

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540347

研究課題名(和文)有機ラジカル結晶を用いた二次元量子磁性体の構築とそのスピン状態の解明

研究課題名(英文) Study on the magnetic properties of two-dimensional quantum spin magnets made of 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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：安定有機ラジカルの1つであるフェルダジルラジカルを基本骨格として、分子設計を利用して、二重鎖磁性体および二次元磁性体を合成し、その低温磁場中物性測定からスピン状態を考察した。分子内に複数のラジカルサイトを導入することで、50 Kクラスの強い磁気相互作用で結ばれた二次元磁性体の合成に成功した。また、ラジカル部位とこれに連結した共役平面との大きな二面角を利用して、二次元磁性体の合成に成功した。低温物性測定により、二次元磁性体に特有の熱励起を観測した。

研究成果の概要(英文)：Magnetic properties of double spin chain and two-dimensional magnets made of organic radicals were examined. Molecular designing was employed on a basic spin unit of 1,5-triphenyl verdazyl. A biradical 4,4'-bis(1,5-diphenylverdazyl-3-yl)biphenyl (p-BIP-V2) forms a honeycomb-like two-dimensional lattice. A linear field dependence of magnetization and specific heat behavior typical to two-dimensional magnet was observed. The magnetic interactions were determined by the analysis of the magnetic susceptibility. Strong intermolecular magnetic interaction comes from the spin density distribution on phenyl ring. In monoradicals, halogenation of the phenyl ring at 3 position of verdazyl was done. A distorted molecule 3-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl (2-Cl-6-F-V) forms a two dimensional honeycomb lattice. The magnetic properties quantitatively obey the model. In its specific heat measurements, thermal excitation characteristic to the honeycomb lattice was observed.

研究分野：物性科学

キーワード：磁性 有機ラジカル 量子スピン 二次元磁性体 磁化率 比熱 二重鎖磁性体 分子性固体

### 1. 研究開始当初の背景

量子スピン系の研究は、1980年代にいわゆるハルデン磁性体における特異な基底状態を契機に注目されるようになった。現在では、様々なスピン空間構造を持つ磁性体においてスピンギャップや、磁化の量子化による磁化プラトーが観測され、さらに量子液体状態などスピンの量子特性がもたらす多彩な磁性現象への興味がますます広がっている。軽元素から構成される有機ラジカル磁性体は、スピン-軌道相互作用が無視できるため、スピンの量子効果の研究に格好の素材として近年注目されている。申請者は、1990年代後半から、有機磁性体の量子スピン系への適用にいち早く取り組み、スピンギャップや、磁化プラトーの観測、さらに磁場中偏極中性子線回折実験による量子スピンエンタングルメントの観測に成功している。

### 2. 研究の目的

本研究は、有機ラジカル結晶を用いた新しい量子磁性体の開発研究を行うものである。特に、スピンの量子効果によって発現する、従来の磁気秩序とは異なる新しい磁気状態の発現を目指して、二次元量子磁性体の開発を行う。分子内に複数のラジカルサイトの導入、分子骨格の柔軟性、およびスピン密度分布を利用して、多次元磁気ネットワーク構造を制御し、新しい量子状態の発現を目指す。

### 3. 研究の方法

室温大気中で扱うことができる安定有機ラジカル種を対象に、 $\pi$ 共役の拡張や置換基の導入により、次元性の制御を試みた。合成した新物質は単結晶 X 線構造解析を行い、分子骨格と分子間積層様式の相関関係を抽出した。結晶構造を元に分子軌道計算を行い、支配的な磁気相互作用を発現する分子間配置を特定した。室温から低温まで磁化率・磁化測定を行った。厳密対角化法および量子モンテカルロ法を用いた数値計算を行い、実験結果と比較することで、磁気モデルおよび磁気相互作用を評価した。さらに磁場中比熱測定や強磁場磁化測定を行い、磁気状態を考察した。

### 4. 研究成果

主な研究成果を以下に記す。

(1) 分子内に複数のラジカルを含むポリラジカルによる、二重鎖磁性体および二次元磁性体の構築とそのスピン状態の解明

① 1,5-ジフェニルフェルダジルをビフェニルのパラ位に連結したビラジカル *p*-BIP-V<sub>2</sub> において、蜂の巣様二次元格子の合成に成功した。磁化の線形的な増大と、比熱の温度依存性から、系の二次元性が確かめられた。磁化率の温度依存性と磁化曲線の解析から、分子間に 50 K クラスの強い反強磁性相互作用が働き蜂の巣格子を形成し、弱い分子内相互作用は、蜂の巣を対角方向に架橋することを

