

平成30年6月28日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03695

研究課題名(和文)有機分子による磁気格子設計と新しい量子現象

研究課題名(英文) Development of new quantum phenomena in designed magnetic lattices by organic radicals

研究代表者

細越 裕子 (Hosokoshi, Yuko)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50290903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機磁性体が理想的な量子スピン系を形成することに着目し、様々なスピン空間構造を持つ量子磁性体を合成し、低温物性測定を行う事で量子磁気特性の実験的解明研究を行った。スピン空間構造を制御する分子設計として、スピン密度が分布する共役系の制御を行った。複数のラジカルスピンの配置や共役平面のねじれ角の制御を利用した高次元磁気格子の合成を行った。磁気相互作用の符号と大きさを制御しながら一連の磁気格子を合成し、低温磁場中物性測定を行った。スピン液体状態に関する新しい知見を得ることに成功し、また、三次元磁気秩序における量子効果の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop novel quantum magnetic states on various spin lattices realized by organic radicals, which form ideally isotropic spin system. Rational designing toward various spin lattices has been developed by tuning the π -conjugation on organic radical molecules. High-dimensional spin lattices have been realized by polyradicals and/or tuning the dihedral angle between π -conjugated planes. Series compounds have been synthesized where both of the sign and the magnitude of the magnetic interactions have been tuned. Their physical properties in magnetic fields at low temperature have been examined. The properties of spin-liquid state have been elucidated, and the quantum effect even in three-dimensional magnetic ordered state have been successfully observed.

研究分野：分子磁性

キーワード：量子スピン系 有機ラジカル 高次元磁性体 スピン液体 BEC 磁化測定 比熱測定 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

磁性の起源となる電子スピンの本質は、量子力学的性質に支配されており、従来の磁気秩序とは質的に異なる量子磁気状態について、近年興味を持たれている。この契機となったのは1980年代のハルデン磁性体であるが、近年では、様々なスピン空間構造を持つ磁性体において、スピンの量子効果に起因する多彩な磁性現象が報告されている。最も解明が進んでいるのは一次元反強磁性体のスピン液体相であり、より複雑な磁気相互作用を持つ磁気格子、強磁性相互作用が絡む磁気格子、高次元磁気格子における量子磁気状態の解明が待たれている。

有機ラジカル分子磁性体は、C,H,N,Oといった軽元素のみから構成されるため、スピン-軌道相互作用が無視できるほど小さく、理想的なハイゼンベルクスピン系を形成する。顕著な量子効果を示すことから、量子磁気状態の解明研究に進展をもたらすものと期待されている。

有機磁性体は、分子を構成単位とするため、設計性と多様性に富み、種々の磁気格子のボトムアップ合成が可能と考えられる。研究代表者は、有機ラジカルの電子スピン密度分布に着目した分子設計により、分子内および分子間の磁気相互作用の制御を行ってきた。これを適用することで、スピン空間構造が制御された磁気格子を合成し、その量子磁気状態の解明を行う本研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、有機ラジカルの電子スピンの顕著な量子効果を示すことに着目し、種々の磁気格子における量子磁気状態の解明を目的として行う。

スピン空間構造が制御された種々の磁気格子を実現する分子設計を行う。低温磁場中における各種物性測定を行い、基底状態および励起状態を明らかにし、その量子化機構の解明と新しい量子磁気現象の観測を目指す。擬一次元系磁性体、二次元および三次元の磁気格子を幅広く合成し、その系に固有の量子磁気状態を明らかにする。

3. 研究の方法

室温大気中で安定な有機ラジカルの基本骨格として、ニトロニルニトロキンド、t-ブチルニトロキンド、トリフェニルフェルダジルを用いた。単結晶構造解析と分子軌道計算から磁気格子を予測した。この磁気モデルを用いた数値計算を行い、磁化や比熱の実験結果を解析することで、磁気格子と磁気相互作用を決定した。低温磁場中物性測定から、その磁気状態を考察した。

