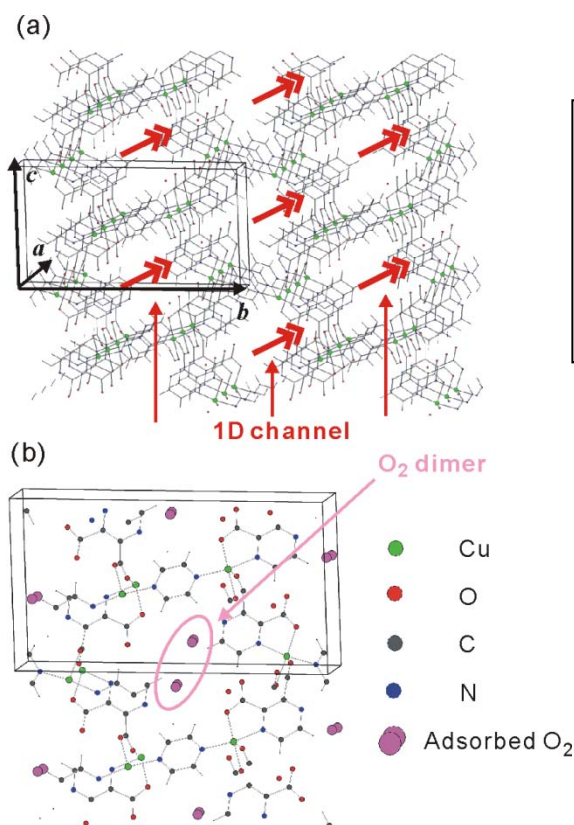


Fig.1 Crystal structure of the microporous copper coordination polymer (CPL-1). (a) The framework of non-adsorbed CPL-1. 1D channel for molecules adsorption runs in crystallographic a direction. (b) Structure of CPL-1 with O₂ adsorption.

そこで我々は、細孔性金属錯体を利用することを思いついた。水素吸蔵などの観点から、ナノスケールの細孔を有する金属錯体合成は化学合成の分野で最近特に注目されており、数多くのガス吸着性の物質が報告されている。とりわけ興味深いのが、CPL-1 と略称されている銅錯体 $\{[\text{Cu}_2(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})_2(\text{pyz})]-2\text{H}_2\text{O}\}_n$ である。図 1(a)に示されるように、a 軸方向に一次元的な細孔を有しており、ここに種々の気体分子が吸着することが知られている。酸素分子の場合には、図 1(b)のように二量体的に吸着し、これが a 軸方向に梯子的に規則正しく配列することが知られている[2]。グラファイトの表面吸着の場合と異なり、結晶内部まで酸素分子は浸入し吸着するので、バルクサイズの酸素分子磁性体の実現される。吸着構造から、S=1 ダイマー、もしくはスピン・ラダーが期待される。実際、磁化率から 8meV 程度のスピン・ギャップの存在が示唆されている。さらに、高磁場磁化測定から、吸着した酸素分子の磁場誘起再配列が提案されている。このエキゾチックな磁場誘起量子現象は、CPL-1 で実現される酸素分子磁性体が分子

間力による柔らかいフレームワーク上に実現されていることに起因すると想像されているが、詳細については分かっていない。それ以前に、ゼロ磁場における基本的な磁気励起についての情報も不足していた。そこで、本研究課題は、新奇な磁場誘起量子現象が期待される、酸素分子磁性体の磁気励起を、中性子散乱実験により観測することを目的として開始された。

