

Title	XYスピで作るイジング鎖
Author(s)	中野, 元裕
Citation	大阪大学低温センターだより. 2016, 164-165, p. 5-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/57833
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

XY スピンで作るイジング鎖

理学研究科 中野元裕 (内線172-5523)

E-mail: moto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

結晶の磁性を担っている金属イオンのスピンドうしは交換相互作用によって互いに平行もしくは反平行をとりやすくなります。このエネルギー差を記述するスピンハミルトニアンとしてよく使われるのが、HDVV (Heisenberg–Dirac–Van Vleck) 模型

$$\mathcal{H}_{\text{HDVV}} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

です。 i 番目の格子点にあるスピン \hat{S}_i と j 番目にあるスピン \hat{S}_j の間の超交換相互作用パラメーター J_{ij} が正のときふたつのスピンの平行をとりやすい強磁性的な関係、負のときには反平行になった方がエネルギーの下がる反強磁性的な関係を表現できます。軌道角運動量を通じてイオンの置かれた環境の異方性が反映されるときには、この相互作用項は等方的な内積のかたちでは記述できなくなって

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{ij} (J_{ij}^X \hat{S}_i^X \cdot \hat{S}_j^X + J_{ij}^Y \hat{S}_i^Y \cdot \hat{S}_j^Y + J_{ij}^Z \hat{S}_i^Z \cdot \hat{S}_j^Z)$$

と成分ごとに異なる係数をもつことが許されます。極端なケースとして $|J_{ij}^Z| \gg |J_{ij}^{X,Y}|$ のときイジング模型(イジングスピン)、逆に $|J_{ij}^Z| \ll |J_{ij}^{X,Y}|$ のとき XY模型(XYスピン)、そして等方的なケース $J_{ij}^X = J_{ij}^Y = J_{ij}^Z$ はハイゼンベルグ模型(ハイゼンベルグスピン) と呼ばれます[1]。

この「相互作用の異方性」とは別に、イオンごとに向きやすい方位(例えば正負にかかわらずZ方向、あるいはXY面内ならいずれの向きも、等)がある「単イオン異方性」というものも存在して、スピン準位のゼロ磁場分裂やg因子の異方性で表現されます。最も単純なゼロ磁場分裂は

$$\mathcal{H}_{\text{ZFS}} = \sum_i D_i (\hat{S}_i^Z)^2$$

というスピンハミルトニアンで記述されますが、一軸性ゼロ磁場分裂パラメーター D_i の正負に対応して、スピンベクトルがZ軸に寄ったときにエネルギーの下がる容易軸型($D_i < 0$)と、逆にスピンベクトルがXY面内にいるときにエネルギーが低い容易面型、言いかえると困難軸型($D_i > 0$)の2類型に区別されます。容易軸型の異方性をもつスピン S は、基底状態が $S_z = \pm S$ の2状態でX成分Y成分がゼロに近いので、隣接スピンとの相互作用が等方的であったとしても相互作用エネルギーには J_{ij}^Z の項しか残らず、あたかもイジング模型のように見えます。同様のことは容易面型スピンの対しても言えて、こちらはXY模型に近くなります。

永久磁石というのはこれらの磁気異方性にスピンの縛られて、磁石の形状のどこにS極が、どこにN極が局在しているのか指定できるような状態で、とくに全てのスピンの合わさって容易軸型の異方性をもつことが大事です。磁気化学者が永久磁石として役立つような物質を合成する際には、

この容易軸型磁気異方性をいかに導入するのか解決しなくてはなりません。

2. 単イオンの困難軸から分子の容易軸を作るには？

分子ひとつで永久磁石の性質を示すニッケルの4核錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{sac})(\text{MeOH})_4]$ (図1) では分子の磁気容易軸はどのような仕組みで発現しているのでしょうか？

この分子はキューバン型と呼ばれる構造で、4つのニッケル(II)イオンがひとつおきに立方体の頂点を占め、残りの頂点を占める酸素原子に架橋されています。各ニッケルイオンは $S = 1$ のスピンをもち、酸素原子を介した強磁性的な交換相互作用 ($J > 0$) で結ばれています。分子が4回回映軸 (S_4 軸、こちらをZ軸とします) をもつため、各イオンの磁気異方性軸は図1に示したように矢車状に配置されています。この事情をスピンハミルトニアンとして表すと

