分子スピンシステムと中性子散乱

武田 定

(北海道大学大学院理学研究科)

Molecular Spin System and Neutron Scattering

Sadamu Takeda

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University

1. はじめに

我々が関与している「分子スピン」システムの研究における中性子散乱の役割と中性子散乱に期待することを書いてみたい。J-PARC ではこんなこともできるということを教えていただける読者がいらっしやれば幸いである。そのためにも、これまでの「分子磁性」研究に中性子散乱がどのように使われてきたかについてまず述べたい。

「分子磁性」の研究は元来磁性素材とは無縁のものと思われていた有機物質に強磁性的性質を付加しようとする研究から始まり、1991年に木下、阿波賀らにより世界初の有機分子だけからできた強磁性体（磁石）が発見されたことにより、国際的な新領域として発展してきた。さらなる展開を目指して、現在「ナノ磁石から生体スピン系まで」をターゲットとする「分子スピン」の研究が現在国内のプロジェクトとして進んでいる。ここでも大強度中性子源を持つJ-PARCに期待したい。

2. 有機磁石

安定有機ラジカル分子の結晶を強磁性体（磁石）にするためには、ラジカル分子の結晶中での分子間接触による強磁性的相互作用を発現させる必要がある。このとき重要なのは分子のどの部分にどのような符号でどのような大きさの電子スピン密度が現れるかを見ることである。有機分子を作るC, N, O等の原子上に現れるこの電子スピン密度の分布を明確に実験的に解明したのが偏極中性子回折である[1]。この研究は単結晶を用い原子炉で行われているが、 $10^3 \mu_B$ 程度の大きさまで決定されている。この成果は、有機ラジカル結晶が磁石になるメカニズムの解明に大きく寄与した。

一方、多くの有機分子では結晶中で分子間接触を起こしているのは水素原子（重水素化物の場合は重水素原子）である場合も多く、また水素結合も強磁性的相互作用の重要な要因となることがある。特に水素結合は分子配列を制御する機能も持つために重要である。しかし水素原子上の電子スピン密度は小さく偏極中性子回折でも、その決定が困難な場合もある。この場合には、固体高分解能NMRの手法が極めて有効となる。NMRスペ

クトルのシフトに現れる超微細結合定数から、原子核上の電子スピン密度を高感度で決定することができる[2]。

3. 単分子磁石から単分子磁気メモリへ

さらに、分子の磁性という立場からは、有機分子と磁性遷移金属イオンを組み合わせるという発想も当然出てきた[3]。また、バルクの金属磁性体や金属酸化物磁性体などをナノ粒子化したときの磁性も注目された。しかしこのようなナノ粒子を全く均一なサイズで作ることは困難である。そこで、磁性遷移金属イオンであるMnイオン12個を有機配位子である酢酸イオン16個と酸素12個で結びつけた分子（Mn12クラスターとも呼ばれる）が注目された（Fig. 1）。この分子は1980年にLisによりはじめて合成され、これまでに良く研究されている。Mnイオン12個が作る磁気モーメントが低温で分子の容易軸方向に配向するという、いわゆる磁石的な性質を示すため、この分子は「単分子磁石（Single-Molecule Magnet）」と呼ばれている。これは分子であるため、その大きさもMnイオンの数も揃っている。分子性の結晶を作るため単結晶の精密な構造解析も行われ、その磁性や磁気モーメントの反転に関わる量子トンネル効果の研究も精力的に行われている[4]。このクラスターの大きさは、まさにナノサイズである。

Fig. 1 Molecular structure of M12 cluster. (Ref.6)

このクラスター分子が「単分子磁石」として働くのは磁気異方性のためである。この単分子磁石の本質である磁気異方性を直接決定したのは磁気散乱による中性子非弾性散乱である。つまり、Mn イオン 12 個の電子スピン($S=10$)のゼロ磁場分裂を $\Delta m_s = \pm 1$ について多数同時に直接観測することにより、磁気異方性のパラメータを精密に研究できるところがみそである。「単分子磁石」の中性子散乱による研究は Fe クラスター等についても行われている[4]。

