

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	川口 玄太
論文題目	Systematic Control of the Electronic States in Halogen-Bonded π - d Hybrid Molecular Conductors with Employing Anion Mixing, High Pressure, and Strong Magnetic Field (ハロゲン結合型 π - d 複合系分子性導体における、アニオン固溶化、高圧力、強磁場を用いた系統的電子状態制御)		
(論文内容の要旨)			
分子性導体は幅広い設計性を有し、合成による物性のチューニングが可能である他、低次元電子系特有の興味深い物性現象を示すため、化学と物理の両方の視点から、盛んに研究が行われてきた。中でもπ-d複合系有機導体は局在d電子スピンと遍歴π電子系が共存することにより、磁性と伝導性の相関が期待される。本研究では、磁性と伝導性の強い相関を得るために、π電子系の低次元不安定性に着目し、化学的・物理的手法を両方駆使しながら、擬一次元π-d複合系における電子状態の制御を目指した。 1. アニオン固溶体π-d複合系$(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$0 < x < 1$]の開発と電子状態の化学的制御 擬一次元π-d系$(\text{DIETSe})_2\text{FeX}_4$ [$\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$]は、アニオンのハロゲン$\text{X}$とドナー分子$\text{DIETSe}$のヨウ素$\text{I}$の間にハロゲン結合と呼ばれる分子相互間作用を有することから、アニオンサイズの大きな違いにも関わらず、同一の結晶構造を有する。一方で、これらの磁性や伝導性は大きく異なっている。そこで、ハロゲン結合を利用して構造を保持したままアニオンを混ぜ、物性を制御することを試みた。実際に結晶構造を変えることなくハロゲンを任意の割合で固溶出来、仕込み比にほぼ等しい組成の混晶試料が得られた。伝導度測定より、Brの増加に伴い、スピン密度波 (SDW) 形成による金属-絶縁体転移は抑制されることが分かった。通常、同形の有機導体ではアニオンサイズが大きいほど低次元性が強く金属状態が不安定となるが、本系では逆となっており、負の化学圧力効果を示している。詳細に結晶構造を調べた結果、混晶化により、ハロゲン結合ネットワークを介して鎖間のドナー分子の相対位置がずれるために、負の化学圧力効果が生じていることが明らかとなった。また混晶化により、d電子スピンの反強磁性転移温度や磁気異方性も大きく変化しており、π電子系の相制御とd電子スピンの磁性の制御を同時に行うことが出来た。 2. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$に対する磁場効果と新奇のヒステリシス現象 配向試料を用いた静帯磁率測定や単結晶試料の磁気トルク測定により、強磁場下における磁性について詳細に調べた。低温磁化率は$S=5/2$の高スピンをもつd電子スピンの寄与が支配的であり、反強磁性転移に伴う磁気異方性が観測された。組成比を変えることによりネール温度や磁気異方性が系統的に変化し、ネール温度やワイス温度、飽和磁場は、Brの割合に対してほぼ線形に増加した。一方で、混晶の磁化過程は母物質とは大きく異なり、反強磁性相境界と飽和磁場の間に大きなギャップが現れることを見出した。すなわち、磁氣的相互作用にランダムネスが導入されることにより、極低温まで磁気秩序が強く抑制される中間磁場領域が現れることが分かった。 さらに、混晶化によって母物質には見られない磁気ヒステリシスが誘起されることを発見した。$(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_2\text{Cl}_2$では$b$軸方向の磁場に対して、スピントロップ転移を示すが、低温では磁場の掃引によってスピントロップ磁場が大きくシフトし、磁性と伝導性に大きなヒステリシスが観測された。こうした混晶における異常な磁気特性			

は、混晶化により導入されたランダムな磁気交換相互作用によるものであると考えられる。

3. (DIETSe)₂MBr₂Cl₂ [M = Fe, Ga]の高圧実験：スピン密度波と、ランダム磁気交換を有する3d局在磁気モーメントの相互作用

混晶化に起因して大きな磁気ヒステリシスを示す(DIETSe)₂FeBr₂Cl₂では、基底状態においてπ電子のSDW相とd電子スピンの反強磁性相が共存する。π電子のSDW状態がヒステリシス現象に及ぼす影響を調べるために、圧力印加によりSDWを抑制しながら、磁気輸送測定を行った。伝導度測定、磁場角度依存磁気抵抗測定から、SDW相はおよそ2.2 kbar以上の圧力下で完全に抑制されることがわかった。高圧力下ではスピンフロップ転移直上で150%もの正の磁気抵抗が観測され、強いスピン-電荷相互作用が示唆された。スピンフロップ磁場のシフトの大きさは圧力印加に伴い小さくなり、SDW臨界圧以上ではほぼ一定となった。これは、SDW状態が磁気ヒステリシスを増強していることを強く示唆する結果である。SDWは振幅や波数あるいは位相などの内部自由度を持っており、低温において内部変形のダイナミクスを伴ったガラス的な性質を示すことがある。したがって、SDWのガラス的な性質が、ランダム磁気交換相互作用と協同することにより、ヒステリシスを増強している可能性が考えられる。また、圧力によってSDWが抑制された状態で強磁場を印加すると、磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移が観測された。反強磁性相とFISDW相がともに現れるのは本物質群のみであり、大変興味深い。