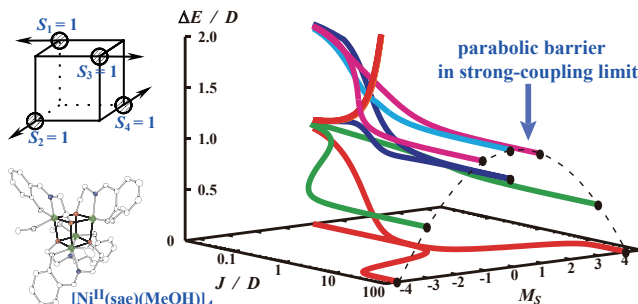


図1. キューバン型ニッケル4核錯体の分子構造と個々のニッケルイオン ($S_{\text{Ni}} = 1$) の困難軸 ($D_{\text{Ni}} > 0$) の方向。基底状態付近のスピン準位は、交換相互作用 J が強い極限で分子スピン ($S_{\text{mol}} = 4$) が磁気容易軸をもつ挙動 ($D_{\text{mol}} < 0$) に移行する。

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + D_{\text{Ni}} \left[(\hat{S}_1^X)^2 + (\hat{S}_2^Y)^2 + (\hat{S}_3^X)^2 + (\hat{S}_4^Y)^2 \right]$$

というかたちを書けます。ここで J はニッケルイオン間のHDVV相互作用パラメーター、 D_{Ni} はニッケルイオンひとつの一軸性ゼロ磁場分裂パラメーターです。じつはこの分子ではニッケルイオンの配位環境が一軸に伸びた八面体6配位となっており、そちら方向 (MeOH分子が配位している方向) で配位子場が弱いため単イオン異方性は容易面型 ($D_{\text{Ni}} > 0$) です。図1中の黒矢印が各イオンの容易面の法線、つまり困難軸にあたります。困難軸型のイオンを複数含む分子は、分子の磁気異方性も困難軸型になりそうなものですが、矢車状の配置のために異方性の一部が互いに相殺して分子全体としては容易軸ができたのでした。強磁性的相互作用 J を変化させながら上のスピンハミルトニアンのスピン準位を計算すると、 J が大きい極限で基底準位群が上に凸の放物線を描き、大きな分子スピン $S_{\text{mol}} (= S_1 + S_2 + S_3 + S_4) = 4$ が $\mathcal{H} = D_{\text{mol}} (\hat{S}_{\text{mol}}^Z)^2$ で記述される容易軸型 ($D_{\text{mol}} < 0$) の磁気異方性をもつに至ることが見てとれます。誤解を恐れずにいうなら、4つのXYスピンをひとつの分子に上手に組み込むことにより分子としてイジングスピンを作り出せた、化学的デザインによって異方性 D の符号の反転に成功した例と考えることができます[2,3]。

3. XYスピンで作るイジング鎖

同じガイドラインを1次元鎖状錯体の分子設計に適用すると、今度はXYスピンを並べてイジング鎖を作ることが可能になります[3]。これは奈良女子大学の梶原孝志教授が合成したとても面白い物質です[4-6]。やや複雑ですがその構造を見ていきましょう。

図2に示した鎖状錯体では、鉄(III)イオンを中心とする錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})_2]^+$ がいわゆる錯体配位

子となって鉄 (II) イオンを架橋し1次元構造を形づくっています。

このとき、ふたつの平板状の bpca^- 配位子が互いの分子面が交差するように鉄 (III) イオンへ配位しているのが原因で鎖にねじれが導入されているのが特徴です。鉄 (II) イオンの残りの配位座を占めている ClO_4^- イオンの配位軸に着目すると、鎖軸方向にほぼ直交してひとつおきに互い違いの向きを向いていることが判ります。磁気的には、6つのN原子から配位を受ける鉄 (III) イオンは低スピン状態 ($S_{\text{Fe(III)}} = 1/2$)、6つのO原子に配位された鉄 (II) イオンは高スピン状態 ($S_{\text{Fe(II)}} = 2$) にあって、その間には反強磁性的な交換相互作用 ($J < 0$) がはたらき、鎖軸 (Z軸) にそってフェリ磁性的な基底状態が期待されます。スピンハミルトニアンで表現すると