単分子磁石の性質を決める磁気異方性は、もともと 1 個の磁性金属イオンを持つ錯体分子にも存在するため、磁性金属イオン 1 個でも原理的には、単分子磁石を作ることとは可能である。ただし、磁気モーメントが分子の容易軸方向に固定される温度は低くなるであろう。

ここでは、Mn12 クラスターよりももっと小さく、電子スピンのエネルギー準位もより単純な、Mn4 クラスター分子の中性子散乱の結果を紹介したい[5, 6]。Fig. 2 にこのクラスター系 $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$, ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAc}$) の分子構造と主要な磁氣的相互作用 J_1, J_2 を模式的に示す。3 つの Mn^{3+} イオン($S=2$)は 1 つの Mn^{4+} イオン($S=3/2$)と反強磁性的に相互作用し、全スピンは $S=9/2$ となる。ゼロ磁場分裂のエネルギー準位は Fig. 3 のようになり、矢印で示したエネルギー遷移が Fig. 4 に示したように、中性子非弾性散乱としてすべて観測される。この測定は軽水素を重水素で置換し非干渉性の原子散乱の寄与を押さえ、磁気散乱が明確に見えるようにしている。相対的散乱強度の温度による違いは、ゼロ磁場分裂準位のボルツマン分布の温度変化による。

Fig. 2 (a) The structure of $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{X}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$, ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAc}$). (b) Schematic representation of the exchange couplings J_1 and J_2 . (Ref. 5)

このエネルギー準位は、ハミルトニアン

$$\hat{H} = D_{\text{cluster}} (\hat{S}_Z^2 - S(S+1)/3) + B_4^0 \hat{O}_4^0 + E_{\text{cluster}} (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2)$$

でよく表され、磁気異方性のパラメータ、 D_{cluster} と E_{cluster} が精度よく求められている[5]。残りの項は高次項である。この物質系では D_{cluster} が負の値 (約 -0.5cm^{-1}) なので軸異方性となっており、磁気モーメントは分子の容易軸方向を向き、「単

分子磁石」となっている。もし D_{cluster} が正の値となる分子であれば面異方性となり、単分子磁石にはならない。

さて Mn イオン 4 個が作る磁気モーメントは分子の容易軸の方向を向くが、この軸に対して+、-の向きをとる可能性がある。この磁気モーメントの向きの反転を束縛するポテンシャルは Fig. 5 に示したように二極小ポテンシャルとなり、障壁の高さは上述の磁気異方性で決まる。高温では熱エネルギーでこの障壁を超えて、磁気モーメントの反転が起こる。低温ではトンネル効果が見えてくる。とは言っても、このトンネルの頻度は小さく、例えば $\text{X}=\text{Cl}$ の分子で $3 \cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$ である[5]。

Fig. 3 Energy sublevels of $S=9/2$ cluster. (Ref. 5)

このようなクラスター分子では、分子の周りが有機配位子で覆われているものが多く、結晶でも分子間の磁氣的相互作用は小さい。「分子スピン」のプロジェクトでは、磁性金属イオンクラスターの周りを dendrimer 型有機配位子で覆い、磁性金属イオンのクラスターをより磁氣的に孤立させる試みが行われている。さらに D_{cluster} の絶対値が極めて大きい分子を作れば、単分子メモリになると予想される。

これまで「単分子磁石」の中性子非弾性散乱の実験は主として ILL の原子炉による中性子源を用いて行われている。高強度の非弾性散乱が可能になる J-PARC での新規な実験に期待したい。

Fig. 4 INS spectra of $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{OAc}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$. (Ref. 5)

Fig. 5 Potential-energy double well for flip of magnetic moment and energy levels of zero-field splitting. (Ref. 5)

4. 分子スピンのゆらぎと伝達

磁石ではないが、「分子スピン」の中には Fig. 6 で示すような、有機配位子と金属イオンとの間の電荷移動に伴い、有機配位子と金属イオンそれぞれのスピン状態が変化する分子がある。この現象は原子価互変異性と呼ばれ、結晶中でも Fig. 6 の右の状態と左の状態が共存し、全体としては、両者の存在比が 100K 以上もの広い温度範囲にわたって変化する。溶液中でも似たような変化が起こる。結晶中での変化が、低温で安定な右の化学種の結晶の中に、温度を上げることにより左の化学種の結晶のドメインが徐々に成長していくのか、あるいは溶液中のように全くランダムに各分子について Fig. 6 のような平衡が成り立っているのかについて、我々は興味を持って研究を行っている。中性子の磁気散乱と小角散乱を組み合わせ、この区別を明確にできないであろうか。著者の勉強不足だけであって、すでに現在の施設でもできるのかもしれない。教えていただければ幸いである。

Fig. 6 Schematic view of valence tautomerism of cobalt complex.