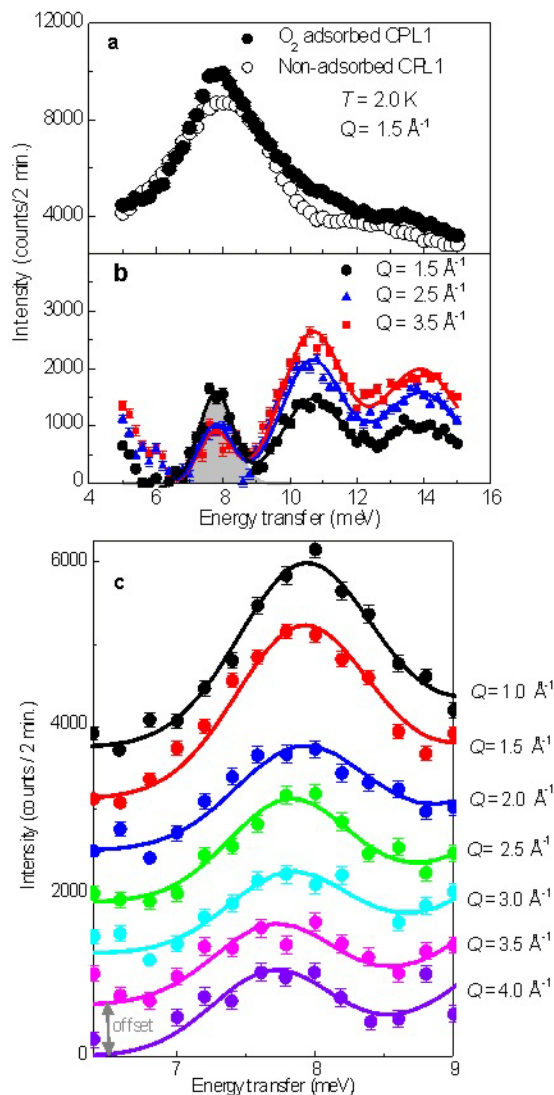


Fig. 2 Excitations of O_2 based magnet from inelastic neutron scattering measurements at $T = 2.0 \text{ K}$. (a) Constant Q scans at $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ in O_2 adsorbed CPL-1 (filled circles) and non-adsorbed CPL-1 (open circles). (b) The subtracted intensity. Shaded area is the experimental resolution. (c) Net magnetic excitations in narrow energy range at various Q s (offset for clarity).

考察

Figure 2a に、CPL-1 に酸素を吸着させた場合（黒丸）と酸素を吸着させない場合（白丸）について $T = 2.0 \text{ K}$ において測定された中性子非弾性散乱強度のエネルギー依存性を示す。後者をバックグラウンドと仮定すると、前者から差し引いたものが正味の酸素からの寄与と考えられる。本実験では水素試料を用いたため、大きなバックグラウンドとなっているが、差し引いた後のデータ(Fig. 2b)をみると、酸素による励起が 7 meV , 11 meV , 14 meV に明瞭に観測されていることが分かる。3つのピークの中で、 8 meV のピークは波数 Q の増大とともに強度が減少しているのに

対し、11meVと14meVのピーク強度は増大している。したがって、磁気散乱によるピークは8meVのみであることが分かる。このピークの波数依存性を詳細に測定すると(Fig. 2c)、Qの増大とともに強度は減少するが、ピークエネルギーに変化はないことが分かる。このことは、磁気クラスターからの散乱であることを意味している。

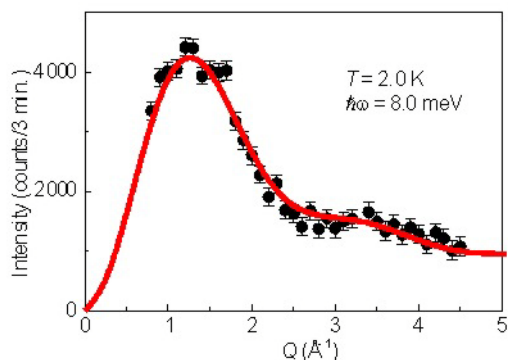


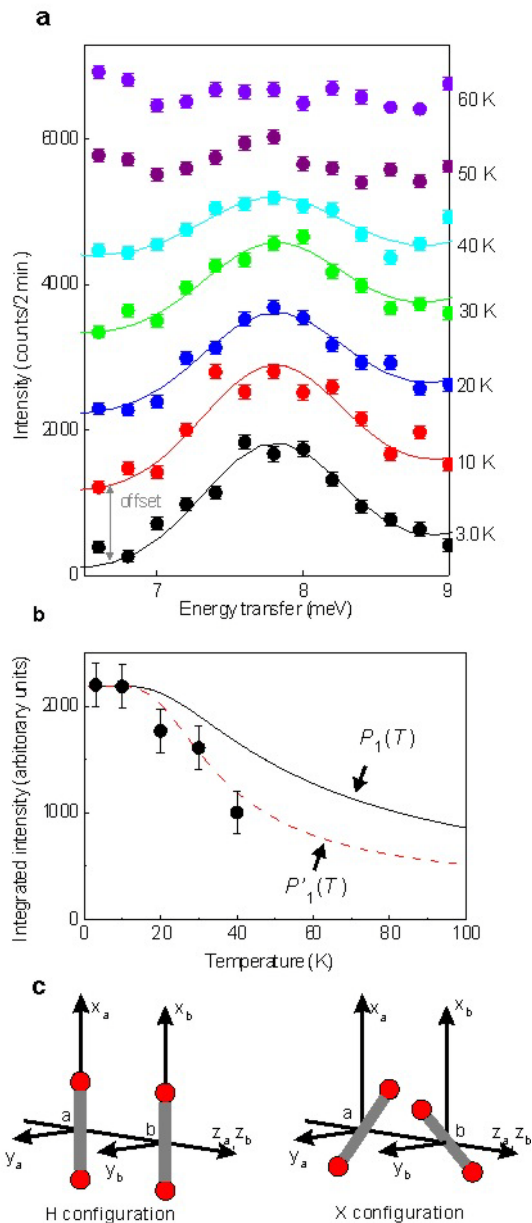
Fig. 3 Wave number dependence of the neutron cross section of the adsorbed magnetic O₂. Symbols are the subtracted data and solid curve is the calculation of S = 1 spin dimer model.

