

有機分子により五角形から成る量子磁気ネットワークを実現

大阪府立大学 山口 博則

1. 研究の背景

近年の量子スピン系物質開発の現状はやや行き詰まり感があり、物質開発手法に新たなブレイクスルーが求められている。その有力な候補の一つに挙げられるのが、圧倒的な多様性を備える有機磁性体である。有機物は化学修飾の多様性により、今日までに数 100 万種類にも及ぶ膨大な数の人工的な有機分子の合成が報告されてきた。無機磁性体と比べてはるかに自由度が高く、莫大な数の新しい磁性体を生み出すことができると期待されてきた。しかし、有機物の多様性を活かした磁性体の実現には、従来のラジカルにおいて弊害となってきた分子の特性を抑制する必要があった。最近我々は、フェルダジラジカルの分構造の柔軟性と分子軌道の拡張性を活用することで、有機物の多様性を効果的に取り込んだ磁性体の開発に成功した。それによって、従来の有機ラジカル系、さらには長い歴史を持つ無機磁性体でも報告例のない多種多様な量子スピンモデルの設計構築を可能にした。

その一例として、五角形から成るフラストレート系磁性体 α -2, 6-Cl₂-V を紹介する[1]。奇数角形の網の目から成るいわゆる幾何学的フラストレーション系では、スピンの量子性を反映した特異な磁気状態が実現する。最も単純な三角形をベースとした場合については、無機磁性体との相性の良さから多くのモデル物質が報告され、非常に精力的な研究が進められてきた。その一方で、次の奇数角形である五角形をベースとした場合は、理論・実験ともにわずかしこ行われておらず、物性科学の未踏領域であった。

2. 実験結果

新規フェルダジラジカル 2, 6-Cl₂-V (図 1(a)) は、2, 6 位に修飾した Cl と中心の N との強い静電反発により、分子が大きくねじれており、特異な分子配列を形成している。結晶学的に独立な 2 分子が、ねじれた π 共役系を介して多方向に相互作用することで、図 1(c) のように、ねじれた五角形が部分的に頂点を共有して三次元的に広がるスピンのモデルを形成している[1]。このようなモデルでは、近年精力的に研究が進められてきた三角形をベースとしたフラストレート系と同様に、フラストレーションの効果による特異な量子状態の安定化が期待されるが、無機物の対称性と安定性からは形成が困難であった。この α -2, 6-Cl₂-V は、五角形をベースとした初めての量子的なスピンモデルとなっている。

このスピンモデルには、2 つの非等価なスピンのサイト α 、 β が存在する。 α サイトは配位数 2 であり、2 つの β サイトと繋がっている。一方、 β サイトは配位数 4 であり、1 つの α と 3 つの β サイトと繋がっている。第一原理計算から予想されている相互作用の値は、 $J_1/k_B = -1.6$ K、 $J_2/k_B = 3.9$ K、 $J_3/k_B = 3.3$ K となっており、 $J_1 - J_3 - J_2 - J_3 - J_1$ から成る五角形によってフラストレーションが生じている。また、磁気的なユニットは、2 つの α サイトと 4 つの β サイトから成る 6 つのスピンの構成されている。

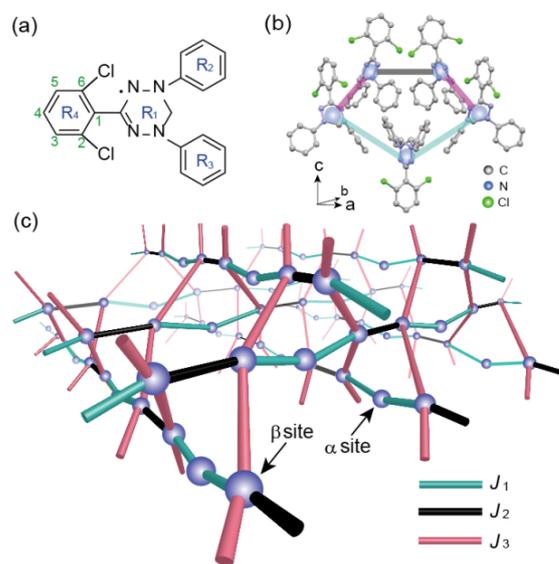


図 1: (a) 2,6-Cl₂-V の分子構造. (b) α -2,6-Cl₂-V の五角形を形成する分子配列. (c) α -2,6-Cl₂-V 五角形から成るスピンモデル.

