

## 【助成 39-33】

### ナノスケール分子磁石の縮重電子軌道を利用した新しいマルチフェロイクスの開拓

代表研究者 大阪公立大学 大学院理学研究科 教授 細越 裕子

#### 〔研究の概要〕

炭素、水素、酸素、窒素などの軽元素のみから構成される有機ラジカルにおいて、電子スピンを $\pi$ 共役系に非局在化させた分子磁石を合成した。複数のラジカル基を $\pi$ 共役系に置換すると、 $\pi$ 共役を介した分子内磁気相互作用が生じ、ナノスケールで磁気相互作用を制御することができ、縮重電子軌道を実現することができる。磁性体のスピン-軌道相互作用は、電子スピンの向きに利用され、遷移金属磁性体における、強磁性と強誘電性の共存するマルチフェロイクスの発現に重要な役割を果たすことが明らかにされている。一方、縮重電子軌道に由来する新しいマルチフェロイクス発現の理論が提案され、実証の舞台として、分子磁石が注目されている。有機ラジカルのスピン-軌道相互作用は極めて小さく、スピンの向きが揺らぐ量子磁気状態が実現する。本研究では、縮重軌道と量子磁気状態の相関に着目して実験を行った。

#### 〔研究経過および成果〕

室温・大気中で安定に扱うことができ、結晶性の良い代表的なラジカルとして NO ラジカルがある。電気陰性度の差により、分子は電気分極を持つ。NO 基上には  $\delta+$ 、 $\delta-$  の部分電荷が生じており、分子間の静電引力は、結晶中での分子配列に影響し、分子間の磁気ネットワーク形成にも重要な役割を果たす。有機ラジカルの不対電子1つあたり  $S=1/2$  であり、分子内に複数のラジカル基を置換する場合、分子内のスピン間に生じる磁気相互作用の符号(強磁性的あるいは反強磁性的)と大きさは、用いるラジカル種とこれを連結する $\pi$ 共役系によって制御可能である。本研究では、分子内に2, 3, 4個のラジカル基を含む分子磁石の合成を行った。ここでは、分子内に2個のラジカル基を含むビラジカルについて記述する。ラジカル基を連結する $\pi$ 共役系を拡張することにより、結晶中で分子間に $\pi-\pi$ 積層を生じさせ、隣接二分子で  $S=1/2$  の4量体を形成させることに成功した。ラジカ

ル基同士の直接接触による分子間磁気相互作用に加え、 $\pi$ 共役系を介した分子間接触による磁気相互作用を実現した。その結果、隣接スピン間で磁気相互作用を競合させ、基底状態および磁場中で縮重電子軌道を形成させることに成功した。

ベンゼン環の1,3-位に2つのラジカル基を置換することで、2つの  $S=1/2$  間に分子内強磁性相互作用  $J_0$  を生じさせ、基底状態が縮重した  $S=1$  状態を実現した。分子内強磁性相互作用  $J_0$  の大きさは、用いるラジカル基の種類に依存するが、同じラジカル基を用いる場合、ラジカル基の分子平面と、これを連結するベンゼン環平面との間の二面角の大きさとの間に、相関関係があることを実証した。2-位への置換基導入により二面角を戦略的に制御し、2つの二面角の余弦の積との相関関係を明らかにした。ラジカル基平面をほぼ直交させない限り、 $J_0$  の符号が強磁性的であること、分子内強磁性相互作用を利用した縮重磁気状態を広範囲な物質群において実現できることを

明らかにした。

ニトロニルニトロキシド (NN) ラジカル基をビフェニルに置換したピラジカルについて述べる。ビフェニルの一方のベンゼン環の3,5-位に NN 基を2つ置換することで、2つの  $S=1/2$  間に分子内強磁性相互作用  $J_0$  を生じさせ、基底状態が縮重した  $S=1$  状態を実現した。磁気測定の結果、 $J_0$  は 30 K 程度の大きさの強磁性相互作用であり、上述の二面角から予想される値とよく一致した。単結晶 X 線構造解析を行った結果、結晶中で、隣接二分子間に  $\pi-\pi$  積層が生じ、 $S=1/2$  の 4 スピンクラスターが形成されることが明らかになった(図1)。実験的

に得られた座標値を用いて分子軌道計算を行い、分子内および隣接二分子間の分子間磁気相互作用を見積もった。分子間で NN 基同士が直接接触する最近接相互作用  $J_1$  は反強磁性的で、ビフェニル基を介した次近接相互作用

$J_2$  は強磁性的であることが、分子軌道計算により示された。すなわち、隣接スピン間で磁気相互作用が競合する磁気フラストレーションが誘起されており、基底状態が縮重した量子磁気状態の実現が示唆された。磁気測定の結果は、分子軌道計算からの予想とよく一致するものであった。低温における磁化の磁場依存性(磁化曲線)の測定結果は、磁場によって、スピンの向きの回転の自由度が部分的に凍結する特異な量子磁気状態の形成を示唆するものであった。

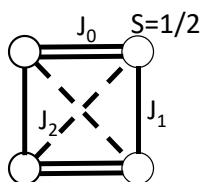


図1. (a)ニトロニルニトロキシドピラジカルの二分子積層による4スピンクラスターモデル。○は  $S=1/2$  を、二重線は分子内強磁性相互作用  $J_0$  を表す。実線と、点線は分子間磁気相互作用  $J_1, J_2$  を表す。 $J_1, J_2$  の符号によって、磁気相互作用が競合するフラストレーションが生じる。

ラジカル基を置換したのものとはもう一方のベンゼン環にハロゲン置換基を導入し、分子間積層をわずかに変化させた。これにより、二重鎖の一次元二重鎖スピン系から二次元系にわたるフラストレート磁気格子を得ることに成功した。これらの縮重磁気状態について、低温磁場中物性測定から考察した。

一方、非対称な分子骨格を有する分子磁石の合成を行った。強誘電体とは、自発分極を持ち、その向きが電場によって反転する結晶をいい、電気分極のような極性ベクトルの存在を許す 10 個の点群のいずれかに属する。ラジカル基の NO 基には、 $\delta+$ 、 $\delta-$ の部分電荷が生じており、分子は電気分極を持つものの、その結晶の多くは中心対称性を持つ。本研究では、非対称な分子構造を持つ有機モノラジカル分子の合成を行った。単結晶構造解析を行った物質のうち 2 種類の物質において、極性を持つ結晶点群に属する結晶を得ることに成功した。磁気測定の結果、低温での磁気挙動に結晶に依存する振る舞いが観測された。結晶構造からフラストレーションの存在が示唆されており、磁気構造の解析を進めている。

#### [成果発表]

1. Yuko Hosokoshi, “Quantum states in frustrated molecular magnets”, International Conference on Molecular Spintronics Based on Coordination Compounds: Toward Quantum Computer and Quantum Memory Device (The 73rd Yamada Conference), International Symposium on Frontier and Perspectives of Molecule-Based Magnets (Institute for Materials Research International Symposium), Sendai, Japan, October 8-11, 2022. [Invited Talk]