

1B01

フェルダジルビラジカルによる二次元磁気格子形成

(大阪府立大院理¹、神戸大学連携創造セ²、阪大院理³、兵庫県立大物質理学⁴、東大物性研⁵)
○細越裕子¹、岩瀬賢治¹、山口博則¹、多田晶美¹、小野俊雄¹、下川統久朗²、川上 貴資³、中野博生⁴、松尾晶⁵、金道浩一⁵

Formation of two-dimensional magnetic lattices by verdazyl biradicals

(Osaka Pref. Univ.¹, Kobe Univ.², Osaka Univ.³, Univ. of Hyogo⁴, ISSP, Univ. Tokyo⁵)

Y. Hosokoshi¹, K. Iwase¹, H. Yamaguchi¹, M. Tada¹, T. Ono¹, T. Shimokawa², T. Kawakami³, H. Nakano⁴, A. Matsuo⁵, K. Kindo⁵

【序】近年、量子スピン系としての有機磁性体研究が注目されている。安定有機ラジカルとして知られるフェルダジルは、嵩高いアルキル基を含まない π 共役平面性分子であり、スピン密度が分子全体に広く分布することが特徴である。強い磁気相関を二次元的に発現するフェルダジルビラジカル(p -Ph- V_2 , p -BIP- V_2)について報告する。

【結果と考察】

〔分子内磁気相互作用〕

非磁性 PVC で希釈した系の磁化測定から、分子内磁気相互作用はいずれも反強磁性的であり、 p -Ph- V_2 , p -BIP- V_2 それぞれ 56.5K, 8.8 K と見積もった ($H = JS_1 \cdot S_2$)。ビラジカルを連結するフェニレン基の数が 1 から 2 に増えることで、磁気相互作用の大きさが 2 割程度に減じることは、強磁性相互作用の系と同様の傾向である[1]。Gaussian09 を用いた分子軌道計算(UB3LYP/6-31G)からも同様な傾向が見られた。[2]

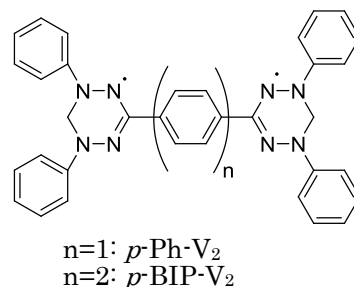
〔 p -Ph- V_2 〕 [3]

スピン密度分布：

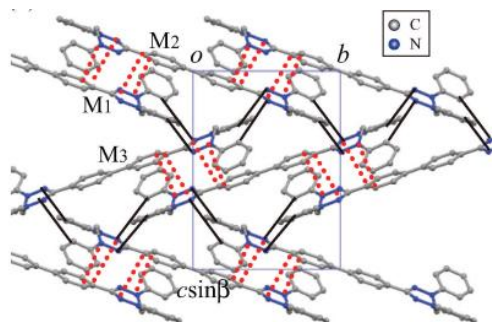
結晶構造で得られた原子座標と用いた分子軌道計算から、スピン密度分布は、フェルダジル環に 61%、N 原子に直接連結するフェニル基にそれぞれ 16%、ラジカルを連結するフェニル基上に 7% と見積もられた。この計算結果は、溶液の ESR 測定結果や、TPV に関する NMR 測定の結果[4]と対応している。

結晶構造：

室温において空間群 $P2_1/n$, 格子定数 $a = 10.917(4) \text{ \AA}$, $b = 10.477(4) \text{ \AA}$, $c = 14.961(7) \text{ \AA}$, $\beta = 110.13(2)^\circ$ であった。分子内に対称心を含み、2 つのラジカルサイトは結晶学的に等価である。分子



(a)



(b)

