

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04009

研究課題名(和文) スピン操作分子立体配置制御と磁場誘起現象

研究課題名(英文) Spin-controlled molecular spatial configuration and related magnetic-field-induced phenomena

研究代表者

松田 康弘 (Matsuda, Yasuhiro)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：10292757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,500,000円

研究成果の概要(和文)：固体酸素の磁場-温度(B-T)相図を決定した。これまで未解明であった、 α 、 β 、 γ 相境界は磁気熱量効果によって初めて決定できた。さらに、強磁場 α 相と、 β 相、 γ 相の三重点も決定した。また、ファイバーブラッググレーティングを用いて磁歪測定手法を開発し、LaCoO₃のスピンの状態転移を磁場誘起構造相転移として初めて観測した。この手法はカゴメ格子の1つであるボルボサイトにも適用した。有機スピンラダー物質のBIP-BNO(S=1/2)とBIP-TENO(S=1)について強磁場磁化過程を明らかにし、強いスピン-格子結合とその動的特性によって、S=1では特異な磁化過程が現れることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸素の磁場-温度相図を初めて明らかにし、スピンによる分子立体配置制御が分子性固体の性質をコントロール可能であることを明確に示した。分子性固体はその結晶の多様性から機能デバイスへの応用においても重要であり、スピンを介した磁気デバイスへの拡大においても重要な成果である。さらに、S=1のスピンラダー物質BIP-TENOでは、マイクロ秒の高速磁場掃引でのみ現れる量子状態(磁化プラトー状態)が見出された。磁歪の磁場掃引速度依存性から、スピン格子結合を介した磁場誘起の分子配置ダイナミクスがその理解に重要であると予想した。分子性結晶において非平衡状態を利用した量子状態制御の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：The phase diagram of solid oxygen was obtained in magnetic field-temperature plane. The α -, β -, and γ -phase boundaries were measured by the magneto-caloric effect and the triple point between the high-magnetic-field α -, β -, and γ -phases was also determined. The technique for the magnetostriction measurement in ultrahigh magnetic fields has been developed using the fiber Bragg grating. The quantum spin-state transition in LaCoO₃ was detected as the structural phase transition by applying ultrahigh magnetic fields of up to 150 T. This technique was also applied to uncover the properties of the Kagome lattice, volborthite. The S=1/2 and S=1 spin ladder organic compounds BIP-BNO and BIP-TENO have been investigated by the magnetization process and found that the S=1 spin ladder exhibits unusual magnetization process, by contrast that the S=1/2 compound shows predictable magnetization process. These facts suggest that the strong spin-lattice coupling and its dynamics are important.

研究分野：固体物理

キーワード：分子性結晶 スピン 構造相転移 磁場

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子結晶はファンデルワールス力で凝集した柔らかい結晶であり、格子や分子立体配置の自由度と物性が密接に関係する。分子配置や結晶構造とスピンの相関も大きな興味を持たれ、一次元系ではスピンパイエルス機構による分子の2量体化とそれともなう電気的特性、磁気的特性の変化が広く研究されている。しかし一方で、分子の3次元的な立体配置や結晶構造とスピンの相関は十分理解されていない。その典型例は、固体酸素である。酸素分子はスピン量子数 $S=1$ を持ち、約 54 K で固化して相(立方晶、常磁性)が現れる。さらに温度を下げると、スピン間の反強磁性相関が発達して、44 K で相(六方晶、短距離反強磁性秩序)、24 K で相(単斜晶、長距離反強磁性秩序)となる。交換相互作用を介したスピン間の磁気エネルギーが結晶構造を決定する重要な要因であることが強く示唆されるが、結晶構造へのスピンの寄与が具体的にどの程度大きいかは十分明らかにはなっていない。

固体酸素における結晶構造とスピンの相関を明らかにするために、固体酸素相における 200 T までの磁化及び光吸収スペクトルの実験が行われていた。そこでは、120 T 以上の磁場によって構造相転移が起こり、相から別の相に転移することが明らかにされた。磁化の急激な増加と、光吸収の激減から磁場誘起相は高い磁化率をもつ立方晶の新規相(相)であると結論した。また、この相転移はスピンが揃った際に分子立体配置の再構成によって(分子軌道の重なりを介して)交換相互作用の大きさと符号が変化することで磁気エネルギーの利得を得るために生じるといふ、相転移機構が提唱された。安定分子配置がスピンに依存することは、酸素分子の2量体においては第1原理計算から確かめられているが、3次元的な分子結晶では同様となるかは明らかではなく、エネルギー精度の観点から確度の高い理論予測も不可能であるため、磁場誘起構造相転移を実験的に見出したことには重要な意義があった。また、酸素以外の磁性分子結晶においても結晶構造がスピンに依存し磁場で制御可能であること、さらにそれにより未知の物質相が誘起される可能性のあることを示唆しており、さらなる研究が望まれていた。

