

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（C） 一般

研究期間：平成21年度～平成23年度

課題番号：21605010

研究課題名（和文） ユビキタス元素を用いた新しい磁性体の開発

研究課題名（英文） Development of novel magnets made of ubiquitous elements

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

研究成果の概要（和文）：

C, H, N, O といったユビキタス元素から構成される有機ラジカルは、設計性・多様性に富み、環境負荷の小さい新しい磁性材料として、近年注目を集めている。本研究は、分子間に強い磁気相互作用を発現する新しい有機ラジカル磁性体の開発を行った。また、低温磁場中物性測定を詳しく行い、分子間配置と磁気相互作用の相関関係を詳しく検討し、有機ラジカル磁性体特有の分子内スピン密度分布が磁気相互作用に与える影響について新しい知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

Recently, organic radicals made of ubiquitous elements have attracted much interest as next-generation magnetic materials because they are rich in variety and designability and are environmentally friendly materials. In this project, we have developed new organic radical species exhibiting strong magnetic interactions between neighboring molecules. We have also made precise magnetic measurements at low temperature and in magnetic fields and studied the relation between the molecular packing and the magnetic interactions. We have got new insight into the effect of the spin-density distribution on the magnetic interactions.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2010年度 | 1,400,000 | 420,000   | 1,820,000 |
| 2011年度 | 1,100,000 | 330,000   | 1,430,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,700,000 | 1,140,000 | 4,810,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：有機磁性体・磁化率・結晶構造・磁気相互作用・高スピン

## 1. 研究開始当初の背景

C, H, N, O といったユビキタス元素から構成される有機ラジカルは、設計性・多様性に富み、新しい磁性材料として近年注目を集めている。磁気相転移温度の高い有機強磁性体を

実現するためには、フェリ磁性のアプローチが有効である。申請者は世界に先駆けて有機フェリ磁性体 PNNBNO を発見したが、1 K 以下の低温現象に留まった。多次的な強い分子間磁気ネットワークを実現するための物質

開発が待たれている。

従来反応活性なラジカル種の安定化には、嵩高い置換基の立体障害を利用することが多いが、我々は $\pi$ 共役による安定化の効果が高いこと、分子内に複数のラジカル種を導入することによる安定化を実証している。

## 2. 研究の目的

本研究は、有機ラジカル磁性体の磁気特性を明らかにすること、また強い磁気相互作用を発現するラジカル種を開発することを目的として行う。分子内のスピン密度分布が磁気相互作用に及ぼす影響に注目し、スピン密度の分布の異なるラジカル種を相互に比較する。分子内および分子間相互作用に対するスピン密度分布の効果、分子間配置と磁気相互作用の相関を、単結晶試料に対する低温磁場中物性測定から明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 類似の結晶構造を示すニトロキシド系ラジカル結晶について低温磁場中物性測定を多角的に行い、その磁気特性を明らかにする。結晶構造に対応する磁性モデルを用いて磁気測定の結果を解析し、特定の分子間配置に磁気相互作用を帰属する。類縁化合物間で類似の分子間配置を抽出し、これらに帰属された磁気相互作用を比較検討することで、磁気相互作用発現機構を考察する。

(2) より強い磁気相互作用を発現するラジカル種の開発として、 $\pi$ 共役系に広くスピン密度が分布したラジカル種に注目する。フェルダジル系ラジカルは安定であることが知られ、強い磁気相互作用がしばしば報告されているにも関わらず、結晶構造はほとんど明らかにされていない。本研究では、フェルダジルラジカルの基本骨格を含むラジカル誘導体を合成し、その結晶化を行う。これまでの経験で、粉末試料は不純物効果が大きいので、単結晶試料を用いて磁気測定を詳しく行う。単結晶構造解析の結果と比較して、磁性モデルを構築し、その磁気相互作用を解明する。分子間配置と磁気相互作用の相関に関する基礎的な知見を得、今後の物質設計にフィードバックさせる。

## 4. 研究成果

(1) 分子内スピン密度分布と分子間磁気相互作用

フェニルニトロニルニトロキシドラジカル誘導体は、フェニル基の置換基の変化によりしばしば大きく結晶構造を変えるが、フッ素置換基を含む誘導体は類似の結晶構造を取ることを明らかにした。単結晶試料について、低温磁場中物性測定を多角的に行い、分子間磁気相互作用を詳細に検討した。特定の分子間配置に磁気相互作用を帰属し、磁気相

