

Gd(III)錯体の奇妙な磁化緩和における磁気希釈効果

分子レベルで強磁性体のような双安定性を示す単分子磁石 (Single-molecule magnet: SMM) は、超高密度の磁気記録デバイスや量子コンピューターなど、将来の情報処理デバイスへの応用が期待されていることから、精力的に研究されています。特に、SMM の動作温度 (Blocking temperature: T_B) を上げることは、基礎・応用科学の両側面において重要な課題であり、より良い SMM の創造をめぐる激しい競争が繰り広げられています。2016 年までは 14 K であった T_B の最高記録が、2017 年の 7 月には 60 K へと大幅に向上したことを考慮すれば、液体窒素温度以上の T_B を有する SMM の誕生も近いかもしれません。

これまでに報告されている SMM の多くは、希土類イオンと配位子からなる希土類錯体です。希土類イオンの磁性を担う 4f 軌道は、主量子数の大きな 5s・5p 軌道によって強く遮蔽されていることから、錯形成に伴う軌道角運動量 L の消失が起こりません (これは、3d 遷移金属錯体における L の消失とは対照的です)。そして、あらわに残留した L の効果により、磁気モーメントが特定の軸に向きやすくなることがあります。この性質は一軸磁気異方性と呼ばれており、SMM が双安定性 (上向きスピン・下向きスピンの 2 状態) を示すための必須要素となります。したがって、これまでの常識において、希土類 SMM には L が必ず必要だと考えられてきました。ところが近年、 L を持たない、すなわち一軸磁気異方性の極めて弱い Gd(III) ($S = 7/2$, $L = 0$) からなる希土類錯体において、SMM のような遅いスピン反転 (磁化緩和) が見られることが報告されました。通常の SMM とは異なった磁化緩和過程が生じていることは明らかですが、詳細な機構は不明なままです。今回、緩和機構について情報を得たいという思いから、Gd(III) 錯体の動的磁性における磁気希釈効果を調べたところ、希釈によって磁気特性が明確に変化することを見出したため、報告させていただきます。

我々は、測定対象として、Fig. 1 に示すフタロシアニン 3 層錯体を選択しました。Gd(III) 錯体の GdGd に加え、反磁性体の YY も合成可能であるため、YY に少量の GdGd をドーピングすることで磁気希釈体 GdGd* を得ることができます。Fig. 2a に、GdGd* および GdGd における交流磁化率の直流磁場依存性を示します。GdGd* では、印加磁場の増大に伴い、1000 Hz 付近の速い緩和 (Faster relaxation: FR) が 10 – 100 Hz 付近の遅い緩和 (Slower relaxation: SR) へとシフトしていく様子が見られますが、GdGd では SR のみが見えることがわかります。

GdGd* および GdGd において観測された磁気挙動を説明する現象として、我々は Phonon-bottleneck (PB) に注目しています。磁化緩和に伴って放出されたエネルギーはフォノンとして格子系に伝わり (スピン格子緩和)、格子系と熱浴とのエネルギー交換によって系外へ流れていきます (Fig. 2b)。ここで、スピン系より放出されるフォノン数 n_s が、格子系が受け入れ可能なフォノン数 n_l より十分多い場合、スピン系から格子系へのエネルギー伝達が律速段階となり、緩和時間が延びることがあります。これが PB です。 n_s と n_l の比は、定磁場磁気比熱 C_H と格子比熱 C_L の比 (C_H/C_L) という形へ還元することが可能です。 C_H/C_L が大きいほど、PB による緩和遅延の効果が大きくなります。スピン格子緩和を FR、PB を SR とし、 C_H/C_L を変数としたモデルを用いて交流磁化率を解析した結果、GdGd* において観測された FR → SR への移り変わりを再現することができました (Fig. 2a の実線)。印加磁場の増大に伴い C_H/C_L の値が大きくなり (Fig. 3b)、PB が主要な緩和過程となったと解釈することができます。また、GdGd において SR (PB) のみが見られたのは、系中の Gd(III) 密度が高く、 C_H/C_L の値が十分に大きいためと考えられます。