2. 研究の目的

低温での固体酸素相、相については強磁場相との相境界が明確に決定できたが、結晶構造変化は間接的にしか確かめられていない。磁歪やX線回折による直接的な格子変形の観測が必要であると考えられる。また、相では8 Tまでに極めて大きな格子膨張があることがX線回折で報告されており、低磁場領域においても相転移に至るまでの格子の非線形な磁場依存性が期待される。また、高温の相と液体相においては相との関係は未だ不明である。相境界近傍における精密な温度制御を100 T以上の磁場発生と組み合わせた実験が必要である。相は分子回転自由度があるプラスチック相であり、スピンと分子配置の相関が極めて興味深い。さらに、相は液相に近い固相であり、液相における短距離分子相関とスピンの関係についての研究へと展開が可能である。液-液相転移は現在注目される新しい物理概念の1つであり、スピン操作によって液体中の短距離分子配置を組み替えることで磁場誘起の液-液相転移が観測できれば画期的である。液相も含めた酸素の凝縮相について広い磁場-温度平面で相図を明らかにすることは非常に重要であり、本研究の第一の目的とした。

酸素以外の磁性分子結晶におけるスピン操作の分子立体配置制御は全くの未開拓研究領域であるが、酸素と同様の観点から、磁場による結晶構造、分子配置の制御が可能と考えられる。 $S=1/2$ をもつ NO 分子は、固相で二量体化(することが知られている。スピンはシングレット状態となるため、強磁場によるトリプレットへの励起で二量体が分解、単体分子に戻る相転移が起こると予想される。また、 $S=1/2$ の一酸化窒素(NO)ラジカルをもつ有機磁性分子結晶についても、スピン-分子立体配置相関が期待される。BIP-TENO と呼ばれる梯子状にスピンの配置した物質(スピンラダー)において、基底状態のシングレットを磁場で抑制した際にエネルギー散逸型の磁気熱量効果が見出されている。さらに、この現象は磁場掃引速度に強く依存することも確かめており、スピン駆動の機構で NO ラジカルの立体配置変化が起こっている可能性が高いと考えている。これら酸素以外の分子結晶においても分子立体配置の磁場制御とそれによって現れる磁場誘起現象について明らかにすることが本研究の第二の目的である。

3. 研究の方法

固体酸素、一酸化窒素の液相及び固相について 200 T までの(a)磁化、(b)光吸収スペクトル、(c)磁歪、(d)磁気熱量効果、により広い温度(T)、磁場(B)領域における B-T 相図を完成させる。格子変形と相境界の熱力学的関係式から得られるエントロピー変化を局所的な2量体モデルにおけるポテンシャルエネルギーの計算と合わせて考察し、各相でのスピンと分子立体配置の相関を明らかにする。40 T までの(e)X線回折実験は SPring-8 にて行い、低磁場領域の非線形な格子異常を微視的に解明する。BIP-TENO に関しては飽和が期待される 150 T までの(a)磁化、(c)磁歪、(d)磁気熱量効果の各測定を行い、スピン格子結合を明らかにする。40 T の(e)X線回折実験は SPring-8 にて行い、NO ラジカルの磁場による立体配置変化を微視的に明らかにする。

4. 研究成果

(1) 固体酸素の磁場温度相図の精密決定

磁化、及び、光吸収スペクトルの 200 T までの測定から、強磁場相 (θ 相) への転移を様々な温度において測定し、また磁場掃引速度の違いや、磁気熱量効果を考慮して相境界を決定した。さらに、60 T までの磁気熱量効果測定から、低磁場で現れる α 、 β 、 γ 各固体相における相境界の磁場依存性を初めて明らかにした。液体酸素についても、磁場誘起相転移の探索を行ったが、磁化や光吸収スペクトルからはその証拠を得ることができなかった。そこで、超音波測定を非破壊型のマグネットを試みたところ、90 T に至るまで、超音波の減衰が磁場と共に急激に大きくなる様子を観測できた。これは液-液相転移の前駆現象であると考えており、現在、磁場領域を拡大した実験を進行中である。また、計画した NO の実験については NO が不安定な分子であるため、反応が起こり、試料空間に安定に凝集させる技術を確認できなかった。そのため、強磁場特性の測定に至ることができず、試料取り扱い技術の開発が課題として残された。

