

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

(日本物理学会推薦)

代表研究者 大阪大学

花咲 徳亮

Osaka University

Noriaki HANASAKI

One-dimensional molecular conductor $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ exhibits the giant magnetoresistance. The phthalocyanine (Pc) molecule provides the conducting π electron, while there is a local moment in the d orbital of the iron ion. The intramolecular π -d interaction is a critical parameter to determine the correlation between the charge order of the π electron and the magnetic order of the d electron. We estimate this π -d interaction experimentally by the magnetization measurement. In order to reduce the intermolecular interaction, we prepare the dilute $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ solution. Then, the $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ molecule is oxidized by the halogen IBr to provide the local moments in both π orbital and d orbital. The Curie constant increases monotonically with the IBr density and is saturated near $C \sim 1.5$ (emu K/mol). This tendency indicates that the π -d interaction $J_{\pi d}$ is ferromagnetic one. This π -d interaction ($|J_{\pi d}| > 100\text{K}$) has the highest value in the reported molecular compounds. We also measure the resonant x-ray scattering in the $4k_F$ diffuse streak position. In these x-ray spectra, the dip structure exists in the energy region above the Fe K edge, in which the spectral difference between the compounds having various molecular charge is seen.

研究目的

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、d 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ント結合が活用されてきた。

申請者はフタロシアニン分子系伝導体 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ (TPP=tetraphenylphosphonium, Pc=phthalocyanine, フタロシアニン)において巨大磁気抵抗を以前に報告した (Fig.1)。Fig.1 の右挿入図は研究対象物質の結晶構造である。左挿入図に示したとおり、フタロシアニン分子は環状の分子であるが、分子中心に遷移金属原子 (鉄) を自由に導入できる。局在スピンのある部位 (d 電子) と電気伝導を担う部位 (π 電子) が同一分子上に共存しているため、両者の強力な相互作用を実現できる。フタロシアニン分子が有する強固な相関場は、スピンのみ

ならず、分子軌道との相互作用も期待できるので、軌道・電荷・スピン等の多重秩序やこれらに起因した巨大応答も期待できる。 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ では低温で絶縁化していくが、この温度領域で巨大磁気抵

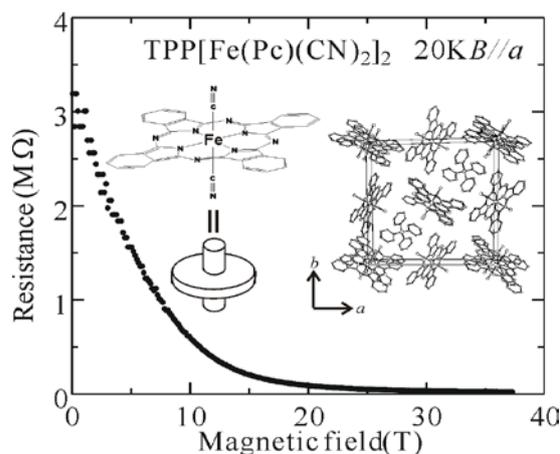


Fig.1 Magnetoresistance in phthalocyanine-molecular conductor $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$. Left inset: Molecular structure of $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ and its schematic picture. Right inset: Crystal structure of $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$.

抗が観測される。ゆえに、巨大磁気抵抗を理解する上で、低温の電子状態を明らかにする事は不可欠である。これまでの研究で、X線回折において $4k_F$ の散漫散乱を観測した。これは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）事が示唆している。この電子状態を直接検出するために遷移金属酸化物で威力を発揮してきた共鳴X線回折の手法を本物質で試みた。さらに、分子内相互作用（ π -d相互作用）は、基底状態を決定する上で重要なパラメータであるにも関わらず、未だに明らかにされていない。そこで分子内相互作用の特性を明らかにするために、フタロシアニン分子溶液の光吸収測定と磁化測定を行った。