明らかにした。分子内磁気相互作用は孤立分子の実験から、9 K 程度と見積もられた。強い分子間磁気相互作用は、ラジカル部位同士の接近、およびラジカル部位とフェニル基の接近によってもたらされている。フェニル基上へのスピン密度の大きな染み出しの効果によると考えられる。

② ベンゼン環のメタ位に 1,5-ジフェニルフェルダジルを置換したビラジカル *m*-Ph-V<sub>2</sub> において、二重鎖磁性体を合成した。強磁性交替鎖が反強磁性的に架橋された、蜂の巣一次元格子を形成した。磁化曲線は系に特徴的な二段階の増加を示した。フェニル基同士の分子間接近に対して、50 K クラスの強い反強磁性相互作用が観測された。孤立分子の実験から、分子内磁気相互作用は強磁性的で、その大きさは 30 K 程度と見積もられた。磁化率・磁化挙動から、分子間に 7 K 程度の強磁性相互作用の存在が明らかになった。この分子間強磁性相互作用を発現する分子間配置においては、不対電子の軌道の重なりを避けるような分子積層が実現している。このことは結晶構造に基づく分子軌道計算によって裏付けられた。

③ ベンゼン環のパラ位に 1,5-ジフェニルフェルダジルを置換したビラジカル *p*-Ph-V<sub>2</sub> が、*p*-BIP-V<sub>2</sub> と類似した分子積層構造を示すこと、二次元磁気格子を形成することを明らかにした。

(2) 1,3,5-トリフェニルフェルダジルのフェニル基のハロゲン置換による二重鎖磁性体および二次元磁性体の構築とそのスピン状態の解明

① 2,3-ジ置換体、3,4-ジ置換体において、分子平面を積層させることにより 100 K を超える分子間反強磁性相互作用が発現することを明らかにした。

4 位にフッ素原子を置換することで、一次元鎖内の分子積層様式を変化させ、分子間に強磁性相互作用が発現する子を明らかにした。3-Cl-4-F-置換体において、強磁性一次元鎖が、フェニル基同士の接近による反強磁性相互作用によって架橋された二本足梯子格子磁性体を得た。3-Br-4-F-置換体、および 3-I-置換体において、同様の二本足梯子鎖を形成することを明らかにした。置換基の種類により、鎖内相互作用は変化するが、いずれも強磁性鎖が反強磁性的に架橋された磁気モデルを形成した。3-Br-4-F-置換体は、比熱測定により、1 K 以下の低温で磁場誘起秩序を起こすことを明らかにした。比熱の温度依存性にはダブルピーク構造がみられた。この逐次相転移機構を解明するために、<sup>19</sup>F-核磁気共鳴実験を行い、非整合なスピン構造が観測された。このような非整合が生じる要因として、梯子鎖間の磁氣的フラストレーションが考えられる。このことは分子軌道計算結果と矛盾しない。

② 2,6-ジ置換体において、フェニル基とラジカル平面との大きな捻じれを利用して二次

元磁性体を合成した。強磁性鎖が反強磁性的に架橋された蜂の巣格子が形成された。磁化率と比熱の温度依存性、および磁化曲線は二次元蜂の巣格子として定量的に説明された。弱い面間相互作用により1 K付近で三次元秩序を形成するが、転移温度以下の比熱の温度依存性は、 $T^{2.15}$ に比例し、理論値 $T^{2.16}$ と良く一致し、マグノンによる低エネルギー励起の観点からも二次元的な相互作用が支配的であることが示された。

#### 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 18件)

- ① Hironori Yamaguchi, Yasuhiro Shinpuku, Tokuro Shimokawa, Kenji Iwase, Toshio Ono, Yohei Kono, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, and Yuko 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
- ② H. Yamaguchi, H. Miyagai, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Iwase, T. Ono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Shimokawa, T. Okubo, K. Okunishi, A. Matsuo, and Y. Hosokoshi, Field-induced incommensurate phase in the strong-rung spin ladder with ferromagnetic legs, *Phys. Rev. B.*, 査読有, 89, 2014, 220402(R)/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.220402
- ③ Hironori Yamaguchi, Hirotugu Miyagai, Tokuro Shimokawa, Kenji Iwase, Toshio Ono, Yohei Kono, Naoki Kase, Koji Araki, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Takashi Kawakami, Kouichi Okunishi, and Yuko Hosokoshi, Fine-Tuning of Magnetic Interactions in Organic Spin Ladders, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 83, 2014, 033707/1-4. <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.033707>
- ④ K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, and Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, and K. Kindo, Quasi-one-dimensional *S* = 1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain consisting of the organic radical p-Br-V, *Phys. Rev. B.*, 査読有, 88, 2013, 184431/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.184431
- ⑤ H. Yamaguchi, T. Okubo, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, Various regimes of quantum behavior in an *S* = 1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain with fourfold periodicity, *Phys. Rev. B.*, 査読有, 88, 2013, 174410/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174410
- ⑥ Kenji Iwase, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Tokuro Shimokawa, Hiroki Nakano, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Hiroyuki Nojiri, and

