

有機フェリ磁性鎖の鎖間相互作用とその量子効果
Quantum Effects in Organic Ferrimagnetic Chains
with Interchain Interactions

(日本化学会推薦)

代表研究者 大阪府立大学 細越裕子
Osaka Prefecture University Yuko Hosokoshi

We have developed the study of mixed spin systems with $S=1/2$ and $S=1$. Our organic polyradical approach efficiently yielded organic triradials, PNNBNO and BIPNNBNO. In the crystals, BIPNNBNO molecules form ferrimagnetic chains. The large torsion angle between the $S=1$ and $S=1/2$ radical planes results in the contacts between not only the nearest neighbouring chains but also the next-nearest neighbouring chains. The system is two dimensional and no magnetic phase transition is observed down to 35 mK. The angular dependence of the linewidth of X-band EPR (electron paramagnetic resonance) shows two-dimensional nature of this material. An anomaly was observed at ca. 4 K in the temperature dependence of the static magnetic susceptibility and X-band EPR g-factor, which is related to the spin frustration. The magnetization process exhibits an energy gap below 4.5 T and 1/3 magnetization plateau between 6-23 T. Moreover, very narrow magnetization plateau of 2/3 appears at around 26 T. These properties are

related to the quantum effects in organic radical spin systems.

研究目的

有機磁性研究は、1991年に有機強磁性体が日本で発見されたことを契機とするが、2001年の有機フェリ磁性体の発見や、スピンラダーにおける量子効果の発現など新しい展開を見せている。我々は有機ポリラジカルアプローチによって分子内磁気相互作用を制御し、結晶中で反強磁性ネットワーク形成させることで様々なスピン空間構造の構築研究を展開してきた。本研究では分子内に $S=1$ と $S=1/2$ のスピン対を形成させることでフェリ磁性構築単位とし、分子構造と結晶中のフェリ磁性鎖構造の関係、鎖間相互作用と磁性の関係について考察する。また、フェリ磁性は従来古典スピン描像で理解されてきたが、軽元素から構成される有機磁性体は等方的な量子スピン系である。有機磁性体における磁気構造・量子効果について新しい知見を得ることを目的とする。

研究経過

1. $S=1$ と $S=1/2$ のスピン対を含むトリラジカル

ニトロキシド系ビラジカル BNO [= *m*-phenylenebis(*N*-*t*-butylnitroxide)] の分子内強磁性相互作用は $2J/k_B \geq 600$ K と非常に大きく、室温以下で $S=1$ 種として振る舞うことを報告している。この BNO ユニットを含むトリラジカルについて、磁気相互作用を検討した。分子内磁気相互作用の符号(強磁性/反強磁性)は、トポロジー的に決定されることを既に報告している。BNO ユニットにニトロニルニトロキシド(NN)を置換した PNNBNO においては、BNO と NN 間の磁気相互作用は反強磁性的になる。実際、磁気測定から見積もられた反強磁性相互作用の値は $2J/k_B \geq -210$ K である。PNNBNO の分子内磁気相互作用は分子間磁気相互作用に比べてはるかに大きく、これを数 10K 程度にチューニングするには、BIPNNBNO のベンゼン環をビフェニル環に置換する方法がある。BIPNNBNO を合成し、その反強磁性磁気相互作用を $2J/k_B = -30$ K と見積もった。 π 共役系が長くなりラジカル間距離が離れたことによって、磁気相互作用が 14% に減少した。分子内に $S=1/2$ を 2 つ強磁性的に結合させたビラジカル系においては、ベンゼン環とビフェニル環の鎖は 23% であった。また、PNNBNO の NN をイミノニトロキシド(IM)に置換してスピンの局在性を高めた PIMBNO においては反強磁性相互作用が $2J/k_B = -150$ K と 70% に減少した。これに対しビラジカル系では IM の効果は 34% であった。この大きな差は PNNBNO, PIMBNO がともに鏡面对称性を持つ平面分子であるのに対し、ビラジカル系ではラジカル平面がねじれていることに関係付けられる。ラジカル間磁気相互作用