研究経過

π 電子の電荷秩序を直接観測する事を目的として、共鳴X線回折の観測を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factory BL3Aで $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の単結晶を用いて行った。低温で電荷秩序に起因する散漫散乱が観測されるが、散漫散乱の位置（(2,2,3.5)の位置）にX線検出器(SDD)を調整して、2結晶分光器を用いて入射X線のエネルギーを変えながら、X線回折の強度を測定した。(2,2,3.5)でのX線スペクトルを測定し、散漫散乱が観測されない別の場所で同様にX線スペクトルを測定する。そして、前者のスペクトルから後者のスペクトルを引くことで共鳴X線スペクトルを得た。実験結果をFig.2(b)に示す。縦軸は共鳴X線回折の強度であり、横軸は入射X線のエネルギーである。FeのK吸収端の直上の位置（7130~7140eV付近）に谷構造があることが分かる。 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ におけるフタロシアニンの価数の異なる物質（-1.5価の $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ 、-2価の $(\text{DMDP})[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ と $[\text{n}-(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}][\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ）についても吸収スペクトルを測定したが（Fig.2(a)）、分子の価数が異なる物質の間で7140eV付近にスペクトルの差が現れる事が分かった。このエネルギー領域は上記の共鳴X線回折のスペクトルの谷構造が現れるエネルギー領域に近い事から、谷構造が現れる原因として、分子の価数や価数変化に伴う分子構造の変化に起因する可能性が考えられる。今後更に研究を進めていく必要がある。

d電子の局在スピンの低温で反強磁性的に秩序している事がトルク測定から示唆されている。d電子

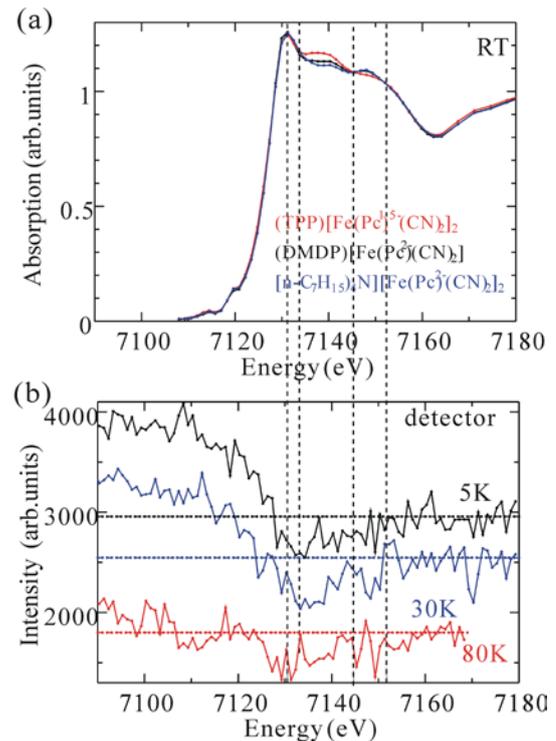


Fig.2 (a) Absorption spectra in the $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ compounds having different charge. (b) Resonant x-ray spectra in the (2,2,3,5) position in $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$.

の反強磁性秩序が成長し始める温度領域から電気抵抗で見積もられるギャップも増加している。このことからd電子の反強磁性秩序が π 電子の電荷秩序を安定化させていると考えられる。この過程で分子内相互作用は π 電子とd電子の両者を結びつける重要な働きをしている。基底状態に関して理論的研究もなされている。分子内相互作用が反強磁性的な場合もしくは強磁性的な場合でも巨大磁気抵抗効果を予期させるものの、両者の基底状態は全く異なるものである(C.Hotta et al., Phys.Rev.Lett., **95**, 216402 (2005). Y.Otsuka et al., Physica B, **405**, 5317 (2010). C.Hotta, Phys.Rev.B, **81**, 245104 (2010).)。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も行われたが、 π 電子とd電子の準位差によって相互作用の符号が変化しうる事が示されており、未だ決着を見ていない(H.Matsuura et al., J.Phys.Soc.Jpn., **81**, 104705 (2012).)。

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。分子性結晶では分子間で分子軌道が重なるために、分子間におけるスピン相互作用が誘起されるとともに、伝導性により磁気モーメントも小さくなってしまふ。このため分子性結晶における磁

化測定で、分子内相互作用を直接見積もるのは難しい。そこで、まず分子を独立した状態に近づけるため、 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 分子を有機溶媒に溶かす事にした。10種類程度の有機溶媒を試したが、その中で最も溶解度が高かった有機溶媒はジメチルホルムアミド (DMF) であった。そこで、フタロシアニン分子の錯体($\text{K}_2[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$, 2.6mg)を DMF(5ml)に溶かして、その溶液にハロゲン (IBr) を添加してフタロシアニン分子と内包した遷移金属原子を酸化する事で、 π 軌道と d 軌道のそれぞれに局在スピンの1個ずつ存在する状態を作りだした。