Yuko Hosokoshi, Crystal structure and magnetic properties of a verdazyl biradical *m*-Ph-V<sub>2</sub> forming a ferromagnetic alternating double-chain, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 82, 2013, 074719/1-6.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.074719>

⑦ H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, and Y. Hosokoshi, Unconventional Magnetic and Thermodynamic Properties of *S* = 1/2 Spin Ladder with Ferromagnetic Legs, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, 110, 2013, 157205/1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.157205

⑧ Hironori Yamaguchi, Asano Toho, Kenji Iwase, Toshio Ono, Takashi Kawakami, Tokuro Shimokawa, Akira Matsuo, and Yuko Hosokoshi, Two-Dimensional Honeycomb Lattice Consisting of a New Organic Radical 2-Cl-6-F-V, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 82, 2013, 043713/1-5.

[Editor's Choice]

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.043713>

⑨ Hironori Yamaguchi, Shintaro Nagata, Masami Tada, Kenji Iwase, Toshio Ono, Sadafumi Nishihara, Yuko Hosokoshi, Tokuro Shimokawa, Hiroki Nakano, Hiroyuki Nojiri, Akira Matsuo, Koichi Kindo, and Takashi Kawakami, Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-like lattice antiferromagnet *p*-BIP-V<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.*, 査読有, 87, 2013, 125120/1-8.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.125120

⑩ N. Amaya, N. Obata, H. Yamaguchi, T. Ono and Y. Hosokoshi, Crystal dependence of the magnetic properties of an antiferromagnetic alternating chain compound F<sub>3</sub>PNN, *J. Phys. Conf. Series*, 査読有, 400, 2012, 032002/1-4. doi:10.1088/1742-6596/400/3/032002

[学会発表] (計 43件)

① Yuko Hosokoshi, Hironori Yamaguchi, Kenji Iwase, Toshio Ono, Organic Radical Approach to Quantum Spin Systems, Joint Conference of 9th Asia-Pacific EPR/ESR Society Symposium 1st International EPR (ESR) Society Symposium 53rd SEST Annual Meeting, 13<sup>th</sup> November 2014, Todaiji Culture Center, Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Nara, Japan. [Invited talk]

② Hironori Yamaguchi, Ryohei Hamada, Kenji Iwase, Toshio Ono, Tsuyoshi Okubo, Yuko Hosokoshi, Crystal structure and magnetic properties of a new organic radical β-2-Cl-4-F-V, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 8<sup>th</sup> July 2014, Campus Saint Martin d'Hères, Grenoble, France.

③ Kenji Iwase, Hironori Yamaguchi, Toshio Ono, Yuko Hosokoshi, Crystal structure and magnetic properties of a new verdazyl biradical *m*-Ph-(VpCl)<sub>2</sub> International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 8<sup>th</sup> July

2014, Campus Saint Martin d'Hères, Grenoble, France.

④ 天谷直樹, 奥雄太, 山口博則, 小野俊雄, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之, 細越裕子, 歪んだ反強磁性ダイヤモンド格子を形成する新規ビラジカル化合物  $F_4BIPBN$  の構造と磁性, 2015年3月21日, 日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 東京都渋谷区.

⑤ 岩瀬賢治, 山口博則, 小野俊雄, 河野洋平, 榊原俊郎, 松尾晶, 金道浩一, 野口悟, 飯田賢斗, 石田武和, 細越裕子, 強磁性及び反強磁性相互作用から成る二層ハニカム格子  $m\text{-Ph}-(VpCl)_2$  の低温物性, 2015年3月21日, 日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 東京都渋谷区.

⑥ 菊地健太郎, 山口博則, 小野俊雄, 細越裕子, 4本足梯子格子を形成する新規ニトロニルニトロキシド系有機磁性体  $o\text{-BrBNN}$  の磁気特性, 2015年3月21日, 日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学 早稲田キャンパス, 東京都渋谷区.

⑦ 山口博則, 小野俊雄, 細越裕子, 大久保毅, 橋高俊一郎, 榊原敏郎, 荒木幸治, 川上貴資, 五角形から成るフラストレート系物質の低温物性, 2014年9月9日, 日本物理学会2014年秋季大会, 中部大学 春日井キャンパス, 愛知県春日井市.

