

伝導性フタロシアニン塩の磁気トルク

(東大・物性研*, 岡山大・理**, 北大・理***)
 ○田島裕之*, 松田真生*, 吉田剛介*, 花咲徳亮**,
 Yu Derrick Ethelbhart***, 稲辺保***

鉄を含む伝導性フタロシアニンは、伝導性を担う π 電子と磁性を担う d 電子を、一つの分子 ($[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$) 中に含み、 d - π 相互作用に基づく巨大負磁気抵抗を示すなど、磁場中でユニークな特性を示す。この塩に関して、われわれは以前から、磁化率の温度依存性さらには磁気トルクの測定を行っていたが、その詳細な解析はまだ行っていなかった。今回異方的ハイゼンベルグモデルに基づいて、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ 塩に関して、磁化率および磁気トルクの数値計算を行った。その結果、この塩の高温領域 (~ 25 K) の磁化率温度依存性の肩、さらには同じ温度領域で観測される磁気トルクの反転現象は、いずれも d スピン間の短距離秩序によるものであり、磁気的な相転移によるものではないという結論に達したので、それについて報告する。

<過去の実験結果の概要>

図 1 に、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁化率の温度依存性を示す。磁化率の異方性は、 $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ 分子の g -tensor が異方的であるのに起因する。磁化率は、25 K 付近で極大となり、さらに温度を冷やすと 13 K 付近から急速に増大する。さらに温度を下げてゆくと 6 K 以下で自発磁化が表れる。同様の温度依存性は、結晶構造が異なる他の $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ 塩でも観測される。このことは非常に奇妙なことであるが、 $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ を含む塩はいずれも $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ からなる一次元鎖を持っており、磁気的な性質は、鎖内相互作用で決まっていると考えると理解できる。

図 2 に、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁気トルクカーブの温度依存性を示す。TPP 塩は正方晶の単結晶であり、トルクカーブは、 ab 面の 90 度対称性を反映して 4 回対称となっている。ちなみに ac 面内で磁場を回転させたときのトルクカーブは、自発磁化の出現する 6K 以上では、2 回対称になることがわかっている。 ab 面内のトルクカーブが重要なのは、磁化率の非線形性に由来する部分が拡大されて出てくるためである。すなわち、磁化が完全に磁場に比例するとき ($M = \chi(T)H$ であらわされるような場

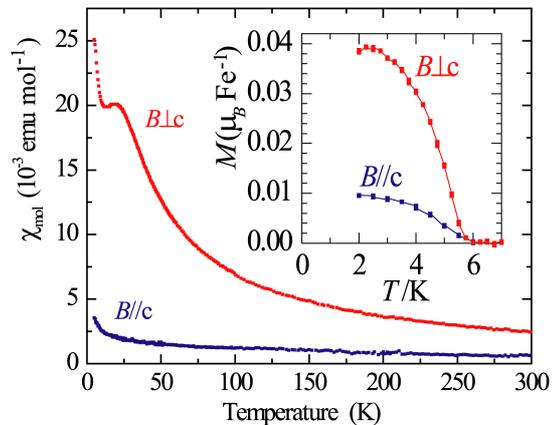


図 1 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁化率温度依存性 (内挿図は磁場中で 2K まで冷却したときの残留磁化)

合) は、4 回対称性は表れない。いいかえれば、ab 面内の磁気トルクは、鉄スピンの大きな g 値異方性の陰に隠れた、磁気異常に敏感である。

図からわかるように、磁気トルクカーブは、約 13 K と約 25 K を境に反転している。この反転している温度は、それぞれ磁化率が上昇し始める温度と、肩をとる温度に対応する。

<磁化率および磁気トルクの計算>

磁化率に関するおよび磁気トルクは、異方的一次元ハイゼンベルグ型ハミルトニアン

$$H = -\mu_B \sum_i (g_{xx} H_x \hat{S}_{xi} + g_{yy} H_y \hat{S}_{yi} + g_{zz} H_z \hat{S}_{zi}) + \sum_i (J_x \hat{S}_i^x \hat{S}_{i+1}^x + J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_{i+1}^y + J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z)$$