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スペクトルで調べた。Fig.3 に実験結果を示す。 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ に対する IBr のモル比が異なるいくつかの試料についてスペクトルを示す。フタロシアニン分子の π 軌道における光学遷移 (HOMO \rightarrow LUMO) に対応する Q バンド (黒点、665nm 付近) を観測した。IBr の添加によって Q バンドの吸収ピークは、低エネルギー側の 683nm 付近にシフトしていく。このような Q バンドのエネルギーシフトは遷移金属を含むフタロシアニン分子の他の研究でも報告されており、IBr の添加によって鉄の価数が+2 価から+3 価に変化したと考えられる。また、IBr を十分添加した場合 (赤点、 $\text{IBr}/\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2=8$) の Q バンドの強度も、無添加の場合 (黒線、 $\text{IBr}/\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2=0$) に比べて半分程度に減少しており、 π 軌道 (HOMO) を占有する電子

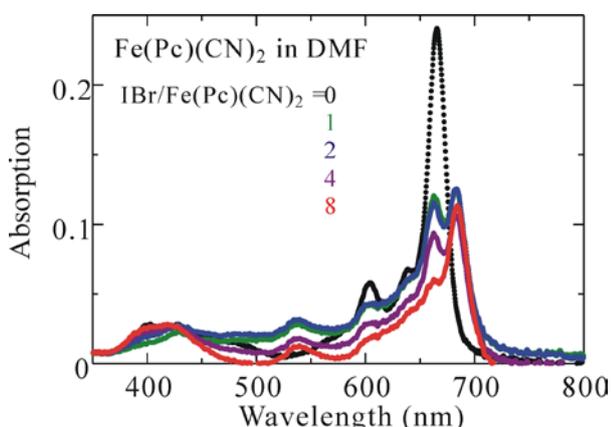


Fig.3 Absorption spectra in $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ solution oxidized by the halogen IBr.

数が半分になったと考えられる。これは溶液中のフタロシアニン分子が-2 価から-1 価に酸化した事

を示している。

次に、フタロシアニン分子溶液を石英管に封入し、MPMS を用いて磁化測定を行った。残留酸素を極力除去するため、石英管内をアルゴンガスで繰り返し置換した。さらに、 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 分子を含まない DMF と石英管によるバックグラウンドの磁化を別に測定しておき、差し引く事でフタロシアニン分子の磁化を正確に求めた。フタロシアニン分子の磁化はキュリー常磁性的な温度依存性を示したので、キュリー一定数を見積もった。キュリー一定数のハロゲン IBr 添加量依存性を Fig.4 に示す。横軸は $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ に対する IBr のモル比である。ハロゲン添加量が増加するにつれてキュリー一定数は単調に増加した。そして、ハロゲンのモル比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。磁化が IBr の添加量に対して単調に増加する事から、 π 電子と d 電子の間には強磁性的な相互作用がある事が明らかになった。また、

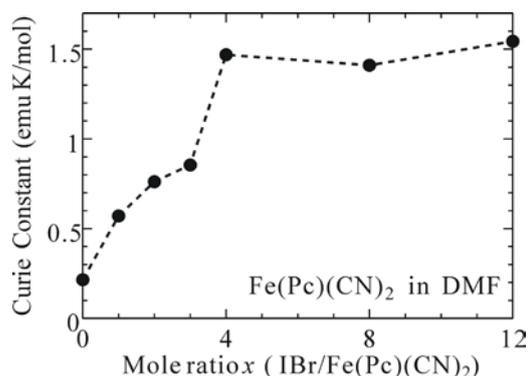


Fig.4 Curie constants of the $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ solution as a function of the halogen IBr ratio.

より酸化力が強い ICl でも実験を行ったが同様な結果が得られたので、フタロシアニン分子と鉄原子を酸化する上で IBr の酸化力には問題はない。

考察

得られたキュリー一定数の飽和値について述べる。 π 電子については $S=1/2$ の局在スピンを、d 電子については $g=0.5\sim 3.6$ の異方性を持つ局在スピンを仮定し、溶液中における分子の無配向を考慮すると、Curie 定数として 1.5(emu K/mol)付近の値が得られ、実験値とほぼ一致した。また磁化は 5K~20K の温度領域で測定してキュリー一定数を見積もっているが、この有限温度の効果を考慮すると、 π 電子と d 電子

の強磁性相互作用には少なくとも 100K 程度のエネルギーを持つ事が分かった。

H.Matsuura の理論計算によると、 π -d 相互作用は、鉄の d 軌道と交わるフタロシアニン分子自身の（遷移金属を含まない）分子軌道との関係で決まっている。この交わる分子軌道と、HOMO 軌道（ π 電子のキャリアが存在する軌道）との交換相互作用が強磁性的な相互作用を与えると考えられている。具体的には d 軌道が、フタロシアニン分子自身の分子軌道である LUMO もしくは HOMO よりエネルギー的に 1 つ下にある分子軌道と交わっていると考えられる。

