

研究課題名 価数揺動自由度を有する Ru スピンドイマー系のNMR

研究代表者名
上智大学・理工学部・後藤貴行

研究分担者名
上智大学・理工学部・星野侑宏, 橋本剛, 遠藤明, 早下隆士,
東北大学・金属材料研究所・井口敏, 佐々木孝彦

1. はじめに

旧来の量子スピン磁性体の研究は、低温で一重項を形成した反強磁性ダイマーに強磁場などの外場を印加し、いわゆる「三重項粒子」を誘起し、それらが引き起こす、BEC やウィグナー結晶化等の新奇相の探索が主眼であった。本研究では、この一重項/三重項という従来の自由度に加え、ダイマーを化学的に電子還元する事で、価数揺動と言う新しい自由度を導入する。幅広い価数に対して堅牢な構造を保つ対称 Ru 二核金属錯体の架橋部分に分子認識サイトを配置し、これをカウンターアニオンと組み合わせて結晶化することで価数揺動ダイマー系が実現する。

価数揺動ダイマー系では、スピンの二原子間を行き来することで、旧来のダイマー系では見られなかった基底状態や量子相転移が期待される。さらに、ダイマーの中心に分子認識架橋サイトを付加し、ストッパー分子を認識 (=結合) させることで、価数揺動を外場制御することが可能になる。これによって、ダイマーを量子ビットとして利用できる可能性という大きな発展も期待出来る。

2. 研究経過

分子認識部位が導入可能な(β -ジケトナト)ルテニウム錯体を合成し、電気陰性度の異なる置換基を入れ替えることで、Ru 価数をまで自由に、かつ乱れの影響なしに可変できることを申請者の所属グループで確認してある。既に、CF₃ 置換無し [Ru^{III}(acac)₃]、一部(2/3)置換した mer-[Ru^{III}(ehfa)₃]、全置換した [Ru^{III}(fhfa)₃]、カウンターアニオンと結合させた K⁺[Ru^{II}(fhfa)₃] の、Ru モノマーの系において、¹⁹F-NMR([Ru^{III}(acac)₃]については¹³C-NMR)シフト、線幅、縦緩和率の温度依存性の比較測定を行い、CF₃ 置換量に伴って、シフト、線幅の減少、緩和時間の伸長など、Ru の価数が+3(4d⁵, S=1/2)から、+2(4d⁶, S=0)へ近づいて行く様子を観察している。T. Goto et al. J. Phys.: Conf. Ser. 302 (2011) 012008[4pages]

本年度は、Ru ダイマー系における置換基効果を調べた。試料は、無置換の[{Ru^{III}(acac)₂}]₂(μ -OEt) 2]及び、2/3 置換した[{Ru^{III}(fhma)₂}]₂(μ -OMe)2]であり、それぞれ二種の光学異性体、すなわち二核間に共鳴対称性を持つ meso と持たない racemi が存在する。両者の分離抽出は、カラムクロマトグラフィを利用して行った。

物性測定は、東北大金研低温物性研究室に設置されている SQUID 磁束計による磁化率測定、及び¹⁹F-NMR 緩和率及びスペクトルの測定を行った。

3. 研究成果

磁化率は、無置換の[{Ru^{III}(acac)₂}]₂(μ -OEt) 2]では racemi, meso のいずれの光学異性体においても、不純物由来と思われる、5K 以下での僅かなキュリー項を除いて、室温付近まではほぼフラットで、300K で僅かに上昇する温度依存性を呈した。絶対値は racemi が反磁性、meso が常磁性と、測定精度内で、明らかな違いがあった。CF₃ 置換した系では meso では無置換系とキュリー項の大きさを除いては大差ないのに対し、racemi では大きく異なり、200K 付近に大きなピーク構造を持つ温度依存性となった。低温では磁化率は急激に減少し非置換系と同様にゼロ付近に収束するが、200K 付近の大きな山は、価数チューニングによって生じたものであることは疑いが無い。

NMR の測定は、今年度は CF₃ 置換系(racemi)でのみ行った。二つの山を持つスペクトルが観察され、低温までシフトの温度依存性は実験精度内($\pm 0.01\%$)で全く見られなかった。線幅はキュリー的な温度依存性を示したが、不純物由来ではない。これは基底状態が単純な singlet 状態ではないことを示しており、置換基効果によるものと考えられる。縦緩和率の温度依存性も、低温で T-linear となることから、スピン励起が gapless であることを示しており、基底状態に対する我々の解釈を支持している。

