

マンガン分子ナノ磁石の Mn K-吸収端 X 線磁気円二色性の研究

Mn K-edge XMCD study of manganese based molecular nanomagnets

G. Subías-Peruga^a, J. Chaboy^a, M. A. Laguna-Marco^a, J. García, F. Luis^a, 圓山 裕^b, 河村直己^c

G. Subías-Peruga^a, J. Chaboy^a, M. A. Laguna-Marco^a, J. García^a, F. Luis^a, H. Maruyama^b, N. Kawamura^c

^a ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, ^b 広島大学, ^c JASRI/SPRing-8

^a ICMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, ^b Hiroshima University, ^c JASRI/SPRing-8

分子磁石として期待される Mn12-Ac および Mn4OAc 試料に対して、 $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ の混合原子価状態にある Mn イオンの電子状態とその局所的な磁気構造との関係を調べるために、BL39XU において Mn K-吸収端での X 線磁気円二色性(XMCD)の測定を行った。Mn12-Ac および Mn4OAc の両方で顕著な XMCD シグナルが観測され、そのスペクトル形状は $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ 、 $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ 、および $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ のそれと類似している。しかしながら、各ピークの相対強度に相違が見られ、この結果は分子磁石の特有の電子状態を示しているものと考えられる。

For Mn12-Ac and Mn4OAc molecular magnets, X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) was recorded at the Mn K-edge at BL39XU in order to investigate the relationship between Mn electronic states in mixed-valence $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ ions and local magnetic structures. We have observed remarkable XMCD signal in Mn12-Ac and Mn4OAc. Although the spectral profile is similar to that in $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$, $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, and $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, the relative intensity of each peak is different from those in the La-manganites. The present result indicates specific electronic and magnetic states in the Mn molecular magnets.

背景と研究目的

単分子磁石は、量子スピントンネリングなどメゾスコピック系に特有な量子物性を示し、かつ単磁区磁石としての性質を有することから、量子コンピュータ、量子デバイス、分子メモリーなどへの応用が期待される物質系である。その中で、Mn12-Ac と Mn4OAc のような分子性結晶の原子レベルやメゾスコピックなスケールでの磁気特性が小さな磁気メモリーユニットとして注目されており、最近、

磁性の基礎研究としても非常に興味を持たれている¹⁾。これらの磁気特性は磁化測定²⁾や交流磁化率測定³⁾、比熱測定⁴⁾、中性子回折⁵⁾、ESR⁶⁾、NMR および μ SR⁷⁾ 等の実験的側面からだけでなく理論的にもよく研究されているが、形式的な混合原子価をもつ Mn の電子状態がその磁気構造に果たす役割についてはほとんど調べられていない。

単純なイオン描像から見た場合、Mn12-Ac 分子の磁性を主として担うものは、四面体位

置に配位する4つの Mn^{4+} イオンとそれをリング状に取り囲む8つの Mn^{3+} イオンである。一方、 Mn_4OAc 分子は1つの Mn^{4+} イオンと3つの Mn^{3+} イオンからなる歪んだ立方体を構成する。 Mn^{4+} イオンが Mn^{3+} イオンと反強磁性的に結合するのに対して、 Mn^{3+} イオン間の磁氣的結合は強磁性的であることが知られている。十分低温では、 $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ では有効スピン $S = 10$ 、 Mn_4OAc では $S = 9/2$ の磁気クラスターを形成していると考えられている。

磁氣的相互作用のメカニズムを決定する場合、形式的な混合原子価状態にあるMnの電子状態の理解が基本となる。我々が以前測定したバルク状態のマンガン化合物は、 Mn^{3+} – Mn^{4+} 混合原子価状態をとり、そのMn K-吸収端でのX線吸収(XAS)およびXMCDスペクトルは、Mn原子が Mn^{4+} イオンと Mn^{3+} イオンに孤立しているのではなく純粋に中間価数状態にあることを示していた⁸⁾。更に、その結果はこれらの試料が強磁性を示す原因として指摘されている二重交換相互作用に疑問を提示している。

我々の本実験の目的は、分子磁石の局所的な磁気構造が上記のイオン描像と一致するかどうかを決定することである。本研究では、Mn K-吸収端 X 線磁気円二色性(XMCD)を利用してMnの電子状態と局所的な磁気構造の関係を明らかにすることを目指している。

実験

Mn K-吸収端でのXASおよびXMCD測定はBL39XUで行われた。 $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ 、 Mn_4OAc 、 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ (Mn^{3+} 参照物質)、 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ (Mn^{4+} 参照物質)、および $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ の粉末試料をスコッチテー

プに塗布したものを用いた。測定には10 T超伝導磁石を用い、上記のすべての試料が強磁性またはフェリ磁性となる温度5 K、磁場5 Tの条件下で偏光変調法⁹⁾を利用した透過法によって行われた。

