

研究課題別評価

1 研究課題名: スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓

2 研究者氏名: 塩見大輔

研究員: 伊瀬智章(研究期間 H.15.4~H.18.3)

3 研究のねらい:

強磁性体(「磁石」)は、不対電子を持つ分子や金属イオンの集合体であり、不対電子のスピンの向きが、固体の巨視的レベルで同じ方向に揃っているものを指す。強磁性のほかに、「磁石」としての性質を示すスピン整列様式(スピンの向きの揃い方)としてフェリ磁性がある。これにはいくつかのタイプがあるが、一般によく知られているのは、大きさの異なるスピン(例えばスピン量子数 $S = 1$ と $S = 1/2$)が逆向きににそろい、その差し引き分の磁気モーメントが同じ方向に向いて、狭義の強磁性体と同じように「磁石」として振舞うものである。結晶として単離できる安定な有機ラジカルでは、多くの場合、結晶固体中で分子間に反強磁性的な(スピンの向きが逆向きになる)交換相互作用が見出されている。したがって、有機ラジカル分子を使って磁性体を化学合成しようとする場合には、狭義の強磁性体よりもむしろフェリ磁性体の方が容易ではないかと予想されたこともあった。しかし、有機強磁性体の発見後14年が経過した現在でもなお、スピンの大きさの異なる2種類の有機分子からフェリ磁性体が合成できたという報告はない。有機フェリ磁性体は、分子科学(分子磁性)・有機固体物性の分野に残された大きなマテリアルチャレンジであり、次世代の磁気量子機能物質を開拓するうえで重要なターゲットになる。

有機フェリ磁性体を得るためにまず第一に必要なことは、大きさの異なるスピンを持つ2種類の開殻分子を、併進対称性の保たれた1つの結晶相として「共結晶化」させることである。さらに、結晶中で2種類の分子の3次元的な交互配列が実現し、最近接の分子間に反強磁性的な交換相互作用が働けば、フェリ磁性体になる可能性がある。

本さがけ研究では、開殻有機分子の結晶構造(分子配列・パッキング)を制御して、有機フェリ磁性体を得ることを一つの目標とした。2種類の開殻分子を共有結合で、あるいは、非共有結合的な分子間相互作用によって連結することで、2成分系の共結晶化と分子配列制御を達成することをめざした。

二つ目の目標は、自身で提案した一般化フェリ磁性スピン整列の理論モデルを実験的に実証することである。大きさの異なるスピン同士の反平行整列というフェリ磁性の概念を拡張すると、2種のうちの一方の基底スピン状態が一重項($S = 0$)であっても、広い意味でのフェリ磁性スピン整列が起こり得ることを理論的考察から予言した。「基底状態が一重項である」というのは、分子が十分に孤立して、 $S = 0$ がよい量子数になっている場合を指すものであり、分子間の磁気相互作用が顕著になる場合には、スピン波動関数が変調を受け、基底一重項の分子であっても、有限の、検出可能な大きさの磁気モーメントを持つことがあり得る。さらに、外場(圧力等による格子変形や磁場)によって、基底一重項分子の持つ実効的な磁気モーメントが変化し、量子磁気スイッチング現象も起こり得る。一般化フェリ磁性スピン整列を発現し得る分子集積系を、上記の「従来型」のフェリ磁性体と共通の結晶工学的アプローチと、基底一重項分子を磁性金属イオンのキレート配位子として用いる磁性錯体アプローチを用いて合成することを試みた。

4 研究成果:

4-1 単成分フェリ磁性

2種類の開殻分子を強制的に共結晶化させるための、いわば究極的な方法として、共有結合を用いるアプローチ—単成分フェリ磁性—を提案した。基底スピン多重度が三重項($S = 1$)の π ビラジカルと $S = 1/2$ の π モノラジカルを σ 結合でつないでトリラジカルにすると、不対電子は π 軌道を占有しているために、ビラジカルとモノラジカルとの間の磁気相互作用はきわめて小さくなる。したがって、2種類の開殻分子(ビラジカルとモノラジカル)を、それぞれの磁気的自由度を保ったまま、結晶中で必ず共存させることができる。さらに、中性分子の結晶構造(分子のパッキン