互作用発現に重要な分子間配置を抽出した。

特に、2,3,6-F3PNN 結晶は結晶学的に独立な二分子を含み、それらが、一見類似した交互次元鎖状構造をとる。詳細な磁気測定から、強磁性相互作用および反強磁性相互作用によってそれぞれ結ばれた二種類の磁気的二量体が最も重要な磁気構造であることが明らかになった。結晶内の分子間配置を注意深く調べ、それぞれに特定の磁気相互作用を帰属した。その結果、分子積層様式の僅かなずれが磁気相互作用の大きさのみならず符号（強磁性/反強磁性）をも変えることがはっきりと示された。これまで重要視されてこなかったフェニル基上のスピン密度が磁気相互作用に及ぼす影響をはっきりと示すことができた。一般にフェニルニトロニルニトロキシドラジカル誘導体のフェニル基上へのスピン密度分布は全体の1割程度でしかない。それにもかかわらず、2,3,6-F3PNN を例に、フェニル基同士を接近させた分子間接近が数K程度の磁気相互作用を発現することを初めて実証することができた意義は大きい。

(2) 強い磁気相互作用を発現するラジカル種の開発

1,5-ジフェニルフェルダジルラジカルは、 $\pi$ 共役系が拡張された安定ラジカル種であり、結晶構造の報告例はほとんどないものの、100 K 程度の強い分子間反強磁性相互作用を示す誘導体の報告例がある。本研究は、化学修飾された1,5-ジフェニルフェルダジルのモノラジカル誘導体およびビラジカル誘導体の合成と結晶化および磁気測定を行った。

ビラジカルについては、溶液状態での分子内磁気相互作用の見積もりから、その磁気相互作用はニトロニルニトロキシド誘導体と同程度であることを明らかにした。一方、分子間には50 K以上の強い磁気相互作用が観測され、これはtBuNO誘導体と同程度の大きさである。このように弱い分子内相互作用と強い分子間相互作用を示す1,5-ジフェニルフェルダジルラジカルの特徴は、分子内スピン密度分布と関連付けて理解する必要がある。

分子内に2個のフェルダジルラジカルを含むp-BIP-V2結晶中には一次元鎖構造が観測されたが、その磁化率・磁化は単純な一次元鎖モデルでは説明できず、むしろ二次元磁性体として理解された。理論解析の結果、一次元鎖内の分子間磁気相互作用と一次元鎖間の分子間磁気相互作用は拮抗しているという結論に達した。このことは、フェルダジルラジカルが多次的な磁気ネットワーク形成に有利であることを示唆するものである。フェルダジルラジカルの分子間配置と磁気相互作用の相関を導出するには、引き続き、類縁化合物を系統的に研究してゆく必要がある。

また、フェルダジルとニトロキシドラジカル間の分子内磁気相関を調べるために、これらのラジカル種を含むヘテロスピンの合成を行い、強い分子内磁気相関を見出した。

#### 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11件)

- ① H. Yamaguchi, M. Tada, S. Nagata, K. Iwase, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, Magnetic Phase Transition in the Verdazyl Biradical Crystal p-BIP-V<sub>2</sub>, J. Phys. Conf. Series. 査読有, in press
- ② K. Iwase, H. Yamaguchi, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, The crystal structure and magnetic properties of an organic verdazyl biradical, J. Phys. Conf. Series, 査読有, in press
- ③ 細越裕子、有機化合物による低次元磁性体の構築と物性研究、物性研究、査読有、96巻、4号、2011、483-499
- ④ T. Kanzawa, S. Nishihara, H. Nojiri, and Y. Hosokoshi, Stationary Behavior in Effective Magnetic Moment and Magnetization of 2,3,6-Trifluorophenyl Nitronyl Nitroxide Radical Crystals, Bull. Chem. Soc. Jpn, 査読有, Vol.83, No.12, 2010, pp.1447-1454
- ⑤ I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, Y. Hosokoshi, K. Inoue Bose-Einstein condensation of semi-hard bosons in the S=1 dimerized organic compound F<sub>2</sub>PNNNO, J. Phys. Condens. Matter, 査読有, Vol.22, No.3, 2010, 036001
- ⑥ Y. Yoshida, 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 Alterbatubg-Bond Chain Compound F<sub>5</sub>PNNN, J. Phys. Soc. Jpn, 査読有, Vol.78, No.7, 2009, pp.074716-1~5

[学会発表] (計37件)

