

酸素分子からなる磁性体の設計とその中性子散乱実験

酸素分子は大気中で 2 番目に多く含まれる構成要素であり、地球上の生物にとって不可欠な存在である。物理化学的性質としては、単純な 2 原子分子でありながら、最外殻の軌道を占有する二つの電子により、大きさが $S = 1$ のスピン(磁性)を有している点が興味深い。しかし、磁性体研究は古くより金属化合物が主役を担っており、酸素分子からなる磁性体の設計の試みは数少ない。その中で、近年の化学分野では、細孔性金属錯体に酸素を規則正しく物理吸着させることにより、酸素分子による磁性体実現の可能性が示唆されてきた。最近、横浜市大の益田隆嗣氏のグループが、東京大学、京都大学の研究者と共同で、細孔性ホスト金属錯体に吸着した酸素分子の磁気励起を中性子散乱実験で観測することに成功した。散乱強度の解析から、低温では隣接する 2 個の酸素分子スピンの二量体(合成スピンの大きさがゼロという意味で 非磁性状態ともよばれる量子的磁性状態の一つ)となっていることを明らかにし、さらに、温度を上昇させるとその量子状態が変わる”柔らかい磁性体”である可能性を指摘した。この研究は、日本物理学会発行の英文学術誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2008 年 8 月号に掲載される。

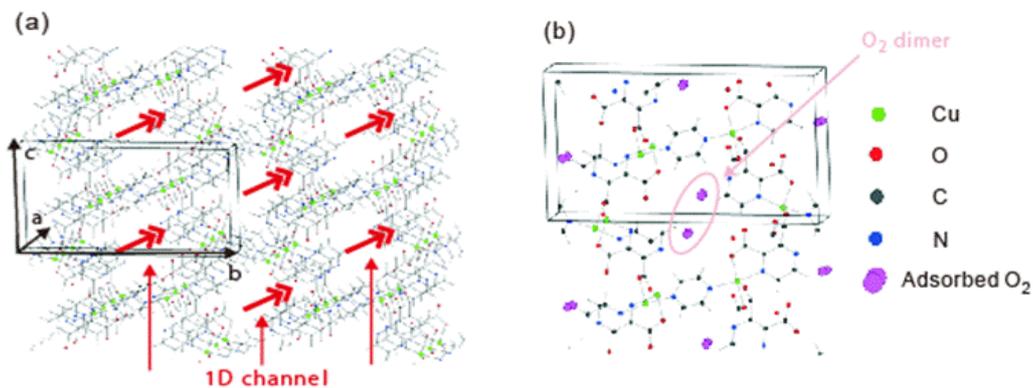


図 1 (a) CPL-1($C_{16}H_{12}Cu_2N_6O_{10}$)の結晶構造。気体分子を吸着する一次元チャンネルが結晶の a 軸方向に存在している。(b) O_2 分子の吸着の様子。

本研究で用いられた、酸素分子磁性体のフレームとなる物質は細孔性金属錯体の一種 CPL-1 である。図 1(a)に示されるように、断面積が $4.0 \times 6.0 \text{ \AA}^2$ 程度の一次元チャンネルが存在しており、フレーム物質からのポテンシャルと酸素分子間の van der Waals 結合で決まる酸素分子の結晶構造は、図 1(b)に示されるように、チャンネル方向に梯子的に並んだ構造となる。その磁性を解明するため、日本原子力研究機構に設置の東京大学物性研究所の分光器 PONTA を用いて中性子非弾性散乱実験を行った。まず、 $T = 2 \text{ K}$ の低温で、 $\hbar\omega = 7.8 \text{ meV}$ において、散乱中性子の波数(Q)に依存しないエネルギーの吸収スペクトルが観測された。次に、 $\hbar\omega = 7.8 \text{ meV}$ における、散乱強度の Q -依存性を測定したところ(図 2)、 $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に極大を持ち、

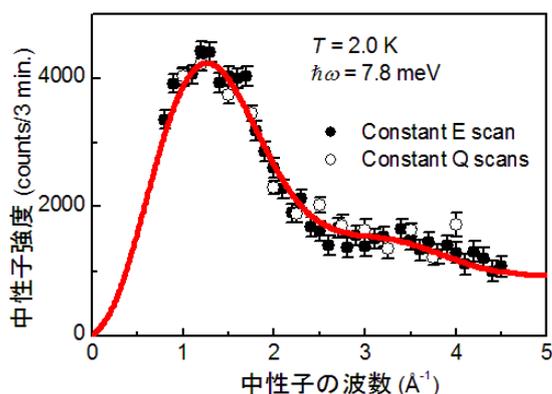


図 2. 吸着酸素の磁気励起。散乱中性子強度の波数依存性(●、○印)が、 $S=1$ スピン二量体モデル(実線)で再現されている。

Q の増大とともに減少していく様子が観測され、実験結果(●、○印)は、 $S=1$ スピン二量体の理論曲線(実線)できれいに再現されている。これらの結果から、この酸素分子磁性体では、チャンネル方向の隣接する酸素分子スピン対が、分子軌道の重なりを通じた磁気相互作用によって、低温で、上記の二量体 (O_2 dimer) を形成しているものと結論された。

低温での中性子散乱の実験結果がスピン二量体モデルで見事に説明される一方、温度を上昇させていくと、散乱強度の温度依存性は同モデルの理論予測から有意なずれを示すことが観測された。これまでの酸素分子二量体の van der Waalsポテンシャルの計算によると、合成スピンの大きさ S が $S=0$ の一重項状態(基底状態)と $S=1$ の三重項状態(第一励起状態)では、酸素分子軸が互いに平行な配置が安定であるが、 $S=2$ の五重項状態(第二励起状態)では、分子軸が互いに直交した配置が安定となることが報告されている。このように、酸素分子対のスピン状態が分子軌道の占有の仕方によって決まる電荷分布状態と微妙に絡んでいることを踏まえると、結晶構造とスピン二量体の磁性状態との協力的現象として、上記のずれを、ある程度説明することができた。つまり、CPL-1において実現されている酸素分子磁性体は、温度・磁場などでその磁性状態が容易に変化する”柔らかい磁性体”である可能性が指摘された。

本研究によって、細孔性金属錯体に吸着した酸素分子は、エキゾチックな磁性体を実現していることが明らかになった。酸素分子磁性体は、その主な凝集力である van der Waals 結合がイオン結合や金属結合などと比べるとはるかに柔らかいため、温度や圧力により様々な磁気状態、さらには、巨視的磁気秩序相が存在し得ると考えられる。柔らかいフレームワークをベースとした酸素分子磁性体の設計、実現が今後さらに進むものと期待される。

論文掲載誌: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008), No. 8, p. 083703

電子版: <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/77/083703> (8月11日公開)

<情報提供: 益田隆嗣 (横浜市立大学)>