

「金属有機ネットワーク結晶における量子機能の探索」

兵庫県立大学理学研究科 山口 明

1 研究の背景と目的

金属有機構造体(Metal-Organic Frameworks: MOF)は金属イオンと有機分子(有機配位子)からなる配位高分子である。多くの MOF では高分子構造体の中に原子・分子サイズの大きさの空隙を有することから、新しい気体センサー、触媒などの構築への期待があり、現在盛んに研究されている。また、本研究で着目しているように、金属イオンや有機分子を選択することで、磁性・伝導性(スピン、電荷)などの量子機能性を付与することも可能である。このような背景から、近年、MOF に対して、量子材料へ応用が提案され注目を集めている。量子材料は量子コンピュータなど次世代の革新的デバイスで利用される基盤マテリアルであり、産業的にも注目されている開発分野である。

研究代表者を含む研究グループでは、最近、磁性 MOF の一つが量子スピン液体状態を取ることを発見し報告している[1]。量子スピン液体は低温で見いだされる磁性量子状態の一つで、スピノン、マヨラナ粒子など特異な仮想粒子の出現と量子計算への応用が期待されている。また、ごく最近、光学活性分子を用いた MOF でキラル強磁性状態を観測し、スピントロニクス分野で注目されるカイラルソリトンの挙動を見つけ詳細な検討を行っている。本研究は、これら MOF で実現する量子機能性を探索することを目的とした。図1に示すように MOF では金属イオンと有機分子(有機配位子)との組み合わせによってさまざまなネットワーク構造を形成することができる。多体量子スピン系の観点から興味深いネットワーク構造の物質を選択し、超低温領域での量子物性特性を帯磁率、比熱などの物理量から明らかにするのが目標である。中でも、デバイス化に必要な制御性の解明を念頭に、圧力、磁場、電場などの外場変調応答を調べる実験を推進した。

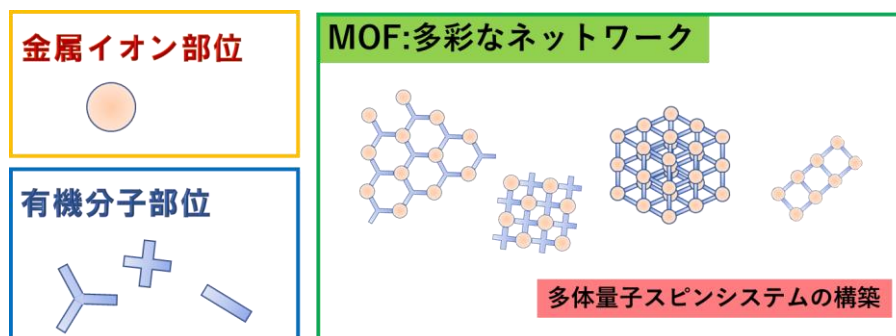


図1. 金属有機構造体(MOF)にみられるネットワークの多様性

2 研究方法・研究内容

研究方法 (装置): 量子機能発現の舞台は主に絶対零度(摂氏-273.15°C)近傍の超低温・極低温領域である。超低温環境を実現する装置として本研究では兵庫県立大学大学院理学研究

科電子物性学講座に設置されている3台の ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて研究を実施した。図2にはそのうちの一台の写真を示す。それぞれ、超低磁場環境、6Tまでの高磁場環境、長期間運転可能などの特徴があり、測定用途に応じて最適な冷凍装置を使い分けることができる。最低測定温度は絶対温度10 mK~80 mKであり、熱揺らぎの少ない環境でのMOFの量子状態を調べる装置である。ピストンシリンダー型の圧力セルや超伝導マグネットと組み合わせて低温・圧力・磁場の多重極限環境を実現することができる。本研究では主に超伝導量子干渉素子(SQUID)を検出器に用いた交流磁化率測定、直流磁化測定を行った。また、量子スピン液体などの特殊な量子状態にいたるまでの過程を検証する装置として、同電子物性学講座保有の日本カンタムデザイン社製MPMS磁化測定システムを利用した。絶対温度2 Kから300 Kの精密な磁化測定を通じて、MOFネットワークを介してどのような磁氣的相互作用が働くかを調べることができる。

