

2019年1月21日

有機ラジカル結晶で 30K 級の強磁性体を実現！ ～世界最高精度の磁気測定技術がそれを証明～

九州工業大学大学院工学研究院基礎科学研究系的美藤正樹 教授らのグループは、有機ラジカル結晶で 30K（ケルビン）級の強磁性体の実現に成功しました。

ポイント

- ・有機物で 30K 級の強磁性体を世界で初めて実現
- ・有機物で最高の強磁性転移温度を実現する分子積層構造を解明
- ・上記の状態が、結晶中の全てのスピンの方向にそろった理想的強磁性状態であることを実験的に確認

「有機結晶で磁石をつくる」その潜在的可能性をノーベル物理学賞(1977年)を受賞した P. W. Anderson が有名な著書のなかで 1963 年に指摘してから 50 年以上が経った今日、有機ラジカル結晶で 30K 級の強磁性体を実現に成功しました。有機ラジカル結晶は 20 世紀後半に非常に活発に研究され、20 世紀末には非常に多くの有機強磁性体が合成されましたが、それらの強磁性転移温度の多くは 1K 以下であり、稀に重元素を導入したもので強磁性を示すものでも 17K が最高でした。この度、高圧力環境を利用し、遂に強磁性転移温度が 30K に迫る有機強磁性体を実現しました。

今回の九州工業大学の研究グループの研究成果は、1 分子に Se 原子を 4 つ含み、大気圧下で 11K の強磁性転移温度を有する有機ラジカル結晶を等方的に圧縮し、2 万気圧の高圧力下で強磁性転移温度を 27.5K まで上昇させることに成功し、またその状態がすべての磁性の種（スピン）が同じ方向を向いた理想的な強磁性状態であることを突き止めたことです。ここで、高圧力環境は有機ラジカル分子の積層構造を操作するために利用されています。本研究で得られた知見は有機分子を用いた機能性材料開発にとって非常に有益であるという事に留まらず、軽元素材料の潜在的可能性を再認識させるという意味で非常に大きなインパクトを与える成果です。

本研究成果を発表した論文は米国物理学会誌「Physical Review B」において、2019 年 1 月 17 日にオンラインで公開され(<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.014417>)、その特出した研究成果のため“Editors’ Suggestion”に選出され、Highlights ページ (<https://journals.aps.org/prb/highlights>) において紹介されています。

【研究内容に関するお問い合わせ先】

九州工業大学大学院工学研究院基礎科学研究系
教授 美藤正樹 093-884-3286 mitoh(at)mns.kyutech.ac.jp

【その他お問い合わせ先】

九州工業大学総務課広報企画係 093-884-3007 sou-kouhou(at)jimu.kyutech.ac.jp

[背景]

有機磁性体 不対電子を有する有機分子である有機ラジカルの潜在的可能性は、ノーベル物理学賞受賞者(1977年)である P. W. Anderson が有名な著書の中で言及しています。強磁性と言う機能性に注目したとき、1967年に有機ラジカル結晶中での強磁性相互作用の存在が日本人の手によって発見されますが、結晶中のすべての磁性の種(スピン)が同じ方向を向いた強磁性磁気秩序は1991年の同じく日本人による発見まで待たねばなりませんでした。その後、この分野に世界的なブームが起こり、特に日本人のコミュニティによる精力的な研究によって数多くの有機ラジカル強磁性体が見つかりました。しかしながら、しばらくの間は1K前後に強磁性転移温度を有する物質しか合成されませんでした。2000年ごろからやや重めの元素であるSやSeを含む有機ラジカル強磁性結晶が合成されるようになり、強磁性転移温度は10Kを超えましたが、それ以降は芳しい発展はありませんでした。

高圧力実験 圧力媒体と共に測定試料を高圧発生容器の中に封入して種々の物理量を測定する実験を高圧力実験と言います。X線を透過させるダイヤモンドを使用したダイヤモンドアンビルセルでは地球の中心圧力に迫る高圧力を発生させることができます。磁気測定の場合、磁石の強さを表す「磁化」が体積に比例する物理量であることから、微小体積の試料を取り扱わざるを得ない高圧力下では超伝導量子干渉素子(略称SQUID)を利用する必要があります。九州工業大学の美藤研究室は国内外でもトップクラスの高圧磁気測定技術を複数有しています。実は、2016年の段階で、交流磁化率測定と言う測定方法で、対象試料(図1)において30K級の強磁性転移温度の兆しはつかんでいたのですが、磁気測定の種類と磁気測定精度の問題で理想的な強磁性磁気秩序か否かを断定できませんでした。実際に強磁性磁気秩序の存在を証明するには、有限の直流磁場中で高温から試料を冷却し、その後、「磁化」の温度依存性を測定する必要がありました。

[成果]

今回の実験では、有限の直流磁場を印加した状態で強磁性転移温度より高温から試料を冷却しました。また、超伝導量子干渉素子と接続された超伝導製磁気検出コイルを168Hzで振動させ、「検出コイルを貫く磁束が周期的に変化する様子」を交流電圧信号に変換し、さらにロックイン検出することでノイズ信号と分離させ、「磁化」の情報を高精度に検出しました。この測定方法は我々の研究室が世界に誇る世界最高精度の高圧磁気測定システムです。

