

氏 名	うえだ みき 上 田 未 紀
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 151 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科 文化・地域環境学専攻
学位論文題目	Magnetic Properties and Quantum Tunneling of Magnetization in Fe8 Molecular Nanomagnet (ナノスケール分子磁性体 Fe8 の磁気的性質と磁化の量子トンネル現象)
論文調査委員	(主 査) 教授 前 川 覚 教授 後 藤 喬 雄 教授 富 田 博 之 教授 北 川 進(工学研究科)

論 文 内 容 の 要 旨

マクロな磁性体とミクロな磁性原子・イオンとの中間に位置するナノスケール磁性体は、古典系と量子系とのつながりを考える手掛かりを与えるとともに、記憶素子等の応用面からも注目を集めている。その 1 つである分子磁性体 $[(C_6H_{15}N_3)_6Fe_8O_2(OH)_{12}]Br_7(H_2O)Br \cdot 8H_2O$ (通称 Fe8) は、1 分子内の 8 つの Fe^{3+} イオンが強い反強磁性相互作用で結合し、基底状態において合成スピン $S=10$ で表される大きな磁気モーメントを持っている。その一方、分子間相互作用は極めて弱く、分子を独立したナノサイズ磁石と見なすことができる。磁気量子数 $m=\pm 10$ の 2 つの縮退した基底状態は、容易軸異方性により約 27K のエネルギー障壁で隔てられ、二重井戸型ポテンシャル系をなしている。電子スピンのこの障壁を熱的にはなく、量子トンネリングにより異なる符号の磁気量子数を持つ状態へ反転する現象が最近報告された。この新しい量子トンネリング現象は主としてマクロな実験手段により研究が行われているが、そのスピンドイナミクスや量子トンネリング現象の機構については未知の点が多い。

本申請論文は、以上のような観点から、ナノスケール分子磁性体 Fe8 を試料として、超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁化測定、および核磁気共鳴 (NMR) 法を用いた共鳴スペクトルと核スピン-格子緩和率の測定により、ナノスケール分子磁性体におけるスピンドイナミクスや量子トンネリング現象をミクロな観点より明らかにしたものである。

まず Fe8 単結晶試料合成を行い、6~8mm 辺の、これまでに報告されている中で最も大きな Fe8 単結晶試料の合成に成功した。

得られた Fe8 単結晶試料を用いた磁化測定で大きな磁気異方性を観測し、磁化の複雑な温度および磁場依存性は、 $S=10$ の合成スピン系で容易軸異方性と面内異方性およびゼーマン相互作用を含むハミルトニアンを用いた計算値でよく説明できることを示した。この計算値との比較より、容易軸異方性係数は $D=-0.276K$ 、面内異方性係数は $E=-0.035K$ と求められた。さらに一軸性の試料ローテータを用いた磁化の角度依存性を計算値と比較することにより、Fe8 の容易軸は ab 面内で a 軸から 16° 傾き、ab 面から 0.7° 上がっていることを明らかにした。

1H -NMR の測定では、共鳴スペクトルおよびスピン-格子緩和時間 T_1 を室温から、希釈冷凍機を用いて 15mK の超低温まで測定した。 1H 核の NMR スペクトルは 270K ではスピンの熱的な揺らぎのために、半値幅が 5mT 以下と狭いが、低温になるにつれて磁化の凍結と多数の 1H サイトの存在を反映して幅が増大し、構造を持つことを明らかにした。

さらに、 1H 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を測定し、10K から 400mK までの温度域で緩和率は 6 桁にわたって急激に減少すること、さらに 300mK 以下では温度に依存しない $100\sim 10,000\text{sec}$ という長い緩和時間を持っていることを見いだした。400mK 以上の緩和率については、スピン-フォノン相互作用により Fe8 合成スピンの離散のエネルギー準位間の状態遷移のために 1H 位置での内部磁場が揺らぎ、核スピン緩和が起こっているとして理論的解析を行い、0~5.4T の磁場域、および 400mK 以上の広い温度域にわたって緩和機構を明らかにした。

緩和時間が温度によらない長い値を示す 300mK 以下の温度域で、正磁場において ^1H 核スピン系を飽和させた後、負の値まで磁場を下げ、掃引を反転して磁場を上昇掃引させながら NMR スペクトルを測定した結果、量子トンネリング現象によるステップ的なスペクトルの回復を観測した。信号強度の折り返し磁場依存性を測定することにより、折り返し磁場が準位交差磁場を通過する毎に信号強度がステップ的に増大することを見いだした。これは準位交差磁場毎にある確率で共鳴量子トンネリングが起こり、電子スピンの反転のため、内部磁場が揺らぎ、核スピン緩和が増強されることを示しており、NMR を用いてミクロな観点から共鳴量子トンネリング現象を観測したものである。さらに信号回復率の磁場掃引速度依存性を測定し、共鳴量子トンネリング現象の磁場掃引速度依存性を Landau-Zener の非断熱遷移の理論により解析し、各準位交差磁場におけるトンネル確率、およびトンネルを引き起こす摂動を反映したトンネルギャップの値を見積もった。

以上のように、ナノサイズ分子磁性体 Fe8 の大型単結晶の合成を行い、その試料を用いて SQUID による磁化測定、および NMR 法による測定を行い、Fe8 の低温磁性を明らかにすると共に、メゾスコピック磁性体におけるスピンドायナミクスと共鳴量子トンネリング現象について多くの新しい知見を得た。

