

整理番号	2018-J-162	報告者氏名	細越 裕子
------	------------	-------	-------

研究課題名

π 共役系有機ラジカル分子の量子特性を利用した新しいマルチフェロイクス材料の開発

<代表研究者> 機関名：大阪府立大学大学院理学系研究科 職名：教授 氏名：細越裕子

<共同研究者> 機関名：大阪府立大学大学院理学系研究科 職名：学生 氏名：梶本侑馬

機関名：大阪府立大学大学院理学系研究科 職名：学生 氏名：瀬戸川大喜

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

複数の強的な性質を併せ持つマルチフェロイクスは、多値演算メモリへの応用が期待されている。強磁性磁気秩序と強誘電性磁気秩序を併せ持つ磁気誘電体が遷移金属磁性体で報告され、スピン-軌道相互作用が重要な役割を果たすことが明らかにされている。

一方で、近年、全く異なる新しい機構によって発現する磁気誘電現象が理論的に予測されている。すなわち、縮重電子軌道に由来する量子化機構によって発現する磁気誘電現象であり、有機ポリラジカルが格好の舞台として考えられた。本研究では、 π 共役系有機分子に複数のラジカルスピン源を配した新しい有機ポリラジカルを合成し、縮重電子軌道の実現と制御を行った。ラジカル基を連結する π 共役系を制御することによって、縮重電子軌道を制御することに成功した。さらに、分極の制御に向けて、結晶中でポリラジカルを弱く結合することによる磁気ネットワーク構造の制御を行った。分子間の π - π 積層様式を制御することで、分子間磁気相互作用を制御した。分子構造と磁気ネットワーク構造を制御する分子設計指針を導出し、電子状態の制御を行った。

< 研究発表（口頭、ポスター、誌上別） >

口頭発表

(1) Yuko Hosokoshi,

“Study on quantum spin states and spin liquids by organic radicals”

日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、2019 年 3 月 16～19 日

特別企画講演

ポスター発表

(1) 三好克典, 梶本侑馬, 山口博則, 小野俊雄, 野尻浩之, 細越裕子,

「有機ビラジカルが形成する二次元磁気格子の物性」

日本物理学会 2019 年秋季大会(物性)、岐阜大学、2019 年 9 月 10～13 日

(2) Hiroki Setogawa, Toshio Ono, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi,“ $S = 1$ Shastry-Sutherland model formed by a new nitroxide biradical”

International Conference on Strongly correlated Electron System 2019

Okayama Convention Center, 23-28 September, 2019

(3) Katsunori Miyoshi, Toshio Ono, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi,

“Frustrated two-dimensional lattice with ferro- and antiferromagnetic interaction formed by a nitronyl nitroxide biradical”

International Conference on Strongly correlated Electron System 2019

Okayama Convention Center, 23-28 September, 2019

誌上発表

(1) Y. Kono, S. Kittaka, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, and T. Sakakibara,

“Emergent critical phenomenon in spin-1/2 ferromagnetic-leg ladders: Quasi-one-dimensional Bose-Einstein condensate”,

Phys. Rev. B, **100**(5), 054442/1-8 (2019).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の目的

物質の性質は、物質内に含まれる多数の電子の協奏的現象であり、強磁性磁気秩序と強誘電性磁気秩序といった2つの強制的秩序状態を併せ持つ材料は、マルチフェロイクス材料と呼ばれ、近年注目されている。これは、多値演算メモリ材料として、また、磁場による誘電性の制御や、電場による磁性の制御など、磁気電気変換素子として、新しいデバイス構築が期待されている。これまでのマルチフェロイクスの研究は、遷移金属磁性体におけるスピン-軌道相互作用を利用した磁気誘電現象が報告されている。応用に向けた薄膜化などへも研究が進展してきている。

一方、近年、従来とは全く異なる機構によって発現する磁気誘電現象が理論的に予測されている[1]。すなわち、縮重電子軌道に由来する、量子的な結合に由来する磁気誘電現象であり、有機ラジカル磁性体の利用を着想した。すなわち、複数のラジカルスピン源が置換された有機ポリラジカル分子内磁気相互作用を利用して縮重電子軌道を実現し、分子間の弱い相互作用によって結晶中で秩序化させようとするものである。分子内磁気相互作用の符号(強磁性的/反強磁性的)と大きさは、ラジカル基のトポロジーと π 共役系の強さによって制御することが可能である。本研究では、有機ポリラジカルの新物質開発を行い、その縮重電子軌道の制御を行った。

[1] Y. Kamiya and C. D. Batista, Phys. Rev. Lett., 108, 097202 (2012).

