

有機分子の π 電子スピンを用いた高機能マルチフェロイクス材料の開発

所属：大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻

助成対象者：細越 裕子

共同研究者：

概要

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。本研究は、縮重電子軌道に由来する新しい機構によって発現する磁気誘電現象に着目した。 π 共役系有機分子に複数のラジカルスピンの源を配置することによって、分子内に縮重電子軌道を実現した。縮重電子軌道を制御する分子設計を行い、磁気状態を明らかにした。結晶中で分子を積層させたときの磁気相関を明らかにし、その電子状態を明らかにした。

abstract

Multiferroic material, in which two or more ferroic properties coexist, are attractive because of its potential usage as multi-valued operations and/or multi-valued memory. Some transition metal compounds have been reported to show both ferromagnetic and ferroelectric properties, where spin-orbit coupling is essential to realize its multiferroic properties. The aim of this study is to realize novel material, in which magnetic and dielectric properties coexist. Focusing on the novel mechanism through degenerate electron orbitals, we have developed π -

conjugated organic molecule with two or more radical skeletons and evaluated the energy diagram and the degeneracy of eigen states. We have applied the molecular designing to tune the magnitude and sign of the magnetic interactions. We have examined the relation between the molecular arrangement in the crystals and the magnetic and electric properties.

研究内容

1. 背景

有機ラジカル磁性体は、軽元素のみから構成されるためにスピン-軌道相互作用が極めて小さく、電子本来の量子力学的性質が顕著に現れる特徴を持つ。また、分子を構成単位とするため、原子単位の無機化合物に比べて高い設計性を持つことから、特定の磁気格子を実現する分子設計を行っている。研究代表者は、分子内に複数のラジカル基を置換し、 π 共役を介した分子内磁気相互作用の符号（強磁性/反強磁性）と大きさを制御する、有機ポリラジカルアプローチを展開してきた。

最近 15 年間の間に、磁性と誘電性とは強く相互作用するマルチフェロイクス物質が、遷移金属酸化物を中心に見いだされ、その機能発現には、スピン-軌道相互作用が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。これら無機磁性体については、電気磁気効果の観測から、応用に向けた薄膜化などへと研究が進展してきている。

一方、磁性と誘電性のマルチフェロイクス現象の新しい発現機構として、縮重電子軌道に由来する、量子的な結合を予測する理論が最近提案された[1]。これは、研究代表者の有機ポリラジカルアプローチとまさに合致するものであり、新しいマルチフェロイクスの舞台として、有機ラジカル磁性体がにわかに脚光を帯びてきた。

2. 目的

このような研究背景を踏まえ、本研究では、有機ポリラジカルの新物質開発を行い、その電子状態と縮重度を明らかにすることを目的として行った。

3. 方法

室温大気中で安定に扱うことができるラジカル基を、分子内に複数置換した、ポリラジカルを合成した。縮重電子軌道の形成を明らかにするために、溶液状態の磁化測定を行い、分子内磁気相互作用を評価した。単結晶を育成し、X線構造解析を行い、分子間積層様式を決定した。磁氣的性質を明らかにするために、単結晶の磁化測定を行った。結晶構造解析で得られた座標値を用いて分子軌道計算を行い、分子間磁気相互作用を予測した。これらをもとに磁気モデルを構築し、数値計算を行った。合成した新物質の、分子内および分子間の磁気相互作用を、数値計算を用いて評価した。多角的な物性測定をおこない、磁気状態を詳細に評価した。

4. 結果

ベンゼン環の1,3-位に2つのターシャリーブチルニトロキシドラジカル基を置換したビラジカルを合成し、基底状態が三重に縮重していること、1000 Kにも及ぶ強い強磁性相互作用によって、この縮重状態が安定化されていることを明らかにした。ラジカル基に連結するベンゼン環を複数用いることで π 共役系を拡張し、分子間の磁気相関を二次元的に拡張することに成功した。本物質の分子間磁気相互作用は、分子内相互作用よりも一桁以上小さいことを明らかにした。分子間の磁気相互作用には三種類あり、隣接スピン間に磁氣的な競合（フラストレーション）が生じ、縮重した基底状態が安定化されていることを明らかにした。磁化測定や熱測定から、磁気相互作用と基底状態の詳細を明らかにした。

磁気ネットワークを制御する分子設計指針をたて、ニトロニルニトロキシドラジカル基を用いたビラジカルにおいても、有効性を検証した。電氣的性質については、電気伝導度測定に加え、誘電率測定を研究室内で行うための基盤の設計と作成を行った。

5. 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た。

引用文献

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

本助成に関わる成果物

[論文発表]

(1) Y. Iwasaki, T. Okabe, N. Uemoto, Y. Kono, Y. Hosokoshi, S. Nakamura, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Hagiwara, T. Kawakami, and H. Yamaguchi,
“Magnetic properties of a spin-2 antiferromagnet with metal-radical hybrid spins”,
Physical Review B, vol.101(17), 174412/1-6 (2020)

[口頭発表]

(1) Yuko Hosokoshi,
“Variable Magnetic Interactions in Organic Radical Crystals and an ESR study”
The 6th Awaji International Workshop on “Electron Spin Science and Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (6th AWEST 2019),
Awaji Yumebutai International Conference Center, the Awaji Island, Hyogo, Japan
June 16 - 19, 2019. [Invited talk]

(2) Yuko Hosokoshi,
“Study on quantum spin states and spin liquids by organic radicals”,
日本化学会第 99 春季年会、特別企画 “Chemical design of exotic states of matter - quantum spin liquids”,
甲南大学岡本キャンパス、神戸、2019 年 3 月 16-19 日。 [依頼公演]

[ポスター発表]

(1) 瀬戸川大喜, 小野俊雄, 山口博則, 野尻浩之, 細越裕子,
「S = 1 シヤストリー・サザーランド模型となる 3,5-F₂-PhBNO の低温物性」
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) 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

[その他]