

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740241

研究課題名(和文)フェルダジルラジカルを用いた新奇量子スピン系の構築

研究課題名(英文) Novel quantum spin systems formed by verdazyl radical

研究代表者

山口 博則 (Yamaguchi, Hironori)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70581023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：フェルダジルラジカルを用いて多彩な新規量子スピン系の合成に成功した。第一原理分子軌道計算及び磁気測定の解析により、それらの磁気モデルを定量的に明らかにした。梯子の足方向に強磁性的な相関を持つ3種類のスピンラダー物質3-Cl-4-F-V、3-Br-4-F-V、3-I-Vにおいては、それぞれ低次元性とフラストレーションの効果で特異な磁気状態が観測された。3-I-Vの飽和磁場近傍に現れた非自明な磁気状態は、スピン多極子秩序である可能性が考えられた。4倍周期構造も持つ反強磁性一次元鎖  $\beta$ -2,6-Cl<sub>2</sub>-Vにおいては、基底状態を摂動計算により考察することで、多彩な実効的量子状態の形成を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A variety of new quantum systems were successfully synthesized by using verdazyl radical. Ab initio molecular orbital calculations and quantitative analyses of their magnetic properties revealed magnetic models formed by intermolecular magnetic interactions. In three types of spin ladders with ferromagnetic leg interactions, 3-Cl-4-F-V, 3-Br-4-F-V, and 3-I-V, unconventional magnetic phases were observed, which possibly originates from the interplay of low dimensionality and frustration. Nontrivial magnetic phase located near the magnetic saturation field in 3-I-V especially suggests development of molecular spin correlation. In  $\beta$ -2,6-Cl<sub>2</sub>-V forming an S=1/2 Heisenberg antiferromagnetic chain with fourfold periodicity, alternating and unique Ising ferromagnetic chains were found to be effective in the specific field regions from the perturbation treatment of the spin Hamiltonian.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：量子スピン系 スピンラダー 有機ラジカル

## 1. 研究開始当初の背景

従来の有機ラジカル磁性体では、分子のラジカル部にスピンの局在している場合が多く、分子接近の影響が小さいために、分子間の磁気相互作用が局所的になることが知られている。さらに、ラジカル関連のパターンに多様性が無く、分子間相関は反強磁性になる場合が殆どで、強磁性を示す物質は非常に少ない。これらの事が従来の有機ラジカル磁性体の、磁気モデルの形成において、多様性を阻害する原因となっていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、安定ラジカルの1つであるフェルダジルラジカルに着目した。従来扱われてきたラジカルに比べて磁性を担うスピンの分子内に広く分布している。そのため、分子接近によるラジカル相関の影響が大きくなり、局所的ではなく複数の方向で隣接する分子間に磁気相互作用が働くことが期待される。また、分子内の多くの元素上にスピン密度が分布しているために、ラジカル関連のパターンが複雑になり、分子間に強磁性相互作用が現れることも期待される。有機ラジカル磁性体は化学修飾を僅かに変化させるだけで、全く異なる多くの新規な物質を作り出すことが可能である。フェルダジルラジカルを持つ多種の新規磁性体を合成することで、相互作用の符号や方向に多様性が生じ、新しい磁気モデルの構築が可能になると考えた。

## 3. 研究の方法

### ・3-Cl-4-F-Vにおける量子状態の検証

梯子の足方向に強磁性相互作用を持つレッグフェロスピンラダー物質 3-Cl-4-F-V における量子相転移近傍の磁気状態を調べる。これまでの実験結果から基底状態の直上に約 3.5 K 程度の非常に小さなエネルギーギャップの存在が見積もられ、最低温度 1.8 K での測定では熱励起の影響で基底状態近傍の振る舞いを観測することができていない。そこ

で、極低温領域での磁化率及び比熱の測定を行い基底状態近傍の振る舞いを確認する。また、磁化曲線からは、理論的に予想されているような磁場誘起量子相転移の有無を明らかにする。

### ・フェルダジルラジカルを用いた新奇量子スピン系の構築

有機ラジカル磁性体においては、分子の化学修飾をほんの僅かに変更するだけで、分子の極性が変化して全く異なる分子配列を取り、全く異なる磁性を示す。よって 3-Cl-4-F-V における化学修飾を変えて様々な新規フェルダジルラジカル分子の合成および単結晶の育成を進める。それらの結晶構造及び磁気特性から磁気モデルの検証を進め、これまでに実現例の少ないスピントラップや梯子鎖などの擬次元磁性体において、新奇量子スピン系を構築し、新奇量子状態の発現を目指す

## 4. 研究成果

フェルダジルラジカルを用いて多彩な新規量子スピン系の合成に成功した。第一原理分子軌道計算及び磁気測定の解析により、それらの磁気モデルを定量的に明らかにした。梯子の足方向に強磁性的な相互作用を持つ 3 種類のスピンラダー物質 3-Cl-4-F-V、3-Br-4-F-V、3-I-V においては、それぞれ低次元性とフラストレーションの効果で特異な磁気状態が観測された。3-I-V の飽和磁場近傍に現れた非自明な磁気状態は、スピン多極子秩序である可能性が考えられた。4 倍周期構造も持つ反強磁性次元鎖  $\beta$ -2,6-Cl<sub>2</sub>-V においては、基底状態を摂動計算により考察することで、多彩な実効的量子状態の形成を明らかにした。

## 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 6 件)

1. H. Yamaguchi, H. Miyagai, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, K. Okunishi, and Y. Hosokoshi, "Fine-Tuning of Magnetic Interactions in Organic Spin Ladders", J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 033707, 査読有
2. K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, 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 **88** (2013) 184431, 査読有
3. 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  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnetic chain with fourfold periodicity", Phys. Rev. B **88** (2013) 174410, 査読有
4. K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, A. Matsuo, K. Kindo, H. Nojiri, and Y. Hosokoshi, "Crystal structure and magnetic properties of a verdazyl biradical  $m$ -Ph- $V_2$  forming a ferromagnetic alternating double-chain", J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 074719, 査読有
5. 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. **110** (2013) 157205, 査読有
6. H. Yamaguchi, S. Nagata, M. Tada, K. Iwase, T. Ono, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and T. Kawakami,

"Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-like lattice antiferromagnet  $p$ -BIP- $V_2$ ", Phys. Rev. B **87** (2013) 125120, 査読有

[学会発表](計 6件)

1. 山口博則, 宮外浩嗣, 小野俊雄, 河野洋平, 橘高俊一郎, 榊原敏郎, 下川統久朗, 細越裕子, "強磁性鎖から成るスピンラダー-3-I-V の低温物性", 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年3月28日, 東海大学
2. 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, 橘高俊一郎, 榊原敏郎, 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", 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学
3. 河野洋平, 榊原敏郎, 山口博則, 濱田領平, 細越裕子, "新規一次元鎖有機反強磁性体  $\alpha$ -2-Cl-4-F-V の極低温磁化測定", 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学
4. 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, 橘高俊一郎, 榊原敏郎, 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", 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月28日, 徳島大学
5. 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", 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25日, 徳島大学
6. 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, 橘高俊一郎, 榊原敏郎, 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", 日本物理学会 第68

回年次大会, 2013 年 3 月 26 日, 広島大学

〔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：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.p.s.osakafu-u.ac.jp/~yhoso/topic/b26C12V.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口博則 (Yamaguchi Hironori)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70581023