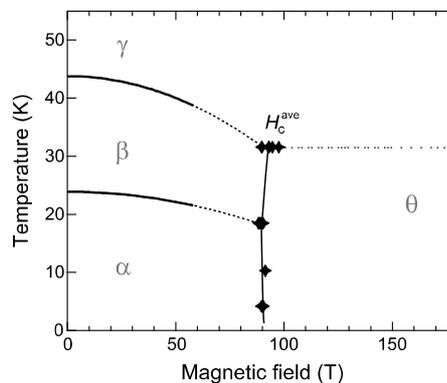


図 1 . 決定された固体酸素の磁場温度相図

(2) 固体酸素の強磁場 X 線回折によるスピン格子結合の評価

5 T までの定常磁場を用いた実験室での X 線回折、及び、25 T までのパルス強磁場を用いた放射光 X 線による回折実験をそれぞれ、東北大学金属材料研究所、SPring-8 BL22XU にて行った。スピン格子結合に起因した磁場中の格子変形について、7.5 T までの過去の報告にある線形の磁歪からの高磁場領域でのズレに注目した。しかし、観測された磁場中の格子変形は過去の報告例に比べて 1 桁以上小さいことが明らかになり、25 T までの磁場中では固体酸素の磁歪は液体酸素と同程度の 10^{-5} (1/T) 以下程度であることがわかった。このことから、120 T での強磁場 θ 相への相転移に至るまで、格子は磁場により大きくは変化せず、相転移点で不連続に大きく変化することが期待される。これは実際に観測される相転移の振る舞いが大きな履歴現象を伴う 1 次相転移であることと整合する。過去に報告されている巨大磁歪は 1.5 K で測定されており、今回の研究では測定温度は 10 K であるため、温度条件が異なる。しかしながら、相の相転移温度 23.9 K よりも 10 K は十分低く、また、1~10 K に新たな相境界は存在しないため、磁歪の大きさの相違は別の要因によるものと考えているが、今後さらに検討が必要である。

(3) ファイバーブラッググレーティング (FBG) を用いた超強磁場中での磁歪計測手法の開発

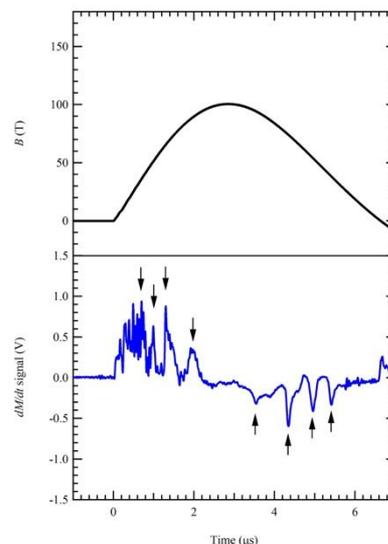
X 線回折実験は現状では世界的に高くとも 40 T が限界であり、酸素の相転移磁場 (~120 T) に届かない。そのため、格子変形を直接的に測定する磁歪計測を 100 T 以上の超強磁場中で可能とする技術開発を行った。スピン転移物質である LaCoO_3 における構造相転移を 150 T までの超強磁場で観測することに成功し、固体酸素にも応用可能であることを低磁場からの詳細な試験的測定から確認した。その結果、120 T の転移磁場で確かに格子変形が起きていることを実験的に見出した。さらに、低磁場で X 線回折で従来報告されていた巨大磁歪効果が見出せなかったことを踏まえ、特に最低温の θ 相で詳細な磁歪計測を行ったところ、格子変形の大きさが X 線回折で新たに見出された結果と矛盾しないことがわかった。さらに、新しい現象として、スピフロップ転移が起こる 10 T 程度の磁場に至るまで、 θ 相の結晶格子は磁場により収縮することが発見された。これは、反強磁性体の交換磁歪からも期待される高磁場の振る舞いと矛盾し、新しい磁歪機構である可能性が高い。これらの成果は学会発表を行っており、投稿論文も準備中である。

