

2011年3月

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂におけるπ-d相互作用と磁性

物質系専攻 47-096047 森 宏文

指導教員：瀧川 仁（教授）

キーワード：磁性，有機伝導体，π-d系，NMR

【はじめに】

ジシアノ鉄フタロシアニンFe(Pc)(CN)₂は、図1(a)のようにフタロシアニン分子の中心に鉄が三価と配位し、その鉄(Fe)が上下にシアノ基(CN)と結合したものである。中心金属のd軌道とフタロシアニンのπ軌道がそれぞれ直交している。この2つの軌道は空間的にもエネルギー的にも近接しているが、対称性が異なる為に波動関数が混成しない。

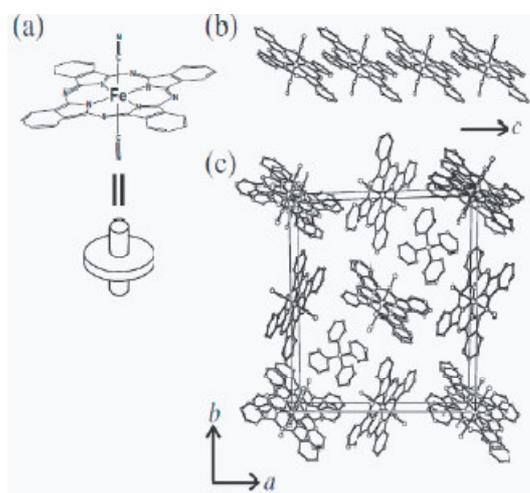


図1. TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂の結晶構造[1]

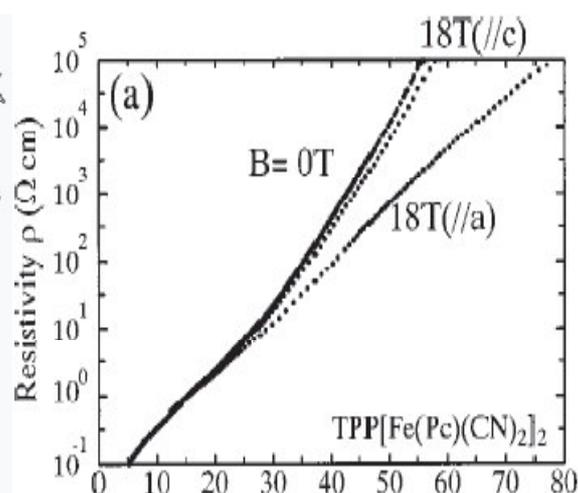


図2. 電気抵抗率の温度変化[1]

TPP ジシアノ鉄フタロシアニン分子は、ジシアノ鉄フタロシアニン分子とドナー分子であるTPPが2:1の割合で結合した物質である[図1(c)]。また、空間群は、P42/nである。この時、シアノ基は、ab面からc軸に対して18°傾いている。一つのユニットセルのab面上を考えると直行した二つの分子鎖が存在する。TPPへの電荷移動によりジシアノ鉄フタロシアニン分子は、c軸方向に3/4フィリングのπ電子からなるバンドを形成する[図1(b)]。また、next HOMOsには、三価の鉄の縮退したd_{yz}, d_{zx}からなる軌道に3つの電子が入る。それにより鉄は、スピン1/2を持つ。本物質は、磁性と伝導性を同一分子内に持つπ-d系である。

図2は電気抵抗率に対して温度の逆数をプロットしたものである。外部磁場をc軸に平行に18T加えても外部磁場をかけない時とほぼ変わらない曲線を描く。一方、外部磁場をa軸に平行に18T加えると外部磁場を印加しないとき、又は外部磁場をc軸に平行に18T加えたときに比べ抵抗率が低温で大きく減少していることがわかる。このように本物質は、ある一定方向に外部磁場をかけることで抵抗率が減少するという負の巨大磁気抵抗を示す。

この他にも20 K 付近で磁化率に異常が見られるなど低温で面白い物性を示す。これは、鉄フタロシアニン内の π -d 相互作用によるものである。我々の目標は、d 電子, π 電子の示す磁性を明らかにし、負の巨大磁気抵抗のメカニズムを明らかにすることである。

先行研究により、40 K では常磁性を示す鉄がさらに低温で反強磁性秩序することが分かっている。さらに4.2 K で鉄の磁化も見積もられ、その値が鉄フタロシアニンにおける磁化の値より小さいことが分かっている。すなわち、4.2 K では、 π 電子が磁気秩序し鉄フタロシアニンの磁化を担っていることが考えられる。

【実験】

π 電子が低温で磁気秩序することを確かめるため π 電子と強く結合する Pc 面内の ^{12}C を ^{13}C に置換し NMR 測定を行った。さらに、 π 電子の転移温度を調べるために NMR スペクトルの温度変化を行った。また、鉄の磁気モーメントの異方性と転移温度を調べるために鉄と強く結合する CN 基の ^{12}C を ^{13}C に置換した物質においてスピン格子緩和率の角度変化と NMR スペクトルの温度変化を測定した。