4. まとめ

Ru ダイマー系の CF₃ 置換基効果を、磁化率・NMR 測定によって調べた。両者とも、置換によって大きな差異が見られ、Ru 価数揺動が起きていることを示唆する結果となった。

有機伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における量子スピン液体状態の不純物効果

山梨大学・工学部応用化学科・米山直樹
 東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

有機伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ はドナー分子二量体あたり1個の $S=1/2$ スピンの局在したモット絶縁体である。モット絶縁体ではスピン自由度が反強磁性長距離秩序を示すのが一般的であるが、本物質では静磁化率やNMRの実験で長距離秩序が30mKの低温でも観測されず、量子スピン液体的な基底状態にあると考えられている[1]。この特徴は一連の同型構造物質群と大きく異なり、ほぼ正三角形に近い交換相互作用パスによる大きな幾何学的フラストレーションのためと示唆されていた。さらに最近になって緩和型の誘電特性が本物質で報告され、電子型強誘電体としても注目されている[2]。本研究では、局所的に幾何学的フラストレーションを抑制することで、その基底状態である量子スピン液体相を不安定化させ、スピン秩序状態の発現の可能性を検証する。

2. 研究経過

(1) 結晶育成 (申請者の研究室にて実施)

フラストレーション抑制の方法として、BEDT-TTFと類似構造を有する外側5員環骨格の不純物ドナー分子BMDT-TTF (MT)を導入した。MT分子をBEDT-TTF分子に対し1, 2, 5, 10%添加した条件において、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の単結晶を電気化学的酸化還元法により育成した。

(2) 静磁化率の測定 (金研佐々木研究室にて実施)

SQUID磁束計を用いた静磁化率の測定を2-20 Kにおいて行った。

3. 研究成果

5 Tで測定した静磁化率の温度変化を図1に示す(縦軸は20 Kでの未置換塩データに一致するようシフト)。未置換塩でのデータは絶対零度で有限の磁化率に向かう挙動で、過去の報告とも良い一致を示す。これに対し、1%, 2%MT添加塩では約8 K以下の温度で未置換塩の磁化率を下回る傾向を有しており、絶対零度への外挿値(χ_0)はほぼゼロに近い値である。その一方で5%, 10%MT添加塩では逆に未置換塩よりも大きな χ_0 を低温域で持つ。0-5 Tでの磁化の磁場依存性には反強磁性的な長距離秩序やスピングラス的な異常に相当するような異常は存在せず、2 Kにおいても常磁性的である。測定したすべてのMT添加塩において、3 Oeでの磁化率には測定温度領域(2 K以上)で超伝導への相転移の徴候は見られなかった。

今回の測定結果からは、未置換塩と1%MT添加塩の違いが最も顕著であり、1%, 2%, 5%, 10%とMT添加量の増加に伴って見られる χ_0 の単調増加は、むしろ系統的である。このことは1% (またはそれ未満)のMT添加によってスピン液体的なフラストレーションが抑制され、シングレット的スピン状態を基底状態として与える可能性を示唆する。その一方で5%以上の添加量で見られる χ_0 の増加傾向は、シングレットを組めずに孤立したスピンによるCurie成分が、乱れの増大につれて増えているという単純な解釈で理解できる。

4. まとめ

1%, 2%のMT添加塩で、未置換塩と比べて低温で磁化の絶対値が減少する傾向が見出された。詳細な議論のためには実験結果の再現性と並んで、1%未満のMT添加塩でのデータが不可欠であり、今後は誘電率測定とともに1%よりも低い添加量での結晶準備と測定を展開する予定である。

[1] Y. Shimizu, et al., PRL,91 (2003) 107001.

[2] M. A-Jawad, et al., PRB 82 (2010) 125119.

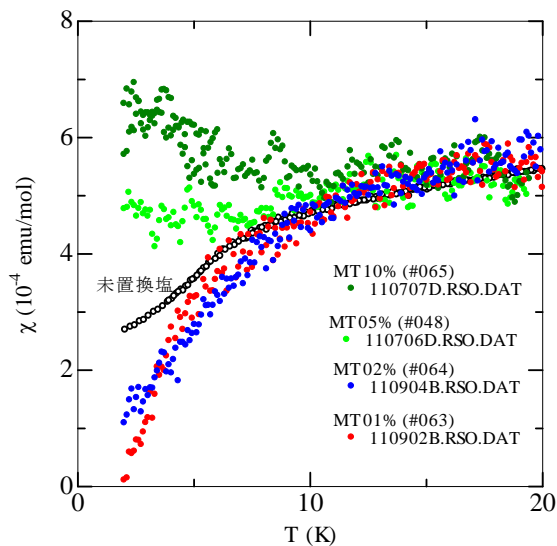


図1 静磁化率の温度依存性 (5 T)

