

有機分子で二次元ハニカム磁気格子を構築

今日までの磁性研究は、遷移金属元素や希土類元素から成る無機磁性体が主流となって発展を遂げてきた。無機磁性体はわずか 100 種類程度の元素の組み合わせによって構成されており、数多くの磁性体を作り出すことは非常に困難である。また、合成条件として高温、高压などの極限状態を必要とする場合が多く、技術的にも容易ではない。そのため、最近の磁性研究においては、理論的なアプローチが先行して、実験的なアプローチがやや停滞している傾向にある。有機物では、多種多様な化学修飾が可能であるため、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いる。有機分子に不対電子を持たせたラジカルで、数多くの新規磁性体を作り出すことができると期待されてきた。しかし、これまで一般的に有機磁性体の合成に用いられてきたラジカルでは、平面分子の一部に磁性を担う電子が局在することに起因して、一次元的な磁気格子を形成する場合は殆どで、多種多様な二次元、三次元の磁気格子の実現には至っていなかった。

最近、大阪府立大学理学系研究科物理科学専攻のメンバーを中心とする研究グループは、非平面の分子構造を取り、電子密度が非局在的なフェルダジールラジカルに着目し、新規有機ラジカル 2-Cl-6-F-V [= 3-(2-chloro-6-fluorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl] の合成及び単結晶育成に成功した。分子配列及び磁気特性を定量的に考察して、二次元ハニカム格子を形成していることを明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2013 年 4 月号に掲載された。

2-Cl-6-F-V は図 1(a) に示すような分子構造を持っており、一つの分子が $S=1/2$ を担っている。塩素とフッ素を化学修飾することにより、4 つの窒素元素から成るフェルダジールリング A とフェニル基 B、C、D との間にそれぞれ約 83 度、37 度、28 度の比較的大きなねじれ角を持たせている。フェニル基 B の 90 度に近い大きなねじれにより、従来のラジカル系によく見られる分子の積層による一次元的な磁気格子の形成が抑制されている。さらに、窒素元素に直接結合したフェニル基 C、

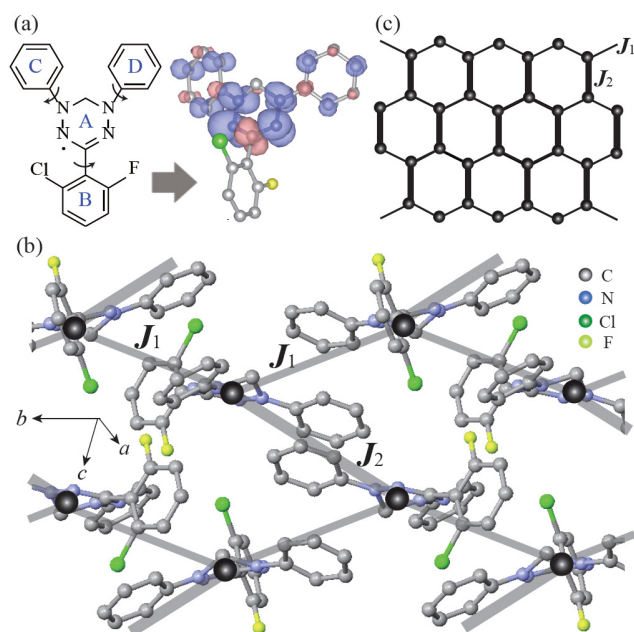


図 1. 2-Cl-6-F-V の、(a)分子構造と電子密度分布、(b)分子配列におけるラジカル接近の様子、分子の中心にある●はスピンを表す、(c)ラジカル接近を繋ぎ合わせて形成されるハニカム格子。

