

平成22年度
修士論文

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂における π -d相互作用と磁性

指導教員 瀧川仁 教授

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

瀧川研究室

47-096047 森宏文

平成23年1月25日

Contents

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.1.1	分子性物質について	1
1.1.2	ジシアノ鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$	1
1.1.3	PNP ジシアノ鉄フタロシアニン $\text{PNP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$	3
1.1.4	TPP ジシアノ鉄フタロシアニン $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$	3
1.1.5	研究目的	7
第2章	NMR	8
2.1	NMR の利点と原理	8
2.1.1	歳差運動	8
2.1.2	超微細相互作用	10
2.1.3	Free Induction Decay(FID)	11
2.1.4	Spin Echo	13
2.1.5	実験装置	13
2.2	緩和	14
2.2.1	スピン格子緩和率	14
2.2.2	Spin Echo	14
2.2.3	スピンエコー減衰率	16
第3章	実験手法	17
3.1	試料	17
3.1.1	d 電子	17
3.1.2	π 電子	17
第4章	結果と考察	19
4.1	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の鉄の磁気構造	19
4.1.1	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の鉄の常磁性	19
4.1.2	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の鉄の反強磁性	22
4.2	^{13}CN 基中の ^{13}C 核の NMR スペクトルの揺らぎ	24

4.2.1	^{13}C 基の T_1, T_2 の温度変化	24
4.2.2	^{13}C 基における T_1 の角度変化	26
4.3	Pc 内の ^{13}C 核の NMR	28
4.3.1	Pc 内 ^{13}C における NMR スペクトル	28
4.4	相転移に関する NMR の実験結果	31
4.4.1	C^{15}N 基における NMR スペクトルの温度変化	31
4.4.2	Pc 内 ^{13}C における NMR スペクトルの温度変化	32
第 5 章 まとめ		36
謝辞		37
参考文献		39

List of Figures

1.1	ジシアノ鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$	1
1.2	$\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ のエネルギー準位	2
1.3	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶構造	2
1.4	$\text{PNP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ と $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ のエネルギー準位	3
1.5	ESR の結果より見積もられた $\text{PNP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の g 値 [3]	4
1.6	ESR の結果より見積もられた $\text{PNP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の g 値 [3]	4
1.7	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の抵抗率の温度変化 [3]	5
1.8	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の抵抗率の温度変化 [4]	6
1.9	$\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ のコンダクタンスに対して様々な温度での磁場変化 [5]	6
2.1	(a) NMR の観測法。(b) 振動磁場と回転磁場。(c) $\pi/2$ パルスと FID。	11
2.2	スピンエコーの原理	13
2.3	NMR スペクトロメータのブロックダイアグラム [4]	14
2.4	NMR スペクトロメータのブロックダイアグラム [4]	15
3.1	$\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ における Pc 内の ^{13}C への置換箇所	18
4.1	80 K における ^{13}C -NMR スペクトル	19
4.2	40 K における ^{13}C -NMR スペクトルの角度変化	20
4.3	外部磁場 6.614 T で ^{13}CN 基 (sample1) におけるシフトの温度変化	21
4.4	外部磁場 6.614 T で ^{13}CN 基 (sample1) における $K-\chi$ plot	21
4.5	シアノ基の N サイトにおける $K-\chi$ プロット	22
4.6	温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T にの下、シアノ基 C サイトにおける NMR スペクトルの角度依存性	23
4.7	温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T にの下、シアノ基 C サイトにおけるピークの角度依存性	23
4.8	40 K 以上, ^{13}CN 基における T_1 の測定結果	25
4.9	4.2 K 以下, ^{13}CN 基における T_1 の測定結果	25
4.10	40 K 以上, ^{13}CN 基における T_2 の測定結果	26
4.11	4.2 K 以下, ^{13}CN 基における T_2 の測定結果	26
4.12	^{13}CN 基における T_1 の ab 面内における角度変化	27

4.13 ^{13}CN 基における T_1 の $\theta=0$ から c 軸方向への角度変化	27
4.14 $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{samp13})$ における NMR スペクトル	28
4.15 $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{samp13})$ における NMR スペクトルの拡大図	29
4.16 $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{samp12})$ における NMR スペクトル	29
4.17 $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 12 T の下、Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{samp13})$ における NMR スペクトル	30
4.18 $\theta = 15$, 温度 4.2 K, 外部磁場 12 T の下、Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{samp13})$ における NMR スペクトル	30
4.19 外部磁場 7 T で C^{15}N 基 (sample2) における NMR スペクトルの温度変化	32
4.20 外部磁場 7 T で Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{sample3})$ における NMR スペクトルの温度変化	33
4.21 外部磁場 12 T で Pc 内の $^{13}\text{C}(\text{sample3})$ における NMR スペクトルの温度変化	34
4.22 水素の NMR スペクトルの温度変化	35

第1章 序論

1.1 はじめに

1.1.1 分子性物質について

1950年代に、ペリレンの臭素による部分酸化錯体が有機物として初めて電気伝導が観測されてから半世紀以上がたつ。その後、1970年代には電気伝導において金属の銅にも勝る一次元電荷移動錯体 TTF-TCNQ、1980年代には次々に有機超電導体が発見された。そして、2000年になり単一成分の分子で高い電気伝導を示す Ni(tmdt)[1] や磁性と伝導性の双方兼ね備えた分子性物質 (d 系)[2] や本研究の研究対象である磁性と伝導性の双方を同一分子内に兼ね備えた分子性物質 (d 系)が発見された。構造が一見複雑そうに見える分子性物質であっても周期性を持つ結晶であれば、無機物同様に物性物理の考え方からその物性を理解することができる。

1.1.2 ジシアノ鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$

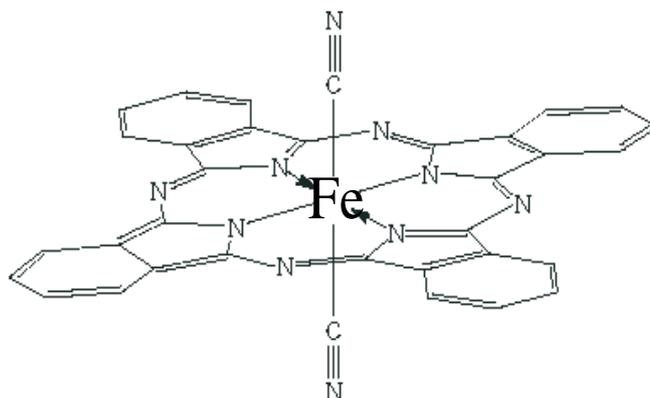


Fig. 1.1: ジシアノ鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$

フタロシアニン (Phthalocyanine) は、人工的に作られる物質で1928年にイギリスの染料会社で発見されたのが始まりである。フタロシアニンは、様々な遷移金属と錯体をつくり高い π 電子共役性をもち低次元伝導体をつくるのに良いドナーであると考えられる。ジシアノ鉄フタロシアニン $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は、fig.1.1のようにフタロシアニン分子の中心に三価

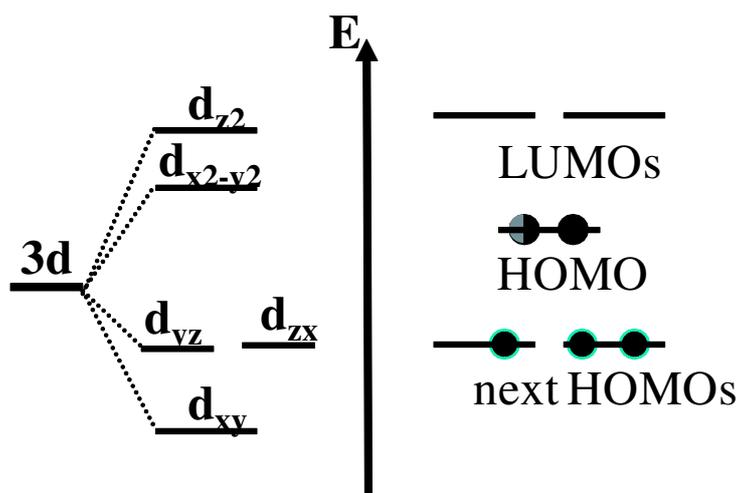


Fig. 1.2: Fe(Pc)(CN)₂ のエネルギー準位

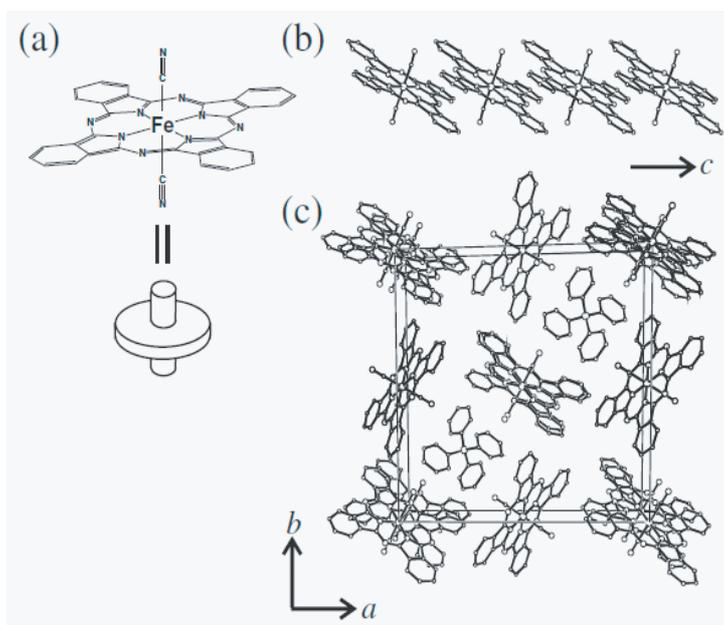


Fig. 1.3: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の結晶構造

の鉄が配位し、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。ここで鉄は、フタロシアニン面内にある。一方、シアノ基はフタロシアニン面と垂直に存在する。そのため、一般的なフタロシアニン分子の面と面が上下に向かい合って積層する face-to-face stack が不可能となる [fig.1.3(a)]。fig.1.2 は、本物質と TPP 分子からなる TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ のエネルギー順位である。HOMO 軌道には、 π 電子が入り。next HOMOs は、三価の鉄の縮退した d_{yz}, d_{zx} からなり、その軌道に 3 つの電子が入る。それにより鉄は、スピン 1/2 を持つ。

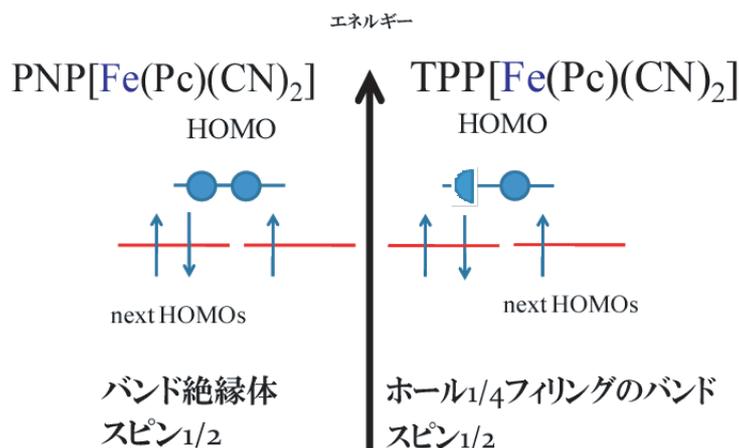


Fig. 1.4: PNP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ と TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ のエネルギー準位

1.1.3 PNP ジシアノ鉄フタロシアニン PNP[Fe(Pc)(CN)₂]₂

PNP ジシアノ鉄フタロシアニンの HOMO 軌道には、 π 電子が入りバンド絶縁体を作る。一方、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 [fig.1.4]。そのため本物質は、ジシアノ鉄フタロシアニン分子の鉄の磁氣的性質にのみ注目し実験することができる。本物質の g 値について調べるために花咲らによって ESR(Electron Spin Resonance) が行われた。[3] その結果が fig.1.5 である。これら三つの軸は、ほぼ互いに直行している。また、 g 値の値は、シアノ基とほぼ平行な方向である g_1 のみ大きく非常に異方的であると言える。この異方性の原因として「軌道角運動量の消失していない」事があげられる。[1] 通常、正方対称場の結晶中で縮退していた電子の基底状態はヤーンテラー効果により分子が変形し結晶場がより低対称になり縮退がとける。そのため、3d 遷移金属では、軌道角運動量が消失し磁気モーメントに寄与するのはスピンのみとなる。しかし、今の場合には軌道角運動量が磁気モーメントに寄与していると考えられることで g 値の異方性の説明がつく。ここで、スピン軌道相互作用の効果について考えるため fig.1.6 に注目する。next HOMOs は、鉄の軌道である d_{yz}, d_{zx} からなっている。正方対称場では、スピンのアップとダウンを合わせると 4 つの軌道が縮退している。CN 基方向のみ軌道角運動量の消失しないためスピン軌道相互作用の効果により二準位分裂する。さらに、そこに外部磁場が印加されると磁気モーメントと外部磁場の相互作用のため磁気モーメントと外部磁場が平行になるときのみエネルギー準位が大きく分裂する。これが強い異方性の原因であると考えられる。

