

称号及び氏名 博士（理学） 岩瀬 賢治

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 **Study on the Quantum Magnetic States in Various Spin Networks Constructed by Verdazyl Radicals**
(フェルダジル系有機ラジカルを用いた多様な量子スピンモデルの構築及びその量子磁気状態の研究)

論文審査委員 主査 細越 裕子
副査 久保田 佳基
副査 溝口 幸司
副査 小野 俊雄

Study on the Quantum Magnetic States in Various Spin Networks Constructed
by Verdazyl Radicals
フェルダジル系有機ラジカルを用いた多様な磁気格子の構築及びその量子磁気状態の研究

論文要旨

理学系研究科物理科学専攻
分子磁性研究室
岩瀬賢治

磁性を担うスピンの低次元的に配列する量子スピン系は、物質の量子力学的な特徴がマクロな物理量に現われる。近年では、磁気相互作用が競合したスピンプラストレーション系や強磁性及び反強磁性相互作用が共存する量子スピン系において、多彩な量子状態が発現するとして、注目を集めている。このようなエキゾチックな量子状態を検証するには、その発現が期待されているスピン格子の構築が必要不可欠である。有機ラジカル磁性体は、有機分子の多様性と分子配列の低次元性により、膨大な数の新規量子スピン系を実現すると期待されてきた。しかし、これまでに報告されてきた有機ラジカル磁性体は、分子構造及び分子軌道の特性による制約を受けて、単調な一次元的なスピン格子を形成する 경우가多く、新規スピン格子の構築を妨げる要因となっていた。有機ラジカル磁性体によるスピン格子の自由な設計及び構築には、これらの問題点を打破する必要がある。

本研究では、フェルダジルラジカル (以下 V と省略) に着目した。このラジカル種は磁性を担う電子スピンの分子内に広く分布する為、磁気相互作用を生じる分子間接近の数が増大し、磁気ネットワークが多方向に形成される。本研究においては、フェルダジルラジカルをベースに化学修飾を行う事で、こうしたフェルダジルラジカルの特性を利用した磁気ネットワークの構築を目指した。さらには、ピラジカル物質の分子設計性を利用する事により、強磁性および反強磁性相互作用が共存するスピン格子の実現に向けた物質創出に取り組んだ。

本論文は全 7 章から構成されている。第 1 章では量子スピン系及び有機ラジカル磁性体に関する先行研究を理論的及び実験的な事実に基づいて述べ、さらに本研究の目的について述べた。第 2 章で実験手法、装置概要、数値計算、及び分子軌道計算 (MO) に関する詳細に関して述べた。第 3 章では、モノラジカル $p\text{-Br-V}$ において元素置換による分子積層様式及び磁気相互作用の制御を試みた。第 4 章では、反強磁性的な分子内磁気相互作用が働くピラジカル物質 $p\text{-Ph-V}_2$ を用いた多次元スピン格子の構築を行った。第 5 章では、強磁性的な分子内磁気相互作用が働くピラジカル物質 $m\text{-Ph-V}_2$ において、強磁性相互作用と反強磁性相互作用の共存するスピン格子の構築を行った。さらに、分子形状がスピン格子の形成にどのような影響を与えているのかを考察した。第 6 章では、 $m\text{-Ph-V}_2$ をベースに化学修飾を行ったピラジカル物質 $m\text{-Ph-(VpCl)}_2$ を扱う事により、ピラジカル系における化学修飾が磁気ネットワーク形成に及ぼす影響を調べた。第 7 章においては、これら 4 つの物質に関するレビュー及び本研究における総括に関して述べた。

以下に各物質に関する詳細及び本論文の総括を記す。

第 3 章 擬一次元反強磁性鎖 $p\text{-Br-V}$

先行研究として臭素 (Br) の代わりにフッ素 (F) を用いた $p\text{-F-V}$ が報告されている。結晶構造からは一次元鎖の形成と、鎖間にプラストレーションを誘起する磁気相互作用の存在が示唆されるものの、磁気挙動にはプラストレーションに起因する特異性は観測されていない。 $p\text{-F-V}$ の F 原子を原子半径の大きな Br 原子に置換し (Fig.1(a))、分子積層様式と磁気相互作用の制御を試み、プラストレーションによる特異な量子磁気状態の発現を目指した。