グ)を決定する要因として最も基本的な van der Waals 力(細密充填の原理)をあらわに考慮し、擬似的な二等辺三角形型の骨格を持つトリラジカル分子を設計・合成した。X 線結晶構造解析の結果、合成した擬二等辺三角形型のトリラジカルは、すべて head-to-tail 型の分子配列をとることがわかった。この配列によって、ひとつの分子のビラジカル部分は、結晶格子中で隣接する分子のモノラジカル部分と最近接になった。トリラジカルのうち特に *p*-エステル体では、分子間に強磁性的な相互作用が働くものが得られ、結晶中で基底七重項($S = 3$)の 6 スピンクラスターが強磁性的に鎖状に並んでいることがわかった。 π ラジカル複合分子で、分子の電子状態(スピン状態)の制御だけでなく、幾何学的な構造も制御することで、フェリ磁性を与える必要条件である「スピン多重度の異なる分子の交互配列」が、極めて高い確率で達成できることが示された。

4-2 有機塩フェリ磁性

開殻分子の二成分系において共結晶化を達成するためのもうひとつのアプローチとして、有機酸・有機塩基にそれぞれスピン多重度の異なるラジカルを導入して、酸-塩基対(有機塩)の形でヘテロ分子集合系の構築を試みた。有機酸として、安息香酸・フェノール・スルホン酸の誘導体を、塩基としてピリジン誘導体を合成し、種々の組み合わせで共結晶化を試みた。その結果、ピリジン置換ビラジカルと安息香酸置換モノラジカルとの組み合わせで良質の単結晶(共結晶)が得られた。結晶構造解析の結果、分子間の選択的な OH-N 水素結合が共結晶化のドライビングフォースとして有効に働いていることがわかった。この有機塩でも、最近接の分子対が head-to-tail 型に配列し、ビラジカルとモノラジカルとの交互配列が得られた。単結晶を用いた磁気測定の結果、5 K で磁気相転移を起こすことがわかった。これは、異種スピンを持つ分子間を水素結合で連結し磁気相転移を起こした初めての例であるが、単結晶を用いた異方性磁化率によると、フェリ磁性体ではなく反強磁性体への相転移であると考えられる。

4-3 一般化フェリ磁性

一般化フェリ磁性の理論的枠組みのさらなる一般化をはかり、かつ、現実の分子系の多様な分子配列・磁気相互作用パターンに対応するために、理論モデルの拡張を行なった。ビラジカルとモノラジカルが交互に鎖状に並んだ分子鎖モデルで、分子間相互作用の空間的対称性(トポロジー)が異なる複数のケースについて、ハミルトニアン行列の厳密対角化と量子統計力学計算を行なった。その結果、ビラジカル部が基底一重項であり、繰り返し基本単位内にスピンフラストレーションが生じている、という条件が満たされれば、一般化フェリ磁性スピン整列は常に起こり得ることを明らかにした。

安定な基底一重項のビラジカルのうち、遷移金属イオンに対するキレート配位能を持つものを用いて、理論モデルを多核金属錯体の形で具現化した化合物を合成した。金属イオンや対アニオンの種々の組み合わせを検討した結果、数種の銅(II)およびニッケル(II)の錯体についてX線結晶構造解析に成功した。そのうち、[Ni(hfac)₂]から得られた錯体では、理論モデルの繰り返し単位に相当する三角形型錯体を実現していた。この錯体の磁化率の測定値を解析した結果、基底一重項ビラジカルが錯体中で $S = 1$ のスピンを担っていることがわかった。これは、孤立状態では一重項であったビラジカルが、分子間で競合的に働く反強磁性相互作用によって、三重項($S = 1$)状態を基底状態で担うことを実験的に示した最初の例である。この擬似的な三重項状態は、一般化フェリ磁性状態の実現にとって本質的に重要な部分であり、理論モデルが部分的に実証されたことになる。