1.1.4 TPP ジシアノ鉄フタロシアニン TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂

TPP ジシアノ鉄フタロシアニンは、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 [fig.1.3(c)]。また、空間群は、 $P4_2/n$ である。こ

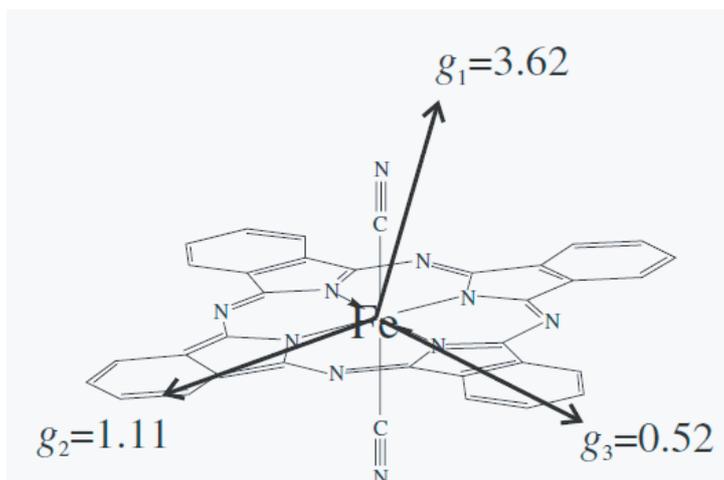


Fig. 1.5: ESR の結果より見積もられた PNP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の g 値 [3]

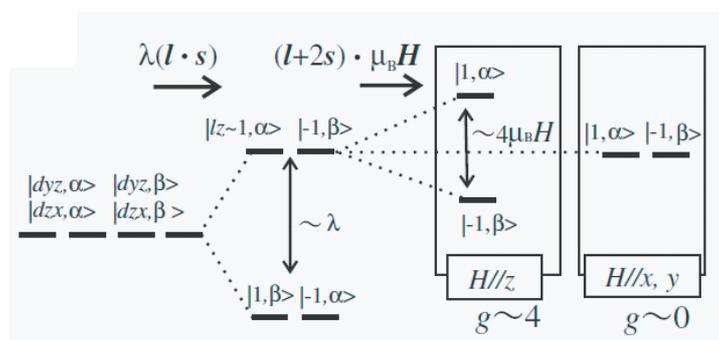


Fig. 1.6: ESR の結果より見積もられた PNP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の g 値 [3]

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に直交した二つの分子鎖が存在する。本物質は 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 [fig.1.3(b),fig.1.4]。また、next HOMOs には、鉄スピン 1/2 を持つ。すなわち、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。

fig.1.7 は、本物質の磁化率の温度変化である。室温から大きな異方性が観測されており c 軸に垂直な磁場をかけた時の磁化率は c 軸に平行な磁場をかけた場合より大きい。これは、異方的な g 値を反映した結果である。ここで注目すべきは、c 軸に垂直な磁場をかけた磁化率で 20 K 付近に肩が観測される事である。この磁化率の異常を明確にすることが本研究の目標の一つである。

fig.1.8 は温度の逆数に対して異なる外部磁場で電気抵抗率をプロットしたものである [4]。まず、fig.1.8(a) について考える。外部磁場を c 軸に平行に 18 T 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 18 T 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 18 T 加えたときに比べ抵抗率

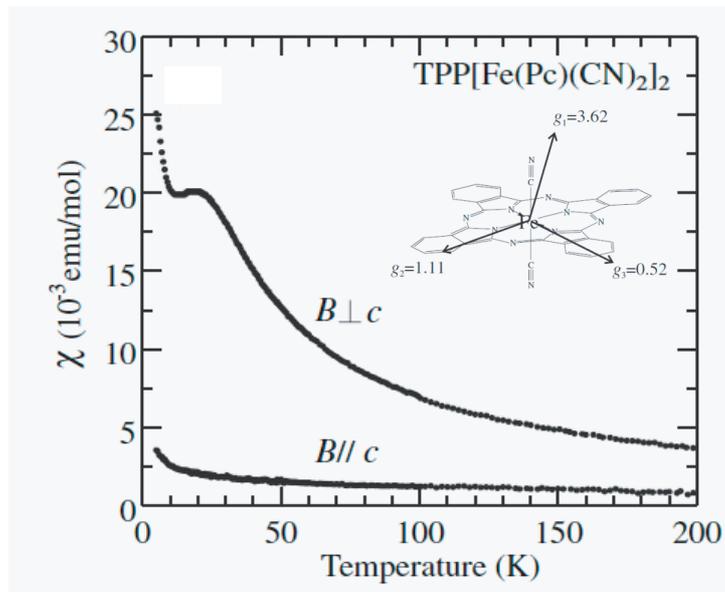


Fig. 1.7: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の抵抗率の温度変化 [3]

が低温で大きく減少していることがわかる。今の場合は、外部磁場を a 軸に平行に加えることで抵抗率が減少するので負の磁気抵抗効果と呼ぶ。fig.1.8(b) は、抵抗率に対して a 軸と平行な方向に 0,6,12,18 T と外部磁場を印加したものを温度の逆数に対してプロットしたものである。外部磁場を強くすることで電気抵抗率が減少することがわかる。

fig.1.9(a) は、磁場に対して様々な温度でコンダクタンスをプロットしたものである。[5] 1.5 K のグラフに注目すると 15 T 付近で突然電気伝導が良くなっていることがわかる。巨大磁気抵抗効果のメカニズムとして LaMnO₃ などの二重交換相互作用のモデルが考えられる。[6] fig.1.9(b) のように低温で外部磁場をかけない状態では、d 電子が反強磁性秩序、 π -d 間の相互作用が強磁性であればフント則により π 電子の電導が抑えられている。ここに、外部磁場を印加することで fig.1.9(c) のように d 電子が強磁性を示し π 電子の電導を容易にするという一つのモデルである。[7] fig.1.9(a) で 15 T 付近で突然電気伝導が良くなったのは、反強磁性秩序していた鉄が 15 T、磁気転移したことにより π 電子の電導を容易になった為と考えることができる。もちろん、低温での負の磁気抵抗発生のメカニズムとして構造転移が考えられるが同じ構造を持つ TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ について調べられ、構造転移がないことが報告されている。[8] また、本物質に対し堀田らが理論的アプローチを行っており、一部実験と良い一致を見せている。[9]

さらに、二重交換相互作用の可能性に対して 上記のモデルの正当性を証明するためには、まず以下の 3 つのことを示す必要がある。

- (1) 低温で d 電子が反強磁性秩序する。
- (2) d 電子の磁気モーメントが異方的である。
- (3) π 電子が低温で秩序化する。[10]

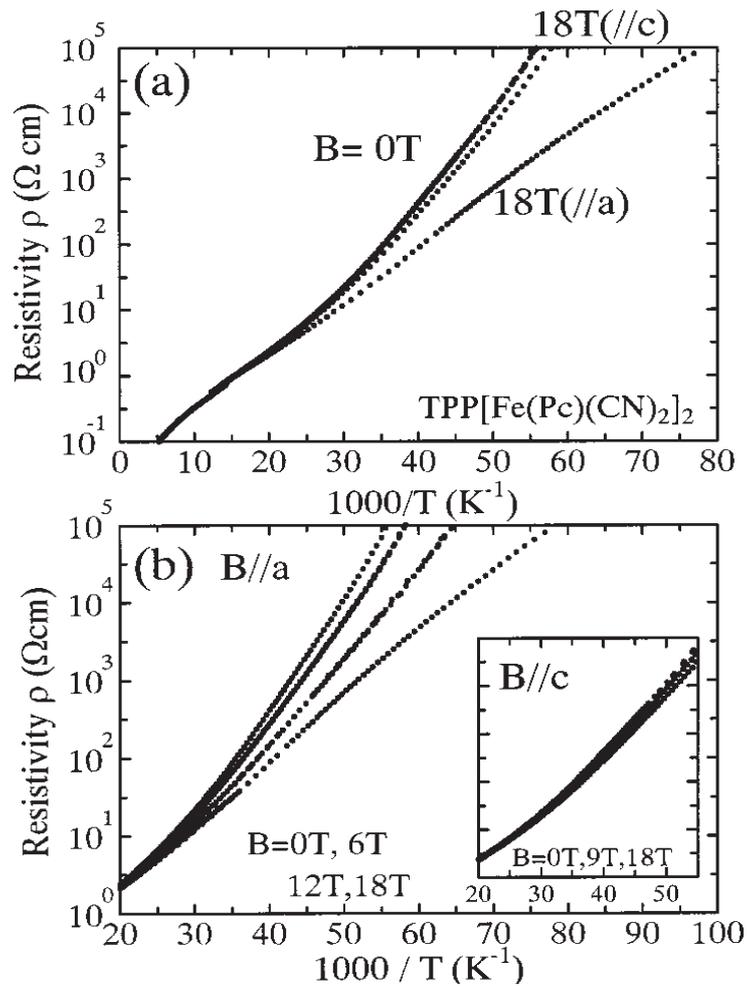


Fig. 1.8: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の抵抗率の温度変化 [4]

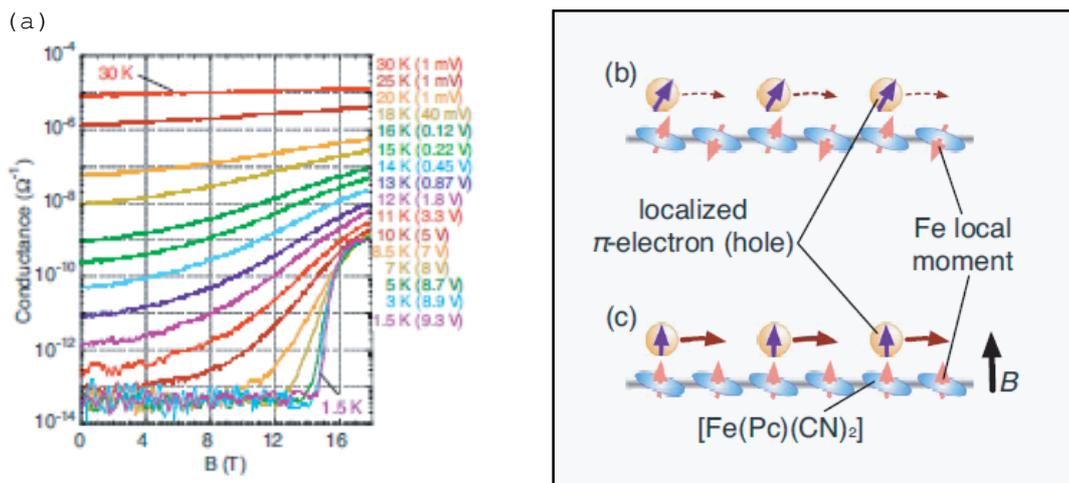


Fig. 1.9: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ のコンダクタンスに対して様々な温度での磁場変化 [5]

1.1.5 研究目的

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ は、Pc 分子の π 軌道同士 (HOMO 同士) がオーバーラップし c 軸方向に一次元伝導鎖を形成する。そして、その電気伝導は、低温で負の磁気抵抗を示す。これは、伝導を担う π 電子と局在モーメントを与える d 電子が同一分子内で π -d 相互作用することで現れる。また、鉄の磁気モーメントは、一定方向に非常に強い異方性を示す。さらに、低温では π 電子が秩序化していることも期待される。

本研究の目的は、 π 電子と d 電子の示す磁性を明確にし本物質で示される負の巨大磁気抵抗の起源を明らかにすることである。また、前述した負の巨大磁気抵抗発生メカニズムのモデルを検証をすることが短期的な目標の一つである。具体的には、低温で d 電子、 π 電子が磁気秩序を示すかどうか、また磁気秩序するならどのような磁気構造をとるのか明らかにすることである。

第2章 NMR

2.1 NMRの利点と原理

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) は、物質中の原子核をプローブとしてその物質の微視的な電子状態を調べる実験手法である。身近では、生体内の内部の情報を画像にする MRI (Magnetic Resonance Image) も NMR 現象を利用している。個体物性の研究における NMR の利点としては、以下の3つがあげられる。

1. 特定の原子サイトを選択的に観測できる。
2. 原子核が磁気モーメントと電気四重極モーメントを併せ持つ場合には、磁性、局所構造、フォノン、電荷ダイナミクスなど、多種多様な物性に対するプローブとなる。
3. 核磁気緩和時間 (T_1 、 T_2) からダイナミクスを知ることができる。

ここでは、実験で用いた ^{13}C を例に挙げ NMR の原理について述べる。また、磁気共鳴の原理については、主に物性若手夏の学校テキストとして使われた「核磁気共鳴法とその固体物理学への応用」を参考にしている。