結晶構造から推定されるように、酸素分子によるクラスターとして最も可能性が高いのは、二量体である。S=1 二量体モデルでは、低温で支配的な中性子散乱モードは一重項-三重項遷移によるものであり

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto p_1(T) F^2(Q) \left(1 - \frac{\sin(QR)}{QR}\right) \delta(\hbar\omega + 2J). \quad (1)$$

のように計算される。ここで $p_1(T) = 1/(1 + 3e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}})$ は温度因子、 $F(Q)$ は磁気形状因子、 R は二量体を構成する酸素分子間距離である。ダイマーの構造因子 $1 - \sin(QR)/QR$ を求めるために、 $\hbar\omega = 8.0$ meV における波数スキャンを行った結果が Fig. 3 に示されている。 $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ に極大を持つような結果が得られており、これは式 (1) によりきれいに再現された (実線)。 $R = 3.1 \text{ \AA}$ と見積もられ、この値は放射光による回折実験から得られた $R = 3.28 \text{ \AA}$ とコンシステントである。以上より、CPL-1 の細孔内に吸着した酸素分子が、スピン・ダイマーを形成していて、その低エネルギー磁気励起が中性子実験で観測されたことが明らかとなった。

低温での磁気励起が S=1 ダイマーの一重項-三重項励起で説明された一方、温度依存性はこれでは説明できないような振る舞いを示した。Figure 4a に示されるように、8meV の磁気ピークは温度とともに強度が減少しており、磁気励起の定性的ふるまいとは一致している。しかし、Fig. 4b に示されるように、定量的にはデータはダイマーの温度因子である、(1)式の $p_1(T)$ から大きく逸脱している。このことは、酸素分子による磁性体は、純粋なスピンモデルのみで議論することが困難であることを示唆している。



CPL-1 内での酸素分子のフレームワークは分子間力によるので、非常に柔らかいと考えられるので、分子間力を考慮したエネルギースペクトルを考察する必要がある。完全に孤立した酸素ダイマーにおける、スピン状態を考慮した分子間ポテンシャルの計算は過去になされており [3]、第二励起状態である $S=2$ 五重項状態がかなり低エネルギーにシフトするとともに、酸素分子二量体の形状が、Fig. 4c の H 配置から X 配置に変化することが知られている。本系においては、酸素分子間のみならず、酸素分子と CPL-1 壁面との分子間力も考慮する必要があるため、この計算をそのまま当てはめることはできない。しかし、

$S=2$ 準位が低エネルギーにシフトしていることを仮定すると、Fig. 4c の $P'_1(T)$ のように実験データを再現することができる。

以上、酸素吸着磁性についてまとめると、中性子非弾性散乱実験により、吸着した酸素分子二量体からの磁気励起を明瞭に観測することができた。低温の磁気励起は、純粋なスピン・モデルで説明できた一方で、温度依存性については、酸素分子が柔らかいフレームワークを形成していることを考慮することで、ある程度の説明が可能となった。吸着酸素の磁気励起の実験的観測は、初めてのことであり、学問的意義は十分あると思われる。

References

- [1] Y. Murakami and H. Suematsu, Phys. Rev. B 54, 4146 (1996).
- [2] R. Kitaura et al., Science 298, 2358 (2002).
- [3] B. Bussery and P.E.S. Wormer, J. Chem. Phys. 99, 1230 (1993).

研究発表

口頭発表

1. 益田隆嗣、大塚仁志、廣田和馬；「酸素吸着磁性体 CPL1 の中性子散乱」、日本物理学会（2007年9月）
2. T. Masuda, S. Takamizawa, K. Hirota, M. Ohba, and S. Kitagawa；「Magnetic excitations in artificially designed oxygen molecule magnet」米国物理学会（2009年3月）
3. 本堂英，益田隆嗣，松浦直人，奥西功一，木村尚次郎，萩原政幸 C，松田雅昌，金子耕士，目時直人，K.Rule；「 $S=1/2$ 擬一次元 XXZ モデル物質 $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ の磁場中磁気励起」、日本物理学会（2009年3月）

誌上発表

1. Takatsugu Masuda, Satoshi Takamizawa, Kazuma Hirota, Masaaki Ohba, and Susumu Kitagawa; 「Magnetic excitations in artificially designed oxygen molecule magnet」, Journal of Physical Society of Japan 77, 083703 (2008).