(4) 有機スピンラダー物質の超強磁場磁化過程とスピン-格子分離ダイナミクス現象の発見

有機スピンラダー物質 BIP-BNO と BIP-TENO について、100 T までの磁化過程を明らかにした。BIP-BNO は $S=1/2$ の系であり、モンテカルロ計算によるスピンラダーの理論と良い一致を示すことがわかり、相互作用の大きさを決定した。その一方、 $S=1$ の系である BIP-TENO は飽和磁化の $1/4$ に非自明なプラトーを持ち、さらに、 $1/3$ 、 $1/2$ のプラトーが高磁場領域で出現することを見出した。興味深いことに、 $1/3$ プラトーは、過去の報告では $1/4$ プラトー相である磁場領域に見出され、この現象が高速磁場掃引による非平衡過程で現れることを突き止めた。100 T の超強磁場は、マイクロ秒の高速磁場としてのみ得られ、過去の報告での磁場よりも 3 桁以上高速である。この現象の起源は、分子磁性体である BIP-TENO の NO ラジカル基の動的特性と関連していると考えている。

すなわち、スピン格子結合によってゆっくりとした磁場では格子変形（ラジカル基の立体配置の変形を含む）が起こるが、高速磁場では格子のダイナミクスが何らかの理由で遅いために、スピンのみが磁場に応答して、格子変形が起こらない。スピン格子分離現象の特性時間を見積もるために、パルス磁場の時間幅を段階的に変化できるマグネットを開発し、FBGを用いて磁歪計測から格子の追従時間を調べた。その結果、20 Tまでの磁場で低速の磁場掃引では磁場方向に格子が縮むが、約 1 ms を閾値として、磁場が高速になると格子変形が起こらないことを確かめた。これは 0.01 ms 程度のパルス幅をもつ 100 T 磁場パルスを用いた際に、スピン格子分離が起こり、新しいスピン状態が非平衡的に実現することを裏付ける実験事実といえる。この成果についても現在、投稿論文を準備中である。

図2. S=1 スピラダマー物質 BIP-TENO で観測された磁化の異常を磁化の変化率 dm/dt で捉えた信号。正負4つの信号は、磁場上昇時、下降時にそれぞれ、4カ所の相転移点があることを示唆している。



(5) FBGによるスピン格子結合現象の解明

開発したファイバーブラッググレーティング (FBG) は、上記の様に固体酸素、有機スピラダマーに応用し、従来知られていない新規現象の発見につながっている。そのことを受け、比較的その挙動がよく調べられている2次元スピン系のひとつの volborthite にも応用し、格子変形がスピン相関関数の観点から、磁化とは異なる情報を与えることを示した。これは本研究の当初の計画にはなかったが、発展的な成果と言える。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

A. Ikeda, S. Furukawa, O. Janson, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, T. Yajima, Z. Hiroi, H. Ishikawa, Magnetoelastic couplings in the deformed kagome quantum spin lattice of volborthite, *Physical Review B* 99, 140412(R) 1-5 (2019) 査読有
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.140412>

池田 暁彦, 松田 康弘, ファイバーブラッググレーティングを用いた高速 100MHz ひずみ測定装置の構築と超強磁場中スピン格子物性の開拓, *固体物理* 54, 147 – 157 (2019) 査読無

A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tani, Y. Kobayashi, H. Watanabe, K. Sato, 100 MHz high-speed strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter applied for magnetostriction measurements of cobaltite at magnetic fields beyond 100 T, *Physica B: Condensed Matter* 536, 847-849 (2018) 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.017>

A. Ikeda, Y. H. Matsuda, H. Tsuda, Note: Optical filter method for high-resolution magnetostriction measurement using fiber Bragg grating under millisecond-pulsed high magnetic fields at cryogenic temperatures, *Review of Scientific Instruments* 89, 096103 1-3 (2018) 査読有
<https://doi.org/10.1063/1.5034035>

K. Nomura, Y. H. Matsuda, Y. Narumi, K. Kindo, S. Takeyama, Y. Hosokoshi, T. Ono, N. Hasegawa, H. Suwa, S. Todo, Magnetization Process of the S = 1/2 Two-Leg Organic Spin-Ladder Compound BIP-BNO, *J. Phys. Soc. Jpn.* 86, 104723 1-3 (2017) 査読有
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.86.104713>

A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Tan, Y. Kobayashi, H. Watanabe, K. Sato, High-speed 100 MHz strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter for magnetostriction measurements under ultrahigh magnetic fields, *Review of Scientific Instruments* 88, 083906 1-5 (2017) 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4999452>