結果および考察

図1は、Mn K-吸収端でのXASスペクトルを示している。 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 、および $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ に対しては、Mnイオンの平均価数が大きくなるにつれて、XASのピークエネルギーが高エネルギー側へシフトしている。 $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ と Mn_4OAc に関しては、その形状が比較的類似しており、全体的になだらかであるため、 Mn^{3+} と Mn^{4+} イオンの価数による区別が難しい。またスペクトルの各構造は、若干ではあるが $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ の方が Mn_4OAc よりも明瞭である。特に6.54 keV近傍のpre-peak構造は、 $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ では分裂しているが Mn_4OAc では広がった1つの構造を示

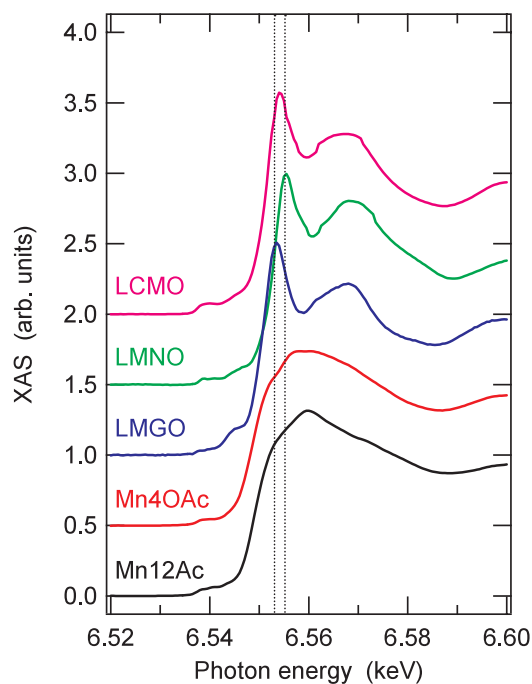


Fig.1 XAS spectra at Mn K-edge in Mn_{12}Ac , Mn_4OAc , $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ (LMGO), $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ (LMNO), and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO).

している。

図2はMn K-吸収端でのXMCDスペクトルを示している。XMCDスペクトルの形状はすべてのマンガン化合物で類似している。各々のピークA~Eのエネルギー位置はXASの各構造のエネルギー位置の変化に対応しているため、スペクトル構造の由来は同じものと考えられる。 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ と比較して、分子性結晶Mn12-AcとMn4OAcではピークCとDのピークBに対する相対強度が減少しているのがわかる。また、ピークBは $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ のそれよりも相対的に大きくなっており、これは分子磁石の特徴であるといえる。これらの結果に対する詳細な解析は現在進行中である。

今後の課題

今後、得られた結果の詳細な解析を進めていくとともに、理論計算によるアプローチを

進め、混合原子価状態にあるMnイオンの電子状態と局所的な磁気構造の関係を明らかにする必要がある。

参考文献

- 1) D. Gatteschi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **42** (2003) 268.
- 2) I. Chiorescu, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4807.
- 3) F. Luis, *et al.*, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11448.
- 4) F. Fominaya, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1126.
- 5) M. Hennion, *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8819.
- 6) A. L. Barra, *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8192.
- 7) Z. H. Jang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2977.
- 8) G. Subías *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8183.
- 9) M. Suzuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L1488.

キーワード

・分子磁石

分子設計や結晶設計によって、原子どうしの化学結合を巧みに利用することによってその磁気特性を自在に操作し、分子レベルで磁石を作成することが可能になっている。この分子磁性研究は、単分子磁石やナノ磁石、センサーとしての注目を集めており、今後、様々な領域への展開に期待が高まっている。

・X線磁気円二色性(XMCD)

磁化した試料に対して、左右円偏光によるX線の吸収量に相違が見られる現象。吸収端を選択することによって、注目している元素を選択してその電子状態および磁気状態について調べることができる。

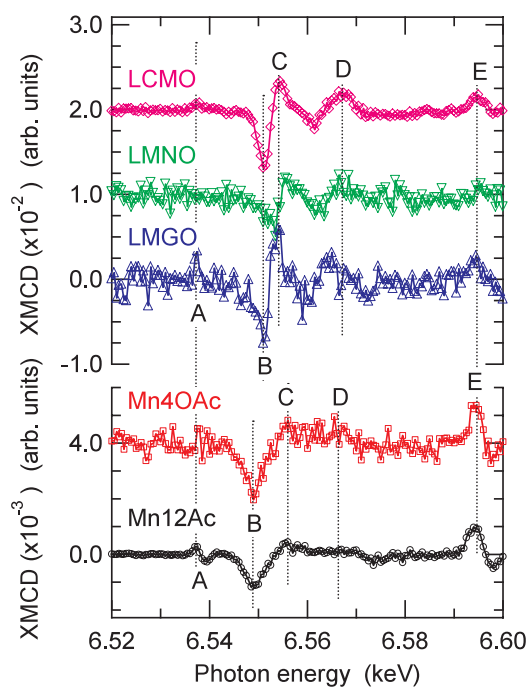


Fig.2 XMCD spectra at Mn K-edge in Mn12Ac, Mn4OAc, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ (LMGO), $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ (LMNO), and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO). All spectra were measured at 5 K under 5 T.