2.1.1 歳差運動

磁場中での磁気モーメントの運動について考える。原子核は、角運動量 $\hbar I$ 持つ。これに比例する磁気モーメントを μ とすると、比例係数として磁気回転比 γ が定義される。

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (2.1)$$

核スピンのハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= -\mu \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -\gamma \hbar \mathbf{I} \mathbf{H}_0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。ここで、外部磁場 $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ とすれば

$$H = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (2.3)$$

I_z の固有値を $m (= -I, -I+1, \dots, I-1, I)$ とすれば量子化により $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ の等エネルギー間隔で $(2I+1)$ 個の準位に分裂する (Zeeman 分裂)。ここにエネルギー分裂幅に対応する

エネルギーを持った振動磁場を加えると共鳴吸収が起こる。その周波数は

$$\hbar\omega = \gamma\hbar H_0 \quad (2.4)$$

$$\omega = -\gamma H_0$$

で与えられ、これをラーモア周波数という。静磁場中の角運動量の時間変化を考えるためハイゼンベルク方程式を用いる。ハイゼンベルク方程式は、

$$-i\hbar\frac{d\mathbf{I}}{dt} = [\mathbf{H}, \mathbf{I}] \quad (2.5)$$

ここで

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}, \mathbf{I}] &= \mathbf{H}\mathbf{I} - \mathbf{I}\mathbf{H} \\ &= -\gamma\hbar H_0(\mathbf{I}_z\mathbf{I} - \mathbf{I}\mathbf{I}_z) \\ &= -i\gamma\hbar\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

したがって、ハイゼンベルクの運動方程式は

$$-i\hbar\frac{d\mathbf{I}}{dt} = -i\gamma\hbar\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0 \quad (2.7)$$

$$\hbar\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \gamma\hbar\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0 \quad (2.8)$$

となる。 $\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0$ は、磁気モーメントに働くトルクである。したがって、角運動量の時間変化はトルクと等しい。これは、古典力学の運動方程式 ($d\mathbf{L}/dt = \mathbf{N}$) と等価な結果である。ハイゼンベルク方程式の両辺に γ をかけて整理すると

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 \quad (2.9)$$

ここで、 $\mathbf{M}(= \hbar\gamma\mathbf{I} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle)$ は、磁化である。

次に、実験室系に対して原点を共有し角速度 $\boldsymbol{\omega}$ で回転する座標系を考える。すると、この座標系に固定された任意のベクトル \mathbf{i} を実験室系で見た回転運動は $d\mathbf{i}/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}$ と表される。これから、実験室系で観測した磁化 \mathbf{M} の時間変化を $d\mathbf{M}/dt$ 、回転系で見た \mathbf{M} の時間変化を $\delta\mathbf{M}/\delta t$ とすると、両者の間に $\delta\mathbf{M}/\delta t = d\mathbf{M}/dt + \mathbf{M} \times \boldsymbol{\omega}$ の関係があることが分かる。これと式 2.8 から、回転系での磁化の運動を表す式として

$$\frac{\delta\mathbf{M}}{\delta t} = \gamma\mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right) \quad (2.10)$$

となる。回転座標系における磁化の運動は、静磁場に見かけの磁場 $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ が加わった有効磁場 $\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + \boldsymbol{\omega}/\gamma$ で記述される。ここで $\boldsymbol{\omega} = -\gamma\mathbf{H}_0$ と選ぶと、 $\delta\mathbf{M}/\delta t = 0$ 、即ち磁化

は回転系で静止する。実験室系に戻ると、磁化は磁場の周りを角速度 $-\gamma H_0$ で回転することになる。これはラーモア歳差運動 (Larmor precession) と呼ばれる。ここで、静磁場に垂直 (x 軸) に ω で回転する磁場 H_1 を加えると実験室系での運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1) \quad (2.11)$$

となる。さらに、回転座標系での運動方程式は、

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{\gamma} + \mathbf{H}_1 \right) \quad (2.12)$$

このとき、 $\omega = -\gamma H_0$ とすれば、

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_1 \quad (2.13)$$

となる。したがって、熱平衡状態で静磁場方向を向いていた磁化に回転磁場を印加すると、磁化は回転系の x 軸の周りを γH_1 の周波数で回転し一定の周期で磁化が磁場と反転した状態が現れる (Rabi oscillation)。

2.1.2 超微細相互作用

上述したように外部磁場中の原子核に特定の振動磁場を与えると共鳴する。実際に原子核の受ける磁場は、外部磁場からの寄与以外に原子核の周りの電子による内部磁場を受ける。そのため、共鳴周波数は外部磁場と内部磁場 (超微細磁場) の和で表される。

$$\omega' = -\gamma(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{hf}) \quad (2.14)$$

このように、実際の原子核のスペクトルピークは、外部磁場から見積もられる共鳴周波数 ω からずれて観測される。このように、スペクトルピークが ω からずれることをシフトと言う。シフトは、原子核の周りの電子の影響を反映したものであり、シフトを解析することで周りの電子の状態を間接的に観測することができる。超微細磁場については、物質中の電子について考えることにより導出できる。電子のスピン磁気モーメントを S 、電子間の相互作用 $V(r)$ とする。外部磁場 H_0 が作るベクトルポテンシャル $A_0 = (\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r})/2$ と核磁気モーメントが作るベクトルポテンシャル A_N のなかにおかれた 1 個の電子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) + \frac{e}{c} \mathbf{A}_N(\mathbf{r}) \right]^2 + 2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + 2\mu_B \nabla \times \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{S} + V(r) \quad (2.15)$$

となる。ここで、第一項を整理し核磁気モーメントの作るベクトルポテンシャル A_N が含まれる行のみ抜き出すと

$$H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{mc^2} \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{A}_0 + \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}_N|^2 + 2\mu_B \nabla \times \mathbf{A}_N \cdot \mathbf{S} \quad (2.16)$$

となる。通常の反磁性物質では第二項と第三項が重要で、例えば有機化合物の構造決定などはこれらの情報に基づいて行なわれる。しかし、磁性体や強相関電子系では、電子のスピンや軌道自由度に関わる第一項と第四項が重要である。この2項をまとめて以下のように、電子の作る磁気的な超微細磁場 (magnetic hyperfine field) H_{hf} と核スピンの相互作用として表すことができる。

$$H_M = -\hbar\gamma\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{hf} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{H}_{hf} = 2\mu_B \sum_i \left[\frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3} + \left(-\frac{\mathbf{S}_i}{r_i^3} + \frac{3(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}_i)\mathbf{r}_i}{r_i^5} \right) + \frac{8\pi}{3} \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.18)$$

H_{hf} は、電子系に対する物理量であり、熱平均値がNMR共鳴線の線形をあたえ、時間的な揺らぎが緩和率を決める。

2.1.3 Free Induction Decay(FID)

ここでは、実際の実験に着いて考える。 H_0 は、実験室にある超伝導マグネットが発生する磁場である。瀧川研究室で使用するマグネットは、通常10T程度の磁場であり、最大16Tの磁場を発生することができる。磁気回転比 γ は、原子核の種類によって決まる。最も大きな磁気回転比をもつ原子核は、プロトンで $\gamma_H = 42.6\text{MHz/T}$ である。また、実験で観測した ^{13}C の磁気回転比は、 $\gamma_C = 10.7\text{MHz/T}$ である。磁気回転比の値が1MHz/Tより小さな原子核においては、通常は実験困難である。たとえば、7Tのマグネットの中の ^{13}C における共鳴周波数は、

$$\begin{aligned} \omega &= \gamma M H_0 \\ &= 10.7 \times 7 \\ &= 74.9\text{MHz} \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。すなわち、 74.9MHz/T の回転磁場を外部磁場と垂直な方向に加えることで磁気共鳴が起こり、Rabi oscillationが起こる。

実際に装置中のコイルによって作られる磁場 [fig.2.1(a)] は、回転磁場ではなく磁場と

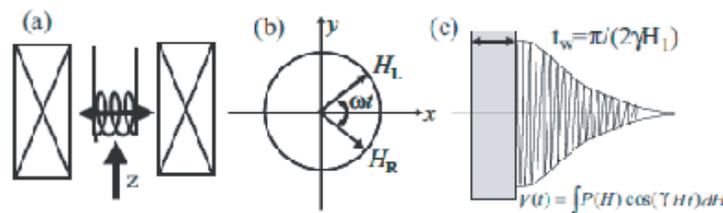


Fig. 2.1: (a) NMRの観測法。(b) 振動磁場と回転磁場。(c) $\pi/2$ パルスとFID。

垂直 (x 軸) 方向の振動磁場である。しかし、fig.2.1(b) のように振動磁場は、右回りと左回りに回転する 2 つの回転磁場に分解することができる。このとき、振動磁場の強度に比べ回転磁場の強度は、半分になる。また、共鳴条件を満たすのは、一方向の回転磁場であり、もう一方は回転系で見る 2ω の極めて早い角速度で回転しており、核スピンの運動に影響を与えない。NMR 信号を観測するため共鳴条件 $\omega = \gamma H_0$ を満たす振動磁場 $\pi/2$ パルスを印加すればよい。式 2.12 の成分は、

$$\frac{\delta M_y}{\delta t} = -\gamma H_1 M_z \quad (2.20)$$

$$\frac{\delta M_z}{\delta t} = \gamma H_1 M_y \quad (2.21)$$

となる。上式を時間微分したものに下式を代入すると

$$\frac{\delta^2 M_y}{\delta t^2} = -\gamma^2 H_1^2 M_y \quad (2.22)$$

となり。この微分方程式を初期条件 ($M_y = 0, M_z = M$) に注意し解けば、

$$M_y = M \sin(\gamma H_1 t) \quad (2.23)$$

$$M_z = M \cos(\gamma H_1 t)$$

となる。磁化が振動磁場を印加することで反転するまでに必要な時間 ($\pi/2$ パルスの印加時間) は、 $t = t_\omega$ で $M_y = M, M_z = 0$ より $\gamma H_1 t_\omega = \pi/2$ となる。すなわち、この $\pi/2$ パルスをかけると磁化は、回転座標系で Y 方向を向く。振動磁場を切った後は磁化は回転系では静止しているが、実験室系で見れば磁場に垂直な面内で歳差運動をしている。このような磁化の回転はコイルに誘導起電力を発生し、 $V(t) = \cos(\omega t)$ という高周波電圧信号として検出できる。磁場が完全に静的で一様であれば、歳差運動は永久に続き信号は減衰しないが原子核の周りの様々な環境が歳差運動の減衰を引き起こす。これを自由歳差減衰 (Free Induction Decay, FID) という [fig.2.1 (c)]。FID の原因としては、マグネットが作る磁場の不均一性はその自明な例であるが、より重要な例として、近接した原子核スピンから来る双極子磁場や、周囲の電子が作る超微細磁場 (これらを総称して局所磁場 (local field) と言う) が作るマイクロな磁場の分布やその揺らぎがある。この FID を信号として取り込みフーリエ変換することで近接した原子核スピンから来る双極子磁場や、周囲の電子が作る超微細磁場が作るマイクロな磁場の分布の情報を含む NMR スペクトルを得ることができる。しかし、 $\pi/2$ パルス直後はリングングなどの測定上の都合により、信号の最初の部分に NMR 信号とは無関係の波形が重畳され、測定が困難な事がある。特に、信号の減衰時間が短い場合にはその影響はスペクトルの形状に大きく表れてしまう。

2.1.4 Spin Echo

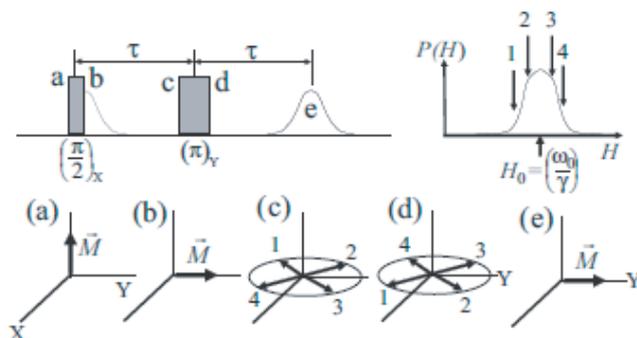


Fig. 2.2: スピンエコーの原理

前述したように FID 信号は、パルス振動磁場を印加する時にコイルに大きな電圧がかかるため、その後受信系に数マイクロ秒の不感時間が生じるため観測できないことがある。この問題を解決したのが 1950 年に Erwin Hahn によって発見されたスピン・エコー (spin-echo) 法である。fig.2.2 に示すように X 軸方向に $\pi/2$ パルスを印加し、時間 π の後 $\pi/2$ パルスの 2 倍のパルス幅を持つ π パルスを Y 軸方向に印加する。 π パルスは磁化を反転させる機能を持つ。回転系の XY 面内でどの方向に振動磁場を印加するかは高周波の位相によって決まる。今の場合、 π パルスの位相を $\pi/2$ パルスに対して 90 度ずらす。 π パルスはそれまでに蓄積された核スピンの XY 面内での位相を反転させる。これは $\pi/2$ パルス後の回転系における歳差運動を逆向きに進めた情況に等しい。従って時刻 2π で分布していた位相が再び収束して、 $\pi/2$ パルス直後の状態を再現し、スピン・エコー (spin echo) と呼ばれる NMR 信号が現れる。スピン・エコーの波形は FID の波形を左右対称につなぎ合わせた形になっている。

