

有機分子により五角形から成る量子磁気ネットワークを実現

～物性科学の未踏領域を開拓～

研究成果のポイント

- ◆有機化合物の設計性を効果的に取り込んだ有機磁性体 α -2,6-Cl₂-V によって、五角形が頂点を共有して広がる新しい磁気ネットワーク（注1）を実現した。
- ◆五角形のフラストレーション（注2）がもたらす量子状態を実現し、物性科学の未踏領域を開拓。
- ◆有機化合物による多彩な磁性体のデザインが可能であることを実証し、量子物性を取り込んだ磁性材料開発への道を拓いた。

公立大学法人大阪府立大学 大学院理学系研究科の山口博則准教授、小野俊雄准教授、細越裕子教授、東京大学物性研究所の大久保毅特任研究員、橘高俊一郎助教、榊原俊郎教授、防衛大学の荒木幸治助教らの研究グループは、有機化合物の設計性を利用して新しいタイプの有機磁性体を合成し、五角形から成る量子的な磁気ネットワークを実現しました。本研究成果は、オープンアクセス電子ジャーナル「Scientific Reports」に掲載(2015年10月16日)されました。

奇数角形の網の目から成るフラストレーション系の磁気ネットワークは、スピンの量子性を反映した新しい磁気状態を示します。これまでに最も単純な三角形の網目を持つ場合について非常に多くの研究が行われてきました。その一方で、次の奇数角形である五角形の網目を持つ場合は物性科学の未踏領域でした。そこで本研究グループは、有機化合物が設計性と多様性に富むことを利用して、磁性体のデザインを試みました。

具体的には、安定有機ラジカル的一种であるフェルダジルラジカルを基本骨格として、2,6-Cl₂-V [=3-(2,6-dichlorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl]を設計し、合成しました(図1参照)。2か所の水素原子を塩素原子に置き換えることで、 π 共役平面のねじれた分子骨格を実現しています。 α 相結晶においては、ねじれた五角形が頂点を共有して三次元的に広がる新しい磁気ネットワークが実現されていることが明らかになりました。そしてこの物質の磁気特性を調べると、磁化の量子化を含む特異な量子物性が観測されました。本研究成果は、量子磁性体（注3）の研究に五角形のフラストレーションという新たな方向性を提唱し、新しい量子現象の解明をもたらすと期待されます。また、有機化合物による磁性体のデザインが可能であることが実証され、量子物性を取り込んだ磁性材料の開発につながるものと期待されます。それにより、ナノテクノロジーを駆使した革新的な材料開発が実現できます。

研究論文名: Experimental realization of a Quantum pentagonal lattice (量子五角形格子の実験的な実現)
Scientific Reports 掲載 URL <http://www.nature.com/articles/srep15327>

1 背景

有機化合物は分子設計性と多様性を持ち、今日までに数 100 万種類に及ぶ有機分子が人工的に合成されてきました。それらに不対電子を持たせてラジカルにすることで、有機磁性体の形成が可能になります。有機化合物は無機化合物と比べてはるかに自由度が高く、莫大な数の新しい磁性体を生み出すことができると期待されてきました。近年の磁性体研究で高い関心が持たれているフラストレーション系において、最も単純な奇数角形である三角形の網目を持つ磁気ネットワークについては、これまでも非常に多くの研究が行われてきたのに対して、次の奇数角形である五角形の網目を持つ磁気ネットワークについての研究は、理論・実験ともにわずかしかな行われておらず、ほぼ未踏のフロンティアでした。

2 研究内容

今回、本研究グループは、安定有機ラジカルの 1 つであるフェルダジルラジカルの分子設計により、図 1 に示す 2,6-Cl₂-V [=3-(2,6-dichlorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl] を合成しました。2 つの水素原子を塩素原子で置き換えたことで、ラジカルサイトの窒素原子との間の静電反発と相まって、単結合を介した π 共役系の上に 90 度に近い大きなねじれが誘発されています。結晶学的に独立な 2 分子が、ねじれた π 共役系を介して多方向に相互作用することで、ねじれた五角形が頂点を共有して三次元的に広がる新しい磁気ネットワークを実現していることが明らかになりました(図 2 参照)。低温で磁場の磁場依存性を調べた結果、飽和磁化の 1/3 で磁化が一定値をとる、量子効果による明瞭なプラトーが観測されました(図 3 参照)。これは、五角形を形成するスピンの一部がシングレットと呼ばれる量子的な状態を形成して消失しているために生じたと考えられます。さらに、飽和の直前では、磁化の磁場による微分の値が一定値となるような特異な傾向が観測されています。対応する磁場中での比熱においても、何らかの相転移に向かうような振る舞いが見られており、五角形のつくる量子性と関連した新奇な量子状態の形成が予想されています。

3 今後の展開

本研究は、有機化合物の設計性と多様性を効果的に取り入れた新しいタイプの有機磁性体によって、これまでに実現例のない、五角形から成る量子磁気ネットワークを実現しました。そのような五角形のつくるフラストレーションは物性科学の未知領域です。本研究成果は、量子磁性体の研究に五角形をベースとした新たな方向性を提唱し、新たな量子現象の発現と解明をもたらすと期待されます。また、この成果は、有機化合物による多彩な磁性体のデザインが可能であることを実証するもので、量子物性を取り込んだ量子磁性材料の開発につながるものと期待されます。

4 研究助成金等

本研究は、基盤研究(C)「有機ラジカル結晶を用いた二次元量子磁性体の構築とそのスピン状態の解明」(研究代表者：細越裕子 大阪府立大学大学院理学系研究科)およびその他の支援を受けて完成しました。