擬一次元反強磁性体や強磁性鎖を基盤とする磁気格子について、極低温における磁場中比熱測定を詳細に行い、量子磁気状態を考察した。また、二次元、三次元磁気格子の構築に向けた新物質合成を行い、その低温物性

測定から量子磁気状態を考察した。

4. 研究成果

主な成果を以下に記す。

(1) 擬一次元反強磁性体の磁場中量子磁気状態の解明

有機モノラジカル F_5PNN は結晶中で鎖状構造をとり、低温磁気挙動は $S = 1/2$ 一次元交替鎖磁性体で説明される。室温では均一鎖構造を持つものの、温度低下に伴う格子縮みが対称性の低下を伴う、格子-スピン連動系である。僅かなストレスが加圧効果として働くため、磁気挙動は結晶育成条件に依存する。加圧は、構造相転移を抑制し、低温まで均一鎖構造を保つ効果を持つ。良質な単結晶試料を育成し、極低温において磁場中物性測定を精密に行った。スピンギャップが消失する3Tから、磁化が飽和する6.5Tまでの全磁場領域において磁化および比熱測定を行い、磁場中量子相転移の観測に成功した。三次元的な長距離秩序相の高温側で、一次元短距離秩序の形成を観測し、これを朝永-Luttinger スピン液体相の熱励起として理解した。さらに、飽和磁場近傍の磁場中で磁化および比熱測定を行い、6T以上の磁場領域において、短距離秩序よりも先行して、三次元秩序が形成されることを、初めて実験的に明らかにすることに成功した。

(2) 強磁性鎖を基盤とする磁気格子の量子磁気状態の解明

ハロゲン原子の置換により、分子平面の積層様式を僅かに変化させることで、強磁性鎖が反強磁性相互作用で結ばれた、3種類の二本足梯子格子磁性体の合成に成功している。弱い梯子間相互作用により、いずれも低温で磁場誘起相転移を起こす。F、Br誘導体では逐次相転移が観測されている。Br誘導体は核磁気共鳴実験から、非整合秩序の形成を明らかにしている。本研究では、極低温における磁場中比熱測定から相境界を評価することで、三次元ボーズ・アインシュタイン凝縮の形成として理解した。一方、I誘導体は、単一の相転移を示し、飽和磁場近傍に非自明な磁気相を持つ。極低温における磁場中比熱測定から相境界を評価した結果、弱く結合した擬一次元強磁性体のボーズ・アインシュタイン凝縮の初めての例となることを明らかにした。

(3) 三次元磁性体の量子磁気状態の解明

分子平面のねじれた分子骨格を持つ有機ピラジカル F_4BIPBN を用いて、三次元蜂の巣格子磁性体の合成に初めて成功した。磁化および比熱測定において、量子揺らぎの効果によるスピンの収縮を観測した。磁氣的競合のない三次元磁性体において、初めて量子効果を観測することに成功した。

また、磁氣的競合のあるスピン系として、二次元三角格子がよく知られているが、五角形を基盤とする三次元磁気格子を、有機モノラジカル $2,6-Cl_2-V$ の α 相結晶において、初め

て実現することに成功した。結晶学的に独立な二分子が1:2の存在比で結晶中に含まれることが、この特異な五角形格子を形成させた。低温で磁化測定を行ったところ、飽和磁場近傍の磁場領域で、非自明な量子磁気相が出現することを観測した。

(4) 乱れの設計による量子スピン液体状態の実現

非対称な有機ラジカル分子を、非磁性イオンに配位させることにより、2種類の位置異性体を生じさせた。結晶中では分子配置に乱れが生じ、分子間配置に基づく分子間磁気相互作用にも乱れが生じた。その結果、対角成分を持つ二次元蜂の巣格子において、乱れの効果が導入された。低温における磁化と比熱測定の結果、量子スピン液体状態の形成が明らかになった。これは、磁気相互作用の乱れが量子スピン液体を誘起することを実証する成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 18 件)

Y. Kono, S. Kittaka, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, and T. Sakakibara, “Quasi-one-dimensional Bose-Einstein Condensation in the Spin-1/2 Ferromagnetic-leg Ladder 3-I-V”, Phys. Rev. B, 査読有, 97, 2018, 100406(R)/1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.100406

H. Yamaguchi, D. Yoshizawa, T. Kida, M. Hagiwara, A. Matsuo, Y. Kono, T. Sakakibara, Y. Tamekuni, H. Miyagai, and Y. Hosokoshi, “Magnetic-field-induced Quantum Phase in $S = 1/2$ Frustrated Trellis Lattice”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 87, 2018, 043701/1-5.

