

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350076

研究課題名（和文）有機磁性体におけるナノスケールスピ構造の制御と特異な磁性発現

研究課題名（英文）Control of spin structure using nano-scale spin cluster in organic radical crystals and resulting novel magnetic properties

研究代表者

細越 裕子 (HOSOKOSHI YUKO)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：50290903

研究成果の概要：

様々なスピン数・クラスターサイズを持つナノスケール高スピン分子を合理的に合成し、単結晶を用いた多角的な物性測定から磁氣的性質を検討した。スピン密度分布を持つ有機磁性体の磁気相互作用発現機構について、偏極中性子線回折を利用する新しい測定手法を開発し、スピン間相互作用が量子的な扱いで理解されることを示した。また、低温磁場中で量子相転移を観測し、マグノンのボーズ・アインシュタイン凝縮として理解した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2007年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機ラジカル、ポリラジカル、量子スピン、低次元磁性体、磁化、結晶構造

## 1. 研究開始当初の背景

有機磁性体の研究は 1991 年の強磁性体の発見を契機に盛んになった比較的新しい学問分野である。化学結合への挑戦としての強磁性実現から、今や分子設計を武器に多様な磁性発現を目指す時期に来ている。従来の遷移金属化合物磁性体は d, f 電子が磁性を担うが、有機磁性体においては p 電子が磁性を担う。このスピン種の違いは「スピンの次元性」に反映される。C, H, N, O といった軽元素から構成される有機ラジカルは p 電子スピンは等方的であり、ここではスピンを古典的なベク

トルとして扱うことができず、量子スピンと呼び区別される。スピンの量子効果が顕著に現われるのは、反強磁性相互作用を持つ低次元格子系であり、ここではユニバーサルルールの破れが生じ、系の基底状態がスピン量子数に依存する。

申請者は、スピンの量子効果にいち早く着目し、有機磁性体を用いた様々なスピン空間構造を持つ磁性体の構築研究を展開してきた。分子の多様性はスピン格子の設計に有利であり、また、磁性不純物を除去した磁氣的にクリーンな系が得られる利点もある。遷移金

属化合物において成しえなかった、新しいスピネットワーク構造を実現し、磁場を加えても磁化が生じないスピギャップ、磁場を加えても磁化が一定値をとる磁化プラトーといった量子効果の観測に成功している。

## 2. 研究の目的

本研究では、有機ポリラジカルアプローチを利用した高スピクラスタの合成と詳しい物性測定を行い、スピンの量子特性に起因する特異な磁性現象の発現を目指すものである。代表者独自のポリラジカルアプローチは、分子内の磁気相互作用を自在に操ることができ、ナノスケールでスピン構造を制御できる特色がある。系統的にスピン数、クラスターサイズを変化させることで、また、多角的に物性測定を行うことで、磁気相互作用と量子効果の関連を探り、磁性発現機構の解明と量子効果の本質の理解を目指す。

## 3. 研究の方法

安定ラジカル種として、ニトロニルニトロキシド(NN)および *t*-ブチルニトロキシド(*t*BuNO)を用い、これらを分子内に複数個置換した有機ポリラジカルを合成する。これら単結晶を用いて種々な物性測定を行うことで、量子特性を明らかにする。

- (1) 分子内に *t*BuNO と NN を含むヘテロビラジカル F2PNNNO は、 $S=1$  の二次元磁性体であり、スピギャップと磁化プラトーといった磁場中量子現象を発現する。磁場中量子相転移の有無について検討し、量子化機構について考察する。
- (2) 分子内の複数原子上にスピン密度が分布する有機ラジカル磁性体の磁気相互作用発現機構について中性子線回折実験により考察する。
- (3) 分子内に 2 個の *t*BuNO と 1 個の NN を含む 3 スピン系物質 BIPNNBNO のフェリ磁性的な性質と二次元磁性体としての性質を詳しく調べる。
- (4) 分子内に 4 個の *t*BuNO を導入した BIP-TENO は世界最初の  $S=1$  スピンラダーであるが、その磁性は従来の理論で必ずしも理解できない。磁場・圧力・濃度を関数として、その量子特性を解明するために、強磁場中の磁化、静水圧力下での磁化率測定、 $S=1/2$  磁性不純物置換による磁性の変化を検討する。