単結晶構造解析の結果、 a 軸方向に分子が積層した一次元鎖の形成が見られた。隣接する分子の積層様式を Fig.1(b) に示すが、分子長軸を 120° 傾けて積層している。 $p\text{-F-V}$ では分子長軸をそろえた一次元積層であり、原子半径の大きな Br 原子に置換したことと、分子積層

様式の変化が見られた。1.8 K までの磁化率の温度依存性は、 $T = 20$ K においてブロードなピークを示し、温度低下に伴い有限の値に収束した (Fig.1(e))。これらの磁気特性を定量的に評価し、反強磁性次元鎖内磁気作用を $J_1/k_B = 31.5$ K と見積もった。 p -FDP-V と比べると分子積層様式の変化によって、磁気相互作用の大きさを一桁変調させることに成功した。結晶構造に基づく MO 計算は、次元鎖内磁気相互作用の大きさを定量的に再現し、鎖内次近接分子間 (J_2) 及び次元鎖間 (J_3) にも、1 K 以下の反強磁性相互作用の存在を示唆した。これらの相互作用を考慮すると、Fig.1(d) に示すようなフラストレーションを有する歪んだ三角格子を形成する。基底状態に関する詳細な知見を得る為、0.5 K の低温まで比熱測定を行った。零磁場では、 $T_{N1} = 0.74$ K 及び $T_{N2} = 0.6$ K において逐次相転移が観測され、磁場中でも同様の傾向が観測された (Fig.1(f))。これはフラストレーションの存在を示唆しており、三角格子の形成を示唆する実験結果が得られた。

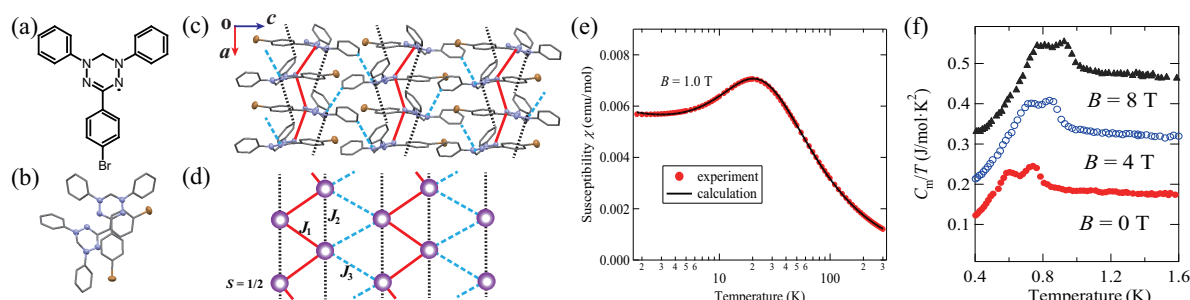


Figure 1: p -Br-V の (a) 分子構造、(b) 次元鎖を形成する隣接分子間の積層様式。(c) b 軸方向から見た結晶構造。実線は (b) に示す最近接分子間の原子間接近を示しており、黒色の点線及び青色の破線は鎖内次近接及び鎖間近接分子接近の原子間接近を表す。(d) 歪んだ三角格子。丸は $S = 1/2$ を表し、実線と黒色の点線は次元鎖内最近接および次近接分子間相互作用 (それぞれ J_1 , J_2) に、青色の実線は鎖間近接分子間相互作用に J_3 対応する。(e) 磁化率の温度依存性、(f) 磁気比熱 C_m を温度 T で除した C_m/T の温度依存性。

第 4 章 三次元的に結合した二本足梯子鎖格子 p -Ph-V₂

強い磁気相互作用から成る多次元的なスピン格子を構築できれば、その磁気状態を比較的容易に検証出来る。先行研究で報告されている p -BIP-V₂ (Fig. 2(a)) は、二次元的なスピン格子を形成する。 p -BIP-V₂ の分子内磁気相互作用は分子間磁気相互作用に比べて弱いため、分子内磁気相互作用を増大させる分子設計を行った。多次元的なスピン格子を形成するラジカルサイトの幾何学的配置を保ちつつ、ラジカル連結部位を短くした p -Ph-V₂ (Fig. 2(b)) を設計した。