2.1.5 実験装置

fig に NMR スペクトロメーターのブロックダイアグラムを示す。コンピュータからの命令によりパルスジェネレーターから出力されたパルス信号とシグナルジェネレーターから出力された高周波はモジュレータ内で混合され、目的とするパルスが作られる。このパルス状の高周波はアッテネータで出力を調整された後、パワーアンプで増幅して超伝導マグネット内のコイルへ送られる。試料に共鳴を起こしコイルにピックアップされた NMR 信号はプリアンプで増幅される。次にダブルバランスドミキサで参照信号と混合され位相検波される。検波された信号はローパスフィルタで適当な信号に調節され、データはオシロスコープに取り込まれる。このデータをコンピュータに転送して解析を行なう。

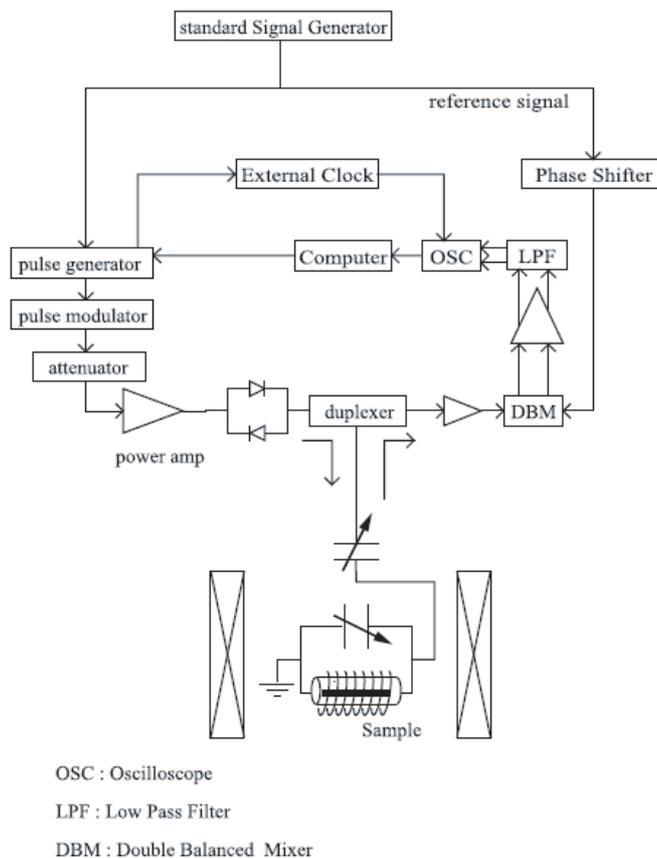


Fig. 2.3: NMR スペクトロメータのブロックダイアグラム [4]

2.2 緩和

局所磁場の動的成分は核磁化の緩和現象として現れる。緩和現象には縦緩和と呼ばれるスピン・格子緩和と、横緩和と呼ばれるスピン・スピン緩和がある。

2.2.1 スピン格子緩和率

2.2.2 Spin Echo

スピン・格子緩和率とは静磁場方向の核磁化 M_z の変化の速さを特徴づける量で、局所磁場の揺らぎによるゼーマン準位間の遷移確率によって与えられる。いま、 $m = \pm 1/2$ のときを考える。 $m = 1/2$ の状態に N_+ のスピンがある。 $m = -1/2$ の状態に N_- のスピンがある。 $m = 1/2$ から $m = -1/2$ の状態へ遷移する確率を W_{+-} 、 $m = -1/2$ から $m = 1/2$ の状態へ遷移する確率を W_{-+} とする。 $m = 1/2$ の核スピンの時間変化は、

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{-+} - N_+ W_{+-} \quad (2.24)$$

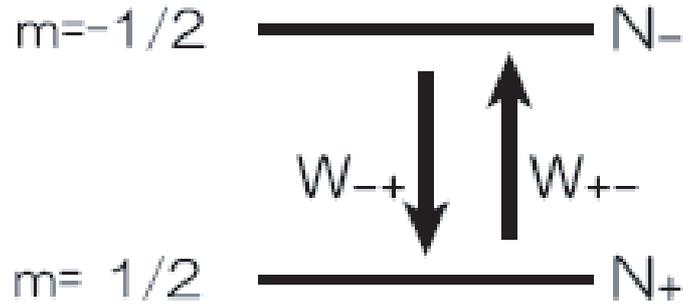


Fig. 2.4: NMR スペクトロメータのブロックダイアグラム [4]

となる。ここで、 N_+ 、 N_- の比は、熱力学的に決まっている。 $m = \pm 1/2$ のエネルギーギャップは、 $\gamma\hbar H_0$ である。温度 T における占有数比は、

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar H_0}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

である。ここで

$$n = N_+^0 - N_-^0 \quad (2.26)$$

$$N = N_+^0 + N_-^0 \quad (2.27)$$

と定義し式 2.19 に代入し整理すると

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{-+} - W_{+-}) - n(W_{+-} + W_{-+}) \quad (2.28)$$

となる。熱平衡状態における n の値 n_0 、スピン格子緩和率 $1/T_1$ は、それぞれ

$$n_0 = N\left(\frac{W_{-+} - W_{+-}}{W_{+-} + W_{-+}}\right) \quad (2.29)$$

$$\frac{1}{T_1} = W_{+-} + W_{-+} \quad (2.30)$$

となる。式 2.23,24,25 より

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.31)$$

を得る。何らかの理由で熱平衡値からずれた核磁化は、上式で決る T_1 の時定数で熱平衡値に向かって緩和する。

原子核と電子系の超微細磁場の揺らぎ成分 δH とのゼーマン相互作用のハミルトニアンは

$$H = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta H \quad (2.32)$$

となる。フェルミの黄金律を用いるとスピン格子緩和率 $1/T_1$ は、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma\hbar}{2} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \{ | \langle m|H_+|n \rangle |^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega_N) + | \langle m|H_-|n \rangle |^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega_N) \} \quad (2.33)$$

と書ける。したがって、上式を計算してすると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_-^{hf}(0), H_{hf}^+(t) \rangle \exp(i\omega_0 t) dt \quad (2.34)$$

が得られる。

2.2.3 スピンエコー減衰率

スピン-格子緩和が核スピンと格子系とのエネルギーの交換過程によって緩和が生じる。それに対し、スピン-スピン緩和は核スピン同士の相互作用によって緩和が生じ、その大きさを特徴づける量をスピン-スピン緩和時間 T_2 という。その逆数をとったスピン-スピン緩和率

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_{loc}^z(0), H_{loc}^z(t) \rangle dt \quad (2.35)$$

と表せる。第1項は核スピンの横成分が、これに垂直な電子スピンの横成分の揺らぎによってz方向に緩和する緩和率に対応している。第2項は電子スピンのz方向の揺らぎにより核スピンの横成分をx,y面に緩和させる項である。これにより局所磁場にばらつきが生じ、核スピンの位相が乱れる。

第3章 実験手法

3.1 試料

まず本研究で用いた試料について説明する。本研究で使用した試料は、全部で四種類あり、熊本大学の松田先生に提供していただいたものである。

3.1.1 d 電子

d 電子の磁性について調べるために sample1, sample4 に対し NMR を行った。sample1 は、鉄と強く結合している CN 基の ^{12}C を ^{13}C にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ である。

sample1 の実験は、7T 超電導マグネットで行われた。試料の太さに近い径のコイルを作成し、試料をいれ、2 軸回転プローブに固定した。なお、コイルの軸は結晶の成長方向である c 軸に一致している。はじめ銅線をコイルに使用していたが途中から銀線でコイルを作り直し使用した。それというのも、鉄が反強磁性秩序した際、CN 基の ^{13}C に鉄の磁気モーメントが及ぼす内部磁場の影響が大きく、 ^{13}C の共鳴シフトがコイルに使用した銅の共鳴線 (^{63}Cu , ^{65}Cu) と重なって共鳴線がマスクされてしまうのを防ぐためである。

sample4 は、鉄と強く結合している CN 基の ^{14}N を ^{15}N にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ である。

測定はスピンエコー法で、スペクトルは信号をフーリエ変換することで得た。

3.1.2 π 電子

π 電子の磁性について調べるために sample2, sample3 に対し NMR を行った。

sample2 は、 π 電子と強く結合している Pc 内の ^{12}C を ^{13}C にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ である。fig.3.1 の黒丸と赤丸で囲まれた 8 つの ^{12}C を ^{13}C に置換している。実験は、16T 超電導マグネットで行われた。コイルには、sample1 と同様の理由により銀線を使用した。

sample3 は、 π 電子と強く結合している Pc 内の ^{12}C を ^{13}C に、鉄と強く結合している CN 基の ^{14}N を ^{15}N にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ である。Pc 内の C は、非等価なサイトが多数存在する。そのため、Pc 内の C の NMR スペクトルから角度を決定しなければならない sample2 では、角度を決定することは非常に困難であった。そこで、対称性の高い CN 基の ^{14}N を ^{15}N に一緒に置換することで角度合わせを容易に行うことができた。実

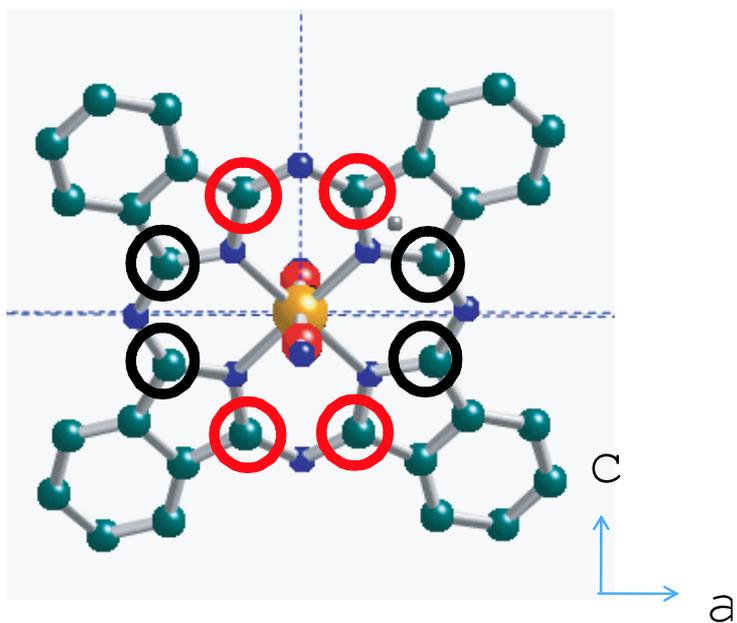


Fig. 3.1: Fe(Pc)(CN)₂ における Pc 内の ¹³C への置換箇所

験は、16T 超電導マグネットで行われた。コイルには、sample1 と同様の理由により銀線を使用した。

測定はスピンエコー法で、スペクトルは信号をフーリエ変換することで得た。

第4章 結果と考察

4.1 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の鉄の磁気構造

鉄の d 電子の状態を知るために、d 電子と強く結合する CN 基の C を ¹³C に置換した sample1 について NMR を行った。

4.1.1 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の鉄の常磁性

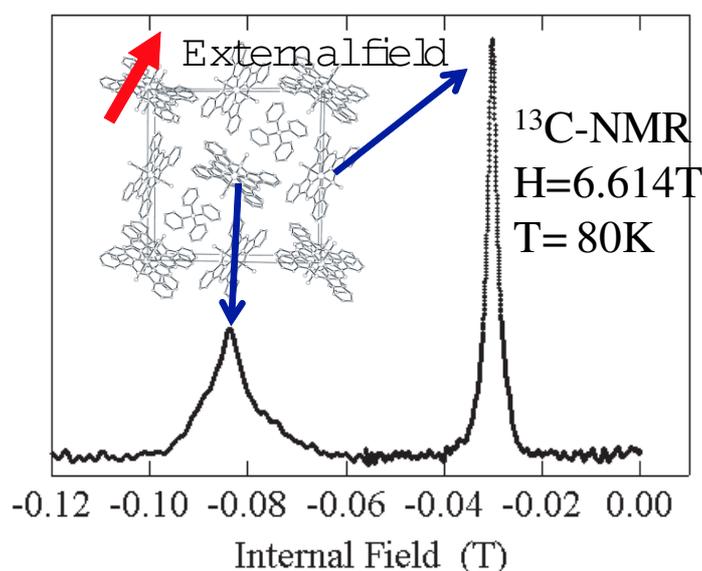


Fig. 4.1: 80 K における ¹³C-NMR スペクトル

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の鉄の磁気構造について調べるために、鉄と強く結合するシアノ基の C を ¹³C に置換した試料に対して NMR 測定した。fig.4.1 は、温度 80 K、外部磁場 6.614 T の下、シアノ基の ¹³C において NMR 測定した結果である。ここで、外部磁場は、ab 面内に射影された一つのシアノ基と平行方向に印加されている。右側の鋭いピークは、外部磁場とシアノ基が直交しているサイトの NMR スペクトルである。左側のピークは、外部磁場とシアノ基が平行なサイトの NMR スペクトルである。fig.4.2 は、温度 40 K、外部磁場 6.614 T の下、シアノ基の ¹³C において様々な角度で NMR 測定し、そのスペクトルピークの角度変化をプロットしたもので、瀧川研究室で当時院生だった原氏によって測定されたデータである [4]。白丸、黒丸ともにスペクトルのピーク位置を表しており、2 つ

