

令和 4 年 8 月 30 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12639

研究課題名(和文)放射光赤外磁気円二色性分光による有機伝導体のスピン状態解明

研究課題名(英文) Study of Spin States of Organic Conductors Studied by Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy Using Infrared Synchrotron Radiation

研究代表者

池本 夕佳 (Ikemoto, Yuka)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・分光推進室・主幹研究員

研究者番号：70344398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外顕微磁気円二色性装置を開発し、分子性導体試料などの二色性スペクトルを通して、スピン状態とエネルギーバンドの関係を解明することを目的として研究を実施した。実験は、SPring-8の赤外物性ビームラインBL43IRで、最大 ± 14 Tの磁場下で低温顕微測定が可能な磁気光学ステーションで行った。磁気光学効果による微弱なスペクトル変化を観測するため、光弾性変調器(PEM)をステーションに導入し、5000~800 cm^{-1} の二色性装置を組み上げた。赤外域に大きな二色性信号が報告されているCdSbで明瞭な結果を得た。また、強い電子相関により多彩な物性を示す分子性導体も有意な変化を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、赤外線領域の磁気光学効果の信号を測定する装置開発を行い、これを利用して、電子間の強い相互作用により磁気秩序状態を示すCeSbと分子伝導体の測定を行なった。これらの物質は、赤外線領域に磁性発現に関わる電子のバンド間遷移を持ち、スピン状態や磁性発現の機構の解明が可能となる。また、分子伝導体の測定にあたっては、異方性を考慮した測定・解析手法を開拓したため、装置は多くの固体試料に適応できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, an infrared micromagnetic circular dichroism system was developed to discuss the relationship between spin states and energy bands through dichroism spectra of molecular conductor materials and other materials. Experiments were performed at the magneto-optical station of the infrared material beamline BL43IR at SPring-8, which is capable of low-temperature microscopic measurements under a magnetic field of up to ± 14 T. In order to observe weak signal due to magneto-optical effects, we built the circular dichroism system by introducing a photoelastic modulator (PEM) into the station, which covers 5000-800 cm^{-1} wavenumber region. Clear results were obtained with CdSb, which has been reported to have a large dichroic signal in the infrared region. Significant changes were also observed in molecular conductors, which exhibit various properties due to strong electronic correlations.

研究分野：赤外線放射光、赤外分光

キーワード：赤外線領域放射光 顕微分光 磁気光学応答 磁気円二色性 分子性導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子性導体は強い電子相関により多彩な物性を発現し、多くの研究が精力的に行われている。本研究では、分子性導体の電荷とスピンの間の相互作用に焦点をあてる。分子性導体は、多くの場合結晶サイズが数百 μm と小さく微量で、磁性研究を行う際によく利用される中性子散乱の活用が難しい。SQUID や NMR 測定により磁氣的性質に関する状態は得られるが、上/下向きスピンバンドのようなエネルギーを含む知見は直接的には得にくい。そこで、本研究では、赤外磁気円二色性測定装置を開発することにより磁性発現にはたすスピンと電荷のエネルギー状態を明らかにする。小さい分子性導体結晶の測定には、顕微分光測定が必須であり、我々は、高輝度特性を持つ、赤外線領域放射光 (IR-SR) を光源として活用する。この IR-SR は、近赤外から遠赤外までの広帯域をカバーすると同時に、グローバランプなどの熱輻射光源と比較して 2 桁以上高い輝度を持っている。赤外顕微分光は赤外放射光の特徴を活用した測定手法であり、我々はこれまで多様な試料環境における顕微分光測定を行ってきた。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 の赤外物性ビームライン BL43IR で稼働している磁気光学顕微分光装置を活用して、磁気円二色性測定装置を開発し、強相関物質の磁性発現メカニズムに迫る計画である。

2. 研究の目的

強電子相関により多彩な物性を示す分子性導体のうち、磁性を持つ $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ に着目し、磁性の発現に関わる電子とスピンのエネルギー状態を明らかにすることを目的として、高輝度赤外線領域放射光を活用した磁気円二色性スペクトル測定装置を開発する。

3. 研究の方法

図 1 は、研究計画当初想定していた実験装置の模式図である。偏向電磁石から放射された赤外光は、ビームラインにおいてフーリエ変換分光光度計 (FTIR) の干渉計を経たのちに、磁気光学ステーションに導かれる。磁気光学ステーションは、超伝導磁石と顕微鏡を組み合わせたステーションで、超伝導磁石の中心位置に配置した試料に、下から光を当て、反射光を検出器に導く光学系になっている。超伝導磁石の最大磁場は $\pm 14\text{ T}$ である。検出器は、中赤外領域の分光で利用されるテルル化カドミウム水銀 (MgCdTe, MCT 検出器) を利用する。MCT の信号は、FTIR 制御系に戻してスペクトルを得る。本研究では、左右円偏光の制御に光弾性変長器 (PEM) を利用した。赤外放射光は偏光にも特徴があり、蓄積リング軌道面よりも上方向に放射される光と下方向に放射される光は反対向きの円偏光特性を持っている。我々は本課題申請に先駆けて、電子軌道面に対して上・下二つ円偏光成分をそれぞれスリットで切り出して二色性測定を試みた。その結果、円偏光度が 60%程度と低く、その

