

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05656

研究課題名(和文)幾何フラストレーション磁性体としての銅水酸化物の合成と電場効果

研究課題名(英文)Preparation of Copper Hydroxide Materials as Geometrically Frustrated Magnets and their Magnetic Behaviors under Electric Field

研究代表者

藤田 渉 (Fujita, Wataru)

東京海洋大学・学術研究院・教授

研究者番号：50292719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：幾何フラストレーション磁性体が示す新規物性現象の探索や、電場により磁気的性質をコントロールできる磁性体の開発を目指して、銅水酸化物や配位高分子錯体の合成、構造解析、物性測定を中心に研究を実施した。銅水酸化物においては、新たな層状構造を有する銅水酸化物の構造を新たに明らかにした他、基底反磁性状態を有するダイヤモンド鎖ネットワーク型銅水酸化物を新たに発見した。また、塩基性ギ酸銅などの大きな単結晶を作製し、結晶面に電極を塗布した後、電圧印加下での磁気測定を行った。0 Vおよび250 Vの電圧印加下での磁気的性質を慎重に検討したが、有意な差を認められなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅水酸化物という比較的マイナーな物質群を舞台として、新規物性現象の探索を行った。今回の大きな成果は、反磁性基底状態を有するダイヤモンド鎖磁性体を偶然発見できたことである。この成果はスピン液体状態と絡む新しい磁性現象を内在している可能性があり、今後、低温下構造解析、磁気構造など、さらなる調査研究が必要である。また、従来の無機磁性体と比較して、構造変調を受けやすい銅水酸化物に電圧印加し、磁気的性質を調べた点はこれまでの様々な研究とは一線を画すると考えている。小さな電力量により、磁性が大きく変わる物質が見つければ、省エネ、素子の小型化などの観点からも有望であると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, preparation, structural and magnetic determination of basic copper salts and some magnetic coordination polymers were carried out. Magnetic measurements of new four copper hydroxides with diamond chain magnetic networks revealed primarily antiferromagnetic interactions between the neighbouring copper ions and no antiferromagnetic ordering. It is found that one of these had a diamagnetic ground state. On the other hand, electric field effects of magnetic properties on basic copper formate and some layered copper chlorides using larger single crystals were carried out. No magnetic difference in the samples under 0 V and 250 V were observed.

研究分野：無機化学

キーワード：銅水酸化物 配位高分子錯体 磁気的性質 結晶構造 相転移 電場効果

1. 研究開始当初の背景

銅水酸化物 $\text{Cu}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{アニオン}$)は構成イオンの比率やアニオン A の種類に依存して、多様なネットワーク構造をとる。銅イオンは+2価で、不対電子を1つ有し、この物質群の磁性を担っている。図1(a)に銅水酸化物の1種である Botallackite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{A} = \text{Cl}$) の原子配列の模式図を示す。銅イオンは水酸化物イオンと塩化物イオンの作る八面体の中心に存在し、八面体同士が稜を共有して二次元のシートを形成する。各銅イオン上の不対電子は銅イオン間を架橋する水酸化物イオンや塩化物イオンを介在して、相互作用することで、図1(b)のような二次元三角格子磁気ネットワークを形成する。この他、カゴメ格子構造(図1(c))やダイヤモンド鎖構造(図1(d))などと呼ばれる磁気ネットワークを形成することが知られている。このようなネットワークでは隣り合う銅イオン間のスピンの反平行に揃おうとする相互作用(反強磁性的相互作用)が働く場合、図1(b)右上に示すように、1つ目と2つ目の磁気モーメントを反平行に並べると、残りの1つを別の2つと同時に反平行に並べることができなくなる。これをスピンプラストラレーションという。このような状況では「量子スピン液体状態」という新規の磁性相の発現が理論的に予測されている。量子スピン液体状態は、銅酸化物が示す高温超伝導現象の発現機構に関与していると考えられているが、この状態を実験系で実現するのは極めて難しく、実験面では、十分に理解が進んでいない状況にある。近年、量子スピン液体状態で予想される振る舞いと一致することが、報告されたことを機に、銅水酸化物に関心が集まっている。量子スピン液体状態や、全く新しい未知の磁性現象を探索するためには、この物質群の合成を系統的に展開することが急務であるが、単相を作製する方法が限られているおり、それがこの物質群の研究が遅滞している原因となっている。最近、報告者は銅水酸化物の単結晶を簡易に合成できる方法(加水分解法)を開発し、様々な銅水酸化物誘導体の結晶構造を次々に明らかにすることが可能になった。あとは結晶化条件などを検討しながら、この物質群から新規物性現象を発見する段階に到達している。