【結果と考察】

我々は、鉄磁化から見積もることのできなかつた残りの磁化を π 電子がフェリ磁性秩序をすることで担っていると考え、 π 電子と強く結合すると考えられる Pc 内の ^{12}C を ^{13}C に置換し NMR 測定を行った。(図3)。もし、 π 電子がフェリ磁性的秩序をしているのならば、低周波側と高周波側にそれぞれ中心からの距離が異なった位置に鋭いピークが見えるはずである。しかし、図3を見ると中心からの距離が同程度の位置に低周波側と高周波側ピークが見られる。さらに、スペクトル幅も広がっていることがわかる。これらの結果は、 π 電子がフェリ磁性的秩序ではなく、スピン密度波 (SDW) に近い結果と言える。しかし、低周波側と高周波側のスペクトルの積分強度に大きな差があり、単純な SDW とは、結論づけることはできない。

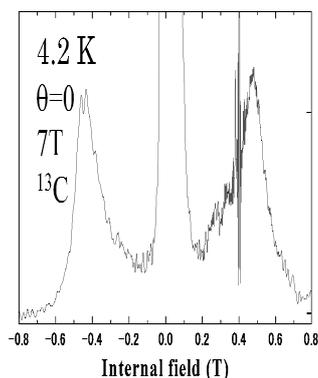


図3. Pc内, ^{13}C のNMRスペクトル

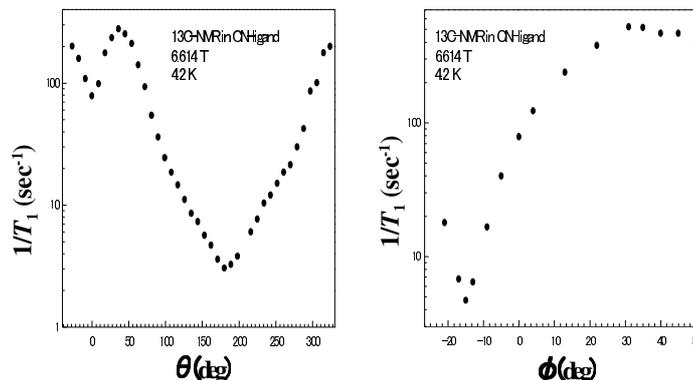


図4. スピン格子緩和率の角度変化[θ (左), ϕ (右)]

温度4.2K, 外部磁場6.614T の下、 ^{13}C 基におけるスピン格子緩和率($1/T_1$) のab 面内での角度変化の測定を行った[図4左]。ここで、ab 面に射影された一つのCN 基と平行な方向を $\theta = 0$ と定義している。 $\theta = 0$ におけるスピン格子緩和率は、 $\theta = 180$ のスピン格子緩和率に対し二桁程大きいことがわかる。スピン格子緩和率は、外部磁場と垂直方向の内部磁場の揺らぎによって決まる。すなわち、 $\theta = 0$ における鉄の磁気モーメントは、外部磁場とほぼ反平行であるため並行である $\theta = 180$ の時よりも外部磁場と垂直方向の内部磁場の揺らぎが大きくなりスピン格子緩和率が二桁も大きくなっていると考えられる。ここで注意すべきは、 $\theta = 0$ で極小値をとることである。これについてより深く調べるために $\theta = 0$ からc 軸方向に向かってスピン格子緩和率の角度変化を測定した[図4右]。ここで、 $\theta = 0$ を $\phi = 0$ と定義している。 $\phi = 15$ 付近でスピン格子緩和率が最小値をとっている。この時、CN 軸と外部磁場が反並行である。鉄の磁気モーメントは、序論で述べたようにCN 軸方向に強い異方性を示す。そのため、外部磁場とCN 軸が反平行になる $\phi = 15$ 付近では、外部磁場と垂直方向の鉄の磁気モーメントの揺らぎが抑えられスピン格子緩和率が最小値をとると考えられる。すなわち、鉄の磁気モーメントは、熱平衡値がCN 軸方向に強い異方性を持つだけでなく、揺らぎもCN 軸方向に強い異方性を持つことがわかる。

π 電子の転移温度を調べるためにPc面内の ^{12}C を ^{13}C に置換した試料においてNMRスペクトルの温度変化を行った。また、鉄の転移温度を調べるために鉄と強く結合するCN基の ^{12}C を ^{13}C に置換した物質においてNMRスペクトルの温度変化を測定した。その結果、 π 電子が常磁性状態から他の磁気構造に転移し始める温度は 11K であるのに対し鉄の磁化が転移し始める温度は、16K 付近からであることが分かった。鉄の磁気転移に伴い π 電子が同じ温度で磁気秩序すると考えられるのが一般的だが本物質は、そのようになっていないことがわかる。

【結論】

d 電子の磁気構造は、明らかになってきた。しかし、 π 電子においては、当初の予想であるフェリ磁性でないことが分かっただけである。したがって、その磁気構造は、未だ謎であり今後の研究課題である。

【論文・学会発表】

1. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 72, No. 12, December, 2003 N. HANASAKI et al.

【論文・学会発表】

1. 第 65 年次日本物理学会春季大会 「TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂における電荷秩序と磁気秩序」
2. Satellite Workshop of ICSM2010 "Spin-related phenomena in organic materials"
"Magnetic and charge orders in the Phthalocyanine molecular Compound TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂"
3. 第 65 年次日本物理学会秋季大会 「TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂における電荷秩序と磁気秩序Ⅲ」