

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540341

研究課題名 (和文) 分子性物質における誘電性と磁性の交差相関

研究課題名 (英文) Cross correlation between charge and magnetism in molecular materials

研究代表者

花咲 徳亮 (HANASAKI NORIAKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：70292761

研究成果の概要：フタロシアニン分子を主な研究対象として、 π 電子系の電荷自由度と遷移金属のd電子系の電子スピン自由度に着目した新しい誘電物性を開拓することを目的とした。本研究において、フタロシアニン分子系物質で磁場印加による誘電率の急激な上昇を観測することに成功した。さらに、格子定数に対して2倍の周期を有する π 電子系の電荷秩序構造をX線回折で発見し、本物質の絶縁化が電子相関効果に起因することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：固体物理

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：誘電体、フタロシアニン、巨大磁気抵抗、電荷秩序、X線回折、反強磁性

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、以前にフタロシアニン分子系物質において巨大な負の磁気抵抗効果を報告した。これは、電気伝導性を担うフタロシアニン分子上の π 電子(HOMO、最高被占分子軌道)と、分子中心に内包されている遷移金属に由来するd電子系(next HOMO)の局在スピンとの間に、強固な分子内相互作用が存在するためである。このようなフタロシアニ

ン分子特有の強固な分子内相互作用を活用することで、 π 電子系に由来した優れた誘電性と、d電子系の磁性との間に新しい相関効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、X線回折実験を通じてフタロシアニン分子系物質における低温基底状態を微視的に解明するとともに、電荷状態に起

因した誘電性と磁性との相関効果を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

まずフタロシアニン分子系物質において電荷状態を調べるために、低温 X 線回折を行った。実験は放射光施設 SPring-8 の BL02B1 において真空カメラを用いて行った。真空カメラは微弱な信号を検出するために、検出装置である IP と試料室が同じ真空チャンバー内にあり、試料用の冷却装置と検出装置が一体化された装置である。これにより冷凍装置の窓からの散乱（ノイズ）を低減させる事ができるので、高分解能の測定が可能となった。また、岡山大学にある高精度 X 線回折装置でも、入射ビームによるノイズを極力低減させ長時間露光によって散漫散乱の検出を試みた。

電荷秩序に起因した誘電率の磁場効果を測定した。分子性物質の単結晶は小さいものが多く (0.5 X 0.1 X 0.1mm 程度)、配線間の浮遊容量が測定に悪影響を与えることが多い。そこで、浮遊容量を極力除去できるように電氣的シールドを十分に施した専用の試料ホルダーを作成し、キャパシタンスブリッジを用いて誘電率測定を行った。

4. 研究成果

フタロシアニン分子系物質 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP : tetraphenyl phosphonium, Pc : phthalocyanine) の X 線回折の実験において、新たな散漫散乱を低温で見出した。散漫散乱の強度は、ブラッグ反射のピーク強度に比べておよそ 6 桁程弱いものであった。散漫散乱の強度は、低温になるにつれて増大しており、本物質の低温における絶縁化と対応していることが分かった。本物質の伝導方向は *c* 軸方向であるが、

散漫散乱は、*c**軸方向のブラッグ反射点の列の中間的な位置 (*c**₂) で観測された。最低温度においても、散漫散乱は *c**軸に垂直な方向 (*a***b**面) に広がったままであり、鎖間方向の相関は極めて弱いと考えられる。本物質の HOMO バンドの 3/4 に電子が占有している

(1 分子あたりホールが 0.5 個が存在している) ことを考慮すると、この散漫散乱の波数は 4*k_F* (電子フェルミ波数の 4 倍) に対応していることが分かった。これは、1 周期 (*c* 軸長の倍の長さ) あたり 1 個のホールが存在していることを意味しており、ホール (電子) 間のクーロン反発によって、低温で絶縁化していることを示唆している。この 4*k_F* 構造の起源として、2 倍周期の格子変調および、格子は歪まずに各分子に存在するホール (電子) 密度の濃淡が周期的になっている電荷秩序状態の可能性が考えられる。前者では、各分子における電子密度は等価なままであるが、後者では電子密度は各分子サイトごとに異なっている状態である。両者を区別するには、各分子サイトにおける電子密度の差を精査すればよい。TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ と構造がほぼ同じである TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ における ⁵⁹Co の核四重極共鳴の測定をすでに行っているが、フタロシアニン分子上の HOMO の電子密度が分子中心の Co 原子の所に作る電場勾配が原子サイトによって異なっており、電荷が不均一になっていることが分かっている。これらのことを考慮すると、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ においても HOMO の電子密度の濃淡が 2 倍周期で存在していると考えた方が合理的である。今後、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ における核磁気共鳴測定を進めていく必要がある。

この物質系では巨大な負の磁気抵抗も観測されている。この機構を明らかにするためにも、4*k_F* 散漫散乱の磁場による変化を調べる

必要がある。そこで、岡山大学にある X 線回折装置の分解能の向上を進めている。最近の予備的な測定で、3 日間もの長時間露光によって、上記の微弱な散漫散乱の測定に成功した。今後、10 テスラ級の超伝導マグネットと X 線回折装置を組み合わせて、強磁場下 X 線回折の実験を行う予定である。