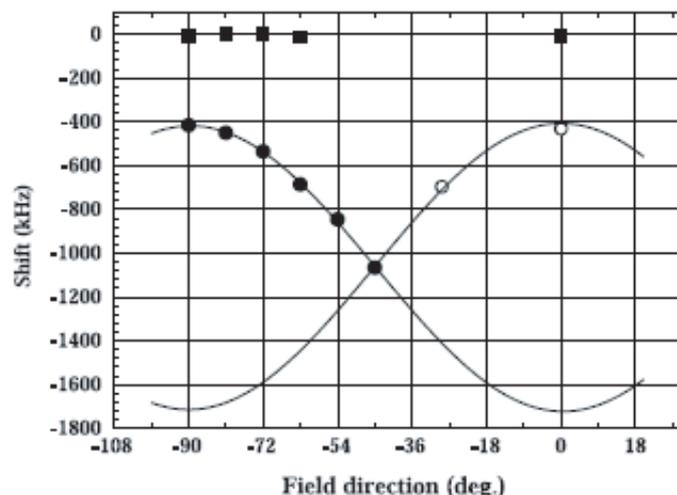


Fig. 4.2: 40 K における ^{13}C -NMR スペクトルの角度変化

の角度依存性が見られる。ここで、 ab 面内に射影された一つのシアノ基と平行方向な方向を $\theta = 0$ とする。この 2 種類の依存性は ab 面内で CN_{ab} 軸方向が 90° 異なる 2 種類の $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 分子に対応している。黒丸では -45° 以上、白丸では -45° 以下のプロットデータが記されていない。これは、40 K でその範囲ではピークがあると思われる共鳴周波数での測定において、横緩和時間 T_2 が短くなった影響で信号が極めて弱く有益なスペクトルデータが得られなかった、もしくはスペクトルが得られたとしても S/N 比が悪くピーク位置の判断が困難であった為である。fig.4.2 における実線は $y = a\cos^2(\theta + b) + c$ の関数によるフィッティングである。ここで、 a は振幅、 b は位相差、 c はシフトが 0 からの差を表す。この $\cos^2\theta$ の関数でフィットできたということは内部磁場を与える磁気モーメントが常磁性状態であるということを示している。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。さらに、外部磁場 6.614 T で ^{13}C 基 (sample1) 中の ^{13}C のシフトの温度変化を測定した [fig.4.3]。ここで外部磁場は、 ab 面に射影された一つの CN 基と平行な方向に印加されている。グラフの黒い点は、外部磁場と垂直な ^{13}C のシフトを表す。一方、グラフの赤い点は、外部磁場と平行な ^{13}C のシフトを表している。低温に向かうにつれシフトの絶対値が大きくなっている。常磁性の物質の磁化率は、温度の逆数に比例するキュリー・ワイス則と一致している。また、シフトが負であることから CN 基の ^{13}C サイトの内部磁場が外部磁場と逆向きであることがわかる。10 K ~ 40 K では、内部磁場の揺らぎが強く T_2 が非常に短くなってしまいうため NMR スペクトルを観測することができなかった。次に、シアノ基の C サイトの超微細結合定数を見積もった。磁場 H_0 を印加した時の磁化 M は 1mol あたり

$$M = \chi H_0 \quad (4.1)$$

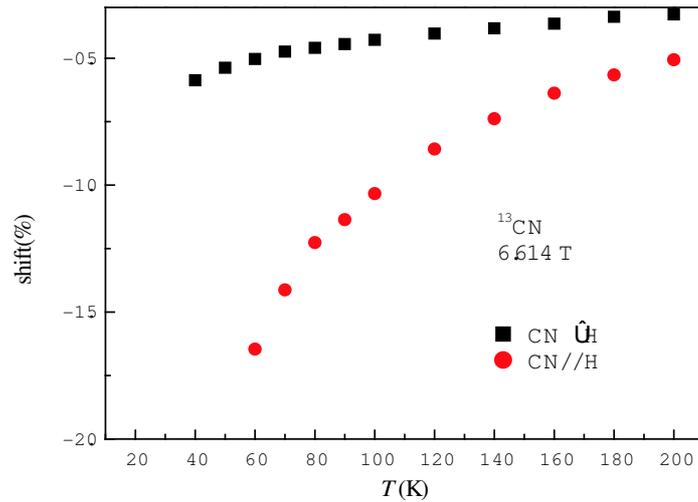


Fig. 4.3: 外部磁場 6.614 T で ^{13}C 基 (sample1) におけるシフトの温度変化

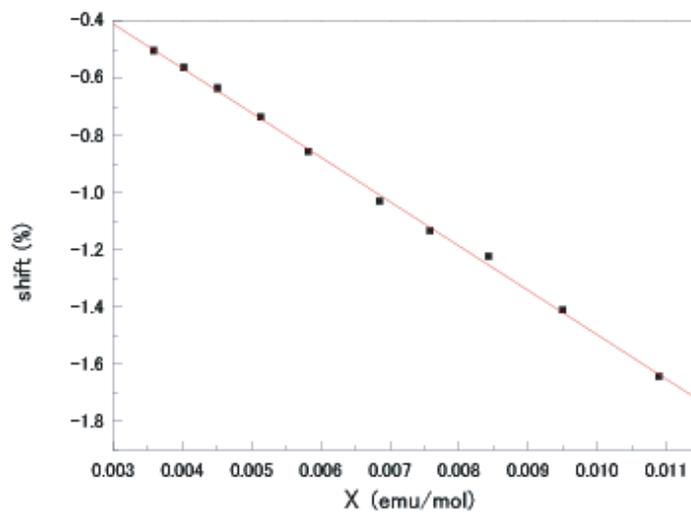


Fig. 4.4: 外部磁場 6.614 T で ^{13}C 基 (sample1) における K- χ plot

で表せられる。常磁性状態であるから、1mol あたり N_A 個の磁気モーメントがあるとすると磁場と CN 軸が平行な鉄サイトの磁気モーメントの大きさは等しく、同じ方向 (H_0 方向) を向いていると考えられる。A は磁気モーメント $1 \mu_B$ あたりどれくらいの内部磁場が発生するかを表しているから、内部磁場を H_{int} と書けば

$$H_{int} = A \frac{\chi H_0}{N_A \mu_B} \quad (4.2)$$

シフトは H_{int} / H_0 で与えられるから

$$K = A \frac{\chi}{N_A \mu_B} \quad (4.3)$$

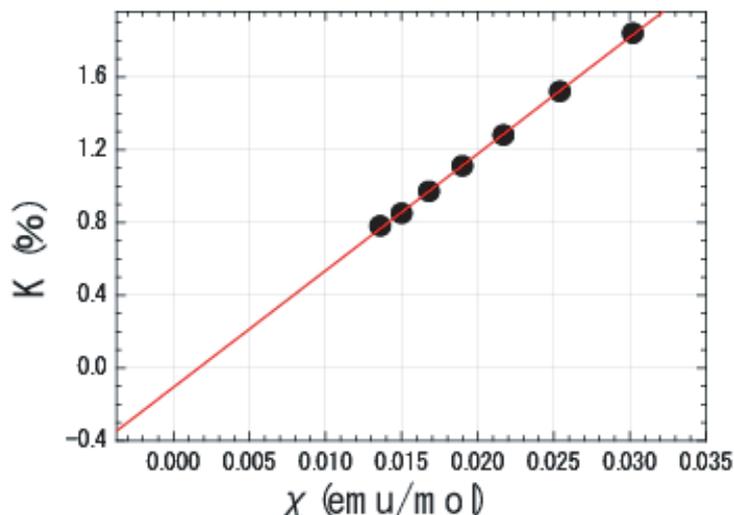


Fig. 4.5: シアノ基のNサイトにおけるK- χ プロット

よって

$$A = \frac{dK}{d\chi} N_A \mu_B \quad (4.4)$$

となり、シフトと静磁化率が線形関係でありその傾きから超微細結合定数が求まることがわかる。すなわちK- χ プロットの傾きが超微細結合定数となる。fig.4.4がシアノ基のCサイトのK- χ プロットである。シアノ基のCサイトでの超微細結合定数は、

$$A = -0.43T/\mu_B \quad (4.5)$$

となった。

また、シアノ基のNサイトにおいても同様の実験が以前瀧川研究室だった永島氏によってなされており、その時のK- χ プロットがfig.4.5である。シアノ基のNサイトの超微細結合定数

$$A = 0.36T/\mu_B \quad (4.6)$$

である。ここで注意すべきは、シアノ基のCサイトとNサイトで超微細結合定数の符号が逆であることである。これは、超微細磁場に負の効果をもたらす spin-dipolar field と正の効果をもたらす orbital typerfine field の微妙なせめぎ合いの可能せいが考えられる。

4.1.2 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の鉄の反強磁性

次に、低温での鉄の状態を調べるため温度4.2 K, 外部磁場6.614 Tの下、シアノ基の¹³C-NMRのスペクトル測定を行った。この温度におけるスペクトルの角度依存性をfig.4.6に示す。磁場は40 Kの時と同様にab面内で回転している。また、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。殆どの角度において5本のラインが観測

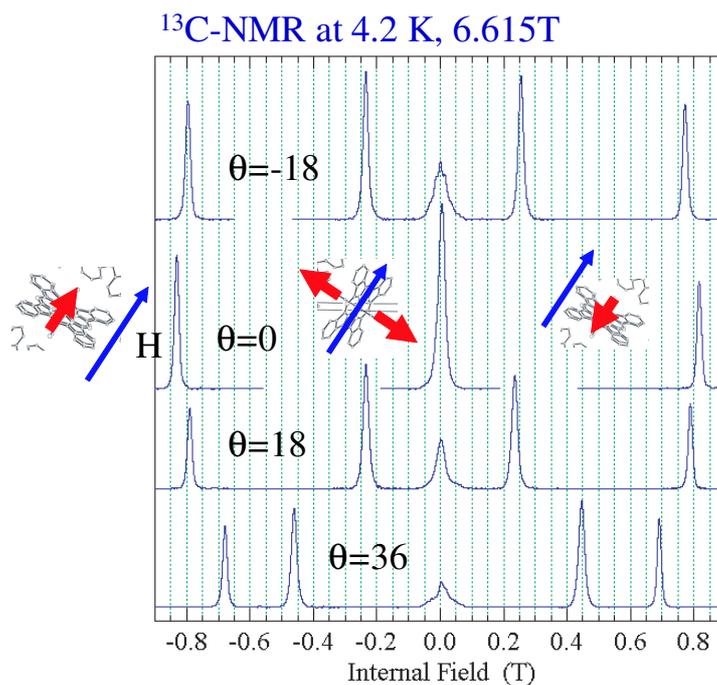


Fig. 4.6: 温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T にの下、シアノ基 C サイトにおける NMR スペクトルの角度依存性

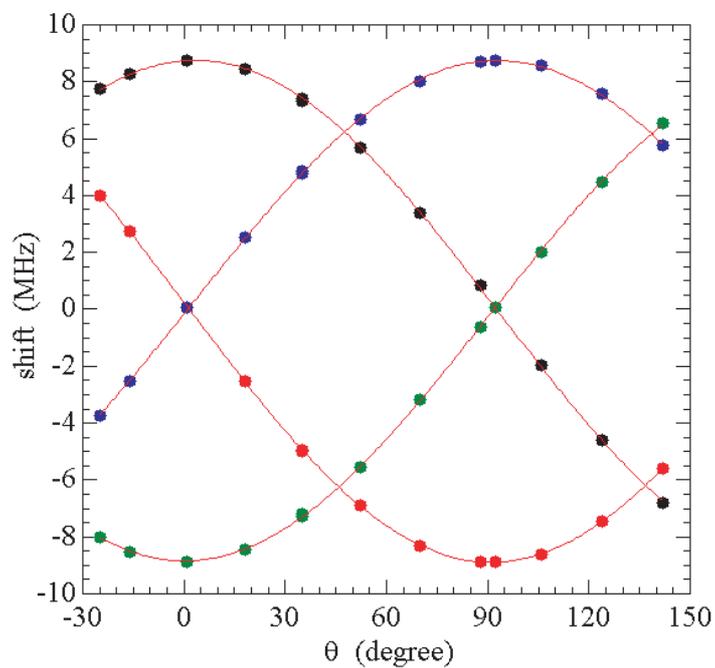


Fig. 4.7: 温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T にの下、シアノ基 C サイトにおけるピークの角度依存性