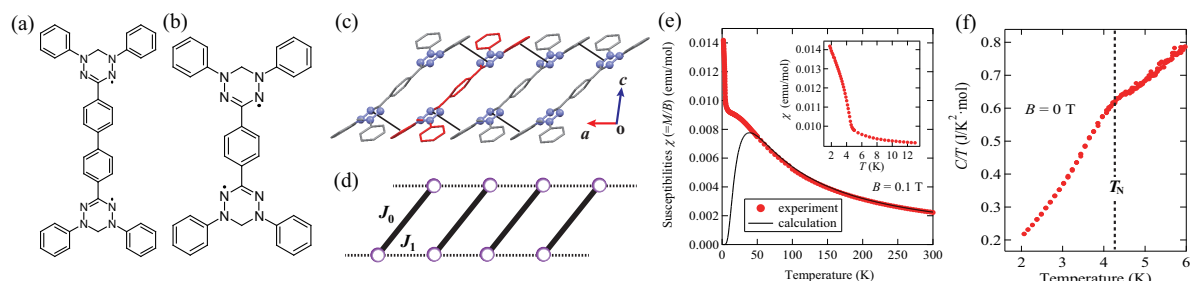


Figure 2: (a) p -BIP-V₂ 及び (b) p -Ph-V₂ の分子骨格。 p -Ph-V₂ の (c) 分子間接近及び (d) MO 計算から示唆されるスピン格子。色丸は $S = 1/2$ に、 $J_0 \sim J_2$ はそれぞれ分子内及び分子間相互作用に対応。(e) 磁化率の温度依存性。挿入図は磁化率の低温領域を示す。(f) ゼロ磁場下における比熱 C/T の温度依存性。

孤立分子の磁化測定から、分子内磁気相互作用を $J_0/k_B = 56.5$ K と見積もった。単結晶構造解析の結果、分子は反転対称性を持ち、2つのラジカルサイトは結晶学的に等価であった。分子平面を a 軸方向に積層させた鎖状構造 (Fig. 2(c)) が見られ、この分子間接近に働く磁気相互作用 (J_1) を足、分子内磁気相互作用 (J_0) を桁とする梯子格子 (Fig. 2(d)) の形成が示唆された。このモデルで磁化率の温度依存性を解析した結果、分子間磁気相互作用を $J_1/k_B = 33$ K として、30 K 以上の実験値を再現できた。30 K 以下の実験値と計算値とのずれは、梯子鎖間に分子間相互作用が存在することを示唆している。結晶構造に基づくMO計算の結果、梯子鎖間に、 J_1 よりも一桁小さい分子間相互作用 (J_2 、 J_3) の存在が示唆された。 b 軸方向に働く分子間強磁性相互作用 J_2 により、梯子鎖の各サイトが配位数2で結合した二層構造の二次元格子の形成が示唆される。さらに弱い分子間反強磁性相互作用 J_3 は、この二次元面を c 軸方向に連結し、三次元的な磁気格子の形成が示唆される。基底状態に関する詳細な知見を得る為、2 K までの比熱測定を行った結果、 $T_N = 4.3$ K において磁気相転移を示唆する異常が観測された (Fig. 2(f))。この温度以下で、磁化率が急激に上昇しており、磁化曲線からは、全体の数%程度の強磁性成分が観測された。この事から、 $T_N = 4$ K における磁気相転移は、弱強磁性転移と考えられる。

第5章 強磁性交替二重鎖 m -Ph- V_2

強磁性的な分子内磁気相互作用が働くように分子を設計した場合、強磁性及び反強磁性分子間相互作用から成るスピン格子の構築が期待される。ビラジカル物質 m -Ph- V_2 (Fig. 3(a)) において、強磁性及び反強磁性相互作用を含むスピン格子を構築し、その量子磁気状態に関する検証を目指した。