また、粉末結晶について我々が行った固体高分解能 NMR スペクトルからは、Fig. 6 の右の化学種でもスピンを持った有機配位子 SQ とスピンを持たない有機配位子 Cat とが平均化されているように見える[7]。つまり一方でスピンの消えると同時にもう一方にスピンが発生するというダイナミックなゆらぎが起こっているように思われる。この時間的なゆらぎが本当に起こっているのであれば、そのタイムスケールは NMR のスペクトル

で見るタイムスケールよりもずっと速い。このような時間的なスピンのゆらぎを準弾性の磁気散乱で見ることができないであろうか。このような現象が起こるのは、現在までに知られている物質では室温近傍という高温である。J-PARC で提案されている分光器 DYANA による偏極中性子の準弾性散乱で観測することができるであろうか。J-PARC への期待は膨らむ。

ここで述べた原子価互変異性は、現在のところ Fig. 6 で示した程度の大きさの錯体分子でいくつか観測されているが、同様な現象を起こすポリマー型の錯体などを開発できれば、ある程度相関を持った巨大スピンの発生や消滅という巨大なゆらぎあるいは「分子スピンの伝達」を発現させることもできるのではないかと夢見ている。

あまりまとまりのない、とりとめのないことを書いてしまった。特定領域研究「分子スピン」(領域代表: 阿波賀邦夫, 名古屋大学) は平成 18 年度までであり、J-PARC はこの期間中には本格的な稼働には至らないが、この特定領域で開発される新たな「分子スピン」のさらなる研究展開の一つの場として J-PARC に期待したい。また、原子炉の定常的な中性子源と加速器のパルス中性子源で得意とする測定が異なるため、適切な使い分けをすべきだとされてきた。この意見は確かに的を射てはいるが、新たな研究用原子炉の建設が困難な状況では、J-PARC に大いに期待する。

参考文献

- [1] J. Schweizer and E. Ressouche, *Magnetism: Molecules to Materials*, Eds. J.S. Miller and M. Drillon, p325-355 (2001) Wiley-VCH
- [2] G. Maruta, S. Takeda, R. Imachi, T. Ishida, T. Nogami and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 424-431.
- [3] *Magnetism: Molecules to Materials II*, Eds. J.S. Miller and M. Drillon, (2002) Wiley-VCH
- [4] D. Gatteschi and R. Sessoli, *Magnetism: Molecules to Materials III*, Eds. J.S. Miller and M. Drillon, p63-108 (2002) Wiley-VCH
- [5] H. Andres, R. Basler, H. U. Guedel, G. Aromi, G. Christou, H. Buettner and B. Ruffe, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 12469-12477.
- [6] R. Basler, C. Boskovic, G. Chaboussant, H. U. Guedel, M. Murrie, S. T. Ochsenbein and A. Sieber, *CHEMPHYSCHEM* **4** (2003) 910-926.
- [7] 森井邦夫, 丸田悟朗, 武田定, 分子構造総合討論会 2003 年, 京都

Abstract:

Excellent results of neutron scattering techniques in a field of molecular magnetism were briefly

reviewed. Polarized neutron diffraction gave detailed information of electron spin density distributions in the crystals of organic magnets. This information is crucial for clarifying the mechanism of organic magnet. Magnetic scattering of neutron directly revealed the parameter of magnetic anisotropy of magnetic cluster molecules, which is an origin of single-molecule magnet. Some proposals of neutron scattering experiment on spin fluctuation system in connection with a research project of "Application of Molecular Spins" and hope for J-PARC were mentioned.