T. Nomura, Y. H. Matsuda, T. C. Kobayashi, H-T phase diagram of solid oxygen *Physical Review B* 96, 054439 1-5 (2017) 査読有
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054439>

T. Nomura, Y. Kohama, Y. H. Matsuda, K. Kindo, T. C. Kobayashi, $-\beta$ and β - γ phase boundaries of solid oxygen observed by adiabatic magnetocaloric effect, *Physical Review B* 95, 104420 1-6 (2017). 査読有
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104420>

〔学会発表〕(計 13 件)

野村和哉, 池田暁彦, 松田康弘, 天谷直樹, 小野俊雄, 細越裕子, $S = 1$ スピンラダー物質 BIP-TENO における高速磁場誘起磁化プラトー、日本物理学会 2019 年 3 月、九州大学(福岡県・福岡市)

池田暁彦, Janson Oleg, 松田康弘, 嶽山正二郎, 矢島健, 広井善二, 石川孟, Origin of negative magnetostriction in volborthite : a deformed Kagome quantum spin lattice、日本物理学会 2018 年 9 月、同志社大学(京都府・京田辺市)

池田暁彦, 清水歩美, 松田康弘, 松尾晶, 野村肇宏, 小林達生, 津田浩, Anomalous magnetostriction of solid oxygen、日本物理学会 2018 年 9 月、同志社大学(京都府・京田辺市)

野村和哉, 池田暁彦, 松田康弘, 天谷直樹, 小野俊雄, 細越裕子, スピン - 格子分離現象の解明に向けた磁場のパルス幅を変えた磁歪測定を試み、日本物理学会 2018 年 9 月、同志社大学(京都府・京田辺市)

野村和哉, 池田暁彦, 松田康弘, 天谷直樹, 小野俊雄, 細越裕子, $S = 1$ スピンラダー物質 BIP-TENO の強磁場中の磁気歪み、日本物理学会 2018 年 3 月、東京理科大学(千葉県・野田市)

池田暁彦, 野村和哉, 松田康弘, 山内徹, 磯部正彦, Observation of spin gap and high-field phase up to 150 T in CaV_4O_9 : A spin 1/2 Heisenberg antiferromagnet on 1/5 depleted square lattice、日本物理学会 2018 年 3 月、東京理科大学(千葉県・野田市)

清水歩実, 松田康弘, 稲見俊哉, 野村肇宏, 小林達生, 強磁場中 X 線回折による固体酸素の磁気歪みの観測、日本物理学会 2018 年 3 月、東京理科大学(千葉県・野田市)

野村和哉, 松田康弘, 嶽山正二郎, 天谷直樹, 小野俊雄, 細越裕子, $S = 1$ スピンラダー物質 BIP-TENO の強磁場過程の温度依存性、日本物理学会 2017 年 9 月、岩手大学(岩手県・盛岡市)

池田暁彦, 野村肇宏, 松田康弘, 谷峻太郎, 小林洋平, 渡邊浩, 佐藤桂輔, High-speed 100 MHz strain monitor using fiber Bragg grating and optical filter for magnetostriction measurements under ultrahigh magnetic fields、日本物理学会 2017 年 9 月、岩手大学(岩手県・盛岡市)

野村肇宏, 松田康弘, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, 小林達生, 液体酸素の強磁場下超音波測定、日本物理学会, 2017 年 3 月、大阪大学(大阪府・豊中市)

野村和哉, 松田康弘, 松尾晶, 金道浩一, 嶽山正二郎, 細越裕子, 小野俊雄, 長谷川直哉, 藤堂眞治, 諏訪秀麿, $S = 1/2$ 有機スピンラダー BIP-BNO の超強磁場磁化過程、日本物理学会, 2017 年 3 月、大阪大学(大阪府・豊中市)

清水歩実, 松田康弘, 矢島健, 池田暁彦, 野村肇宏, 小林達生, 酸素-窒素混合系における磁場誘起構造相転移の探索、日本物理学会, 2017 年 3 月、大阪大学(大阪府・豊中市)

松田康弘, 池田暁彦, 寺島拓, 野村和哉, 磁場誘起相転移の研究のための 100 T 超強磁場下での温度制御技術の開発、日本物理学会, 2017 年 3 月、大阪大学(大阪府・豊中市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://ymatsuda.issp.u-tokyo.ac.jp/publication/publication.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：小林 達生

ローマ字氏名：Kobayashi, Tatsuo

所属研究機関名：岡山大学

部局名：自然科学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：80205468

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。