π -d 相互作用は 100K 以上の大きさである事が分かったが、他の分子性物質では π -d 相互作用の大きさが高々数 K 程度である事が知られているので(T. Mori *et al.*, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **71**,826(2002).)、これまで知られている分子性物質の系の中でフタロシアニン分子の π -d 相互作用が最も大きい。この π -d 相互作用は、遷移金属酸化物ではフント結合に対応するものであるが、より高温で巨大応答を得るためには、 π -d 相互作用を増幅する事が必要であるが、この点に関してフタロシアニン分子は有効である事が分かる。

最後に、d 電子の磁気秩序が π 電子の電荷秩序に与える影響に関して、 π -d 相互作用が果たす役割を述べておきたい。強磁性的な π -d 相互作用によって、d 電子のスピンと同じ方向に π 電子もわずかにスピン偏極していると考えられる。この π 電子が隣のサイトにホッピングする過程を考えてみよう。 π 電子は電荷秩序しているため、最近接サイト間クーロン相互作用 V によって電子系のエネルギーは上ってしまうが、この効果以外にエネルギーを上げる要因がある。d 電子は反強磁性秩序しているため、ホッピングした先のサイトで π 電子のスピンは d 電子のスピンと反対向きになってしまい、強磁性的な π -d 相互作用によって電子系のエネルギーが上がってしまう。すなわち、d 電子の反強磁性秩序は最近接クーロン相互作用 V を有効的に増強させる効果がある。これは、d 電子の反強磁性状態が π 電子の電荷秩序は安定化することを意味している。この議論は、d 電子が反強磁性秩序しはじめると、電気抵抗から見積もられるギャップが大きくなる実験事実とも一致している。次に磁場効果について述べたい。磁場によって d 電子のスピンを磁場方向に揃えると、 π -d 相互作用でクーロン相互作用 V を有効的に増強する効果が抑えられるので、電荷秩序の安定性が低下してしまう。

その結果、巨大な負の磁気抵抗が起きると考えられる。

研究の発表

口頭発表

1. 軸配位鉄フタロシアニン系電荷移動錯体への非対称性導入、松田真生、浜田佑美、西美樹、神田成慶、花咲徳亮、日本化学会 (2013 年 3 月 22 日)
2. 軸配位 Cr-フタロシアニン導電体の磁気輸送特性、滝田悠介、高橋幸裕、長谷川裕之、原田潤、稲辺保、神田成慶、花咲徳亮、日本化学会 (2013 年 3 月 22 日)
3. 軸配位 Cr-フタロシアニン部分酸化塩の π -d 相互作用と磁気抵抗効果、滝田悠介、高橋幸裕、長谷川裕之、原田潤、稲辺保、神田成慶、花咲徳亮、第 7 回分子科学討論会 (2013 年 9 月 24 日)
4. 巨大磁気抵抗効果を誘起するフタロシアニン分子伝導体の分子内相互作用 神田成慶、池田光雄、村川寛、松田真生、花咲徳亮、日本物理学会第 69 回年次大会 (2013 年 3 月 28 日)

誌上発表

1. “Magnetic torque experiments on $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ ($\text{L}=\text{Br}$ and Cl): Antiferromagnetic short range ordering of d electrons, Antiferromagnetic ordering of π electrons, and anisotropy energy” Kiyoshi Torizuka, Hiroyuki Tajima, Munenori Inoue, Noriaki Hanasaki, Masaki Matsuda, Derrick E.C. Yu, Toshio Naito, and Tamotsu Inabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 034719-1-14 (2013).
2. “Metamagnetic Transition and Its related Magnetocapacitance Effect in Phthalocyanine-Molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance”, Noriaki Hanasaki, Takuma Tateishi, Hiroyuki Tajima, Motoi Kimata, Masashi Tokunaga, Masaki Matsuda, Akinori Kanda, Hiroshi Murakawa, Toshio Naito, and Tamotsu Inabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 094713 -1-5 (2013).
3. “Ligand and Charge Dependence for Absorption Edge in XANES spectra of $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ systems”, Kei Takahashi, Akie Watanabe, Kaori Niki, Noriaki

Hanasaki, Akinori Kanda, and Takashi Fujikawa, (2014)
JPS Conference Proceedings, **1**, 012108-1-6