された。このうち中央に常に存在しているラインはシアノ基の炭素以外で自然に存在する ^{13}C の信号であると考えられる。0 deg. のスペクトルにおいて中央のラインの Intensity が非常に大きくなっているのは角度に依存して動くラインが 0 deg. において重なっている為であり、それを反映して 0 deg. ではラインの数が 3 本となっている。5 本のラインが観測された角度において、中央のラインを除いた 4 本は共鳴周波数を中心に左右対称に分裂している。1 組の左右対称な分裂はスピンの 2 副格子の反強磁性秩序状態になっていることを意味しており、それが 2 組あるのは CN 軸がお互い 90° 傾いた 2 種類の分子鎖があることに対応している。言い換えれば、スピンの反強磁性秩序状態にある 1 つの分子鎖から左右対称な 2 本のラインが観測され、分子鎖が 2 種類あるため計 4 本のラインが観測されたわけである。

各ラインのピークの位置を角度に対してプロットしたのが fig. 4.7 である。shift = 0 を中心に左右対称に分裂しているのがわかる。グラフ中の赤線は、 $y = a * \cos(\theta + b) + c$ の関数でフィットしたものである。ここで、a は振幅、b は位相差、c は zeroshift からの差である。常磁性状態とは違い、反強磁性秩序状態にあるスピンはその向きが試料に印加される磁場の方向に依存しない、つまり内部磁場の方向が一定である。また強いイジング性によって磁気モーメントの方向も磁場によって変わらない。NMR 測定において注目している原子核の感じる有効磁場というのは、外部磁場と内部磁場のベクトル和で決まる。よって内部磁場を反映するスペクトルのシフトの角度依存性は反強磁性状態にある場合 $\cos\theta$ の関数で与えられる。言い換えれば、温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T のもとで鉄の磁気モーメントは、反強磁性秩序している証拠である。

4.2 ^{13}CN 基中の ^{13}C 核の NMR スペクトルの揺らぎ

鉄の d 電子の状態を知るために、d 電子と強く結合する CN 基の C を ^{13}C に置換した sample1 について NMR を行った。

4.2.1 ^{13}CN 基の T_1, T_2 の温度変化

fig.4.8, fig.4.9 は、外部磁場 6.614 T の下、 ^{13}CN 基中の ^{13}C 核における $1/T_1$ の温度変化を測定したものである。また、fig.4.10, fig.4.11 は、外部磁場 6.614 T の下、 ^{13}CN 基中の ^{13}C 核の $1/T_2$ の温度変化を測定したものである。外部磁場は ab 面に射影された一つの CN 基と平行な方向を向いている。そのため、近似的ではあるが鉄は、CN 軸が磁場と平行なサイトと直交するサイトの大きく 2 つのサイトに分類することができる。図の赤いプロット点は、CN 軸が磁場と平行なサイトの ^{13}C 核における $1/T_1$ 又は $1/T_2$ の値を表す。図の黒いプロット点は、CN 軸が磁場と垂直なサイトの ^{13}C 核における $1/T_1$ 又は $1/T_2$ の値を表す。どちらの結果も高温 (40 K 以上) 側と低温 (4.2 K 以下) 側で振る舞いが異なっていることがわかる。これは、序論で述べた高温側と低温側で磁気構造が異なるという結果と

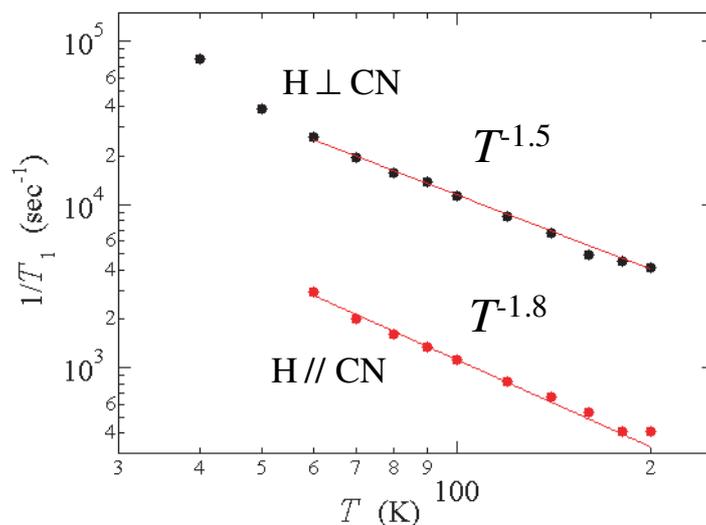


Fig. 4.8: 40 K 以上, ¹³CN 基における T₁ の測定結果

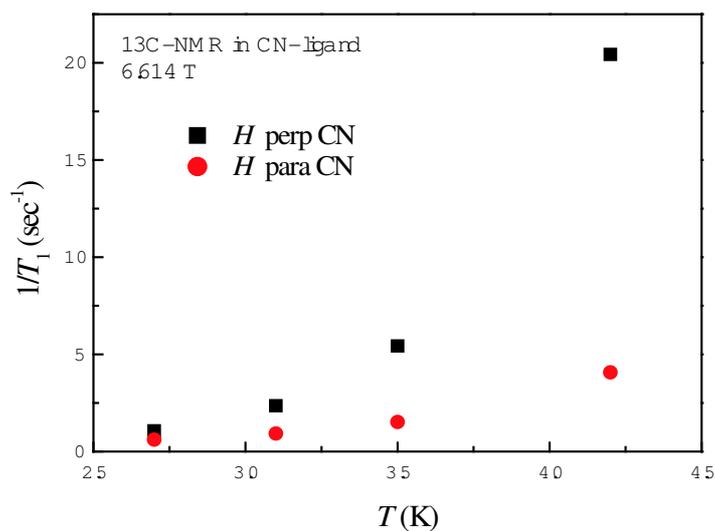


Fig. 4.9: 4.2 K 以下, ¹³CN 基における T₁ の測定結果

一致する。転移温度付近である 20 K 前後では、 T_2 が短くなりすぎて NMR 測定することができなかった。外部磁場と CN 基が垂直なサイトの方が外部磁場と CN 基が並行なサイトよりスピン格子緩和率がより大きい。一方、外部磁場と CN 基が垂直なサイトの方が外部磁場と CN 基が並行なサイトよりスピンエコー緩和率がより小さい。これは、外部磁場方向の鉄の磁気モーメントのゆらぎが非常に大きいことを表している。fig.4.8 と fig.4.10 において $1/T_1$ 、 $1/T_2$ 共に高温から強い温度依存性を示している。

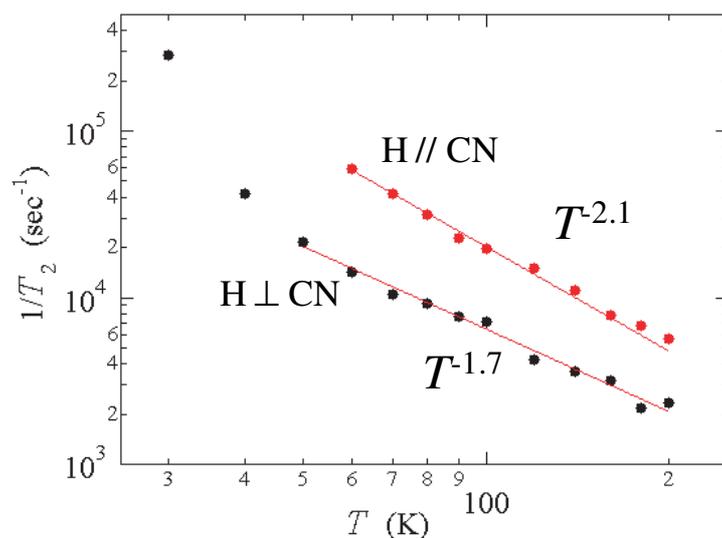


Fig. 4.10: 40 K 以上, ^{13}CN 基における T_2 の測定結果

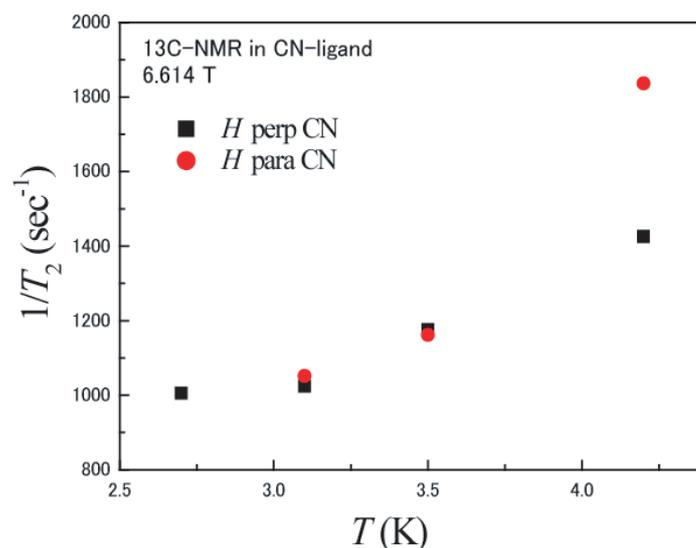


Fig. 4.11: 4.2 K 以下, ^{13}CN 基における T_2 の測定結果

4.2.2 ^{13}CN 基における T_1 の角度変化

温度 4.2 K, 外部磁場 6.614 T の下、 ^{13}CN 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 [fig.4.12]。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、 $\theta = 0$ における鉄磁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

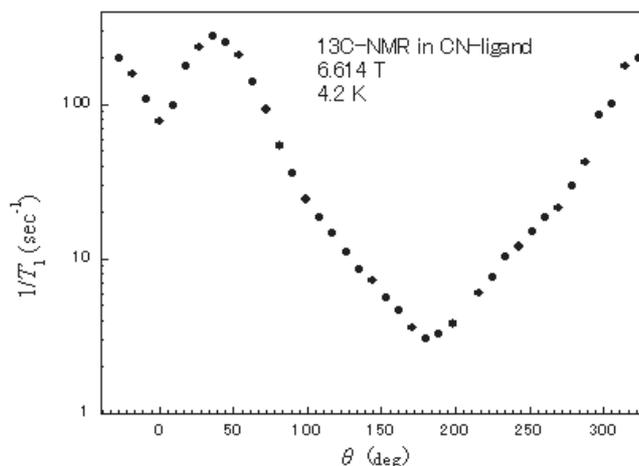


Fig. 4.12: ^{13}C 基における T_1 の ab 面内における角度変化

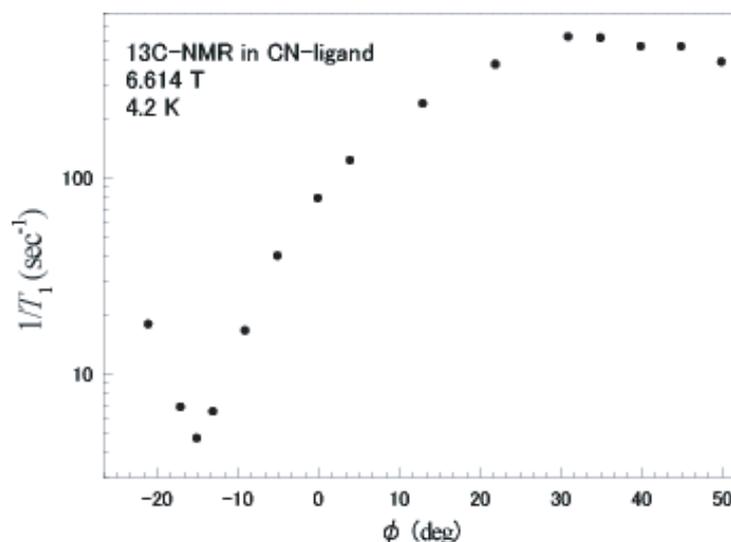


Fig. 4.13: ^{13}C 基における T_1 の $\theta = 0$ から c 軸方向への角度変化

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 [fig.4.13]。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。

4.3 Pc内の ^{13}C 核のNMR

Pc内の π の状態を知るために、 π 電子と強く結合するPc内のCを ^{13}C に置換した sample2, sample3 についてNMRを行った。

4.3.1 Pc内 ^{13}C におけるNMRスペクトル

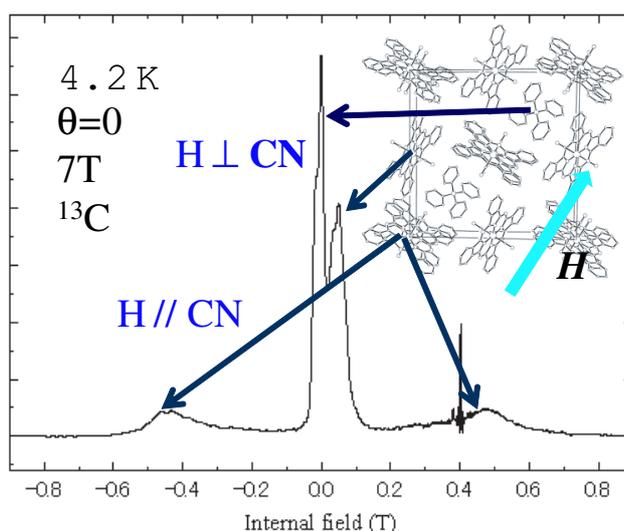


Fig. 4.14: $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の ^{13}C (sample3) における NMR スペクトル