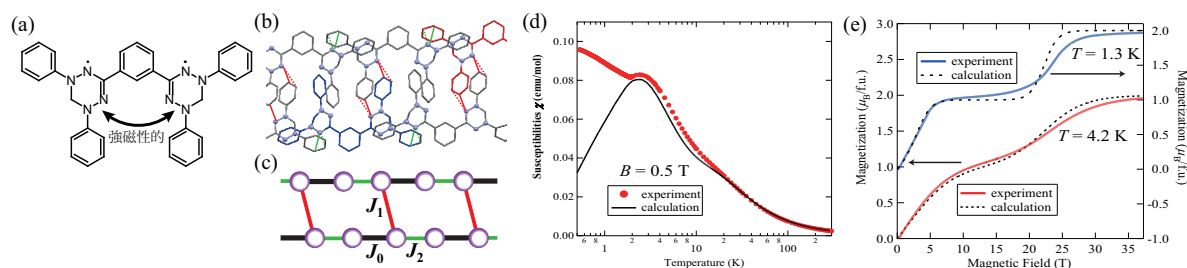


Figure 3: m -Ph- V_2 の (a) 分子骨格、(b) 分子間接近、及び (c) $S = 1/2$ 強磁性交替二重鎖。色丸は $S = 1/2$ に、 J_0 、 J_1 、及び J_2 はそれぞれ分子内、最近接分子間及び次近接分子間相互作用に対応。 (d) 磁化率の温度依存性及び (e) $T = 1.3$, 4.2 K における磁化曲線。

孤立分子の磁気測定から、分子内強磁性相互作用を $J_0/k_B = -28.5$ K と決定した。単結晶構造解析の結果、 3.9 Å 以下の接触を持つ複数の分子間接近が見られた。最近接分子間及び次近接分子間接近に、それぞれ J_1 、 J_2 の磁気相互作用が働くとする (Fig. 3(b))、 m -Ph- V_2 は Fig. 3(c) に示すような二重鎖を形成していると考えられた。磁気特性及び比熱の定量的な評価により、強磁性交替鎖 ($J_0/k_B = -28.5$ K、 $J_2/k_B = -7.1$ K) が反強磁性的 ($J_1/k_B = 42.8$ K) に結合した二重鎖モデルの形成を実証できた。このような強磁性交替二重鎖モデルは、これまでに報告例がない。磁化率の温度依存性は、10 K 付近でショルダーを示した後、3 K 付近で短距離相関の発達を示唆する低次元系特有のブロードなピークが観測された (Fig. 3(d))。10 K 付近で観測されたショルダーは部分的にスピンの消失していると考えられる。強磁場磁化測定の結果、5 T に至るまで磁化は線形的に増加し、5 T から 20 T に至る広い磁場領域において $1/2$ 磁化プラトーが観測された (Fig. 3(e))。これらの結果より、低温及び低磁場領域において、全スピンの半分が J_1 の強い反強磁性相互作用によって非磁性状態 (singlet) を形成していると考えられる。その磁気的な励起状態を介した実効的な磁気相関を摂動法で解析すると、強磁性的な次近接相互作用を有する反強磁性交替鎖が実効的な磁気モデルとなる。低温磁気状態について詳細な知見を得る為、0.47 K までの磁化、比熱、及び ESR 測定を行った。その結果、 T_N

= 1.9 K で長距離磁気秩序が観測された。このことから、実効的な反強磁性交替鎖モデルにおいて、singlet を介した磁気相関の発達によって、 $T_N = 1.9$ K の磁気相転移 (LRO) が起きていると考えることができる。つまり、量子的な singlet と古典的な LRO が協奏するユニークな量子磁気状態の形成が明らかになった。

第6章 二層蜂の巣格子 $m\text{-Ph-(VpCl)}_2$

第5章においては $m\text{-Ph-V}_2$ (Fig. 3(a)) は強磁性交替二重鎖を形成することを明らかにした。 $m\text{-Ph-(VpCl)}_2$ (Fig. 4(a)) では、 $m\text{-Ph-V}_2$ の分子骨格を基にスピン密度が分布する外側のフェニル基に塩素 (Cl) を修飾することにより、分子間磁気相互作用及び磁気ネットワーク形成に及ぼす影響に関して検証を行った。さらには、強磁性交替二重鎖を形成する $m\text{-Ph-V}_2$ をベースにする事で、強磁性及び反強磁性相互作用が共存したスピン格子の構築を目指した。