本物質の基底状態を明らかにする上で、電荷状態とともにスピン状態を明らかにする必要がある。そのために試料をカンチレバーに接着して強磁場下の磁気トルクの測定が行われた。30K 付近で磁気トルク曲線の反転が観測されたが、d 電子スピン系において反強磁性的な短距離相関が成長していることが分かった。さらに 12K 付近でもトルク曲線の反転が起きていることが明らかになり、 π 電子においても反強磁性的なスピン秩序が成長していることが示唆された。上記の結果は、d 電子のイジングスピン系と π 電子のハイゼンベルグスピン系を仮定した数値計算でも確かめられている (論文[1])。

このように d 電子スピンの反強磁性的相関を考慮すると、d 電子スピン系の反強磁性的なスピン配置が、強固な分子内 π d 相互作用によって π 電子系に転写され、 π 電子系のトランスファーエネルギーが有効的に低減される。その結果、 π 電子系の電荷秩序状態が安定化していると考えられる。

以上の結果から、電荷系とスピン系がともに秩序していることが明らかになってきた。そこで、磁場印加によりスピン構造を変調させて、電荷秩序の構造および誘電性を制御することを試みた。低温で磁場印加することで誘電率の急激な増加が観測された。これは電荷秩序が磁場で融解して、電荷ダイナミクスに寄与したためであると考えられる。また、核磁気共鳴でも磁場印加による顕著な $1/T_1$ の増加が観測されており、確かに、反強磁性

的な秩序を示している d 電子系のスピン揺らぎを磁場で誘起することで、分子内 π d 相互作用を介して、 π 電子系の電荷揺らぎを増大させていると考えられる。さらに、弱強磁性転移温度 (6K) 以下で誘電率自体が外部磁場に対してヒステリシスを示すことも明らかになった。反強磁性的 (フェリ磁性的) になっている d 電子スピンをフリップさせることで別の相へ転移している可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

[1] H. Tajima, G. Yoshida, M. Matsuda, K. Nara, K. Kajita, Y. Nishio, N. Hanasaki, T. Naito, and T. Inabe, Magnetic torque and heat capacity measurements on $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, *Physical Review B*, **78**, 064424-1-8 (2008), 査読有り.

[2] K. Inagaki, M. Tsubota, K. Higashiyama, K. Ichimura, S. Tanda, K. Yamamoto, N. Hanasaki, N. Ikeda, Y. Nogami, T. Ito, H. Toyokawa, “Field-induced discommensuration in charge density waves in o-TaS_3 ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 093708-1-4 (2008), 査読有り.

[3] M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, Y. Nakashima, M. Tanabe, N. Hanasaki, N. Ikeda, Y. Nogami, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, H. Mori, I. Terasaki, F. Sawano, T. Suko, H. Mori, T. Mori, “Non-thermal evidence for current-induced melting of charge order in $\cdot\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CsZn(SCN)}_4\cdot$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**,

065004-1-5 (2008), 査読有り.

[4] 稲辺保、武次徹也、田島裕之、松田真生、花咲徳亮、「金属フタロシアニン錯体」、固体物理, **43**, 795-808 (2008). 査読あり.

[5] N.Hanasaki, K.Watanabe, T.Ohtsuka, I.Kezsmarki, S.Iguchi, S.Miyasaka, Y.Tokura, “Nature of transition between a ferromagnetic metal and a spin-glass insulator in pyrochlore molybdates”, Physical Review Letters, 99, 086401-1-4 (2007), 査読有り.

[6] 松田真生、田島裕之、花咲徳亮、内藤俊雄、稲辺保、「磁場によって電気抵抗が激減する分子性物質」、固体物理, **42**, 123-132 (2007), 査読あり.

[学会発表] (計7件)

[1] 田島裕之、吉田剛介、松田真生、山浦淳一、花咲徳亮、内藤俊雄、稲辺保、“PTMA_{0.5}[Fe(Pc)(CN)₂]CH₃CN 塩の磁気トルク”、日本物理学会 2009 年春季大会、2009 年 3 月 27 日、立教大学

[2] 石川学、内藤俊雄、稲辺保、松田真生、田島裕之、芥川智之、中村貴義、花咲徳亮、田邊誠、野上由夫、“軸配位フタロシアニン低次元伝導体の構造と物性”、分子科学討論会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 27 日、福岡国際会議場

[3] 田島裕之、吉田剛介、松田真生、花咲徳亮、内藤俊雄、稲辺保、“伝導性鉄フタロシアニン塩の磁性”、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学

[4] 花咲徳亮、田邊誠、脇田高德、村岡祐治、横谷尚睦、野上由夫、松田真生、田島裕之、武次徹也、稲辺保、“フタロシアニン分子系伝導体 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の光電子分光”、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学

[5] 花咲徳亮、田邊誠、山本健一郎、野上由夫、池田直、松田真生、田島裕之、瀧川仁、稲辺保、“フタロシアニン分子系伝導体 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の散漫散乱”、日本物理学会 2008 年春季大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学

[6] 田島裕之、松田真生、吉田剛介、花咲徳亮、Derrick Yu, 稲辺保、“伝導性フタロシアニン塩の磁気トルク”、分子科学討論会、2007 年 9 月 19 日、仙台

[7] 永島裕樹、瀧川仁、田島裕之、松田真生、花咲徳亮、内藤俊雄、稲辺保、“伝導性フタロシアニン塩 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の ¹⁵N-NMR”、日本物理学会 2007 年秋季大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花咲 徳亮 (HANASAKI NORIAKI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：70292761

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

池田 直 (IKEDA NAOSHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：00222894

野上 由夫 (NOGAMI YOSHIO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：10202251