低温で d 電子は、反強磁性秩序することが分かった。もし低温で本物質の磁化を担っているのが d 電子のみならば、磁化率は反強磁性秩序と共に低温に向かい減少していくはずである。しかし、fig1.7 で示したように磁化率は低温で急激に増加している。この低温における磁化率の振る舞いは、 π 電子が強磁性またはフェリ磁性秩序状態にあることを示唆している。このことを確認するため π 電子と強く結合する Pc 内の ^{13}C の NMR を温度 4.2 K, 外部磁場 7 T 下を行った。fig.4.14 は、sample3 について NMR 測定した結果である。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。また、 θ は、ab 面内で定義される。 $\theta = 0$ に外部磁場をかけることは、鉄フタロシアニン分子において fig.3.1 の a 軸に磁場を印加するのと等価である。すると近似的ではあるが赤丸の 4 サイト黒丸の 4 サイトそれぞれが結晶学的に等価になる。すなわち外部磁場と CN 基が平行な方向に赤、黒の 2 サイト、外部磁場と CN 基が垂直なサイトに赤、黒の 2 サイトの計 4 サイトのみ考えればよい。fig.4.14 において中心にある二つのピークは、TPP 分子などに自然に存在する ^{13}C と CN 基が外部磁場と垂直方向の ^{13}C における (実際は 4 サイトだが結晶学的に) 1 サイトに由来する NMR スペクトルが重なり合った中央左側のピークと CN 基が

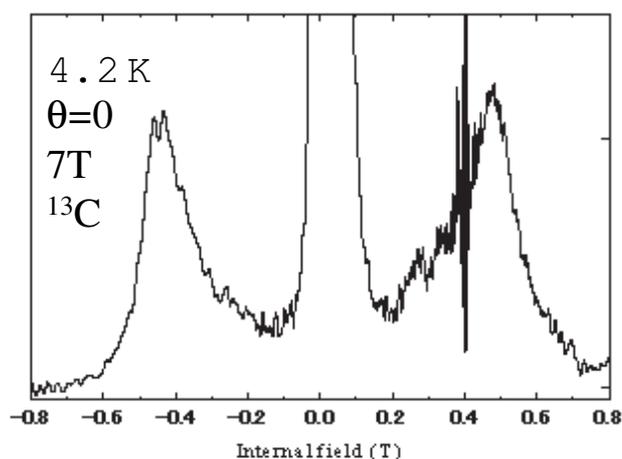


Fig. 4.15: $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の ^{13}C (sampl3) における NMR スペクトルの拡大図

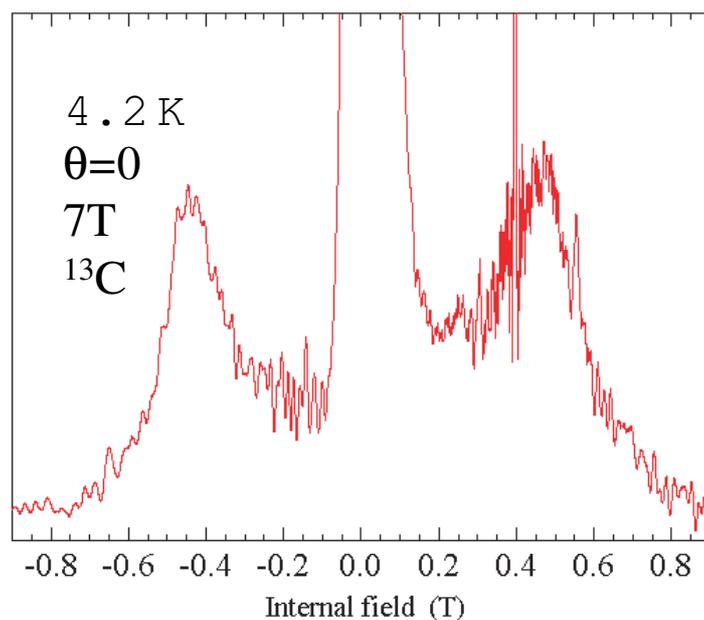


Fig. 4.16: $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 7 T の下、Pc 内の ^{13}C (sampl2) における NMR スペクトル

外部磁場と垂直方向の ^{13}C における他の 1 サイトに由来する NMR スペクトルからなる中央右側のピークである。CN 基が外部磁場と垂直方向の ^{13}C に由来する NMR スペクトルは、fig.3.1 の赤、黒の 2 サイトからなる二つのピークを作る。0.4 T 付近の鋭いピークは、コイルの一部で使われた銅線の NMR スペクトルである。また、高磁場側と低磁場側に広がっ

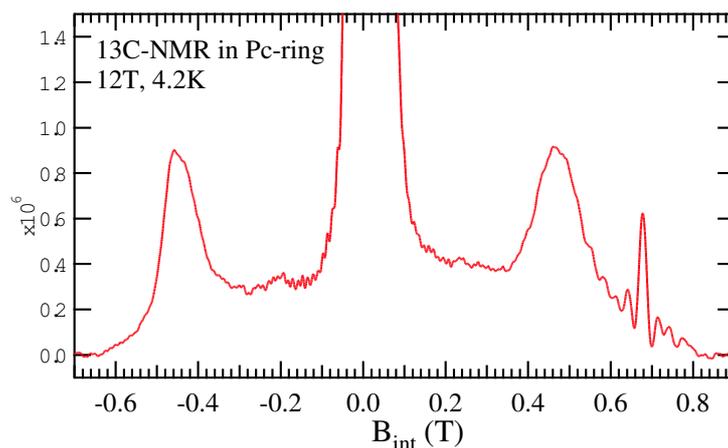


Fig. 4.17: $\theta = 0$, 温度 4.2 K, 外部磁場 12 T の下、Pc 内の ^{13}C (sampl3) における NMR スペクトル

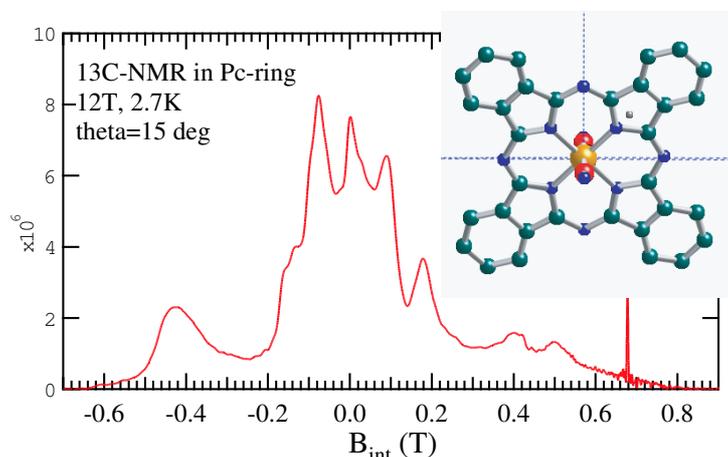


Fig. 4.18: $\theta = 15$, 温度 4.2 K, 外部磁場 12 T の下、Pc 内の ^{13}C (sampl3) における NMR スペクトル

たスペクトルは、CN 基が外部磁場と平行な ^{13}C の NMR スペクトルである。これらをより見易くするため拡大したものが fig.4.15 である。ピークのシフトの値は、それぞれ 0.44 T, 0.47 T とほぼ等しい値を示す。また、線幅も CN 基の C と比べ幅広く分布していることがわかる。もし、 π 電子が強磁性ならば高周波（または低周波）側にスペクトルが観測される。また、フェリ磁性ならば低周波側と高周波側にシフトの値が異なる二つの鋭いピークが観測される。しかし、今回はこのどちらの予想にも反す結果である。試料依存がない事を示すため sample2 について同様の実験を行ったデータを載せる [fig.4.16]。sample3 と同様、ピークのシフトの値は、それぞれ 0.44 T, 0.46 T とほぼ等しい値を示す。また、線幅も CN 基の C と比べ幅広く分布し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。これらデータから π 電子の磁気構造を考えることは、非常に困難である。しかし、 π 電子の磁気構造が当初考えていた単純なモデルで説明することができないことを示す結果であると同時にさらなる実験の必要性を認識された結果である。

次に、 π 電子の磁場依存性について調べるために 12 T, 4.2 K の下、Pc 内 C 核の NMR 測定を行った。その結果が fig.4.17 である。外部磁場 7 T のときに比べピークが少しシャープであるが 7 T 同様に高磁場側と低磁場側にピークが観測され線幅も幅広く分布している。これは、序論で述べたコンダクタンスの磁場変化が外部磁場 15 T 付近まで大きな変化を示さなかったことと一致する。

我々は、 $\theta = 0$ において鉄フタロシアニンの NMR スペクトルは、近似的ではあるが外部磁場と CN 基が平行な方向に赤、黒の 2 サイト、外部磁場と CN 基が垂直なサイトに赤、黒の 2 サイトの計 4 サイトのみ考えればよいと予想していた。しかし、線幅の分布する可能性の一つに、実は Pc 内の 8 つの ^{13}C サイトが外部磁場に対し非等価なため、8 のサイトの NMR 信号の重ね合わせで線幅が分布したと考えることもできる。もし、当初の予想どおり Pc 内の 8 つのサイトのうち 4 サイトづつが等価であるならば、 θ を回転することにより Pc 内の 8 つのサイトが非等価になり複数の鋭いピークが観測されるはずである。線幅の広がり Pc 内の 8 つの ^{13}C サイトにおける NMR スペクトルの重ね合わせかどうか確認するために、 $\theta = 15$, 温度 2.7 K, 外部磁場 12 T の下、Pc 内の ^{13}C の NMR スペクトルを測定した結果が fig.4.18 である。 $\theta = 0$ では、ピークが 4 つだったのに対し、 $\theta = 15$ では、8 つ観測された。このことは、 $\theta = 0$ において Pc 内の 8 のサイトは、 π 電子の内部磁場がほぼ等しく、線幅の広がり Pc 内の 8 つの ^{13}C サイトにおける NMR スペクトルの重ね合わせによるものでないことを示す結果である。

4.4 相転移に関する NMR の実験結果

d 電子、 π 電子における相転移を調べるため sample2, sample3 について NMR スペクトルの温度変化を測定した。

4.4.1 C^{15}N 基における NMR スペクトルの温度変化

鉄の磁気モーメントは、常磁性から低温で反強磁性に磁気転移する。鉄の磁気モーメントの転移温度を調べるために、外部磁場 6.614 T で ^{13}CN 基 (sample1) 中の ^{13}C のシフトの温度変化を測定したが転移温度である 20 K 付近で内部磁場の揺らぎが強く T_2 が非常に短くなってしまいうため転移点付近で NMR スペクトルを観測することができなかった。そこで、CN 基の C と同様に鉄と強く結合している CN 基の N について外部磁場 7 T で C^{15}N 基 (sample2) において NMR スペクトルの温度変化を測定した [fig.4.19]。N サイトは、C サイトに比べ物理的に Fe から離れているため比較的鉄の磁気揺らぎに鈍感であると考えられ

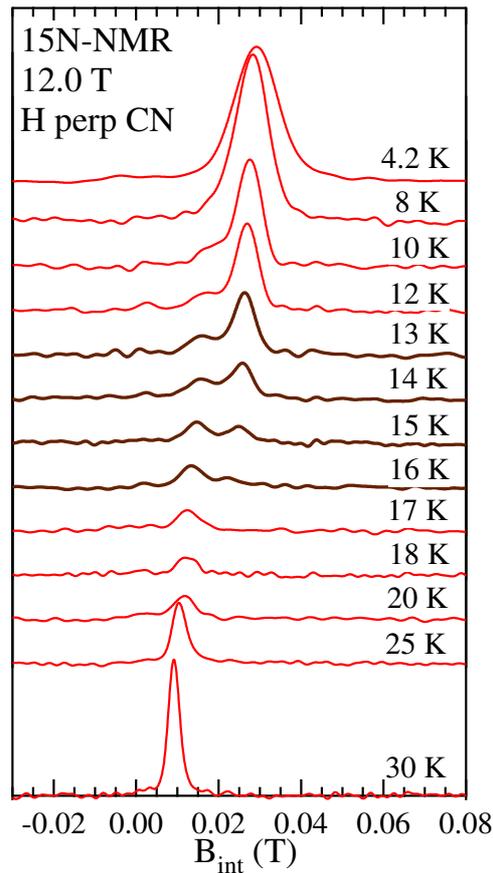


Fig. 4.19: 外部磁場 7 T で $C^{15}N$ 基 (sample2) における NMR スペクトルの温度変化

る。振動磁場を内部磁場約 0.024 T に相当する共鳴周波数に固定し NMR スペクトルを測定している。4.2 K などの低温で観測されている内部磁場約 0.025 T における NMR スペクトルは、鉄が反強磁性秩序した際に外部磁場と CN 基が垂直なサイトから得られる NMR スペクトルである。また、30 K で内部磁場 0.01 T 付近に観測されている NMR スペクトルは、鉄が常磁性状態での N のスペクトルである。すなわち、高温で内部磁場 0.01 T にあった鉄が常磁性状態であることからくる NMR スペクトルは、低温に行くに従い鉄が反強磁性状態に転移することで小さくなり、外部磁場と CN 基が垂直なサイトから得られる NMR スペクトルが内部磁場 0.025 T 付近に成長した。ここで注目すべきは、外部磁場と CN 基が垂直なサイトから得られる NMR スペクトルが内部磁場 0.025 T 付近に 16 K から徐々に成長している事である。これは鉄の磁気モーメントが常時性から反強磁性に突然転移するのでなく 16 K 付近から徐々に転移する事を示唆している。