$$\mathcal{H} = -2J \sum_i [\hat{S}_{4i} \cdot \hat{S}_{4i+1} + \hat{S}_{4i+1} \cdot \hat{S}_{4i+2} + \hat{S}_{4i+2} \cdot \hat{S}_{4i+3} + \hat{S}_{4i+3} \cdot \hat{S}_{4i+4}] + D \sum_i [(\hat{S}_{4i}^X)^2 + (\hat{S}_{4i+2}^Y)^2]$$

といった具合です。ここで、 \hat{S}_{4i} と \hat{S}_{4i+2} は鉄 (II) イオンの $S_{\text{Fe(II)}} = 2$ 、 \hat{S}_{4i+1} と \hat{S}_{4i+3} は鉄 (III) イオンの $S_{\text{Fe(III)}} = 1/2$ に相当するスピン演算子です。 D は鉄 (II) イオンの単イオン異方性を表すゼロ磁場分裂パラメーターですが、あとで説明するように困難軸型 ($D > 0$) になっています。平たく言うと、 $S = 1/2$ のハイゼンベルグスピンと $S = 2$ のXY スピンが交互に並び、反強磁性的な相互作用でリンクしてフェリ磁性鎖になっているのですが、XYスピンの異方性軸がひとつおきに方向を変えて直交しているという訳です。

フェリ磁性もしくは強磁性のイジング鎖や容易軸型スピン鎖がスピン波のような連続的な励起スペクトルをもたず、基底状態の上にエネルギーギャップがあるために、低温で磁化の反転が遅くなることは古くはグラウバーのシミュレーションから知られており、単次元鎖磁石 (single-chain magnet, SCM) の特徴とされていますが、ここで紹介した1次元鎖状錯体も低温で交流磁化率を測定するとデバイ緩和が観測されます [4]。緩和時間のアーレニウスプロットからエネルギーギャップは27 K程度と求まっており、この系が予想どおり一種の「イジング鎖」として振る舞っていることが確認されました。

1次元鎖状錯体は複雑すぎて、個々の構成イオンの磁性を詳細に調べるのはなかなか難しいのですが、幸いなことに、この1次元鎖状錯体の部分構造を切り出したかたちの3核錯体が合成されています [7]。分子構造を図3に示しましたが、高スピンの鉄 (II) イオンがふたつの低スピン鉄 (III) イオンにはさまれています。

