希釈冷凍機 ESR による単分子磁石の量子ダイナミックスの研究

Study of Quantum Dynamics of Single Molecular Magnets by Using Ultra Low Temperature ESR in Dilution Refrigerators

(日本物理学会推薦)

代表研究者	東北大学*	野尻浩之	Tohoku University	Hiroyuki Nojiri
協同研究者	岡山大学	松田康弘	Okayama University	Yasuhiro Matsuda
	秋田大学	左近拓男	Akita University	Takuo Sakon
*助成開始時	身 岡山大	学 Okayama	University	

Dynamical properties of single molecular magnets with triangular networks have been

studied by using fast sweeping magnetic fields and ESR technique. In antiferromagnetic spin triangles, a half step magnetization phenomenon has been found at the level crossing between the doubly degenerated ground state and the excited quartet. The appearance of half step, which is absent in isothermal magnetization curve, indicates that an adiabatic quantum mechanical motion of spin is realized in fast sweeping magnetic fields. The symmetry and the structure of the tunneling gaps are analyzed by using a spin Hamiltonian including Dzyaloshinsky-Moriya interaction. We found that the thermal relaxation is well suppressed in fast sweeping magnetic fields, because the spin system is decoupled from thermal fluctuations of the environment. The present fast sweeping technique opens a new way to study quantum dynamical magnetization process in single molecular magnets.

Short range correlation effect in a spin polyhedron named Keplerate with gigantic number of spin states has been also investigated by magnetization and ESR. In low temperature, we found a drastic change of ESR spectrum associated with a broad anomaly of specific heat. This phenomenon has been interpreted as "quasi ordering" in antiferromagnetic spin polyhedron.

研究目的

近年量子計算など量子系を用いた情報科学に強い関心がよせられ様々な角度から研究 が行われている。量子計算のための現実の系としては、超伝導接合素子や非線形光学 素子などとともに単分子磁石とよばれる磁気クラスターが有力な対象と考えられてい る。単分子磁石はスピンという操作性が高くかつミクロなハミルトニアンが明解な物 理系を扱う点で多くの利点があるが、実際の物質の中でのスピンの量子力学的な時間 発展、スピン系のコヒーレンスを乱す熱浴との相互作用などの問題は多くの未解決な 点を抱えている。本研究では、実験的手法によるスピンのコヒーレントな操作の第一 の関門となる熱浴との相互作用の制御に着目して、高速掃引磁場下での磁化および ESR を用いた研究を行った。

エネルギー準位が離散的な単分子磁石では、絶対零度においては本来保存量である スピンおよびその成分は準位交差における量子トンネルによってのみ反転変化すると 考えられる。しかしながら、実際の実験においてはスピン系と熱浴、あるいは核スピ ンを含むスピン浴などとの相互作用により熱緩和が起こるので、位相のそろった純粋 な量子的時間発展を捉えることは困難である。系を超低温に保持することにより、熱 緩和を抑制する事は幾つかの報告があるが、熱緩和を完全に排除出来ないこと、スピ ン系を様々に操作することが困難なことから量子計算等に用いることは困難と考えら れ、なんらかの新しい展開が求められてきた。今回我々は、超高速に変化する磁場を 用いることにより、単分子磁石のスピンを断熱的に操作できることを反強磁性三角リ ングクラスターにおいて実験的に示した。

単分子磁石研究のもうひとつの焦点として、系の自由度を増やす時にマクロな系と どのようにつながっていくのかというサイズ効果の問題がある。この問題を研究する

上で、多面体構造を有する反強磁性ナノクラスターは、共通のエネルギー準位構造を 保持しながらスピン系の状態数を広い範囲で変化させることが出来るので有用である。 本研究では、自由度が大きくなったときに単分子磁石内のスピン相関がどのように発 展し、どのような基底状態が実現しているのかを超低温における磁化過程及び ESR に よって研究した。

研究経過

1 三角スピンリングの断熱磁化過程

3角形の頂点にスピンを配した三角スピンリングは、もっとも単純な環状磁性体で あるが、スピン間の相互作用が反強磁性の時、フラストレーション効果により興味深 い振る舞いを示す。磁性イオンが V⁴⁺や Cu²⁺などでスピン S=1/2 の時、基底状態 S=1/2、 励起状態 S=3/2 となるが基底状態はカイラリティの自由度ために2重縮退する。この 系の低温における等温磁化過程は、低磁場において 1µ₈ で飽和した後、基底状態と励 起状態の準位交差において、飽和磁化の 3µ₈ へ磁化のとびが生じると期待される。こ の磁化のとびは、熱緩和と S=1/2 から S=3/2 への量子トンネルのふたつの過程により 生じるが、核スピンや異方的交換相互作用などにより生じるトンネルギャップの大き さは mK 程度であるので、この場合は現実的な実験温度範囲では常に熱緩和が支配的に なると考えられる。

ところが、高速に掃引されるパルス磁場下で三角リングの磁化過程を測定すると、 図1に示すように磁場上昇時には磁化のとびが半分になる(以下これをハーフステッ プと呼ぶ)振る舞いが見られる。この現象は、磁性イオンの種類やクラスターの種類 によらず複数の三角リングで観測されることから普遍的な現象と考えられる。ちょう どとびが半分となることから、三角リングに特徴的な基底状態の2重縮退が関係して いると考えられる。図1に示すように、今ふたつの準位のうち一方だけにおいて量子 トンネルを起こす原因となる励起状態 *S*=3/2 との混成による反交差が存在し、もう一 方には混成がなく単なる交差であると仮定すれば、絶対零度における磁化過程はハー フステップを示すことが期待される。Dzyaloshinsky-Moriya(DM)相互作用が存在すれば、 実際にこのようなエネルギー構造が実現する。