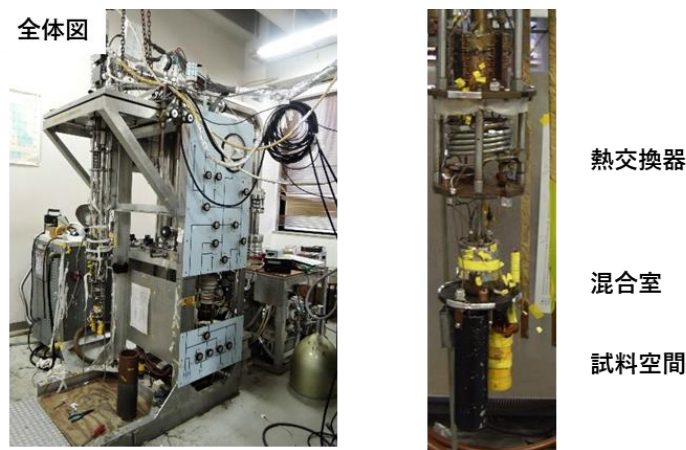


図2. 超低温・極低温環境生成用の ^3He - ^4He 希釈冷凍機

研究内容:

1. カゴメ量子スピン液体の磁場応答: 文献1で報告した2次元のカゴメ格子構造を取るMOFについて磁場中の磁化測定・交流磁場測定・比熱測定を行った。研究室で測定不可能な14テスラまでの強磁場測定では国立大学共同利用・共同研究拠点の施設も利用した。比熱と磁化率の比較から磁場印加に対する、量子状態の変化に関する情報を取得した。
2. キラル磁性体銅錯体の磁気異方性と電気磁気効果: キラル磁性体銅錯体 L-CuTer[2]について低温での磁気異方性の起源を解明し、電気磁気効果の発現方向を確定する実験を行った。高温領域の磁気異方性と低温での磁気異方性を比較することで低温のカイラルスピンソリトン状態でのスピン構造の詳細を解明する目的である。またカイラル磁気秩序の比較のため、低温でらせん磁気構造、コニカルらせん磁気構造に2段転移を示すホルミウムの交流磁化率測定を行った。X線ラウエ回折により結晶外形と結晶軸方位の関係を特定し(図3)、様々な軸方向の磁気測定を繰り返すことで異方性を詳細に解析した。交流磁化率測定では本研究費での購入物品であるロックインアンプを利用している。高温領域の磁気異方性はMPMS磁気測定システムで、極低温領域は希釈冷凍機を用いて実験した。

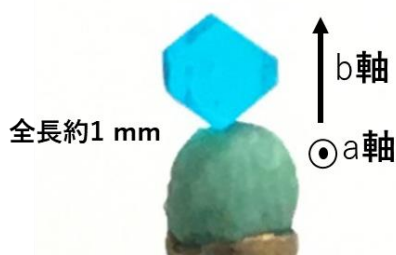


図3. キラル磁性体の結晶方位決定(結晶外形との対応)

3. ルテニウム錯体が形成する2次元ハニカム構造:最近結晶構造が明らかになった水素結合で架橋されるルテニウム錯体ハニカムネットワーク構造1(図4)で発現する磁気相互作用の解明とスピン液体実現可能性について検証した。ネットワーク構造を含む結晶の他、結晶溶媒を含む結晶多形、ネットワーク構造を物理的にすり潰して壊したもの、ネットワーク構造を含まない参照物質などの磁気測定をMPMS 磁気測定システムで行った。

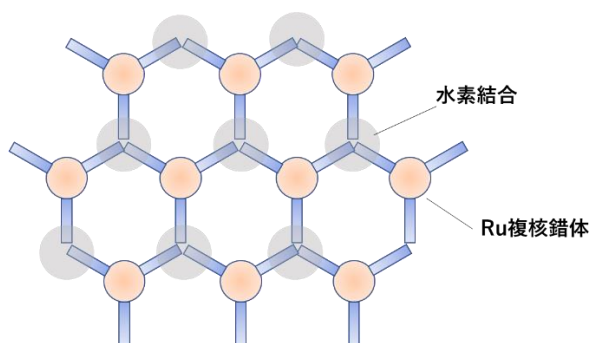


図4. ルテニウム錯体のハニカムネットワーク構造

3 研究成果

1. カゴメ量子スピン液体の磁場応答:本研究で対象としたのは、零磁場で量子スピン液体になることを既に報告しているMOFであるが、研究期間内で14テスラまでの強磁場、100 mK以下の領域で磁化曲線を得ることができた。大変興味深い成果として、磁場-温度相図の広い領域で磁化が磁場と温度のべき乗則に従うという実験結果が得られた。べき乗則の冪は高磁場低温と低磁場高温の2つの領域で異なっており、両者の間にクロスオーバー挙動が観測されている。磁場印加によるクロスオーバー挙動は、磁化の他、比熱、NMRなどの物理量でもほぼ同様に確認されており本質的な量子状態の変化であると考えられる。クロスオーバーのメカニズムについては今後、理論研究などを行う必要がある。現在のところまでの実験成果について物理学会において発表を行った [3]。