単成分フェリ磁性アプローチで、ビラジカル部分を基底一重項の分子で置き換えると、一般化フェリ磁性のモデル系を単成分で構築できることになる。*p*-フェニレン型のビラジカルフェノール誘導体を新たに設計・合成し、これから、エステル連結型のトリラジカルを数種合成した。このうち二等辺三角形型に近い誘導体では、ビラジカル部分とモノラジカル部分との交互配列が実現しており、ここでも、分子の幾何学的な対称性(擬二等辺三角形型の骨格)が交互分子配列を導いていることがわかった。磁化率を測定した結果、最近接のビラジカル-モノラジカル分子対では、反強磁性的な磁気結合が認められたが、隣の分子対との間の磁気結合はかなり弱く、現有装置で測定可能な温度範囲内(最低温度 1.9 K)では、一般化フェリ磁性で予想される磁気挙動は見られていない。1.9 K 以下の超低温領域での磁気測定を現在検討している。

5 自己評価:

フェリ磁性体を得るためには、多成分系での分子配列の制御が必須であり、単一の開設分子成分からなる強磁性体に比べると結晶構造制御はさらに困難である。本研究では、多成分系の分子配列制御の方策として、単成分アプローチと超分子化学的アプローチを提案し、開設 2 成分系での交互配列を高い確率で得るための方法論を確立した。特異な強磁性スピクラスタや、転移温度が 5 K という有機磁性体としては比較的高温での磁気相転移を見出した。従来の有機強磁性体の開発では、結晶中での分子配列制御の方策として多くのアプローチが提案されてきたものの、「偶然に頼る」部分が多く残されていたことを考えると、単結晶単離できる安定ラジカルで開設 2 成分系での交互配列を確立したことは、フェリ磁性体に限らず広く分子性物質の物性研究への寄与があったと考えられる。

研究提案で掲げていた、一般化フェリ磁性理論(量子磁気スイッチングを含む)の実証までには到らなかった。理論で予言していた特異な磁気挙動を示すためには、2 種の開設分子種の交互配列だけでなく、ある一定のバランス(大小関係)を保った反強磁性相互作用を分子間に与える必要があった。しかし分子性結晶で、分子の並び方だけでなく、分子間の交換相互作用をも完全に制御することは難しく、課題を残す結果となった。なお、基底一重項($S = 0$)のピラジカルでも分子集合系中であれば $S = 1$ のスピンを担い得ることは、一般化フェリ磁性状態の実現のポイントとなるが、これが現実の分子系(遷移金属錯体のモデル系)で起こることを実験的に示すことができた。これは一見、地味な結果ではあるが、従来の固体物性物理・磁性の常識に反する一般化フェリ磁性の実現に向けての重要な一歩であったと考えられる。

6 研究総括の見解:

重金属を含まない有機物質でミクロの磁石をつくることは、永年の懸案である。本研究で始めて、2成分系の結晶構造の制御に成功した。このための方法論として、酸塩基相互作用という方法と単成分化という方法が有効であることを示した。さらに進んで、相互作用の向上のため、望ましい分子位置の確保を、DNA を用いる方法で開拓した。世界最初の有機系フェリ磁性体の実現に向けて勇気をもって研究を進め、研究のガイディングプリンシプルを創出している極めて意義深い研究結果である。

7 主な論文等:

論文(計 16 件)

- 1) Cytosine-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical: A Key Component for Bio-Inspired Molecule-Based Magnetics, D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 16606-16608.
- 2) Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Triradicals Composed of Ground-State Singlet Biradicals and Monoradicals: Spin Clusters in the Crystal, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, and T. Takui, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4486-4492.
- 3) Magnetic Ordering in a Genuine Organic Crystal of Triangular Antiferromagnetic Spin Units, K. Takeda, Y. Yoshida, Y. Inanaga, T. Kawae, D. Shiomi, T. Ise, M. Kozaki, K. Okada, K. Sato, and T. Takui, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 24435/1-6.
- 4) Magnetic Phase Transition in a Heteromolecular Hydrogen-Bonded Complex of Nitronyl Nitroxide Radicals, K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9195-9197.
- 5) Experimental Evidence for the Triplet-Like Spin State Appearing in Ground-State Singlet Biradicals as a Key Feature for Generalized Ferrimagnetic Spin Alignment, K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2102-2107.

特許 なし

受賞 なし

招待講演等 なし