2. 経過

室温大気中で安定に扱うことができる安定有機ラジカル種として、ニトロニルニトロキシド、ターシャリーブチルニトロキシド、フェルダジルラジカル基を用いた新物質合成を行った。これら安定ラジカル基を複数個、 π 共役系に置換したポリラジカルを合成した。ポリラジカル分子の縮重電子軌道の形成を評価するために、溶液状態の磁化測定を行った。

結晶状態での磁気状態は、分子構造に依存する。合成した有機ポリラジカル単結晶試料を育成し、X線単結晶構造解析を行い、分子骨格および分子間積層を決定した。実験的に決定した分子座標を用いて分子軌道計算を行い、一分子の電子状態を評価し、溶液の磁化測定の実験結果と比較した。分子内磁気相互作用は、分子内の π 共役系を介してスピン密度分布が分子全体に広がることと関係づけられる。分子構造の違いと分子内磁気相互作用の相関を考察した。

結晶中での分子間接触による分子間磁気相互作用を評価し、磁気ネットワークを考察した。隣接する二分子について、分子軌道計算を行った。分子内のスピン密度分布を明らかにし、 π 共役系の相対的配置と分子間磁気相互作用の相関関係を考察した。

単結晶試料の磁化測定を行い、その基底状態および磁場中磁気状態を明らかにした。結晶構造から予想される磁気ネットワーク構造を基に数値計算を行った。実験結果と計算結果を比較することにより、磁気相互作用を決定した。分子骨格の変化が、分子内および分子間磁気相互作用、磁気ネットワークをどのように変化させるか、考察した。

熱測定など多角的な物性測定を行い、基底状態および磁場中における磁気状態を考察した。分子内の縮重電子軌道が、分子間磁気ネットワークによって、どのように磁性に寄与するか、考察した。

3. 結果と考察

縮重電子軌道の実現

基底状態として縮重電子軌道を持つ有機ポリラジカル分子を開発する上で、分子内磁気相互作用の符号の制御は重要である。ラジカル基を π 共役系へ置換する位置、置換するラジカル基の種類を検討し、分子内磁気相互作用の符号はスピン密度分布のトポロジーによって制御できることを明らかにした。

縮重電子軌道の安定性と関係する、分子内磁気相互作用の大きさを二桁に渡り制御することに成功した。磁気相互作用の大きさの桁が、ラジカル基の種類によって異なること、このことが、ラジカル基から π 共役系へのスピン密度の染み出しの大きさと相関することを見出した。スピン密度分布は分子軌道計算および溶液状態の電子スピン共鳴実験により評価した。 π 共役系の長さや、 π 共役平面の二面角によっても、分子内磁気相互作用の大きさは変化し、ラジカル基の種類と組み合わせることで、20~1000 K の分子内磁気相互作用を実現した。これにより、分子間磁気相互作用と1~1000 倍大きさの異なる分子内磁気相互作用によって、縮重軌道の安定性を制御することが可能となった。

磁気ネットワーク形成

結晶中で分子間磁気相互作用を発現する分子間接近を同定した。ラジカル基同士の直接的な接触について、その相対配置と磁気相互作用の相関を明らかにした。ラジカル基が連結する π 共役部位同士の分子間接触が、有意な磁気相互作用を発現することを見出した。これは、ラジカル基が連結する π 共役系上にスピン密度が分布することと関連があり、分子間積層様式にずれが生じると、磁気相互作用の符号が変化し得る。縮重電子軌道を持つピラジカルの π 共役系を介した磁気相互作用によって磁氣的競合(フラストレーション)を生じさせることができる。分子内および分子間磁気相互作用を同程度の大きさとするすることで、隣接二分子間のスピクラスター内に縮重

軌道を形成させることに成功した。

隣接二分子スピクラスタの縮重電子軌道

隣接するスピン間で、磁気相互作用が競合する磁性体はフラストレート磁性体と呼ばれ、スピンの安定配置に縮重した状態が生じる。三角形の頂点にスピンを配置し、辺に対応する反強磁性相互作用で結ぶ、三角スピンの代表的な例であり、基底状態として縮重電子軌道を持つ。隣接スピン間のスピン対形成によって分子に電気分極が生じることがマルチフェロイクスの起源となる。分子間磁気相互作用により磁気ネットワーク形成させることで、巨視的な磁気誘電現象が発現する。

ここでは、ビフェニル基に2つのニトロニトロキシドラジカル基を置換した有機ビラジカル分子を合成した。分子内磁気相互作用、分子間の最近接ラジカル基間の磁気相互作用に加え、ビフェニル基の π - π 積層を介した次近接ラジカル基間の分子間磁気相互作用を生じさせ、その結果、四角形の対角方向に相互作用が導入された、三角スピン系を合成することに成功した。さらに分子内の強磁性相互作用と、分子間の二種類の反強磁性相互作用によって、スピンの向きに磁気的な競合を生じさせることに成功した。

単結晶構造解析の結果、フラストレート4スピンの一方向に積層した二重鎖が形成されることを明らかにした。磁化率の温度依存性の実験から、分子内強磁性相互作用が約30 Kであること、これに匹敵する大きさの分子間磁気相互作用が、最近接スピン間に強磁性相互作用として、次近接スピン間には反強磁性相互作用として生じていることを明らかにした。すなわち、強磁性相互作用を含むフラストレート磁性体が形成された。フラストレート磁性体の縮重状態はスピンの向きが液体のように揺らぐスピン液体の形成につながるが、このような強磁性フラストレート磁性体においては、スピンの向きの回転が部分的に阻害されたスピン液晶の形成が示唆されている。この系について、磁場中でスピン液晶状態の形成を示唆する結果を得た。強磁性フラストレート磁性体に特有な現象であり、本研究によって、縮重電子軌道を持つ新しい有機磁性体が合成された。新しい誘電現象の発現が期待される。誘電率測定を行うための基盤設計も行った。

4. まとめ

有機ラジカル分子内に複数のラジカル基を置換することで、縮重電子軌道を持つ新しい有機磁性体の開発に成功した。結晶中においても、縮重軌道を形成させる方法論を確立することができ、縮重軌道に由来する新しい磁気状態の観測に成功した。