(図1を挿入)

DM 相互作用の存在を含めてエネルギー準位を決定するために我々は低温において磁 化過程と ESR を測定した。系のスピンハミルトニアンのパラメーターは、交換相互作

用3つとg値であるが、交換相互作用には等方的部分、異方的交換相互作用ならびに DM 相互作用の3つの要素がある。この中で決定がもっとも困難な DM 相互作用の存在 は、ESR による禁制遷移の有無により判定できる。図1において、カイラリティに対 応するふたつの S=1/2状態間の遷移は通常 ESR 禁制だが DM 相互作用により許容になる。 低温における詳細な角度変化測定の結果、我々は ESR 禁制な遷移 a, b を見出した。こ れらの強度は、DM 相互作用の大きさを与えるが、解析の結果、DM 相互作用は 5%程度 の大きさであると判明した。

2 スピン多面体における擬似相転移

ナノ磁性体における中心的課題のひとつはサイズ効果であり、大きな単分子磁石に おいて次元性やサイズ効果を研究することは興味深い。今回は図2に示す Icosidodecahedron型の多面体Mo₇₂Fe₃₀の磁性を研究した。この物質は、三角と五角形 で囲まれた20面体構造をしており、30個の頂点にはS=5/2のFe³⁺イオンを有する。スピ ンの状態数は6³⁰でアボガドロ数の1/3にも達し、巨大である。2次元三角格子系は強い フラストレーションを有し、異なる磁気構造間に非自明なエネルギー縮退が存在する。 このためCsCuCl₃などのようにOrder by disorder機構による特徴的な磁気相図が見出 される事が知られている。今回我々がMo₇₂Fe₃₀の磁化過程を測定したところ、磁化が1/3 のところでプラトー構造が見出された。これは、多面体内で異なるスピン構造のエネ ルギーに縮退が存在することを示している。単分子磁石は孤立した系であるのでバル クで存在する相転移は起こり得ないが、今回の結果は、自由度が極めて大きい場合は、 安定なスピン配列間の競合といった巨視的反強磁性体と類似の現象が起こることを示 している。

(図2を挿入)

図3は、低温におけるESRの共鳴磁場と線幅の温度変化を示す。高温ではスピン間の 相互作用に比べて熱ゆらぎが大きく、いわゆる常磁性共鳴的な信号が観測される。温 度が10K以下になると顕著な線幅の増大と共鳴磁場シフトが起こるが、これは低次元磁 性体で見られるような短距離相関の効果であると考えられる。さらに温度を下げると、 線幅は2.7K付近でピークを示して、より低温では減少に転じることが見出された。通 常このような線幅のピークは、3次元秩序に関する臨界ゆらぎに関連すると考えられ る。3次元秩序かどうかを検証するために、比熱を測定したところ、同じ温度にブロ ードな山が見出されるものの、3次元転移を示す鋭い異常は見出されない。またこの

ピークより低温でESRのエネルギースペクトルを示す周波数磁場プロットは、有限のゼロ磁場ギャップを示し、高磁場で常磁性共鳴に漸近する容易面型の反強磁性共鳴に酷似したパターンを示す。反強磁性共鳴類似の振る舞いは、系の対称性が相転移で破れている時に現れると期待されるが、これは比熱の結果と矛盾する。以上の結果を総合して考えると、考察で議論するように、この系の2.7K付近の磁気異常は真の3次元磁気相転移ではないものの、低温で準安定なスピン構造への擬似相転移によるものと考えられる。

(図3を挿入)

考察

1 ハーフステップ現象とDM相互作用

以下ではハーフステップに関して図1のエネルギー準位構造をもとに説明する。 この系にサイン波型のパルス磁場を印可する時の磁化過程を考える。ゼロ磁場におい てはふたつのS=1/2準位は同等に分布されており、磁場を増加するとその状態のままを 保持する。S=3/2との交差磁場で熱緩和を無視すれば、混成のあるS=1/2準位のスピン はS=3/2へと断熱的に量子トンネリングを示し、もう一方の準位はS=1/2を保持したま まである。この結果ハーフステップが現れると考えられる。実験は有限温度において 行うが、このとき熱緩和が無視できるかどうかは、交差磁場付近を系が通過する時間 と緩和時間の大小によって決まる。仮に熱緩和時間が0.1msec程度であるとすると、今 回の場合は交差磁場を通過する時間はその1/10程度であるので、熱緩和はほとんど起 こらず、断熱的な磁化反転のみが期待される。サイン波型のパルス磁場を用いる場合 は磁場の頂上では掃引速度がゆるやかになり、熱緩和が効くために、磁化は図1のよ うに飽和に向けて徐々に増加する。磁場下降時には、系は混成のある準位にそって断 熱変化をするので、磁化はフルステップを示す。

DM相互作用がなぜふたつの準位に異なる混成をもたらすのは、この作用が反対称で あることに起因すると考えられる。三角リングにおけるふたつのカイラリティ状態は、 波動関数の対称性によって分類でき、このためDM相互作用の働きは異なると期待され る。また、DM相互作用は比較的大きなトンネルギャップを生じるので交差付近を通過 するときに熱緩和が抑制される。今回の結果は、高速掃引する磁場を用いることによ り、これまで困難であったスピン系と環境の熱ノイズとの結合を制御できる事を示し ており、コヒーレントスピン操作へのひとつの関門を開くものである。





Fig. 2. Schematic shape of $Mo_{72}Fe_{30}$ cluster, Fe^{3+} is located at each vertices.