一方、有機磁性体特有の現象として、小さな圧力に磁性が敏感に応答することがあり、物質によっては低温で構造変化を起こすことすらある。(5)構造転移と磁性が連動する系に対して、誘電率測定から機構を考察する。

## 4. 研究成果

有機ポリラジカルアプローチを利用して、様々なスピン数を持つナノスケールスピクラスタを合成し、これを基本単位としてスピン構造の設計を行った。従来の遷移金属化合物ではなし得なかったスピン空間構造を実現することができた。これらに対する低温磁場中物性測定を行い、新しい量子特性を観測することに成功した。主な研究成果は、(1) 2 スピン系 F2PNNNO の磁場中量子相転移の発見、(2) F2PNNNO のスピン密度分布の偏りにみる量子特性と磁気相互作用との相関、(3) 3 スピン系 BIPNNBNO の次近接相互作用と量子特性の相関、(4) 4 スピン系 BIP-TENO のスピン濃度が磁化凝縮に与える特異な効果の発見、である。本研究により量子スピンとしての有機磁性体研究の有用性が実証され、スピンの本質の理解に進展をもたらすことができた。従来の古典スピンにおける磁気秩序と、量子スピンにおける非秩序磁性は本質的に異なるものであり、将来的には新しいスイッチングデバイス等への応用や、全く新しい原理の電磁誘導現象の発現が期待される。

また、新しいラジカル種として bisaryl nitroxide やフェルダジル系ラジカルを開発を行い、今後、スピクラスタの配列制御や、よりスピン数の大きなクラスター合成への道を拓いた。

一方で有機磁性体特有の「柔らかさ」を利用して、(5) 一次元磁性体 F5PNN の低温における構造転移について、誘電率測定により検討した。こうした研究は今後の多元的な磁性制御への基礎となる。

以下、上に上げた各項目の詳細を述べる。

(1) ヘテロビラジカル F2PNNNO の低温磁場中の磁化の磁場依存性および温度依存性の測定を行い、スピギャップが閉じるすなわち磁化が生じてから、飽和磁化の  $1/2$  の値で磁化が一定値をとる磁化プラトーに達するまでの磁場領域で、磁気秩序が起こることを発見した。単結晶を用いた核磁気共鳴の実験から、これが磁場誘起の反強磁性磁気秩序であることを見出した。極低温の比熱測定を行い、相転移の臨界指数を決定し、これがマグノンのポーズ・アインシュタイン凝縮として理解できることを示した。

(2) F2PNNNO の大型単結晶を作製し、偏極中性子線回折実験を低温磁場中で行った。非磁性の基底状態を持つが、磁場中のゼーマン分裂と熱励起を利用して、第一励起状態におけるスピン密度分布の決定を行った。2つのラジカル基上のスピン密度は、本来等しいはずであるが、60%程度の偏りが観測され、これは量子スピンの特異性として理解された。スピン間磁気相互作用の見積もりにも有用と

考えられ、今後、適用を広く検討していきたい。

(3) ヘテロ 3 スピン系 BIPNNBNO は、 $S=1$  と  $S=1/2$  の混合スピン系であり、フェリ磁性鎖を形成するが、最近接鎖間のみならず次近接鎖間に相互作用が生じるために、磁化率の温度依存性に 2 段階のピークが現れ、非磁性の基底状態をとる。低温磁化曲線から、スピンギャップの存在が確かめられた。また、フェリ磁性スピン配列に対応して、飽和磁化の  $1/3$  の値で磁化が一定値を取ること ( $1/3$  磁化プラトー) が観測されたが、これに加えて、極めて幅の狭い  $2/3$  磁化プラトーの存在が示唆された。そこで単結晶を用いた強磁場電子スピン共鳴の実験を行い、微視的な観点からこの物質の磁気構造を考察した。その結果、鎖内相互作用よりもむしろ鎖間相互作用の方が支配的であることが明らかになり、フラストレートしたスピン状態が示唆された。