用の大きさは、ラジカル間距離・ラジカル平面間のねじれ角といった π 共役の程度に依存することが示された。

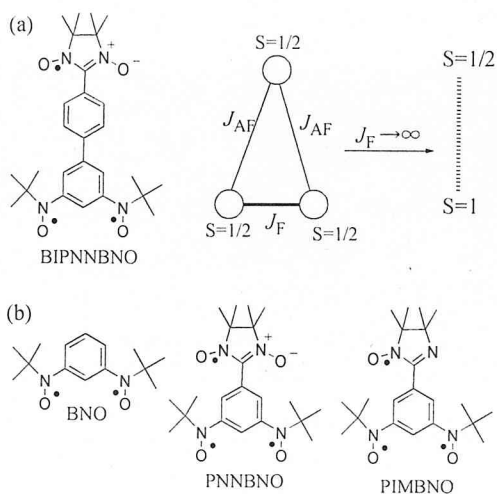


Fig.1(a) Molecular structure of BIPNNBNO and its magnetic model. (b) Molecular structures of related materials.

2. フェリ磁性鎖構造と鎖間相互作用

対称平面分子 PNNBNO は head-to-tail 様式で分子平面を積層させたフェリ磁性梯子鎖構造を取った。 $S=1/2$ と $S=1$ の分子内反強磁性相互作用が梯子の桁を形成し、梯子の足に相当する分子間反強磁性相互作用が $S=1$ と $S=1/2$ の間に働いている。1 本の梯子鎖は 4 本の梯子鎖に囲まれ、最近接鎖間相互作用は $S=1$ と $S=1/2$ の間に反強磁性的に働く。その結果、三次元的フェリ磁性構造が実現した。比熱の温度依存性は λ 型のピークを示し、三次元的なフェリ磁性秩序が観測された。

一方、BIPNNBNO は映進対称性をもつ分子間で side-by-side にフェリ磁性鎖を形成した。分子間で BNO と NN の $O \cdots O$ 原子間に 3.95 Å の接近がみられ、ここに反強磁性相互作用が生じる。分子内および分子間反強磁性相互作用によって $S=1$ と $S=1/2$ が交互に結ばれたフェリ磁性鎖が b 軸方向に形成された。鎖間相互作用が a 軸方向に生じるが、分子長軸方向である c 軸方向には磁気相互作用が遮蔽され、二次元的な構造となっている。鎖間相互作用の特徴は、分子平面が大きくねじれているために最近接鎖間相互作用のみならず、次近接鎖間相互作用が生じることである。最近接鎖間には、 $S=1/2$ ユニットである NN 間に $N \cdots O$ 間原子間距離 4.42, 4.74 Å の接近がみられ、ここに反強磁性相互作用が生じる。次近接鎖間には $S=1$ ユニットである BNO の $O \cdots O$ 間原子間距離 4.66 Å の接近がみられ、ここにも反強磁性相互作用が生じる。これらフェリ磁性鎖

間の最近接および次近接相互作用を全て考慮しようとするすると矛盾を生じ、この系がスピンプラストレーションを含む系であることが推察される。比熱測定においては、系の低次元性を反映して、35 mK まで磁気秩序が観測されていない。

3. 磁性

BIPNNBNO 結晶および、非磁性ポリビニレンクロライドマトリックス中の希薄固体の磁化率の温度依存性を比較することにより、40 K 以下で分子間相互作用が支配的になることが明らかとなった。20 K になだらかなピークを示し、4.5 K 付近で鋭いピークを示した後、急激にゼロに向かって減少する。類似の挙動がカゴメ反強磁性体で報告されている。この物質がスピンプラストレーションを持つことを示していると考えられる。