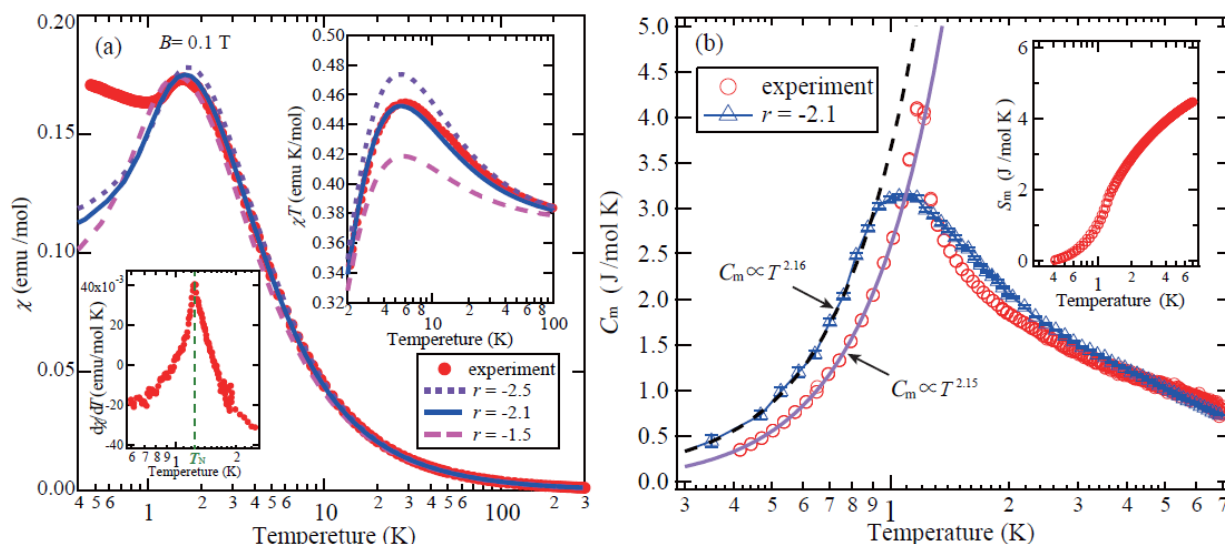


図 2. 2-Cl-6-F-V の、(a)磁化率 χ 、挿入図右上は χ と温度の積、挿入図左下は χ の温度微分、(b)磁気比熱 C_m 、挿入図は磁気エントロピー S_m 。

D には、各々に全体の約 15%の高い電子密度が分布しており、非平面、非局在型のラジカルを形成している。単結晶 X 線構造解析により得られた図 1(b)の分子配列では、1 つの分子の周りにおいて、3 つの分子間にラジカル接近が見られている。それらを繋ぎ合わせると、図 1(c)のような二種類の相互作用 J_1 、 J_2 から成るハニカム格子の形成が考えられ、分子軌道計算からも同様なハニカム格子の形成が導かれている。さらに、磁化率、磁化曲線、及び比熱の測定結果を、量子モンテカルロ法によって $S = 1/2$ ハイゼンベルグハニカム格子モデルで良く再現しており、 J_1 及び J_2 はそれぞれ強磁性と反強磁性の相互作用であることを明らかにしている。比熱においては、約 1.2 K で二次元面間の相互作用の影響で、長距離秩序相への相転移が観測されている。長距離秩序相における磁気比熱は $T^{2.15}$ に比例し、二次元ハニカム格子の計算結果の $T^{2.16}$ と非常に近い値を示しており、マグノンによる低エネルギー励起状態の観点からも、二次元的な相互作用が支配的であることが示されている。

本研究結果は、ラジカルを用いた有機磁性体において、二次元的な磁気格子の形成を、結晶構造及び磁気特性の両方において、定量的に明確に示した初めての例である。ハニカム格子は典型的な二次元格子としては最も量子効果が顕著に現れると予想されている一方で、実現例が非常に少なく、無機磁性体でも理想的な $S = 1/2$ ハニカム格子と考えられている物質は殆ど報告されていない。2-Cl-6-F-V によって、ハニカム格子における量子効果などを定量的に検証することが可能になると期待されている。有機磁性体による多種多様な磁気モデルの実現及び新奇な磁気状態の発現に向けた、新たな可能性を提唱したといえる。

原論文

[Two-Dimensional Honeycomb Lattice Consisting of a New Organic Radical 2-Cl-6-F-V](#)

[Hironori Yamaguchi, Asano Toho, Kenji Iwase, Toshio Ono, Takashi Kawakami, Tokuro Shimokawa, Akira Matsuo, and Yuko Hosokoshi: J. Phys. Soc. Jpn. 82 \(2013\) 043713](#)

問合せ先：山口博則（大阪府立大学理学系研究科）

細越裕子（大阪府立大学理学系研究科）