図2に示すように、大気圧(0 GPa)下では13K付近に強磁性状態を示唆する磁化の急激な上昇が観測されますが、2.1 GPaの高圧下では最低温度での磁化の大きさをそのままに磁化の立ち上る温度(強磁性転移温度)が28K付近にまで上昇します。しかし、さらに圧力を印加すると最低温度での磁化の大きさも強磁性転移温度も減少します。2.1 GPaでの磁化の温度変化は強磁性秩序の平均場計算で良く再現され、すべての磁石の種(1分子あたり1個のスピン)が同じ方向に揃った理想的な強磁性秩序であることが証明されました。

高圧力下での結晶構造は既に調べられており、その情報を基にした理論計算でも、2 GPa付近が強磁性配列にとって最適の分子積層構造を取ることが分かっており、今回の結果と整合します。

「どのような平面上の分子を、どのような距離で、どのように積層させれば30K級の強磁性磁気秩序を実現できるか」が今回の研究で判明しました。今後、大容量データを基にした第一原理計算

による分子設計の進展によって、30K を超える強磁性体が有機物群から誕生することも夢ではありません。

なお、この成果は、本学の戦略的研究ユニット「高温超伝導体のさらなる転移温度向上を目指した物質設計」(<http://kyutech-scunit.com/>) で開発された「高圧力下精密磁気測定技術」が無ければなしえなかった成果であり、同研究ユニットの成果の一つに数えることができます。

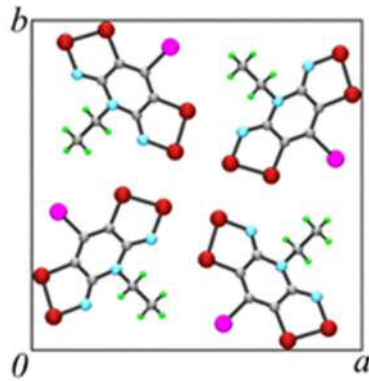


図1. 有機ラジカル結晶 $C_7H_6IN_3Se_2$ の結晶構造 (赤色:Se, ピンク色:I, 灰色:C, 水色:N, 緑色:H)。ラジカル化されたことによる電子は密度の差はあるが分子全体に存在する。

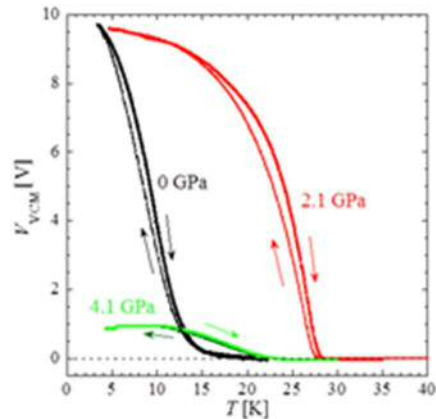


図2. 有機ラジカル結晶 $C_7H_6IN_3Se_2$ の高圧力下磁気測定。縦軸は磁化に比例する電圧、横軸は温度。図中の矢印は温度変化の方向を表す。

[今後の展開]

「どのような平面上の分子を、どのような距離で、どのように積層させれば 30K 級の強磁性磁気秩序を実現できるか」が今回の研究で判明した訳ですが、今後は、ビッグデータを基にした第一原理計算による分子設計がこの研究分野を牽引していくことになるでしょう。強磁性転移温度が 30K 級になったことで、冷凍機で比較的容易に実現できる 10K 以下での磁気特性が安定します。これは何かしらの磁石に置き換えて有機強磁性体を使用することを考えたときに非常に重要なことです。近い将来、30K を超える強磁性体が有機物群から誕生することも夢ではありません。そうなれば、何かの役に立つ本当の機能性物質になる可能性が拡大します。

[用語]

有機ラジカル：有機ラジカル結晶の特徴は H, C, N, O のような非金属軽元素によって構成されて軽く、分子設計によって多様な誘導体が合成されるという特徴を持つ。有機物は基本的に原子間の結合に持ちうるすべての電子を使ってしまうため、電気伝導性や磁性の自由度を失っているが、電子を取り除きラジカル化することで、分子を形成する分子軌道の中でフロンティア軌道の電子に自由度が残されると磁氣的に活性になる。

ロックイン検出：非常にノイズの多い環境から既知の周波数の電圧信号を抽出する方法。

高圧力下磁気測定：特殊な高圧力発生装置を用いて高圧力を測定試料に印加した状態で、試料の磁気信号を測定する実験方法。

GPa (ギガパスカル)：圧力の単位であり、1GPa は大気圧の 1 万倍であり、太平洋の最深部のマリアナ海溝の水圧の 10 倍に相当する。

K(ケルビン)：絶対温度系の単位であり、0 K は-273.15°C。

第一原理計算：原子における電子を計算対象とし、物質における構造や特性を経験的なパラメータを使わずに計算することができる。

[論文]

論文誌名：Physical Review B

タイトル：High-pressure dc magnetic measurements on a bisdiselenazolyl radical ferromagnet using a vibrating-coil SQUID magnetometer

著者：Kunihiko Irie¹, Keisuke Shibayama¹, Masaki Mito¹, Seishi Takagi¹, Mamoru Ishizuka², Kristina Lakin³, and Richard T. Oakley³

所属：

¹*Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550, Japan*

²*Center for Scientific Instrument Renovation and Manufacturing Support, Osaka University, Toyonaka 560-8531, Japan*

³*Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1*