4.4.2 Pc 内 ^{13}C における NMR スペクトルの温度変化

これまでの実験から π 電子は、低温で磁気秩序することが分かった。この π 電子の磁気秩序が現れる転移温度を調べるため π 電子と強く結合する Pc 内の C を ^{13}C に置換した

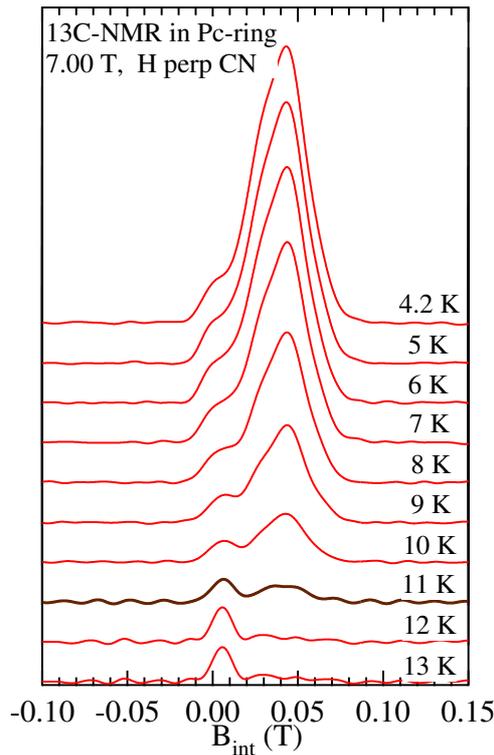


Fig. 4.20: 外部磁場 7 T で Pc 内の ^{13}C (sample3) における NMR スペクトルの温度変化

sample3 について外部磁場 7 T の下、内部磁場約 0.03 T と同等の共鳴周波数に合わせ NMR スペクトルの温度変化を測定した [fig.4.20]。4.2 K などの低温で内部磁場約 0.03 T に観測されている NMR スペクトルは、 π 電子が磁気秩序した際に外部磁場と CN 基が垂直なサイトから得られる NMR スペクトルである。13 K から内部磁場 0.005 T 付近に観測されているピークは、常磁性状態にある Pc 内の ^{13}C 又は TPP などに自然に存在する ^{13}C のスペクトルである。すなわち、高温で内部磁場 0.03 T 付近でスペクトルピークは観測されていないが低温に行くに従い π 電子が磁気秩序することにより外部磁場と CN 基が垂直なサイトから得られる NMR スペクトルが成長した。11 K から低温に行くにしたがい、内部磁場 B_{int} 0.04 T 付近において NMR スペクトルが徐々に成長していることがわかる。そのため、 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 11 K である。前述したとおり鉄の磁化が転移し始める温度は、16 K 付近からであるため π 電子の転移温度と異なることがわかる。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。

fig.4.21 は、Pc 内の C を ^{13}C に置換した sample3 について外部磁場 12 T の下、NMR スペクトルの温度変化を測定した結果である。ここで fig.4.21 は、NMR スペクトルを 0.3 MHz おきに数 MHz にわたり観測し足し合わせたものである。外部磁場 7 T 同様 11 K から NMR スペクトルが幅広く分布し始める。4.2 K では、内部磁場 -0.05 T から 0.05 T まで分布していることが分かる。すなわち、7 T と同じように外部磁場 12 T でも π 電子は 11 K から

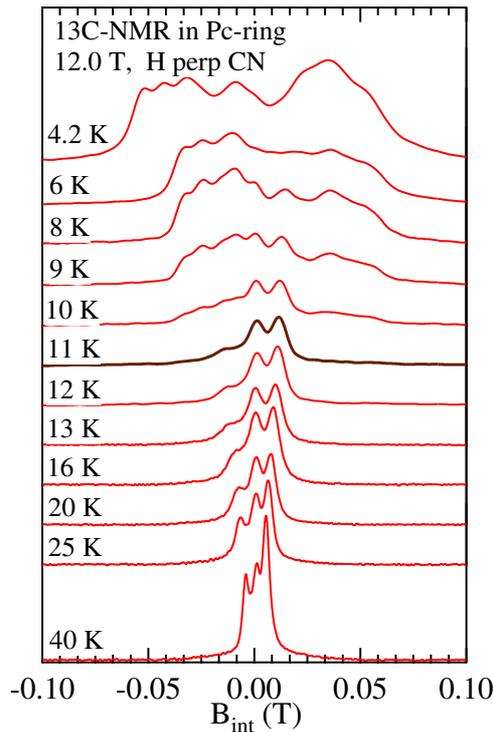


Fig. 4.21: 外部磁場 12 T で Pc 内の ^{13}C (sample3) における NMR スペクトルの温度変化

徐々に磁気秩序し始めることが分かる。

最後に、水素の NMR スペクトルの温度変化を測定した結果について載せる。fig.4.22(a) は、外部磁場 6.614 T の下、水素の NMR スペクトルを複数の温度で測定した結果である。測定に用いた sample は、CN 基の ^{14}N が ^{15}N に置換されている sample4 である。12 K から低温で周波数 900 KHz 付近にスペクトルが成長し始めていることが分かる。ここで周波数 900 KHz 付近に観測されている水素の NMR スペクトルは、fig.4.22(b) で示した Pc 内の C と結びついている水素である。12 K で変化することを考えると水素は、 π 電子の影響を強く反映していると考えられる。また、磁場依存性について調べるため外部磁場 1.7 T において温度変化によりスペクトルが成長する周波数に合わせ水素の NMR スペクトルの温度変化を測定したものが fig.4.22(c) である。ヒステリシスの有無を確認するため、はじめ 16 K から 1 K おきに温度を下げ測定した(黒四角)。その後、12 K から 1 K おきに 16 K まで測定した(赤丸)。最後に、8 K から 1 K ずつ 20 K まで測定を行った(緑三角)。結果、ヒステリシスの影響はほとんどなく転移温度も 6.614 T 同様 12 K であることが分かった。

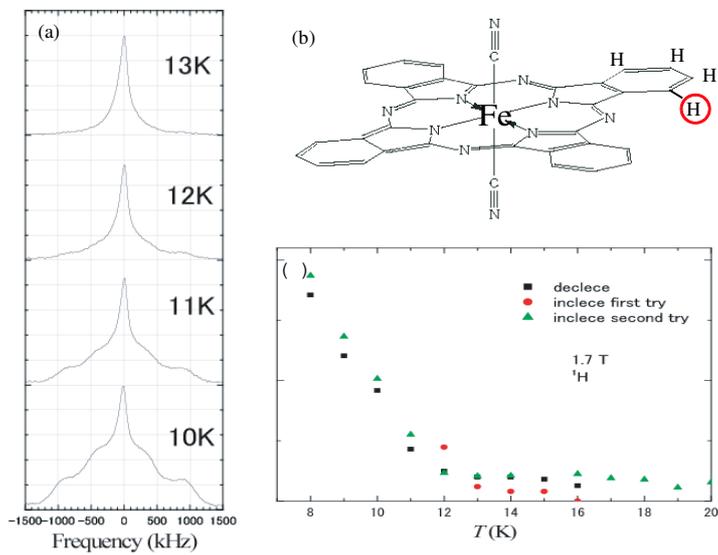


Fig. 4.22: 水素の NMR スペクトルの温度変化

第5章 まとめ

本研究では擬一次元有機伝導体 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ について NMR 測定を行った。

鉄の磁気モーメントの振る舞いを調べるために、鉄と強く結合する CN 基の C、N を ^{13}C 、 ^{15}N にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ について NMR 測定をおこなった。その結果、以下のことが分かった。

Fe は、常磁性から低温で反強磁性秩序する。その転移温度は、16K であり常磁性から低温で反強磁性へ突然転移するのではなく、数 K にわたり次第に転移する。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。

π 電子の振る舞いを調べるために、 π 電子と強く結合する Pc 内の C を ^{13}C にエンリッチした $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ について NMR 測定をおこなった。その結果、以下のことが分かった。 π 電子は、低温で磁気秩序する。しかし、単純な強磁性やフェリ磁性ではなく SDW のような NMR スペクトルが示された。その転移温度は、12K であり、鉄の転移温度と異なった。また、鉄と同様に低温で突然秩序化するのではなく、数 K にわたり次第に転移する。 π 電子の詳しい磁気構造は、未だ分かっていない。

謝辞

私が瀧川研究室に来てもうすぐ二年経ちますがこうして修士論文を書いている今一つ卒業の実感がわきません。二年前、私は、理論系の研究室からこの瀧川研究室にやってきました。はじめは、液体窒素を扱うのですら危なっかしく、ヘリウムを汲む際などはたくさんの人に迷惑をかけていたことを覚えています。そんな私がこうして修士論文を書くことができたのも瀧川仁教授をはじめ多くの支えられた賜物であると思います。

指導教官である瀧川仁教授には、なかなか装置が使えるようにならない私に、一から丁寧に指導していただきました。物理や研究に対する取り組み方だけでなく、物事の考え方や捉え方などこの二年間様々なことを教えていただきました。この経験は、今後社会にでたとききっと私の財産になると思います。

助教の吉田誠博士には実験のサポートや有意義な議論をしていただきました。進路のことで悩んでいる私に、様々なアドバイスをしていただきました。

PDの北川健太郎博士には、実験装置の使い方を教えていただきました。また、ハンダ付けがうまくできず困っていたときに助けていただきました。

PDの山内一宏博士には、実験の有意義な議論をしていただきました。有機物と瀧川研究室では特殊だったためフタロシアニンの議論は、非常に有意義な時間でした。

秘書の川井明子さんには、事務手続きのみならず、研究で疲れているといつも優しく声をかけてくださったり精神的に非常に励まされました。また、御手製のおいしいお菓子を差し入れしてくださいました。

同期の古林宏之君には、実験のやり方からパソコンの使い方まで本当にいろいろ助けていただきました。また、就職活動など辛いときは、いろいろ話を聞いてくれてうれしかったです。

修士一年の田島一樹君には、昼休み一緒にサッカーをしたり私の仕事の手伝いもしてもらいました。フットサル大会では、一緒に大会に出て準優勝できとてもうれしかったです。

最後になりましたが、大学院での生活をいつも応援してくれた両親、昼休みのサッカー

仲間、私に関わった様々な友人達に心から感謝したいと思います。本当にありがとうございます。

P.S. 2011年3月11日に東日本東北地方太平洋沖地震がありました。被災されたみなさまに心よりお見舞い申し上げます。被災地の一日も早い復興を心から祈念いたします。

参考文献

- [1] A. Kobayashi et al. J. Mater. Chem., **11**,(2002) No. 2078
- [2] S. Uji et al. Letter to Nature, **410**,(2001) No. 908
- [3] N. Hanasaki et al. J. Phys. Soc. Jpn., **72**,(2003) No. 3226
- [4] N. Hanasaki et al. Physical Review B, **62**,(2000) No. 5839
- [5] M. Kimata et al. Physical Review B, **80**,(2009) 085110
- [6] A. E. Berkowitz et al. Physical Review Letters, **22**,(1992) 3745
- [7] N. Hanasaki et al. J. Phys. Soc. Jpn., **75**,(2006) 033703-1
- [8] N. Hanasaki et al. J. Phys. Soc. Jpn., **75**,(2006) 104713-1
- [9] C. Hotta et al. Physical Review Letters, **95**,(2005) 216402-1
- [10] H. Tajima et al. Physical Review B, **78**,(2008) 064424-1
- [11] 原 洋太: 2006 修士論文.
- [12] 瀧川 仁:物性若手夏の学校テキスト「核磁気共鳴法とその固体物理学への応用」
- [13] C.P.Slichter Principles of Magnetic Resonance Third Enlarged and Updated Edition
- [14] 久保 健, 田中 秀数 「磁性 I」
- [15] 永宮 健夫 「磁性の理論」
- [16] 福山 秀敏 「物質科学への招待」
- [17] J.R.Hook and H.E.Hall 「固体物理学入門上・下」
- [18] C.Kittel 「固体物理学入門上・下」