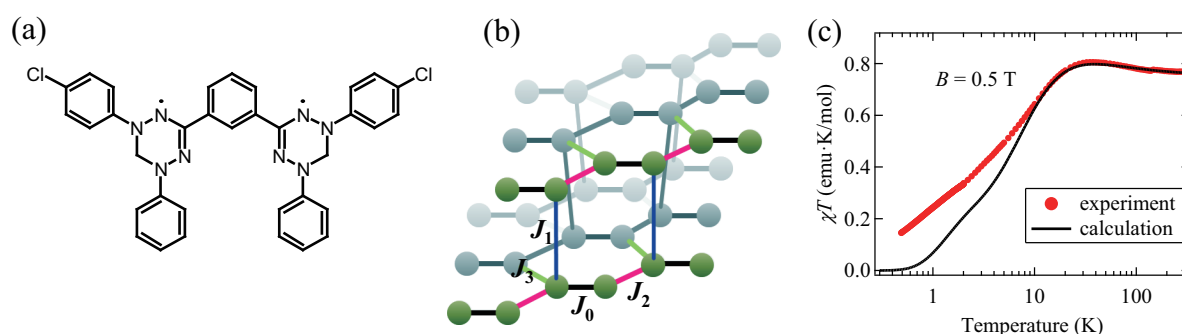


Figure 4: (a) $m\text{-Ph-(VpCl)}_2$ の分子構造及び (b) MO 計算から示唆された磁気格子。色丸は $S = 1/2$ に、 $J_0 \sim J_3$ はそれぞれ分子内及び分子間相互作用に対応。 (c) 磁化率と温度の積 χT の温度依存性。

単結晶構造解析の結果、 3.9 \AA 以下の接触を持つ複数の分子接近が見られた。結晶構造に基づく MO 計算の結果、最近接分子間に強い反強磁性相互作用が、第二及び第三次近接分子間には同程度の弱い分子間強磁性相互作用が働くことが示唆された。分子内及び最近接分子間相互作用を考慮すると 4 スピンクラスターモデルを形成する。この 4 スピンクラスターが第二及び第三次近接相互作用によって架橋されると、強磁性蜂の巣格子が最近接分子間相互作用によって反強磁性的に連結された二層構造の蜂の巣格子 (Fig.4(b)) の形成が示唆される。磁化率と温度の積 χT の温度依存性は、強い強磁性相互作用の影響で温度低下に伴い増大した後、 $T < 30 \text{ K}$ において、反強磁性相互作用の影響を受け減少した (Fig.4(c))。さらに、 $T = 4 \text{ K}$ 付近において χT の値は室温の半分の値で停留的な挙動を示す事から、半分のスピンの反強磁性相関により singlet を形成していると考えられる。MO 計算の結果に基づいて数値計算を行ったところ、4 スピンモデルで 10 K 以上の実験値を再現できた。10 K 以下の実験値と計算値のずれは分子間強磁性相互作用の影響を示唆しており、これらの分子接近を考慮すると $m\text{-Ph-(VpCl)}_2$ の磁気モデルは強磁性及び反強磁性相関が共存した二層蜂の巣格子を形成すると考えられる。

総括

本研究では、フェルダジラジカルの特性を最大限活かした新規物質の合成により、次元性を制御したスピン格子を創出した。また、ビラジカル物質における分子設計性を利用する事で、無機化合物を含め報告例の少ない強磁性及び反強磁性相互作用が共存した多彩な磁気格子の構築を戦略的に実現できた。本論文は、有機ラジカルによるスピン格子の自由なデザインへ向けた知見を与えるものであり、量子磁気状態に関する理解の進展に欠かせない重要な研究であると考えられる。

Publication List

1. “Crystal structure and magnetic properties of a verdazyl biradical m -Ph- V_2 forming a ferromagnetic alternating double-chain”
K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, A. Matsuo, K. Kindo, H. Nojiri, and Y. Hosokoshi.
Journal of the Physical Society of Japan, **82**, 074719-1-6, (2013).
2. “Quasi-one-dimensional $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain consisting of the organic radical p -Br- V ”
K. Iwase, H. Yamaguchi, T. Ono, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, Yohei Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, and K. Kindo.
Physical Review. B **88**, 184431-1-5, (2013).

Conference proceedings

1. “The crystal structure and magnetic properties of an organic verdazyl biradical”
K. Iwase, H. Yamaguchi, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi.
Journal of Physics: Conference Series, **400**, 032032-1-4 (2012).