(4) 環状 4 スピン系化合物 BIP-TENO は世界最初の  $S=1$  スピンラダー物質であり、磁化率の温度依存性には、この系特有とされるブラケットシングレットの形成に対応する 2 つのピークが観測された。磁化曲線で観測された非磁性の基底状態と合わせ、理論と整合する。しかし、磁化の磁場依存性には、飽和磁化の  $1/4$  で磁化が一定値をとる  $1/4$  磁化プラトーが観測され、これは系の対象性とは矛盾する。次近接相互作用によるフラストレーションが絡んだ新しい量子化機構が提案されているが、実験を説明するパラメーターと結晶構造とは必ずしも対応していない。

マグノンの量子凝縮は、磁場・圧力・粒子濃度を関数として起こるので、本研究では、圧力効果および不純物置換効果を検討した。圧力媒体のオイルに浸すだけで、90K 付近の小さなこぶ状の異常が消失することを見出した。このような小さな磁化率異常は tBu 基の分子内回転の凍結と関連付けている。さらに詳しく実験を行ったところ、圧力下では、急冷と徐冷により、ピーク近傍の 60K 付近で磁化の値に違いが出ることを発見した。結晶の磁性は冷却速度に依存しないが、オイルに浸すだけで、冷却速度に依存した磁化が観測された。1kbar の静水圧力下の磁化率を十分ゆっくりと測定すると、60K 付近にわずかなこぶ状の異常が現れ、構造転移温度が低下したことが示唆される。圧力を加えると磁化の値が冷却速度に依存するようになり、その冷却速度依存性は圧力の増大に伴い増加した。このような磁化挙動は構造転移の不均一性と関連があると考えている。磁化率のピーク温度は、加圧に伴い減少したが、5kbar を境に変化するので、分子パッキングのずれが、この圧力を境に起こると考えられる。

BIP-TENO は  $S=1$  の二量体分子が積層した一次元鎖構造をとるが、これに、 $S=1/2$  の二量体

分子 BIP-BNO を微量置換した場合の、不純物置換効果を調べた。両者ともに非磁性の基底状態を持つスピンギャップ化合物であるが、不純物置換により、ギャップの大きさが小さくなる現象を見出した。不純物置換による、このようなスピンギャップ消失の報告例はなく、新しい量子化機構の構築が必要になるかもしれない。また、不純物置換によっても、ピーク温度以下の磁化の値が、冷却速度に依存する現象が観測された。構造転移に伴う磁化の不均一を反映していると考えられる。

(5) 低温で特異な構造変化を起こす有機ラジカル F5PNN の類縁化合物 F4PNN を合成し、その構造と磁性を調べた。低次元磁性体の量子磁気状態と格子エネルギーの競合について考察するために、低温磁場中誘電率測定システムを試作した。F5PNN の低温磁場中誘電率測定から、一次元鎖内の構造ひずみが温度低下に伴い徐々に起きることが確かめられた。

## 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 14 件)

- ① Y. Yoshida<sup>1</sup>, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue, N. Maeshima, K. Okunishi, K. Okamoto, and T. Sakai, “Magnetic field versus temperature phase diagram of the spin-1/2 alternating-bond chain compound F5PNN”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, in press. 査読有
- ② Y. Masuda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hosokoshi, X. Lan, Y. Miyazaki, A. Inaba, K. Okada, “A New Ferrimagnet Based on a Radical-substituted Radical Cation Salt”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4670-4673 (2009). 査読有
- ③ M. Fujisawa, A. Asakura, S. Okubo, H. Ohta, S. Nishihara, T. Akutagawa, T. Nakamura, and Y. Hosokoshi, “Impurity effect of an  $S = 1/2$  two leg spin ladder antiferromagnet [Ph(NH<sub>3</sub>)]([18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] studied by ESR”, *Journal of Physics*, 150, 042034 (4pages) (2009). 査読有
- ④ S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, “Synthesis, properties and molecular-orbital calculations of new  $\pi$ -acceptors as ortho-analogues of DCNQI”, *J. Phys.* 132 012027 (7pp) (2008). 査読有
- ⑤ A. Zheludev, V. O. Garlea, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, A. Cousson, A. Gukasov,