4. 多重極限環境下における(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}の物性制御

(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}のFISDWの逐次相転移や、Fermi面の形状効果、磁性と伝導性の相関を調べるために、さまざまなハロゲン比の混晶を用いて、圧力下で45 Tまでの強磁場実験を行った。SDWが抑制される臨界圧力はBrの増加により減少した。これは混晶の組成に対する相図ともよく一致する結果であり、Brの増加によりFermi面のネスティング不安定性が抑制されていることが確かめられた。SDW臨界圧よりやや高い圧力下で磁気抵抗測定を行ったところ、FISDW転移によるキンク構造を伴う逐次的な抵抗増加が見られた。またd電子スピンの反強磁性相はBrの増加により強磁場側まで拡大し、FeBr₃Cl塩では、FISDW相と反強磁性相が拮抗するような特異な相挙動が見られた。このような電子状態は、ハロゲン混晶化と圧力、磁場によって、π電子の次元性と磁気相互作用の大きさを同時に制御したために見出されたものであり、多面的な電子状態制御の重要性を示している。さらに、強磁場下で磁気抵抗に明瞭な量子振動が観測された。本系は擬一次元系であり、磁化には振動が観測されなかったことなどから、Stark干渉効果に由来する量子干渉効果によるものと考えられる。量子振動は30 Kという高温においても観測されるため、混晶系でありながら非常にクリーンなπ電子系であることが分かった。

反強磁性相境界において特異な磁気抵抗のヒステリシス現象が観測され、磁性と伝導性に顕著な相関があることが分かった。さらに、SDW臨界圧を境に磁気抵抗の振る舞いには顕著な違いが観測された。このことは、磁性と伝導性に強い相関を得るうえで、π-d相互作用の強さの制御だけではなく、π電子系の相制御も重要であることを示しており、本研究ではそれを同時に行うことが出来た。

(論文審査の結果の要旨)

当該博士論文は、擬一次元 π - d 複合系有機導体における混晶化と高圧力、強磁場による物性制御について報告しており、多くの興味深い研究成果を含むものである。一般に弱い分子間相互作用から成る分子性物質では、混晶化はしばしば結晶構造を変化させてしまうため、系統的な電子状態の研究が困難であるが、本論文では、ハロゲン結合と呼ばれる分子間相互作用に着目することで、同型構造を保ったまま一連の混晶系 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$0 < x < 1$]を合成することに成功し、磁性と伝導性の制御を行った。良質な単結晶試料を用いて、0.3 Kまでの低温、45 Tまでの強磁場での物性測定を、静水圧力下も含めて行うことにより、磁性と伝導性のヒステリシス現象や磁場誘起相転移、磁気量子振動など多くの興味深い物性の観測に成功した。

磁性アニオンを混ぜるというシンプルな手法であるが、物性を系統的にしかも大きく制御出来ている。それはハロゲン結合ネットワークを利用した負の化学圧力効果によって、擬一次元 π 電子の持つフェルミ面のネスティング不安定性が制御出来ているからである。混晶化によって磁気交換相互作用が一様でなくなることから、磁性と伝導性に大きなヒステリシスが誘起されることが見出された。これは母物質には無い混晶系ならではの新規な物性である。さらに、 π 電子のSDW相の有無によりヒステリシスが現れる温度-磁場領域が大きく変化し、SDWと局在 d 電子スピンの相互作用が示唆された。

擬一次元フェルミ面の存在は角度依存磁気抵抗測定などで実際に確かめている。さらにStark干渉効果に由来すると考えられる磁気量子振動を30 Kという非常に高温まで観測することに成功しており、混晶系でありながら非常にクリーンな π 電子系であることが分かる。 π 電子のSDW相を混晶化や圧力により抑制したうえで強磁場を印加すると磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移が観測された。Br含有量の増大により d 電子スピンの反強磁性相が強磁場側に拡張することにより、FISDW相と反強磁性相が拮抗するような特異な相挙動が見出された。 d 電子スピンの反強磁性相と π 電子のFISDW相を併せ持つ物質はこの系しか見つかっておらず、新しい知見が得られている。

こうした知見は、分子性複合機能性材料の開発や、ランダム磁性、スピン-電荷相互作用の研究などに役立つものである。混晶化による化学的手法に加えて、本論文は、高圧力・強磁場といった極限環境下での物性制御についても述べており、擬一次元 π 電子系と局在 d 電子スピンの強い相互作用や、FISDWと反強磁性の拮抗、特異な磁気量子振動など、固体物性の観点から非常に意義のある研究成果である。本学位論文の内容は、申請者を第一著者として、海外の一流学術誌に複数報掲載されており、世界的にも高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。平成28年5月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降