BIPNNBNO 単結晶を用いた X バンド電子スピン共鳴実験を行った。室温における線幅の角度依存性は W 字型をしており、これは二次元磁性体に特徴的な振る舞いである。g 因子の温度依存性は 4 K で屈曲を示したが、これは磁化率の温度依存性のピーク温度と一致する。線幅は 20 K 以下で増大した。磁化率がなだらかなピークを示すこの温度領域で磁気相関が発達することが分かる。20 K 以下の線幅の増大は a, c 軸で顕著であり、4 K 以下で急激に増大した。これは磁化率の鋭いピークと対応しており、鎖間相互作用と分子内磁気相互作用の競合を示唆する。

磁化の磁場依存性の測定を 0.5 K で行なったところ、4.5 T 以下で磁化はゼロであり、非磁性の基底状態を持つことが明らかとなった。4.5 T 以上の磁場中で磁化が現れ、6 T で $1\mu_B$ に達したのち 23 T まで一定値をとった。この飽和磁化 ($3\mu_B$) の 1/3 磁化 1/3 プラトローは $S=1$ と $S=1/2$ のフェリ磁性配列に相当する。23 T 以上で再び磁化は増大し、29 T で飽和磁化 $3\mu_B$ に達する。さらに微分曲線 dM/dH から、26 T 付近に、磁化の値 $2\mu_B$ の幅の狭い 2/3 プラトローが存在することが分かった。この 2/3 プラトローの出現は非自明なものであり、スピンプラストレーションの存在と関係があると考えている

また、 ^1H -NMR 測定においては、核スピン-格子緩和率 (T_1^{-1}) が熱活性型の挙動を示し、これはエネルギーギャップの存在を反映している。ギャップ相とプラトロー相の間の磁場領域では、温度低下に伴い T_1^{-1} の増大が観測された。これは一次元系の朝永-ラッティンジャー液体状態と類似の挙動である。

まとめ

有機ポリラジカルアプローチを用いて分子内に $S=1$ と $S=1/2$ の反強磁性スピン対を形成する分子 BIPNNBNO を合成した。分子内および分子間相互作用によって $S=1$ と $S=1/2$ を交互に配列させたフェリ磁性鎖構造を実現した。フェリ磁

性鎖間には二種類の相互作用が生じたが、分子長軸方向には磁気相互作用が遮蔽された二次元磁性体とみなすことができる。EPR 測定から系の二次元性が支持され、比熱測定においても磁気秩序が生じない。鎖間相互作用においてはラジカル平面のねじれ角の自由度が重要な役割を果たし、最近接鎖間および次近接鎖間に反強磁性的な相互作用が生じた。その結果スピンプラストレーションが誘起され、磁化率、磁化過程、EPR などにおいて特異な量子効果が観測された。

研究発表

口頭発表

1. Yuko Hosokoshi ; 「Spin Network composed of organic polyradicals」、Kyushu Institute of Technology International Symposium on Multifunctional Molecular Magnets (KIT-ISMMM 2004)、(九州、2004)
2. Yuko Hosokoshi, Katsuya Inoue, 「X-band EPR Study of Mixed Spin Systems with $S=1$ and $S=1/2$ 」、International Symposium on Quantum Spin Systems (QSS04)、(湘南、2004)
3. 神澤恒毅, 細越裕子, 西原禎文, 野尻浩之 ; 「二次元スピンプラストレーション系 BIPNNBNO の強磁場 ESR」、日本物理学会第 61 回年次大会 (愛媛、2006)

誌上発表

1. Yutaka Fujii, Hiroki Hashimoto, Atsushi Mori, Akihiro Tanaka, meiro Chiba, Yuko Hosokoshi, Katsuya Inoue, Yoshiyuki Yamamoto, Hidenobu Hori; "Nuclear Magnetic Relaxation of Proton in Organic Radical Antiferromagnet BIPNNBNO around Critical Field Region", *Prog. Theo. Phys. Suppl.*, 159, 118 (2005).
2. Yuko Hosokoshi. Katsuya Inoue, "Quantum Spin magnetism in Nitroxide-based Compounds" in *Carbon-Based Magnetism* Eds. by T. Makarova and F. Palacio, Elsevier B.V., pp. 107-130 (2005)