

有機ラジカルの共役 π 電子スピンを利用したマルチフェロイクスの高機能化

大阪公立大学 理学研究科物理学専攻

教授 細越 裕子

1. はじめに

磁性研究は、磁性属原子・イオンを含む無機化合物を対象として発展してきたが、近年、有機分子の磁性体研究が活発化されている。構成単位を原子から分子とすることで、分子設計性を利用した磁気ネットワークの設計と合成が可能となる。磁性源となる不対電子を有する有機ラジカルは、反応中間体など不安定なものが多いが、本研究で対象とするのは、 π 共鳴と立体障害によって安定化された有機ラジカルの結晶性試料である。室温・大気中で安定なラジカル基に、 π 共役系を連結することにより、磁気相互作用や分子積層様式の制御が可能となる。研究代表者は、分子内に複数のラジカル基を置換したときの、分子内磁気相互作用の符号（強磁性的または反強磁性的）と大きさを制御し、また分子間の積層様式の変化によって、分子間の磁気相互作用の符号と大きさが制御できることを実証してきた。

磁性体の性質を決定づける要素の1つとなる磁気異方性は、磁性源となる不対電子の電子軌道と関連がある。有機ラジカル磁性体の π 電子スピンは、スピン-軌道相互作用が極めて小さく、電子スピン本来の量子力学的効果が顕著に表れる特徴がある。従来の無機磁性体では、d 電子、f 電子系のスピン-軌道相互作用による効果が少なからず磁気状態に影響し、多様な磁気状態の起源となる場合もあれば、量子効果の観測を妨げる場合もあった。

有機ラジカル磁性体は、スピン空間構造を高度に制御することが可能であり、電子スピンの量子効果の起源と特質を解明する格好の舞台となる。本研究は、有機ラジカル磁性体について、分子構造の対称性に着目した分子設計を行った。

2. マルチフェロイクス

マルチフェロイクスとは、複数の強的な性質を合わせもつ系を指し、強磁性(ferromagnetism)、強誘電(ferroelectricity)、強弾性(ferroelasticity)などの、複数の強的秩序が共存する場合を指す用語である。近年では、もう少し拡張され、強誘電性と磁気秩序との共存という意味で用いられることも多い。電気と磁気の結合によって生じる、静磁場中での電気の発生、電場による磁化の反転などを電気磁気効果と呼ぶ。

近年、遷移金属磁性体におけるマルチフェロイクスが報告され、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、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の分子内磁気相

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。

3. 有機ラジカル分子の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 共役系へ置換する時の位置、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、これがラジカル基から 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。

4. 磁気ネットワーク形成と隣接分子間での縮重電子軌道の実現

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する場合があることを示している。縮重電子軌道を持つビラジカル 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ので、隣接二分子間のスピクラスタ内 π 共役系を介した縮重軌道形成させることに成功した。

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、三角スピンが代表的な例であり、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。

拡張された π 共役系に2つのニトロニルニトロキシドラジカル基を置換し、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、 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、スピンの向きに磁氣的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

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。

5. 極性結晶構造を持つ有機ラジカル

有機結晶の多くは、反転対称中心のある結晶構造を持つ。強誘電性を発現させるためには、極性結晶構造をもつ有機ラジカル結晶の開発が必要である。本研究では、モノラジカルを対称として、極性結晶構造の実現を試みた。2回対称性を持たない非対称な有機分子骨格を設計し、単結晶結晶構造解析を行ったところ、極性結晶構造を複数得ることができた。どの程度の非対称性がよいか、知見を得ることができた。ピラジカル系での検討を行っている。

6. まとめ

本研究では、縮重電子軌道を持つフラストレート有機磁性体の開発を行った。二分子積層を単位とする磁気ネットワーク形成による縮重軌道形成成功したので、これを元に、今後、分子間磁気ネットワークの制御へと発展させてゆく。

多くの有機結晶は反転対称中心を持つ結晶構造を持つが、極性結晶構造が強誘電発現に必要である。本研究では、モノラジカルを対称に、極性結晶構造の実現を試みた。試行錯誤の段階であるが、極性結晶構造を複数得ることができた。今後、合成戦略を導出し、磁気誘電マルチフェロイクスをより広範な物質で実現し、発現機構の解明研究を推進する。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Y. Kamiya and C. D. Batista, Phys. Rev. Lett., 108, 097202 (2012).
- 2) Y. Hosokoshi, “Novel magnetic states induced by competing interactions in organic radical crystals”, The 9th International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2023), The 76th Yamada Conference, September 24-28, 2023, Yokohama, Japan
- 3) Y. Hosokoshi, “Dielectric properties of weakly coupled spin-triangle”, 14th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, December 7 – 9, 2023, Nagoya University, Nagoya, Japan.