ミスフィットコバルト酸化物における自己組織的な電荷密度分布の解明

佐賀大学大学院・工学系研究科・真木 一

東北大学・金属材料研究所・西寄照和、小林典男

1. はじめに

遷移金属酸化物では、高温超伝導や巨大磁気抵抗などの多様多彩な物性が出現する。さらに近年では、二次元的な原子面の界面でバルクの性質とは異なる現象も報告され、その制御についても関心が集まっている。

本研究では、格子定数が不整合な層が隣接した、いわゆるミスフィット構造をもつ層状コバルト酸化物 $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_q\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を選び、ミスフィット界面で生じる現象に注目した。特に、ブロック層であるロックソルト(RS)構造が電子状態を支配する CoO_2 面に及ぼす影響、さらには RS 層の調整によって CoO_2 面で出現が期待される電荷秩序状態を制御し得るかについて追究した。

2. 研究経過

低温走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、系の電荷密度分布を調べた。測定に用いた $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_q\text{CoO}_2$ 単結晶試料は、全て佐賀大学においてセルフフラックス法で作製した。この系は BiO 面間に劈開性をもつため、STM 観察には好都合である。M サイトの元素は $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ を準備した。イオン半径の違いにより、これら3者はミスフィットの度合いが異なっている。 CoO_2 面と RS 層との格子周期の比 q は、 Ca 体が ~ 0.599 、 Sr 体が ~ 0.549 、 Ba 体が ~ 0.5 と考えられる。そこで、3者の STM 像の相違や、その温度変化についての知見を求めた。

3. 研究成果

劈開面である BiO 面の STM 測定結果の1例を図に示す。測定温度は 78 K である。共通の結晶構造をもつ BiO 面像が M サイトの元素によって大きく様相を異にすることが判る。安定な原子面の像が大きく異なることは、構造ミスフィットの影響が系全体に及んでいることを示している。

注目すべきことに、同一の物質においても温度と共に変調の様相は変化する。 Sr 体では原子配列に重畳した一次元的なストライプ模様が見られるが、その間隔は、室温(300 K)で約 73 \AA であるのに対し、 78 K では約 63 \AA と狭くなる。こうした事実から、層状物質では層によって異なる伸縮・膨張の差異が物性の温度変化に影響をもたらすことが示唆される。

一方で Ba 体は $q \sim 0.5$ と整合性が高く、そのため非常に整然とした電荷変調が現れている。像には強いコントラストがつき、興味深いことに、それが CoO_2 面の原子配置と相関するようである。混合価数をとる Co イオンの電荷不均化が BiO 面を介して観測されている可能性もある。 CoO_2 面の不均一な電荷分布と構造ミスフィットの関連性については、M サイト元素が系の実効的な電荷キャリア濃度も変えるために、容易に判断できない。現在、複素誘電率の温度変化の測定結果等とも併せて、引続き全容解明を目指している。

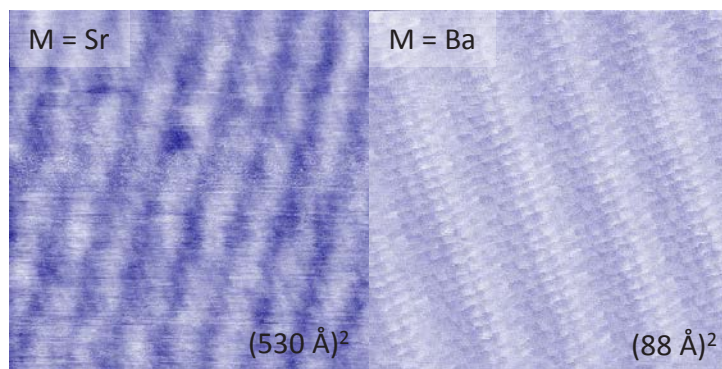


図 $[\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_4]_q\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) の BiO 面 STM 像 (78 K)。

4. まとめ

ミスフィット層状コバルト酸化物の低温 STM 観察から、ミスフィットの程度にも温度にも依存する電荷密度分布像を見出した。引続き研究を進め、成果を論文発表する予定である。