論文審査の結果の要旨

1 分子中に磁性イオンを複数個含む分子磁性体はミクロな磁性イオンとマクロな磁性体との中間に位置するメゾスコピック磁性体であり、量子系から古典系への移行を探る上で、また記憶素子等の応用面からも興味を持たれている。分子磁性体 $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_6\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}]\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})\text{Br}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (通称 Fe8) は、1 分子内の 8 つの Fe^{3+} が強い反強磁性相互作用で結合し、他方、分子間相互作用は極めて弱く、分子毎に独立なナノスケール単磁石と見なすことができる。基底状態は合成スピン $S=10$ で表される大きな磁気モーメントを持ち、低エネルギー準位は一軸異方性により磁気量子数 m で指定される 21 個のエネルギー準位に分裂している。磁化の反対方向向きに対応する m の正負の状態間には 27K のエネルギー障壁が存在し、二重井戸型ポテンシャル系をなしている。この物質において最近、磁化測定の実験により、磁化の量子トンネリング現象が観測され、注目を集めている。

本研究はナノスケール分子磁性体のひとつである Fe8 を取り上げ、超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁化測定と核磁気共鳴 (NMR) 法により、分子磁性体 Fe8 におけるスピンドायナミクスの解明と量子トンネリング現象の観測、解析を行ったものである。

まず Fe8 単結晶試料の合成を行い、これまでに報告されている 1mm 以下の単結晶を大きく凌ぐ 6~8mm 大の Fe8 単結晶試料の合成に成功した。この系においては磁気異方性が重要な役割を演じており、その効果を実験的に探る上でも、この大型良質単結晶合成のもつ意義は大きい。

得られた Fe8 単結晶試料を用いて、磁化の温度、磁場、角度依存性を精密に測定した。容易軸異方性と面内異方性およびゼーマン相互作用を含む合成スピン $S=10$ の系のハミルトニアンから磁化の厳密計算を行い、測定した磁化の複雑な各依存性がこの計算でよく説明できることを示した。これは $s=5/2$ を持つ 8 個のスピンが $S=10$ の合成スピン系として振る舞っていること、このハミルトニアンが系を記述するのに適切なものであることを確定づけたものである。さらに結晶ローテータを用いた磁化の角度依存性を計算値と詳細に比較することにより、Fe8 の容易軸と結晶軸との関係を同定し、以後の種々の測定における試料設定や実験条件の設定に重要な情報を得た。

^1H -NMR の実験においては、共鳴スペクトルおよびスピン-格子緩和時間 T_1 を室温から、希釈冷凍機を用いて 15mK の超低温まで測定した。 ^1H 核の NMR スペクトルは温度低下と共に幅が増大し、構造を持っていることを見だし、これらの特徴は温度低下に伴う磁化の凍結と多数の ^1H サイトの存在を反映していることを明らかにした。 ^1H 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は 10K から 400mK までの温度域で、6 桁にわたって急激に減少し、300mK 以下では温度に依存しない $100\sim 10,000\text{sec}$ という長い緩和時間を持つことを見いだした。400mK 以上の温度域における緩和率について理論的解析を行い、Fe8 合成スピン状態が 21 個の離散的エネルギー準位間をスピン-フォノン相互作用により熱的に遷移しており、それに伴う内部磁場の揺動により ^1H 核スピン緩和が起こっていることを明らかにした。緩和率の 6 桁にもおよぶ広い範囲わたって、理論値と実験結果を比較した例は珍しく、離散的エネルギーを持つメゾスコピック分子磁性体における熱的スピン緩和のメカニズムを解明した意義は大きい。

さらに、300mK 以下の温度域で、共鳴量子トンネリング現象を ^1H -核磁気共鳴により観測することに成功した。この実験においては、まず正磁場において ^1H 核スピン系を飽和させた後、負のある値まで磁場を下げ、直ちに磁場掃引を反転して磁場上昇掃引しながら NMR スペクトルを測定した。その結果、上記の熱的緩和機構とは異なる急速な NMR スペクトルの回復を観測した。信号強度の折り返し磁場依存性の測定から、折り返し磁場が準位交差磁場を通過する毎に信号強度がステップ的に増大することを発見した。これは、ミクロな視点から ^1H 核スピンの緩和を通して共鳴量子トンネリング現象を観測した初めての例であり、その意義は極めて大きい。また、単なる物理量の測定ではなく、長い緩和時間を生かした巧妙な方法で量子トンネリング現象を観測しており、実験技術の面からも高く評価できる。さらに、信号回復率の磁場掃引速度依存性を測定し、共鳴量子トンネリング現象が Landau-Zener の非断熱遷移の理論により解析出来ることを示し、各準位交差磁場におけるトンネル確率、およびトンネルを引き起こす摂動を反映したトンネルギャップの値を見積もった。

以上、本研究はメゾスコピック分子磁性体 Fe_8 について実験と理論的解析を行い、多くの新しい知見を得たものである。これらの成果は国内、国外の学会や研究会で発表されると共に、複数の学術論文として公表され、磁性物理学の分野に貴重な貢献をしている。これらの業績は高く評価できると共に、本研究科における物質環境解析論の発展に大きく寄与するものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。