DOI: 10.7566/JPSJ.87.043701

H. Yamaguchi, M. Okada, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Okabe, Y. Iwasaki, and Y. Hosokoshi, “Randomness-induced quantum spin liquid on honeycomb lattice”, Scientific Reports, 査読有, 7, 2017, 16144/1-6.

DOI:10.1038/s41598-017-16431-0

K. Kono, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, and T. Sakakibara, “Three-dimensional Bose-Einstein condensation in the spin-1/2 ferromagnetic-leg ladder 3-Br-4-F-V”, Phys. Rev. B, 査読有, 96, 2017,104439/1-6.

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.104439

K. Nomura, Y. H. Matsuda, Y. Narumi, K. Kindo, S. Takeyama, Y. Hosokoshi, T. Ono, N. Hasegawa, H. Suwa, and S. Todo, “Magnetization process of the $S = 1/2$ two-leg organic spin-ladder compound BIP-BNO”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 86, 2017, 104713/1-3.

DOI: 10.7566/JPSJ.86.104713

H. Yamaguchi, Y. Tamekuni, Y. Iwasaki, R. Otsuka, Y. Hosokoshi, T. Kida, and M. Hagiwara,

“Magnetic properties of a quasi-two-dimensional $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnet with distorted square lattice”, Phys. Rev. B, 査読有, 95, 2017, 235135/1-11.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.235135

N. Amaya, T. Ono, Y. Oku, H. Yamaguchi, A. Matsuo, K. Kindo, H. Nojiri, F. Palacio, J. Campo, and Y. Hosokoshi, “Spin-1/2 Quantum Antiferromagnet on a Three-dimensional Honeycomb Lattice Formed by a New Organic Biradical $F_4BIPBNN$ ”, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 86, 2017, 074706/1-7.

DOI: 10.7566/JPSJ.86.074706

T. Okabe, H. Yamaguchi, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Ono, and Y. Hosokoshi, “Magnetic properties of the $S = 1/2$ honeycomb lattice antiferromagnet 2-Cl-3,6-F₂-V”, Phys. Rev. B, 査読有, 95, 2017, 075120/1-6.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075120

T. Matsushita, N. Hori, S. Takata, N. Wada, N. Amaya, and Y. Hosokoshi, “Direct three-dimensional ordering of quasi-one-dimensional quantum dimer system near critical fields”, Phys. Rev. B, 査読有, 95, 2017, 020408(R)/1-4. [Editors’ suggestion]

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.020408

S. Suzuki, T. Wada, R. Tanimoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, and K. Okada, “Cyclic Triradicals Composed of Iminonitroxide-Gold(I) with Intramolecular Ferromagnetic Interactions”, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 55, 2016, 1-5.

DOI: 10.1002/anie.201604320

H. Yamaguchi, T. Okubo, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Araki, K. Iwase, N. Amaya, T. Ono, Y. Hosokoshi, “Experimental Realization of a Quantum Pentagonal Lattice”, Scientific Reports, 査読有, 5, 2015, 15327/1-6.

DOI:10.1038/srep15327

H. Yamaguchi, H. Miyagai, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, and Y. Hosokoshi, “Quantum phase near the saturation field in the $S = 1/2$ frustrated spin ladder”, Phys. Rev. B, 査読有, 91, 2015, 125104/1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.125104

H. Yamaguchi, Y. Shinpuku, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, and Y. Hosokoshi, “ $S = 1/2$ ferromagnetic-antiferromagnetic alternating Heisenberg chain in a zinc-verdazyl complex”, Phys. Rev. B., 査読有, 91, 2015, 085117/1-6.