次に, C_H/C_L を得るため, PPMSを用いた熱容量測定を行いました. GdGdはYYと同一の構造を有しているので, 両者の C_L はほぼ等しいと考えられます. したがって GdGdとYYの熱容量(C_p)の差を取ることで(Fig. 3a 上), GdGdの C_H を得ることが可能です(Fig. 3a 下). 熱容量測定より得られた C_H/C_L を, 交流磁化率より得られたものと比較したものが Fig. 3bとなります. 磁場印加に伴って C_H/C_L が上昇する傾向は再現されましたが, 値の大きさには不一致が見られました. 交流磁化率の解析において用いたモデルでは2準位系におけるスピン格子緩和を仮定しましたが, 今回用いた GdGdでは全部で64個もの準位が存在していることから, 緩和モデルの不十分性が C_H/C_L における不一致の原因と考えられます.

今回我々は, GdGdにおける磁化緩和が磁気希釈によって大きく変化し, その挙動がスピン格子緩和とPBの組み合わせで再現可能であることを見出しました. PBは結晶格子の存在によって初めて成立する現象なので, GdGdにおける遅い磁化緩和は, 孤立分子(Single-molecule)の性質というよりは, 分子の集合化によってもたらされた現象であると言えそうです. したがって GdGdはSMMではないという結論になりますが, Gd(III)錯体の緩和機構解明に迫ることができたという点において, 価値のある結果だと考えています.

(堀井洋司, 宮崎裕司)

発表

堀井洋司, 宮崎裕司, 加藤恵一, 中野元裕, 山下正廣, 第53回熱測定討論会(福岡), P06 (2017).

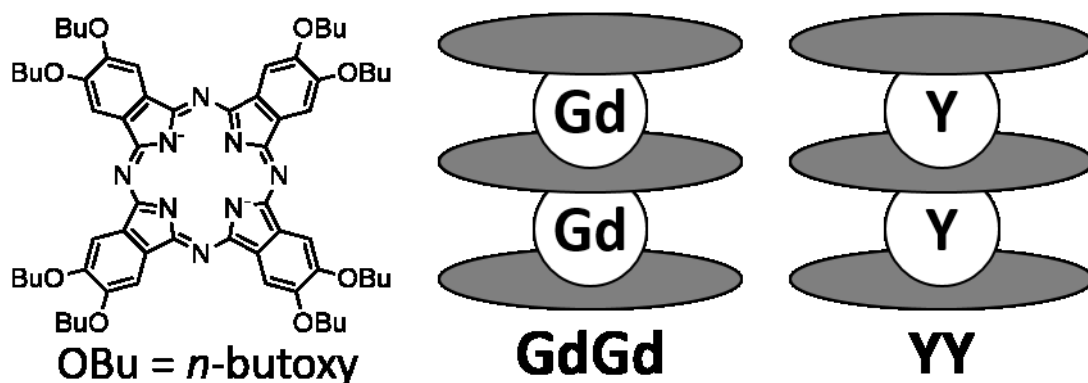


Fig. 1. Schematic structures of phthalocyaninato ligand, GdGd and YY.