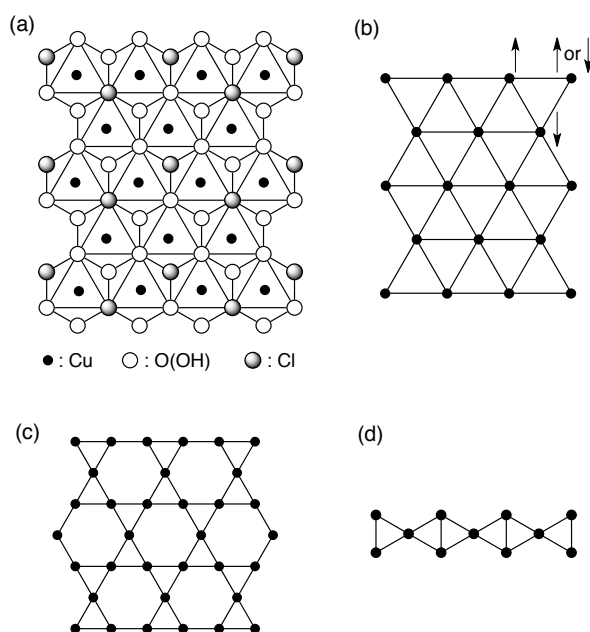


図1 (a) Botallackite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の構造. (b) 二次元三角格子. (c) カゴメ格子. (d) ダイヤモンド鎖格子.

と、残りの1つを別の2つと同時に反平行に並べることができなくなる。これをスピンプラストラレーションという。このような状況では「量子スピン液体状態」という新規の磁性相の発現が理論的に予測されている。量子スピン液体状態は、銅酸化物が示す高温超伝導現象の発現機構に関与していると考えられているが、この状態を実験系で実現するのは極めて難しく、実験面では、十分に理解が進んでいない状況にある。近年、量子スピン液体状態で予想される振る舞いと一致することが、報告されたことを機に、銅水酸化物に関心が集まっている。量子スピン液体状態や、全く新しい未知の磁性現象を探索するためには、この物質群の合成を系統的に展開することが急務であるが、単相を作製する方法が限られているおり、それがこの物質群の研究が遅滞している原因となっている。最近、報告者は銅水酸化物の単結晶を簡易に合成できる方法(加水分解法)を開発し、様々な銅水酸化物誘導体の結晶構造を次々に明らかにすることが可能になった。あとは結晶化条件などを検討しながら、この物質群から新規物性現象を発見する段階に到達している。

2. 研究の目的

本研究では、銅水酸化物 $\text{Cu}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_x$ や配位高分子錯体を合成し、量子スピン液体状態の実現や、新しい機能の創製を目的として、以下の2テーマを実施した。

①有機アニオンを用いた銅水酸化物や配位高分子錯体の合成と新しい磁気現象の探索

本研究では、加水分解法を駆使して、量子スピン液体状態が発現する可能性を秘めた銅水酸化物 $\text{Cu}(\text{OH})_{2-x}\text{A}_x$ ($\text{A} = \text{アニオン}$)の誘導体の合成を行った。この方法では、構造が多様な有機イオンを A として利用することができ、誘導体のバリエーションは格段に増やすことができる。様々な銅水酸化物を合成し、量子スピン液体状態の本質に迫るような誘導体の合成に全力を尽くす。現在、世の中には多数の磁性体が開発されているが、ほとんどが酸化物や金属間化合物である。これまでほとんど研究対象とならなかった金属水酸化物にも優れた機能があることを世界に発信したい。