Supplementary Publication List

1. “Magnetic Phase Transition in the Verdazyl Biradical Crystal p -BIP- V_2 ”
H. Yamaguchi, M. Tada, S. Nagata, K. Iwase, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi.
Journal of Physics: Conference Series, **400**, 032118-1-4 (2012).
2. “Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-like lattice antiferromagnet p -BIP- V_2 ”
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.
Physical Review B, **87**, 125120-1-8, (2013).
3. “Two-Dimensional Honeycomb Lattice Consisting of a New Organic Radical 2-Cl-6-F- V ”
Hironori Yamaguchi, Asano Toho, Kenji Iwase, Toshio Ono, Takashi Kawakami, Tokuro Shimokawa, Akira Matsuo, and Yuko Hosokoshi.
Journal of the Physical Society of Japan, **82**, 043713-1-5, (2013).
4. “Unconventional Magnetic and Thermodynamic Properties of $S = 1/2$ Spin Ladder with Ferromagnetic Legs”
H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, and Y. Hosokoshi.
Physical Review Letter, **110**, 157205-1-5, (2013).
5. “Various regimes of quantum behavior in $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain with fourfold periodicity”
H. Yamaguchi, T. Okubo, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi.
Physical Review B, **88**, 174410-1-5, (2013).

6. “Fine-Tuning of Magnetic Interactions in Organic Spin Ladders”
Hironori Yamaguchi, Hirotsugu Miyagai, Tokuro Shimokawa, **Kenji Iwase**, Toshio Ono, Yohei Kono, Naoki Kase, Koji Araki, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Takashi Kawakami, Kouichi Okunishi, and Yuko Hosokoshi
Journal of the Physical Society of Japan, **83**, 033707-1-4, (2014).
7. “Field-induced Incommensurate Phase in the Strong-Rung Spin Ladder with Ferromagnetic Legs”
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.
Physical Review B, **89**, 220402(R)-1-5, (2014).

学位論文審査結果の要旨

磁性を担うスピンの低次元的に配列する量子スピン系は、物質の量子力学的な特徴を端的に現すモデルとして注目されてきた。本研究は、フェルダジル系有機ラジカルの分子設計により、一次元から二次元系にわたる様々な磁気格子の構築を行い、その量子磁気状態の考察を行った。

本論文は、第3章で、ハロゲン原子の置換による分子間配列様式の変化と、これを利用した磁気格子設計について扱った。**Br**原子の置換により一次元鎖内で分子がねじれて積層し、鎖内の次近接分子間の接近が可能となり、また、鎖間にも磁気相互作用を生じうる分子間接近を生じた。比熱測定において観測された逐次相転移は、この物質が単純な一次元反強磁性物質ではないことを示している。鎖内次近接および鎖間の磁気相互作用による磁氣的フラストレーションの効果として理解された。第4章と第5章では、分子内に**2**つのラジカルを配したビラジカルを利用して、分子間磁気ネットワークの制御を行った。ビラジカル化することで、スピン密度が染み出す π 共役系の分子間接近による**50 K**クラスの強い分子間磁気相互作用の発現が観測された。第4章では分子積層による二本足梯子鎖が形成された。梯子鎖間相互作用による三次元性は磁気相転移をもたらし、弱強磁性の起源としてジャロシンスキー・守谷相互作用が議論された。第5章では、分子内に強磁性相互作用を持つビラジカルを用いて、一次元強磁性鎖が反強磁性的に連結された蜂の巣一次元鎖を初めて合成することに成功した。磁化曲線は二段階の飽和過程を示し、磁場中磁気状態が議論された。第6章では、ここまでの知見を元に、分子内に強磁性相互作用を含むビラジカルにおいて、スピン密度の染み出しが大きい π 共役系へのハロゲン置換が行われた。これにより、蜂の巣一次元鎖が連結された二層構造の二次元蜂の巣格子が実現された。

以上のように、本研究は、有機ラジカルの分子設計性を利用して、一次元・二次元系の新規スピンモデル物質を戦略的に合成し、低温磁場中磁気挙動を明らかにした。量子磁気状態の理解を深め、今後の物質設計指針を与える重要な研究成果と言える。本委員会は、本論文の審査、最終試験の結果に基づき、博士（理学）の学位を授与することを適当と認める。