- K. Inoue, "Spin-density distribution in the partially magnetized organic quantum magnet F2PNNNO", *Phys. Rev. B*, 75, 104427 (4 pages) (2007). 査読有
- ⑥ Y. Hosokoshi, Y. Konishi, S. Nishihara, K. Inoue, "Magnetic Properties of a Spin-1 Ladder under Pressure", *J. Mag. Mag. Mater.*, 310, e420-e422 (2007). 査読有
- ⑦ H. Tsujii, B. Andraka, Y. Hosokoshi, K. Inoue and Y. Takano, "Magnetic phase diagram of the quasi-two-dimensional S=1 antiferromagnet F2PNNNO", *J. Mag. Mag. Mater.*, 310, e415-e417 (2007). 査読有
- ⑧ T. Kanzawa, Y. Hosokoshi, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue, H. Nojiri, "EPR Measurements of a Two-dimensional Spin Frustrated System, BIPNNNO with S=1 and S=1/2", *J. Phys.* 51, 91-94(2006). 査読有
- ⑨ T. Matsushita, Y. Kugimiya, K. Shimizu, N. Wada, Y. Yoshida, T. Kawae, K. Takeda, Y. Hosokoshi, and K. Inoue, "Observation of a Lattice Distortion due to Pair Interactions in Bond-Alternating Antiferromagnetic Chains of F5PNN", *Low temperature Physics*, 850, 1029-1030 (2006). 査読有

[学会発表] (計 35 件)

- ① 細越裕子, 中治光晶, 西原禎文, 野尻浩之「反強磁性三角格子磁性体TNN系有機ラジカルの磁性」、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教大学
- ② 熊野佑一, 原田太陽, 清水健吾, 松下琢, 和田信雄, 細越裕子、「磁化率によって観測されたS=1/2 ハイゼンベルグ反強磁性交替鎖F5PNNの磁場誘起磁気秩序」、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教大学
- ③ Yuko Hosokoshi, Mitsuaki Nakaji, Sadafumi Nishihara, "Pressure effects and impurity effects on magnetic properties of a spin-1 ladder, BIP-TENO", 11th International Congress on Molecule-based Magnets 2008, 2008 年 9 月 21 日, Florence, Italy
- ④ Tsuneki Kanzawa, Sadafumi Nishihara, Hiroyuki Nojiri, Yuko Hosokoshi, "Magnetic Properties of Mixed Spin systems, BIPNNNO", The 21st IUCr Satellite Meeting "Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions", 2008 年 8 月 21 日, Osaka,

Japan

- ⑤ Mitsuaki Nakaji, Sadafumi Nishihara, Yuko Hosokoshi, "Flustrated Triangular Spin Systems of Organic Radicals", The 21st IUCr Satellite Meeting "Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions", 2008 年 8 月 21 日, Osaka, Japan.
- ⑥ Yuko Hosokoshi, "Approach to Quantum Spin Magnetism by Organic Radicals", International Conference on New Prospect on Molecular Magnetism, 2008 年 7 月 29 日, Hokkaido, Japan.
- ⑦ 小西悠作, 西原禎文, 細越裕子, 「有機スピンドラダーBIP-TENOにおける圧力効果と不純物効果」日本物理学会大 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学
- ⑧ Sadafumi Nishihara, Mitsuaki Nakaji, Yuko Hosokoshi, "Syntheses and Magnetic Properties of Novel Organic Triradicals Forming Antiferromagnetic Triangular Spin Systems", 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2007 年 9 月 24 日, Peniscola, Spain
- ⑨ 神澤恒毅, 西原禎文, 細越裕子, 「フッ素置換フェニルニトロニルニトロキシドの構造と磁性」、日本化学会第 87 春季年会 2007 年 3 月 27 日、関西大学
- ⑩ 松原信一, 吉田誠, 瀧川仁, 細越裕子, 「有機磁性体F2PNNNOの量子臨界ダイナミクス」、日本物理学会 2007 年春季大会、2007 年 3 月 19 日、鹿児島大学

## 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・准教授  
研究者番号：50290903

### (2) 研究分担者

2006~2007 年度  
西原禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)  
大阪府立大学・理学系研究科・助教  
研究者番号：00405341

### (3) 連携研究者

2008 年度  
西原禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)  
大阪府立大学・理学系研究科・助教  
研究者番号：00405341