②銅水酸化物ならびに関連物質への電場効果の検討

スピンプラストラレーション下にある磁性体に構造歪を与えた場合、磁氣的相互作用のバランスが崩れ、磁気秩序や自発磁化の発現など、大きな磁気変調が起こることが期待される。本研究では、新しい試みとして、銅水酸化物や配位高分子錯体について大きな単結晶試料を作成し、電場を印加しながら磁気測定を行うことで、電気磁気効果の発現の有無を検討した。

3. 研究の方法

塩基性銅化合物は独自に開発した加水分解法と今回新たに H 型セルを用いた拡散法により合成した。配位高分子錯体は、主に温水中での蒸発法や H 型セルを用いて拡散法により合成した。

試料の構造同定と磁性評価は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォームを利用し、岡崎市の分子科学研究所に設置されている単結晶構造解析装置（リガク CCD システム）と磁化測定評価装置（日本カンタムデザイン MPMS シリーズ）を、熱測定は電気通信大学設備センターの物理特性測定システム（日本カンタムデザイン PPMS シリーズ）を使用した。

4. 研究成果

4-1. 基底反強磁性状態を有するダイヤモンド鎖磁性体の発見

報告者はこれまでに様々な分子構造を有する有機スルホン酸イオンを対アニオンとして、銅水酸化物結晶の合成を行ってきた。本研究では、シンプルな構造を有する直鎖アルカンスルホン酸イオン ($C_nH_{2n+1}SO_3^-$) ($n=1\sim 10$) に着目し、対応する誘導体の合成を重点的に行った。

$n=1\sim 4$ のアルカンスルホン酸イオンを含む層状水酸化銅が生成せず、塩基性酢酸銅が生成した理由としては、スルホン酸イオンよりもカルボン酸イオンの方が、銅イオンに対する配位能力は高いため、と考えられる。一方、 $n > 5$ のアルカンスルホン酸イオンはアルキル部位の疎水性あるいは親油性があり、水溶液中で単独で存在するよりも、アルキル基部位同士で集合状態を形成した方が安定であると考えられる。そのため、水酸化銅内に長鎖アルカンスルホン酸イオンが取り込まれ、凝集した構造となるのだろう。

$n=7, 9$, ならびに 10 のアルカンスルホン酸イオンと

酢酸銅とを含む溶液を、上述よりも低い 45 °C 以下で 2 週間から 1 ヶ月程度、放置したところ、青色の針状晶が得られた。 $n=9$ においては、2 種類の結晶多形 (α , β) が存在し、45 °C 程度で結晶成長させた場合（あるいは速く結晶成長させた場合）は α 相 (9α) が、室温で 1 ヶ月程度放置した場合は β 相 (9β) が優先的に成長することがわかった。なお、 $n=9$ 以外は結晶多形を確認できなかった。図 2 に 9α と 9β の結晶構造の模式図を示す。いずれも銅イオンのダイマーと、モノマーとが交互に並んだダイヤモンド鎖格子ネットワークを形成していた。 9α の原子配列は、これまでに見つかっている銅水酸化物のダイヤモンド鎖格子とよく似ており、銅イオンのダイマーの配向は平行に並び、その間に 1 つの銅イオンが存在していた。銅イオン間の架橋配位子の種類が三角形の三辺で異なることから、銅イオン間の磁氣的相互作用は 3 種類 (J_1-J_3) 存在していると考えられる。本研究室で見いだされたダイヤモンド鎖型銅水酸化物は、 9α とよく似たダイヤモンド鎖格子を形成していた (図 2(a))。

