

分子性強相関電子系における多自由度秩序の研究

Study on Multi-Order in Molecular Strongly Correlated Electron Systems

大阪大学 花咲 徳亮

磁場を加えると電気抵抗が急激に減少する巨大磁気抵抗効果と呼ばれる現象がある。この効果は、ハードディスクにも応用されており、記憶容量の向上に貢献した有益な効果である。巨大磁気抵抗を引き起こすには、電気伝導を担う電子が、外部磁場に敏感である局在的な電子と相互作用する必要がある。遷移金属を含む従来の無機物質では、3d e_g 軌道と t_{2g} 軌道の電子が各々の役割を果たしており、両者の紐帯として強力なフロント結合が活用されてきた。

この巨大磁気抵抗効果を分子から構成される物質で実現するには、1つの分子が伝導性の分子軌道と局在性の分子軌道を持つ必要がある。巨大磁気抵抗が観測されるフタロシアニン分子では、炭素原子等の π 電子が伝導性を担っており、分子中心にある遷移金属原子に由来する d 電子は局在的である。これまでの研究から、電子間クーロン反発によって π 電子の電荷が秩序している（電荷密度に濃淡ができる）事が分かった。また d 電子の局在スピンも反強磁性的に配列し、 π 電子の電荷秩序を安定化させている事も示唆された。分子内相互作用はこれらの π 電子と d 電子を結びつけ基底状態を決定づける重要な因子である。しかし、この分子内相互作用の特性は明らかではなく電子状態を理解する上で妨げになっていた。

分子内相互作用が反強磁性的であると仮定した場合について、C.Hotta らにより理論的に基底状態が研究されてきた。また強磁性的な場合も、H.Seo および C.Hotta らによって理論的に調べられている。どちらの場合も巨大磁気抵抗効果を予期させるものの、両者の基底状態は異なるものである。また、分子内相互作用の性質を理論的に明らかにする試みは H.Matsuura らによって行われたが、 π 電子と d 電子の準位差によって相互作用の符合が変化しうるため、未だ決着を見ていない。

そこで、実験的に分子内相互作用を明らかにする事を試みた。分子が結晶中にある時は分子間相互作用もあるため、磁化測定で分子内相互作用を直接見積もる事は難しい。まず独立した分子の状態にするため、ジメチルホルムアミド (DMF) に少量のフタロシアニン分子を溶かした。さらにハロゲン (IBr) を添加してフタロシアニン分子を酸化する事で、 π 電子と d 電子が1個ずつある状態にした。最初に溶液中におけるフタロシアニン分子の電子状態を光吸収測定で調べた。 π 軌道の光学遷移 (HOMO \rightarrow LUMO) に対応する Q 帯を観測したが、このエネルギーシフトによって鉄原子の酸化状態を確認し、Q 帯の強度の減少から π 軌道 (HOMO) の酸化も確認した。次に、フタロシアニン分子の磁化を測定したが、残留酸素の影響や DMF と石英管の磁化成分を除去する事で正確な値を得た。フタロシアニン分子の磁化はキュリー常磁性を示したが、ハロゲン添加量の増加に従ってキュリー一定数も単調に増加した。そして、ハロゲンのモル濃度がフタロシアニン分子に対して4倍以上になると、キュリー一定数が約 1.5 (emu K/mol) の値で飽和した。磁化の増加傾向および飽和値から、 π 電子と d 電子の間には 100K 以上のエネルギーを持つ強磁性的相互作用がある事が明らかになった。以上から、巨大磁気抵抗は強磁性的な分子内相互作用のモデルで説明できる事、すなわち、 π 電子の電荷秩序が局在スピンと強磁性的に結合して安定化しているが、反強磁性秩序している局在スピンを外部磁場の印加によって揃える事で電荷秩序が融解している事が分かった。最後に、本研究に関わった共同研究者の方々に感謝をいたします。