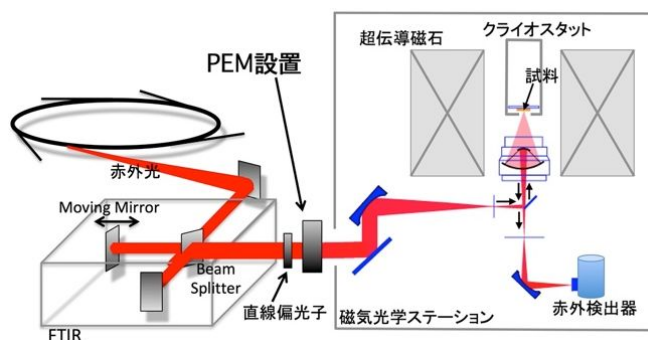


図 1 研究計画当初の実験装置模式図

値も波数に依存すること、光源からステーションに至るまでに多数のミラーを経るため、上・下二つの光の強度に差が生じること、上・下の切り替えを高速で行うことができない(切り替えに

10 秒程度要する) こと、など困難な点があることがわかった。磁気光学信号は非常に微弱で高精度の測定が必要であり、本研究では光弾性変長器 (PEM) を利用することとした。測定装置の開発要素は次に示す 3 点であった。1) 実験ステーションの高磁場磁石と顕微分光用光学配置で PEM 装置や偏光特性に異常がないことを確認すること、2) PEM がカバーする波数帯域で二色性スペクトルを抽出するための測定手法と解析手法の確立すること、3) 異方性がある固体試料の二色性スペクトル解析手法を確立すること。である。

4. 研究成果

前章で上げた 3 点について結果を記載する。1) については、二色性信号がない金ミラーを利用して最初に検討し、異常がないことを確認した。2) 3) については以下のとおりである。課題実施当初は、PEM のヘッドは、図 1 のように、磁気光学ステーションに入射する直前の場所に設置した。PEM の直前には、赤外放射光の長軸方向を利用するように直線偏光子 1 を設置し、これに対して PEM は 45 度入射になるように傾けて設置した。PEM の偏光切り替えの速度は約 50kHz であるのに対し、FTIR で信号を取り込む速度は 4kHz で、二重変調測定に相当する。周波数の差が十分あり、PEM の左右円偏光の差分信号をロックインアンプで抽出し、ロックインアンプからの出力を FTIR 制御系に入れることで、スペクトルを得る。この二重変調の手法は、本課題代表者の池本、分担者の井口が他の測定の際に実施した手法等と同じで [1, 2]、スペクトル測定が可能であることは実証済みである。PEM を通過した左右の円偏光は試料で反射して検出器に導かれる。この際、検出器前には、試料による光の旋光性と楕円率を計測するために、偏光子 1 に対して -45 度になるように偏光子 2 を設置した。図 1 の測定配置は、試料に左右円偏光を入射する配置である。この配置における解析手法を確立し、試料に異方性がない磁性金属 CeSb を対象とした測定では、先行研究を検証できる明瞭な結果を得ることができた。一方、異方性結晶である、有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl では、直線偏光の異方的なスペクトル (結晶の c 軸に並行な偏光と垂直な偏光での反射スペクトルの違い) の影響が顕著で、磁気光学効果によるスペクトル変化が埋もれてしまうことがわかった。そこで、PEM 装置を検出器の前、偏光子 2 の前に配置し、試料には直線偏光を入射する配置に変更した。磁場下で磁気配列した試料に入射した直線偏光は、磁気光学効果により、旋光し楕円偏光になる。この旋光角度と楕円率を PEM と偏光子 2 で計測する配置で、解析手法の確立も行い、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl の測定を試みた。信号は非常に微弱だが、磁場に応答する優意な信号を得ることができた。これらの結果を今後速やかに成果にまとめる予定である。

[1] Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okamura, Y. Haruyama, S. Matsui, T. Moriwaki, and T. Kinoshita, *Opt. Commun.*, **285** 2212-2217, (2012).

[2] S. Iguchi, S. Kumakura, Y. Onose, S. Bordács, I. Kézsmárki, N. Nagaosa, and Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267206 (2009).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐々木孝彦, 井口敏, 池本夕佳, 森脇太郎
2. 発表標題 放射光赤外顕微分光による強相関電子系分子性物質の電荷ダイナミクスの研究
3. 学会等名 SPring-8シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡村英一, 池本夕佳, 森脇太郎
2. 発表標題 放射光赤外研究会の活動
3. 学会等名 SPring-8シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡村英一, 池本夕佳, 森脇太郎
2. 発表標題 放射光赤外研究会の活動
3. 学会等名 SPring-8 シンポジウム 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井口敏, 工藤勇希, 森田康太郎, 池本夕佳, 森脇太郎, 米山直樹, 佐々木孝彦
2. 発表標題 有機電荷秩序絶縁体の電荷-スピン結合
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	M. K. Nuryadin, S. Iguchi, N. Yoneyama, Y. Oshima, T. Tsumuraya, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Sasaki
2. 発表標題	X-ray irradiation effect on spin-singlet transition in organic salt (BEDT-TTF)Cu[N(CN)2]2
3. 学会等名	第140回金属材料研究所講演会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	小林広樹, 井口敏, 佐々木孝彦
2. 発表標題	"-(BEDT-TTF)2Rb1.2Co(SCN)4の圧力下での磁性
3. 学会等名	第141回金属材料研究所講演会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	池本夕佳
2. 発表標題	顕微赤外の現状と展望
3. 学会等名	UVSORシンポジウム2021&第4回次期施設建設検討会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	池本夕佳
2. 発表標題	放射光利用と検出器に関する研究紹介
3. 学会等名	第1回KU-FELユーザーミーティング
4. 発表年	2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	佐々木 孝彦 (Takahiko Sasaki) (20241565)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	
研究 分担者	井口 敏 (Satoshi Iguchi) (50431789)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------