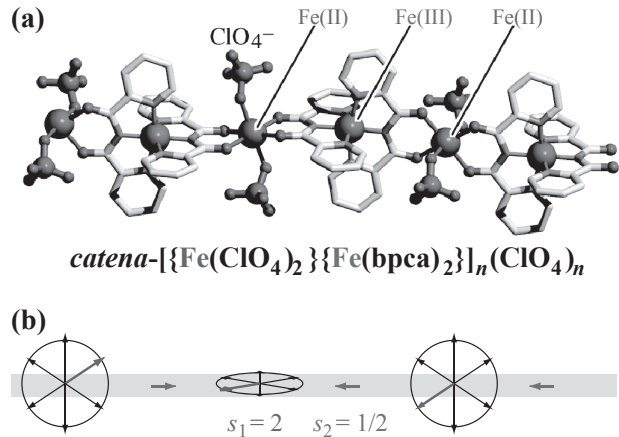


図2. (a) 鉄 (II) イオンと鉄 (III) イオンを交互に含む1次元鎖状錯体の構造。(b) 1次元鎖状錯体に沿ったスピンとその単イオン容易面の並び方。

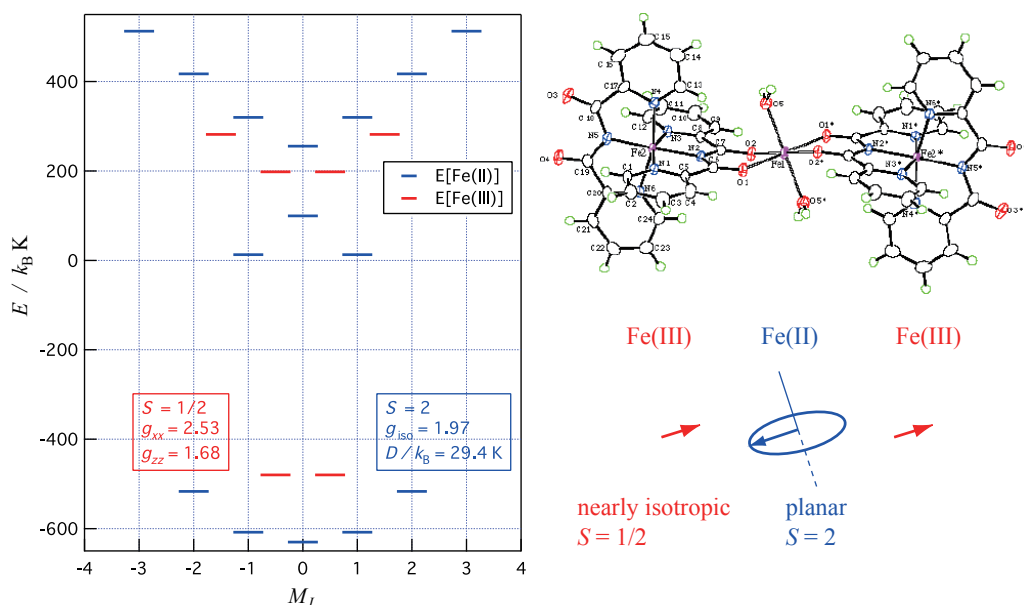


図3. 1次元鎖状錯体の部分構造に相当する3核錯体[7]とその配位子場分裂準位。

この錯体の磁化率を、スピンハミルトニアンで扱うスピン準位よりも高い励起状態まで取り込んだ配位子場理論に基づいて解析しました。鉄(II)イオンの電子配置は $(e_g)^2(t_{2g})^4$ なので ${}^5T_{2g}$ 項、基底関数は15個、一方、鉄(III)イオンの電子配置は $(t_{2g})^5$ なので ${}^2T_{2g}$ 項、6個の基底関数で表せます。この15本、および6本のエネルギー準位を図3左に図示しましたが、鉄(II)イオンの方は見事に $S = 2$ に対応する5本の準位が下に凸の放物線を描き、この配位環境で容易面型のXYスピンとして振る舞っていることが明らかになりました。鉄(III)イオンの方は g 値が若干異方的になってはいますが、エネルギー的に孤立したクラマース二重項なので、ハイゼンベルグスピンと考えてもよいでしょう。これで、この1次元鎖状錯体の描像がほぼ解明されました。

4. おわりに

以上ご紹介したように、現代の磁気化学では分子構造と磁性の相関(magneto-structural correlation)の研究が進み、Goodenough–金森則の活用などスピン間相互作用のみならず、磁気異方性の分子設計にも手が届きはじめています。中でも本稿では、XYスピンを集めてイジングスピンを作るといふ、磁気異方性を「裏がえす」ノウハウを解説してみました。このような、twisted-XYタイプのイジング鎖がギャップをもつことまでは判りましたが、詳しい励起スペクトルが普通のイジング鎖と同じになるのかなど、判っていないこともまだまだたくさんあり、今後の研究の進展が楽しみです。

参考文献

1. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
2. H. Oshio and M. Nakano, *Chem. Eur. J.* **11**, 5178 (2005).
3. M. Nakano and H. Oshio, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3239 (2011).
4. T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10150 (2005).
5. T. Kajiwara, H. Tanaka, and M. Yamashita, *Pure Appl. Chem.* **80**, 2297 (2009).
6. T. Kajiwara, H. Tanaka, M. Nakano, S. Takaishi, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **49**, 8358 (2010).
7. T. Kajiwara, R. Sensui, T. Noguchi, A. Kamiyama, and T. Ito, *Inorg. Chem. Acta* **337**, 299 (2002).