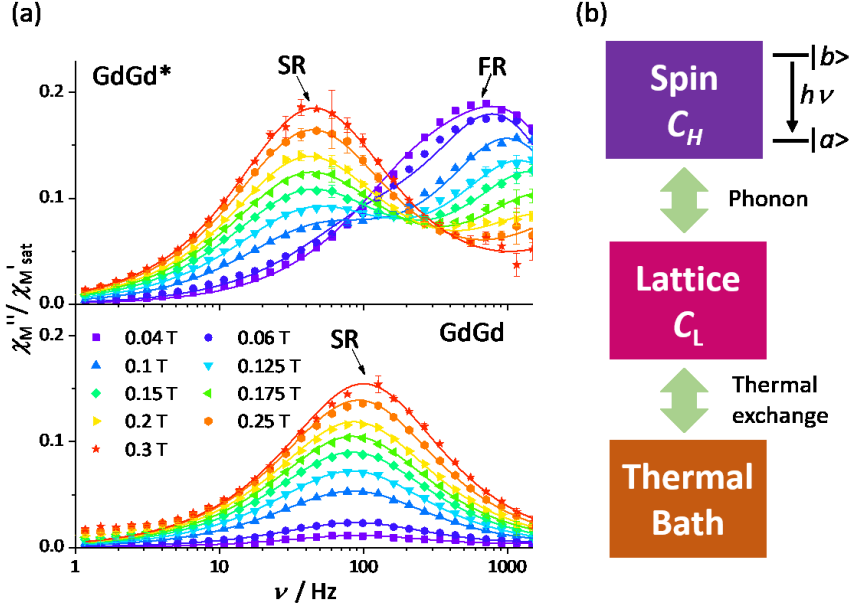


Fig. 2 (a) Normalized imaginary part of the ac magnetic susceptibilities of GdGd* and GdGd at 1.85 K. Solid lines represent the fit by using the model considering the coincidence of spin-lattice relaxations and PB. (b) Schematic diagram of energy exchange between spin-system, lattice-system and thermal bath.

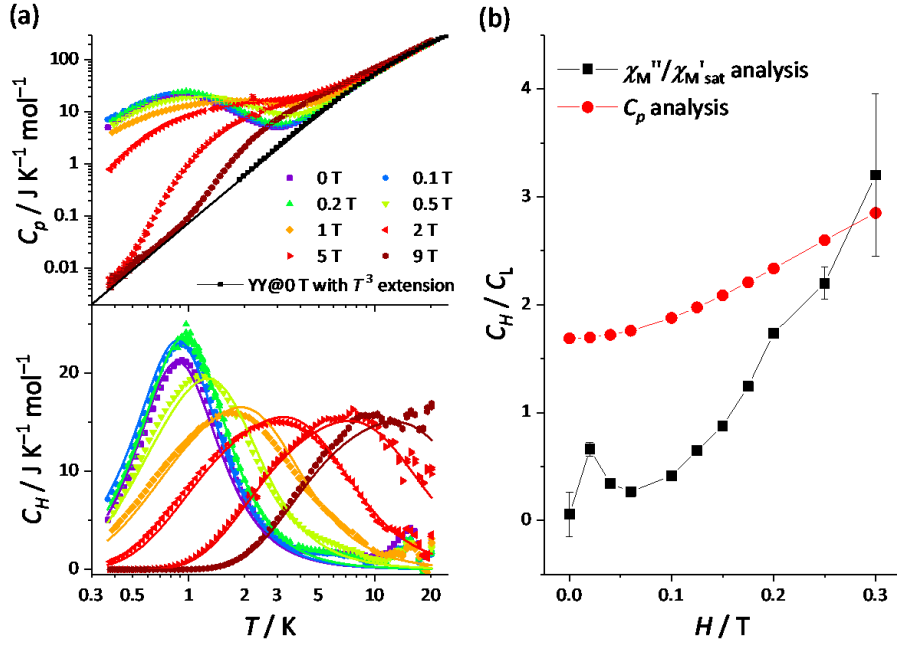


Fig. 3. (a) Heat capacity C_p of GdGd and its magnetic contribution C_H . C_H was derived by subtracting C_p of YY from that of GdGd. Obtained C_H was simultaneously fitted by using zero-field splitting parameter ($D = -0.119 \text{ cm}^{-1}$) and anisotropic exchange interactions ($J_x = J_y = 0.0208 \text{ cm}^{-1}$, $J_z = 0.0481 \text{ cm}^{-1}$). (b) DC magnetic field dependence of C_H/C_L values obtained from ac magnetic analysis and from C_p analysis.