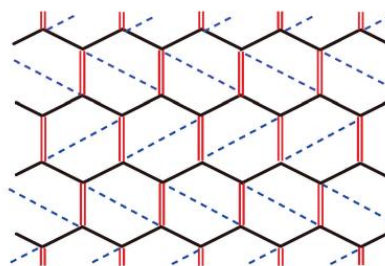


図 1(a) p -BIP- V_2 の結晶構造。 a 軸方向から見た図。
(b) p -BIP- V_2 の磁性モデル(点線：分子内相互作用 (J_1)、二重線：分子間相互作用 (J_2 , M_1 - M_2)、実線：分子間相互作用 (J_3 , M_1 - M_3))

の平面性は良い。結晶構造を図 1(a)に示す。二種類の分子間接近により、*bc* 面内に二次元面が形成されている。この 2 種類の分子間相互作用によって蜂の巣格子が形成され、分子内相互作用は六角形を対角方向に架橋する。図 1(b)に磁性モデルを示すが、蜂の巣格子と正方格子の中間のモデルとなる。

磁性：

4.2 K における磁化曲線は線形的に増大し、60 T において $0.9\mu_B$ に達した(飽和磁化は $2\mu_B$)。分子内相互作用は上述のとおり 10 K 弱であることから、分子間に強い反強磁性磁気相関が働くことが分かる。一次元系の磁化曲線は強い量子効果により逆 S 字型を描くため、ここで観測された線形的な磁化の増大は、二次元磁気相関に対応すると考えられる。2 種類の分子間接近に対して分子軌道計算を行うと、 $J_2/k_B = 41.2$ K, $J_3/k_B = 31.4$ K と見積もられ、二次元性はよい($J_2/J_3 = 1.3$)と考えられる。

磁化率の温度依存性は 25 K にブロードピークを示す。磁化率挙動も一次元鎖モデルでは再現できず、系の二次元性を支持する。図 1(b)のモデルに対して量子モンテカルロ計算を行い、磁化率・磁化を解析した。分子内磁気相互作用を $J_1/k_B = 8.8$ K に固定し、 J_2 と J_3 の平均の相互作用 $J_2/J_1 = J_3/J_1 = 4.5$ ($J_2/k_B = J_3/k_B = 39.6$ K) を決定することができた。

低温の磁化・比熱測定から、 $T_N = 7.5$ K の反強磁性体と結論した。2 K の微分磁化からスピンプロップ磁場は 0.3 T と見積もられ、小さい磁気異方性は双極子相互作用として理解できる。

[*p*-Ph- V_2]

空間群 $P\bar{1}$ に属し、分子内に対称心を含むため 2 つのラジカルサイトは結晶学的に等価である。分子の平面性は良い。分子間には 2 種類の分子間接近が見られ、分子内磁気相互作用 (約 50 K) を考え合わせると、磁性モデルは二次元的であり、正方格子に近い。磁化曲線は 50 T で $0.6\mu_B$ に達することから、*p*-BIP- V_2 同様に強い反強磁性相関が働くことが分かる。磁化率の温度依存性を二次元正方格子で解析し、分子内および 2 種類の分子間相互作用の平均値を $J/k_B = 35.3$ K と見積もった。

低温における磁化・比熱測定から、 $T_N = 4$ K の弱強磁性体と結論した。

【まとめ】

フェルダジラジカル結晶において、分子間に 50 K 程度の強い磁気相関が容易に実現できることが示された。分子の形と次元構造に相関がみられた。

【参考文献】

- [1] Y. Hosokoshi et al., *Phys. Rev. B*, **60**, 12924 (1999), H. Kumagai et al., *New J. Chem.*, **24**, 537 (2000)
- [2] 過去に *p*-Ph V_2 粉末試料について、キュリー一定数から分子内相互作用を強磁性的とする報告がある[N. Azuma et al., *J. Chem. Phys.*, **61**, 2294 (1974).]
- [3] H. Yamaguchi, S. Nagata, M. Tada, K. Iwase, T. Ono, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo and K. Kindo, T. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **87**, 125120/1-8 (2013).
- [4] P. Kopf, K. Morokuma, and R. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **54**, 105 (1971).