5 解説図

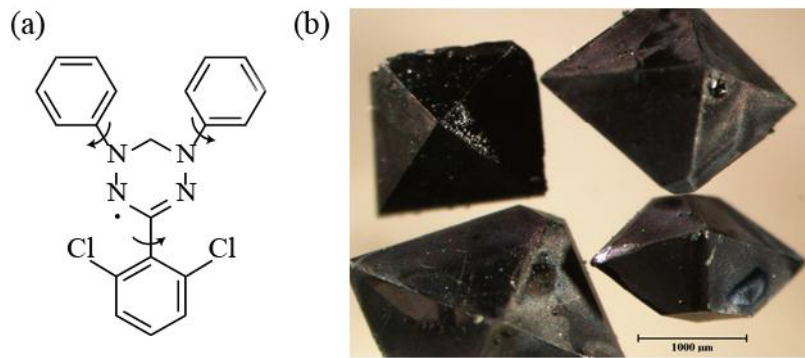


図 1: 2,6-Cl₂-V の(a)分子構造と(b) α 相結晶の写真

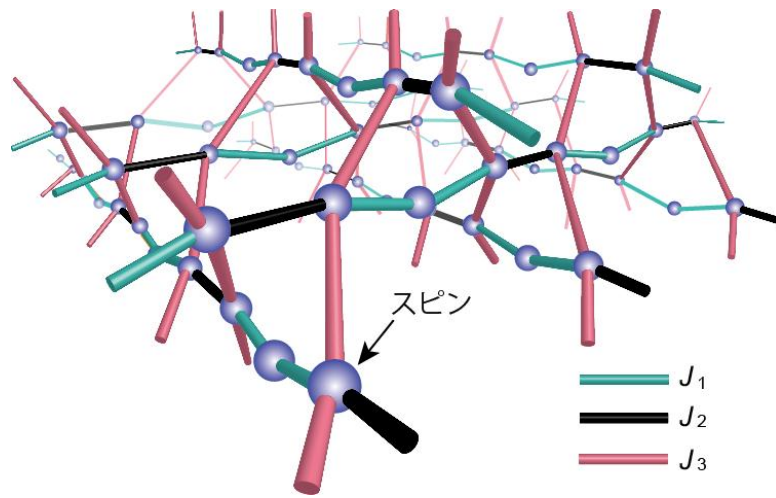


図 2: α -2,6-Cl₂-V 結晶中の、ねじれた五角形から成る量子磁気ネットワーク。青丸で表される大きさ 1/2 のスピンの、三種類の相互作用 J_1 、 J_2 、 J_3 によって繋がり、三次元的に広がる。

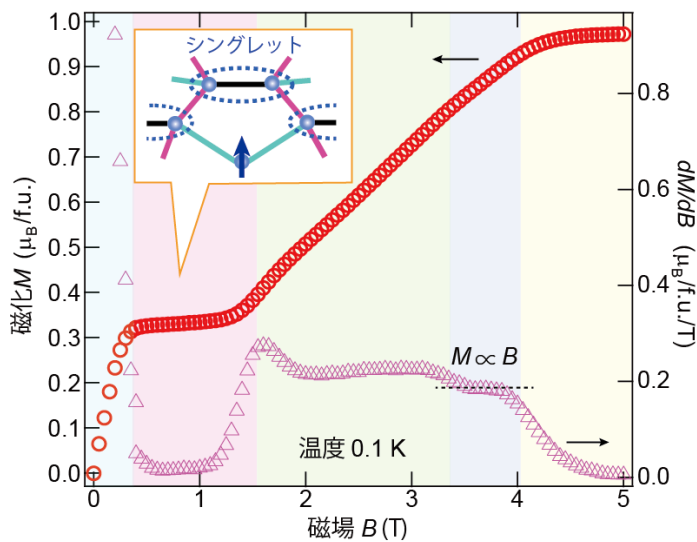


図 3: α -2,6-Cl₂-V で観測された測定温度 0.1 K での磁化曲線。桃色の磁場範囲で飽和磁化の 1/3 のプラトー、水色の磁場範囲で微分が一定値を取る特異な傾向が観測された。

6 用語解説

(注 1) 磁気ネットワーク：磁性体中では、電子の自転運動に対応する物理量であるスピンの、小さな磁石のような振る舞いをして磁気を担っている。スピン同士は交換相互作用と呼ばれる相互作用によってつながれており、スピンの場所を頂点、相互作用を辺として形作られる点と辺の集合を磁気ネットワークという。この磁気ネットワークは磁性体の性質を決める重要な要因となっている。

(注 2) フラストレーション：磁気を担うスピンは、スピン間に働く交換相互作用によって、磁気ネットワーク上で互いに平行あるいは反平行に向きをそろえようとする。スピンの幾何学的配置や交換相互作用の競合によって、どのようなスピン配列にしても全ての相互作用を完全に満足できなくなる状況を物理学上ではフラストレーションという。幾何学的なフラストレーションを引き起こす最小の単位が三角形で、その次に小さいものが五角形である。

(注 3) 量子磁性体：磁性体を構成する小さな磁石とされるスピンは、本来は量子力学的な量であり、厳密には磁石のように単純なモデルでは説明できない。スピンのサイズがより小さく、隣接するスピンの数がより少ないほど、量子力学的な本性が顕著に現れる。スピンの量子性によって量子的な物性を示す磁性体は量子磁性体と呼ばれる。有機ラジカルは、スピンのサイズが最小値の $1/2$ であるため、量子磁性体の形成に適している。