を仮定して求めた。Bonner-Fisher の計算に代表されるように、磁化率に関する計算は数多く報告されているが、磁気トルクに関する計算に関する報告はない。そこで、数値計算で自由エネルギーを計算し、それを磁場あるいは磁場角度 θ で微分することにより、磁化と磁気トルクを求めた。

図 3 に今回計算で得られた磁気トルクの計算結果、図 4 には、同じ手法で計算した磁化率の温度依存性を示す。図からわかるように、計算で得られる磁気トルクは 30 K 付近で反転しており、これは実験結果と定性的には一致している。また 20 K 付近の磁化率の温度依存性に表れるピークも説明できることがわかる。

発表時には、13 K の相転移および他の試料の測定結果についても触れたい。

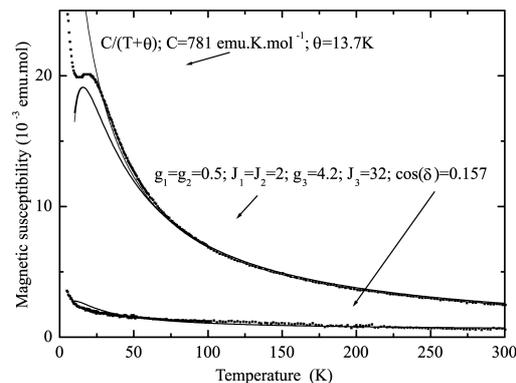


図 4 磁化率の計算値の温度依存性

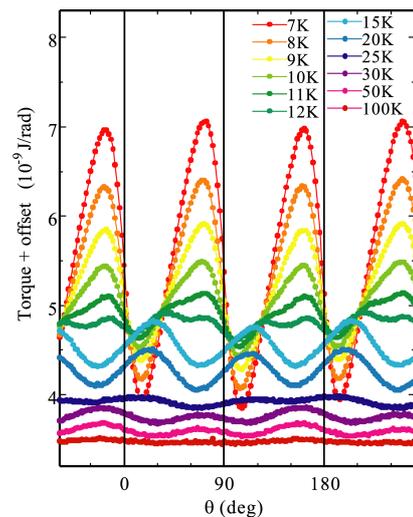
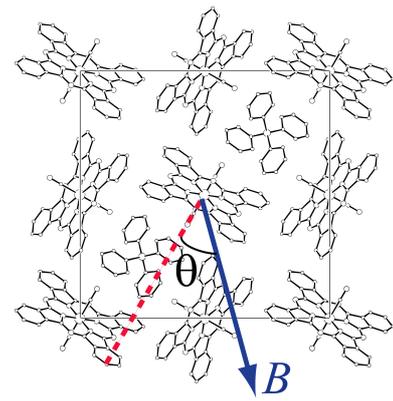


図 2 上図：磁場角度 θ の定義 $\theta=0$ の時に磁場角度は CN 軸の方向と一致する。 下図：磁気トルクカーブの温度依存性

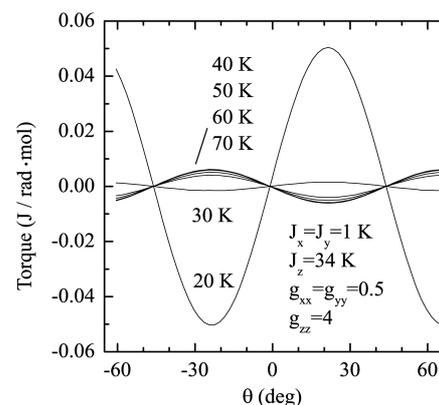


図 3 トルク曲線の計算値 30 K と 40 K の間でトルクカーブは反転している。