⑧ Yuko Hosokoshi, H. Yamaguchi, M. Tada, S. Nagata, K. Iwase, T. Ono, Two-dimensional organic magnets with strong correlation, The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 19<sup>th</sup> November 2013, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan. [Invited talk]

⑨ Naoki Amaya, T. Yamamoto, H. Yamaguchi, T. Ono and Y. Hosokoshi, Magnetic interactions in new bisnitroxide biradicals coupled through ter- or quarterphenyl, 17<sup>th</sup> June 2013, The 1<sup>st</sup> Awaji International Workshop on Electron Spin Science and Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan.

⑩ 宮外浩嗣, 山口博則, 小野俊雄, 下川統久朗, 吉田誠, 瀧川仁, 河野洋平, 橋高俊一郎, 榊原俊郎, 奥西巧一, 大久保毅, 川上貴資, 細越裕子, 強磁性相互作用を含む梯子格子磁性体における新奇量子相, 2014年3月27日, 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学 湘南キャンパス, 2014年3月27日.

⑪ 天谷直樹, 山本隆将, 山口博則, 小野俊雄, 細越裕子, 新規ニトロキシド系テトララジカル TPTENO における多形結晶の構造と磁性, 2014年3月27日, 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学 湘南キャンパス, 2014年3月27日.

⑫ 岩瀬賢治, 山口博則, 永田慎太郎, 小野俊雄, 下川統久朗, 松尾晶, 金道浩一, 野尻

浩之, 川上貴資, 細越裕子, フェルダジル系ビラジカルを用いた新規スピンモデルの構築, 2014年3月27日, 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学 湘南キャンパス, 2014年3月27日.

⑬ K. Takada, S. Iisaka, J.-H. Park, T. P. Murphy, H. Yamaguchi, T. Ono, Y. Shimura, T. Sakakibara, H. Nakano, Y. Hosokoshi, Y. Takano, Magnetism of the Organic Quantum Spin Trimer TNN, 9<sup>th</sup> October 2012, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets, Orland, USA.

⑭ 宮外浩嗣, 山口博則, 岩瀬賢治, 小野俊雄, 下川統久朗, 細越裕子, 強磁性相互作用を含む新規梯子格子磁性体の低温物性, 2013年9月25日, 日本物理学会2013年秋季大会, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島県徳島市.

⑮ 菊地健太郎, 山口博則, 小野俊雄, 鈴木修一, 岡田恵次, 松尾晶, 金道浩一, 細越裕子, 三角型スピン配置のニトロキシド系有機磁性体 TNOTOT の磁気特性, 2013年9月25日, 日本物理学会2013年秋季大会, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島県徳島市.

⑯ 山口博則, 小野俊雄, 木田孝則, 萩原政幸, 大久保毅, 松尾晶, 金道浩一, 荒木幸治, 橋高俊一郎, 榊原俊郎, 細越裕子, 4倍周期磁気構造を持つ新規一次元磁性体の低温物性, 2013年9月28日, 日本物理学会2013年秋季大会, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島県徳島市.

⑰ 岩瀬賢治, 山口博則, 小野俊雄, 下川統久朗, 松尾晶, 金道浩一, 川上貴資, 細越裕子, 二次元構造を有するフェルダジル系有機磁性体  $p\text{-Ph-V}_2$  の磁気的性質, 2013年3月26日, 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島県東広島市.

⑱ 山口博則, 宮外浩嗣, 小野俊雄, 下川統久朗, 川上貴資, 志村恭通, 加瀬直樹, 荒木幸治, 橋高俊一郎, 榊原俊郎, 細越裕子, 強磁性鎖から成る新規梯子格子磁性体の低温物性, 2013年3月26日, 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島県東広島市.

⑲ 天谷直樹, 山本隆将, 山口博則, 小野俊雄, 細越裕子, 複数のベンゼン環を介した NO ビラジカルの分子内磁気相互作用の制御と低次元磁性体の開発, 2013年3月26日, 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島県東広島市.

[図書] (計 1件)

① 細越裕子, 化学同人, 有機磁性体の分子設計と磁気量子効果, 日本化学会編, CSJ カレントビュー16 スピン化学が拓く分子磁性の新展開: 設計から機能化まで, pp. 48-54 (2014)

[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/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

細越 裕子 (HOSOKOSHI, Yuko)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：50290903

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

小野 俊雄 (ONO, Toshio)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・准教授

授

研究者番号：40332639

山口 博則 (YAMAGUCHI, Hironori)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：70581023