2. キラル磁性体銅錯体の磁気異方性と電気磁気効果:本研究で対象としたL-CuTerでは絶対温度300 mK以下の超低温領域で磁気転移を起こし、時間反転対称性が破れた磁気状態を取る。キラル構造に起因する空間反転対称性の破れと、磁気秩序による時間反転対称性の破れが同時に起こることで電気磁気効果の発現が期待されるが、その発現方向の予測には結晶磁気

異方性の理解が不可欠である。本研究では初めて、X 線を使って正確に方位決めした単結晶試料に対し磁気異方性の測定を行うことができた。高温の常磁性領域(磁気転移前の領域)では、磁気異方性は比較的小さく銅イオンの単一イオン異方性で理解できる程度であった(図5)。一方、磁気秩序相では顕著な異方性が観測され、結晶構造内に存在する 2 回らせん軸との関係も明らかになった。この系での電気磁気効果発現の予測・メカニズムの解明に向けて重要な成果であるとともに、本成果について物理学会で報告した[2]。

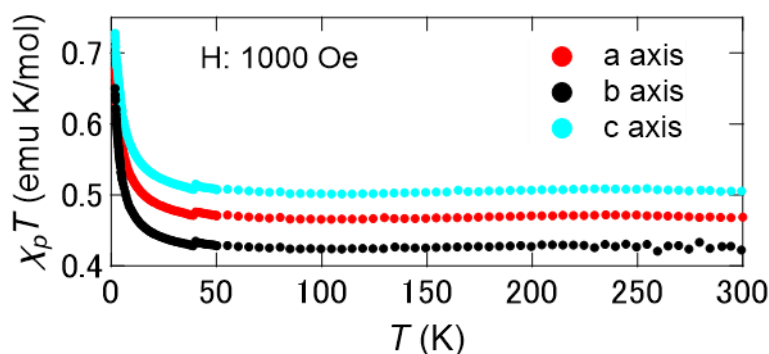


図5. キラル銅錯体の常磁性領域での磁気異方性(2 ~300 K)

3. ルテニウム錯体が形成する 2 次元ハニカム構造:ルテニウム複核錯体が水素結合を介してハニカム構造を取っている本系は、三角格子的な磁気ネットワークが内在しており、磁氣的フラストレーションによるスピン液体状態の実現が期待される。2~300 K の温度領域で磁気測定を行い錯体内・錯体間相互作用の評価を行うことができた。本研究の成果として、ルテニウム複核錯体をもつ内部自由度とネットワーク構造の形成により、その磁性は複雑であり、特にルテニウム錯体内の軌道自由度の寄与の理解が不可欠であるということがわかった。

4 生活や産業への貢献および波及効果

量子材料を基盤とした新しい量子技術が確立すれば、量子通信・量子コンピューティングなどの次世代の革新的なデバイス・機器が日常生活や産業のあり方を変えるとされている。今日の半導体技術の発展の例を考えればわかるように、その基礎となるのは材料の多様性であり、多彩な機能・特徴を持った材料の開発が重要である。その観点から、本研究では MOF を舞台とした多彩な量子スピン系の構築とその基本的性質の理解を推進した。磁場による量子領域のクロスオーバー現象の発見や内部自由度を持つ磁性ネットワークの可能性についての提唱などを行うことができた。今後これらの材料や、本研究から得られた知見が新しいデバイス・機器の開発につながっていくと考えられる。

参考文献

- [1] Y. Misumi, A. Yamaguchi, et. al., J. Am. Chem. Soc. 142, 16513 (2020).
- [2] 福井凌央, 田中徹, 山口明, 他, 日本物理学会第77回年次大会(2022 オンライン) 参照
- [3] 丸本涼太, 他, 日本物理学会第77回年次大会(2022 オンライン)