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.085117

[学会発表](計 75 件)

Y. Hosokoshi, “Magnetic and Thermal Properties of Organic Quantum Spin Systems”, 6th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2018), April 29 - May 4, 2018, Beldibi, Antalya,

Turkey.招待講演

Y. Hosokoshi, “Quantum states in 3D magnets of ideally isotropic spins of $S = 1/2$ made of organic radicals”, The 11th Japanese-Russian WS on Open Shell Molecules and Molecular Spin Devices, November 12 - 15, 2017, Awaji, Hyogo, Japan. 招待講演

Y. Hosokoshi, “Development of Organic Quantum Magnets”, The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2017), September 24 - 29, 2017, Zao, Miyagi, Japan.

R. Otsuka, K. Kikuchi, K. Okuda, N. Amaya, H. Yamaguchi, T. Ono, H. Nojiri and Y. Hosokoshi, “Magnetic properties of $S = 1/2$ four-leg spin-ladder consisting of a new organic biradical”, The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2017), September 24 - 29, 2017, Zao, Miyagi, Japan.

R. Otsuka, K. Kikuchi, K. Okuda, N. Amaya, H. Yamaguchi, T. Ono, H. Nojiri, and Y. Hosokoshi, “Low-temperature physical properties of the $S = 1/2$ four-leg ladder lattice consisting of a new organic biradical”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), August 9-16, 2017, Gothenburg, Sweden.

Y. Tamekuni, H. Yamaguchi, Y. Iwasaki, and Y. Hosokoshi, “Low-temperature physical properties of the $S = 1/2$ frustrated square lattice”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), August 9-16, 2017, Gothenburg, Sweden.

T. Okabe, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, “Low-temperature magnetic properties of verdazyl-based complexes”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), August 9-16, 2017, Gothenburg, Sweden.

H. Yamaguchi, Y. Iwasaki, Y. Hosokoshi, T. Kida, and M. Hagiwara, “Magnetic properties of quasi-two-dimensional $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnet with distorted square lattice”, 28th International Conference on Low Temperature Physics (LT28), August 9-16, 2017, Gothenburg, Sweden.

H. Anzai, T. Ryosuke, Y. Ono, S. Ishihara, H. Sato, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Matsui, S. Noguchi, and Y. Hosokoshi, “Electronic structure of organic radical p -CF₃PNN investigated by photoemission spectroscopy”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2017), July 17 - 21, 2017, Prague, Czech Republic.

Y. Hosokoshi, “Frontier of Quantum Spin Systems Constructed by Organic Radicals”, 15th International conference on molecule-based magnets, September 4 - 8, 2016, Sendai, Miyagi, Japan. 基調講演

Y. Hosokoshi, “Frustrated Organic Magnets”, International conference on New Frontier of Multi-functional Magnets, September 9 - 11, 2016, Hiroshima, Hiroshima, Japan. 基調講演

Y. Hosokoshi, “Tuning of intermolecular magnetic interactions and designing of multidimensional spin networks in π -conjugated organic radicals”, International Conference on Molecular Spins and Quantum Technology, August 31 - September 4, 2016, Osaka, Japan. 招待講演

Y. Hosokoshi, “Thermal study on quantum spin systems made of organic radicals”, Calorimetry conference 2016, July 31 - August 4, 2016, Turtle bay, Hawaii, USA. 招待講演

Yuko Hosokoshi, “Designing of Quantum Spin Magnets by Organic Radicals”, The 9th Japanese-Russian Workshop on Open-shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 8 - 11, 2015, Awaji, Hyogo, Japan. 招待講演

細越裕子、「有機磁性体による低次元量子スピン系研究の最近の展開」、日本物理学会2015年秋季大会、2015年9月16-19日、関西大学、大阪、招待講演。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.p.s.osakafu-u.ac.jp/~yhoso/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細越 裕子 (Hosokoshi, Yuko)

大阪府立大学・理学系研究科・教授

研究者番号：50290903

(2) 連携研究者

小野 俊雄 (Ono, Toshio)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：40332639

(3) 連携研究者

山口 博則 (Yamaguchi, Hironori)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：70581023