- ① Y. Tagawa, H. Yamaguchi, T. Ono, Y. Hosokoshi, Crystal structure and magnetic properties of a new heterobiradical with a nitroxide and a verdazyl PVNO, The 11th Tamura Memorial

Symposium~ Frontiers in Nano science ~  
2011年12月3日、大阪府立大学

- ② 永田慎太郎、多田晶美、山口博則、小野俊雄、下川統久朗、中野博生、野尻浩之、松尾晶、金道浩一、細越裕子、ビスフェルダジルビフェニルの結晶構造と磁性、第50回電子スピンスイエンズ学会年会、2011年11月16日、仙台国際センター
- ③ 岩下健、山口博則、小野俊雄、松尾晶、金道浩一、細越裕子、S=1有機スピндаイマー系 Br<sub>2</sub>Ph-BNO の構造と低温物性、第50回電子スピンスイエンズ学会年会、2011年11月16日、仙台国際センター
- ④ N. Hasegawa, H. Yamaguchi, T. Ono, K. Kindo, H. Suwa, S. Todo, Y. Narumi, A. Toda, Y. Nogami, Y. Hosokoshi, Physical properties of an organic S=1 ladder BIP-TENO in magnetic fields, 2011年11月14日、淡路夢舞台国際会議場
- ⑤ K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, T. Shimokawa, H. Nakano, T. Sakai and Y. Hosokoshi, The magnetic properties and crystal structures of m- and p-Ph-V<sub>2</sub>, The Fifth Japanese-Russian Workshop, 2011年11月14日、淡路夢舞台国際会議場
- ⑥ 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>5</sub>PNN, 26<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics, 2011年8月12日, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China
- ⑦ 岩瀬賢治、山口博則、野尻浩之、細越裕子、フェルダジル系有機ビラジカルの磁性、日本物理学会 第66回年次大会(2011)、2011年3月25日、新潟大学
- ⑧ 長谷川直哉、山口博則、金道浩一、諏訪秀磨、藤堂眞治、鳴海康雄、細越裕子、有機スピンラダーBIP-BNO, BIP-TENOの磁場中物性、日本物理学会 第66回年次大会(2011)、2011年3月25日、新潟大学
- ⑨ 天谷直樹、小畑直也、細越裕子、交替鎖反強磁性体 F<sub>5</sub>PNN の磁性における結晶依存性、第49回電子スピンスイエンズ学会、2010年11月12日、名古屋大学
- ⑩ 長谷川直哉、小西 悠作、細越裕子、S=1 スピンラダーBIP-TENO の不純物置換効

果、第49回電子スピンスイエンズ学会、  
2010年11月12日、名古屋大学

- ⑬ 岩瀬賢治、細越裕子、 $S=1$ 種を形成するフェルダジル系有機ビラジカルの構造と磁性、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑭ 多田晶美、下川統久朗、中野博生、松尾晶、金道浩一、野尻浩之、西原禎文、細越裕子、有機ビラジカルBIP- $V_2$ の分子内および分子間磁気相互作用、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑮ Y. Hosokoshi, Specific heat study of an organic tri-radical BIPNNBNO having  $S=1$  and  $S=1/2$ , 2nd International Symposium on Structural Thermodynamics "ISST-2010" (招待講演), 2010年8月9日, 千里ライフサイエンスセンター
- ⑯ 多田晶美、西原禎文、細越裕子、野尻浩之、金道浩一、有機ビラジカル BIP- $V_2$ の磁気相互作用、日本物理学会(2010年)第65回年次大会、2010年3月22日、岡山大学
- ⑰ M. Tada, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, H. Nojiri, The magnetic properties of an organic one-dimensional compound BIP- $V_2$ , International Symposium High Magnetic Field Spin Science in 100T VI, 2009年12月8日, 東北大学片平ホール
- ⑱ Yuko Hosokoshi, Doping effects on an organic  $S=1$  spin ladder, BIP-TENO, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, (招待講演)、2009年11月16日、淡路島国際会議場
- ⑲ 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( $F_4$ PNN,  $F_3$ PNN)の構造と磁性、第48回電子スピンスイエンズ学会年会(SEST2009), 2009年11月12日、神戸大学
- ⑳ 多田晶美、西原禎文、細越裕子、フェルダジル系有機ビラジカル BIP- $V_2$ の構造と磁性、日本物理学会秋季大会2009、2009年9月27日、熊本大学

[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・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

H21年度

西原禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号：00405341

H23年度

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