Pr-Ca-Co-O の金属・絶縁体ースピ状態転移における Pr イオンの役割

研究代表者名

岩手大学・工学部・内藤 智之

研究分担者名

岩手大学・工学部・小川 悟、吉田 直樹、藤代 博之

東北大学・金属材料研究所・西寄 照和、小林 典男

高輝度光科学研究センター 新田 清文

チェコ科学アカデミー Jiri Hetmanek

1. はじめに

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ において3価のCoイオンが温度低下にともなって中間(もしくは高)スピ状態から低スピ状態へ転移し、それと同時に金属・絶縁体転移(以下、MI-SS転移)が起こる[1]。また、Prの一部を他の希土類元素(RE)で置換する化学的圧力効果や静水圧印加によってもMI-SS転移が出現する[2,3]。このMI-SS転移はPrとCaを含む場合にのみ出現するが、その理由は分かっていない。最近、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の電子状態の理論計算からPrイオンの価数変化(3価→4価)がCoイオンの価数変化(4価→3価)ひいてはMI-SS転移を誘起する可能性が指摘された[4]。本研究では、X線吸収スペクトル実験からPrイオンの価数を直接観察し、MI-SS転移におけるPrイオンの役割を明らかにすることを目的とする。

2. 研究経過

本研究では、非磁性であるYを置換した $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 焼結体を実験に用いた。図1に電気抵抗率および磁化率(挿入図)の温度依存性を示す。Y置換量が0.075以上のとき電気抵抗率と磁化率が同じ温度で不連続に変化するのが分かる。このようにMI-SS転移が現れた試料を用いてPr- L_3 端のX線吸収スペクトルの温度依存性を測定した。図2に $y=0.075$ 試料の吸収端近傍構造(XANES)の様子を示す。5966eVおよび5978eV付近のピークは各々3価Prイオンと4価Prイオンの存在を反映している。3価Prイオンのピーク強度は温度の低下と共に減少し、反対に4価Prイオンのピーク強度は増加した。両者の強度比から見積もったPrイオン平均価数の温度依存性を図2挿入図に示す。電気抵抗率と磁化率測定から決定したMI-SS転移温度(図中矢印)を跨いでPrイオンの価数が変化しているのが明らかになる。

3. 研究成果

電気抵抗率と磁化率から決定したMI-SS転移温度を跨いでPrイオンの平均価数が変化することを見出した。ただし、図2挿入図から明らかのようにPrイオンの価数変化がMI-SS転移温度のかなり高温領域から始まっていることや温度依存性が緩やかで1次相転移的なMI-SS転移の性質とは相容れない、などの疑問点が残った。これらの点は今後の検討課題である。

4. まとめ

MI-SS転移の発現に対するPrイオンの役割を明らかにすることが出来た。

参考文献

- [1] S. Tsubouchi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002).
- [2] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1987 (2004).
- [3] T. Naito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 034710 (2010).
- [4] K. Knizek *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 155113 (2010).

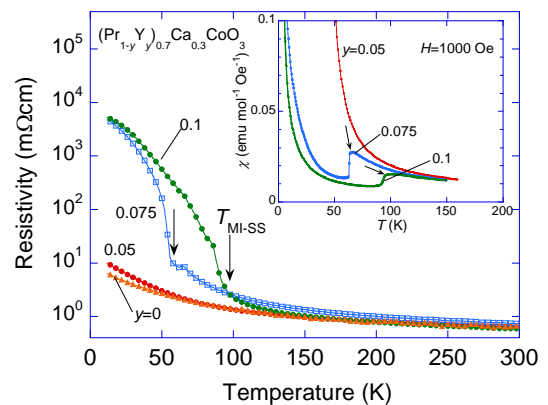
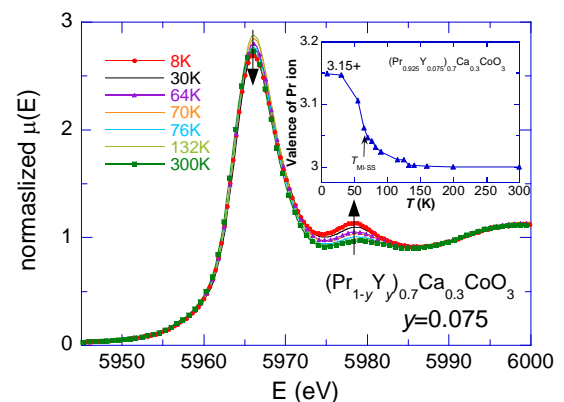


図1: 電気抵抗率と磁化率(挿入図)の温度依存性

図2: Pr- L_3 端のXANESスペクトルおよびPrイオンの平均価数(挿入図)の温度依存性