一方、 9β もダイヤモンド鎖格子を形成しているものの、ダイヤモンド鎖方向に映進面が存在することから、図 2(b) に示すように、銅イオンのダイマーの配向は 1 つ置きにねじれがあるため、結晶学上、ダイヤモンド鎖格子は 9α の 2 倍周期であった。銅イオン間の架橋環境から、銅イオン間の磁氣的相互作用は 3 種類 (J_1-J_3) 存在していた。結晶学的には 9α の 2 倍周期であるが、磁性の観点からは、 9α と同じ周期の磁気ネットワークであると考えられる。以上のように、結晶化条件を変えることで、層状構造、ダイヤモンド鎖構造、多形を作り分けることができることが明らかとなった。

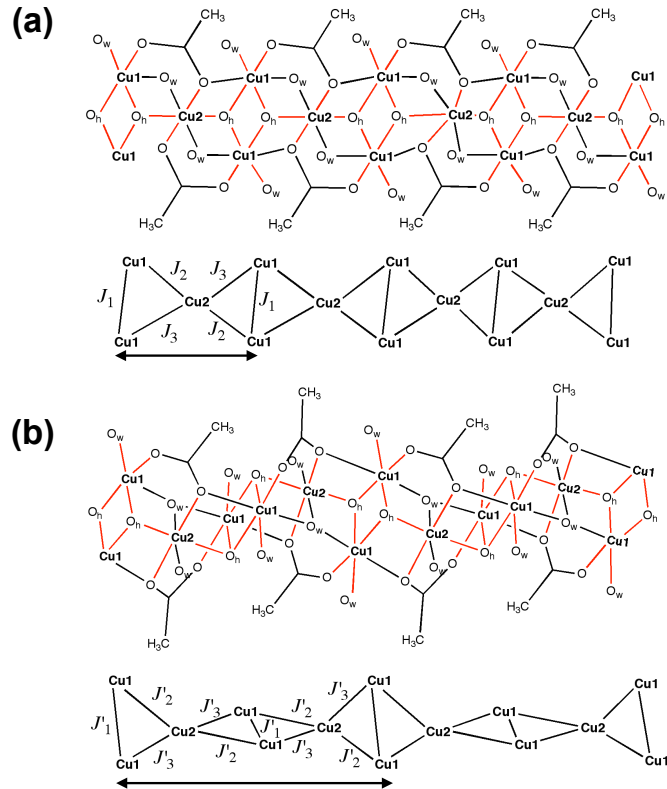


図 2. ダイヤモンド型銅水酸化物 $[Cu_3(OH)_2(CH_3COO)_2(H_2O)_4](C_9H_{19}SO_3)_2$ ($n=9$) の原子配列と磁気ネットワーク。
(a) α 相 (9α) . (b) β 相 (9β) . 赤線は伸びた Cu-O 結合を表す。

図3に 9α と 9β の磁気測定結果を示す。図3(a)に示すように、 9α では温度の減少とともに常磁性磁化率は増加し、70 K でピークとなったのち、なだらかに減少した。これまでに見出した銅水酸化物からなるダイヤモンド鎖化合物や今回作成した $n=7$ および10のアルカンスルホン酸イオンを有する誘導体と類似の挙動であった。一方、 9β は36 K でピークを示し、 9α とは異なる磁氣的挙動を示した。銅イオン間の架橋構造の差が、磁氣的性質の大きな差に反映されているものと思われる。図3(b)は30 K以下のデータを拡大したものである。 9α の常磁性磁化率はなだらかに変化し、2 Kでも常磁性的であるのに対して、 9β は10 K付近で急激な減少が認められた。このことから、 9β は10 K付近で何らかの磁気異常を示し、反磁性基底状態に達するものと思われる。常磁性から反磁性状態に磁気転移を起こす例として、一次元反強磁性体におけるスピン・パイエルズ転移が知られている。この転移は等間隔に並んだ磁性イオンが二量化し、結合を生じることで反磁性状態となる。ダイヤモンド鎖格子は一次元反強磁性体とよく似た構造的特徴を持っている。この物質が反磁性基底状態を取るメカニズムとして、10 K近傍でスピン・パイエルズ転移のような格子変形が生じている可能性がある。今後、 9β の熱物性や10 K以下の結晶構造解析を検討し、その磁気挙動の本質を明らかにしたいと考えている。

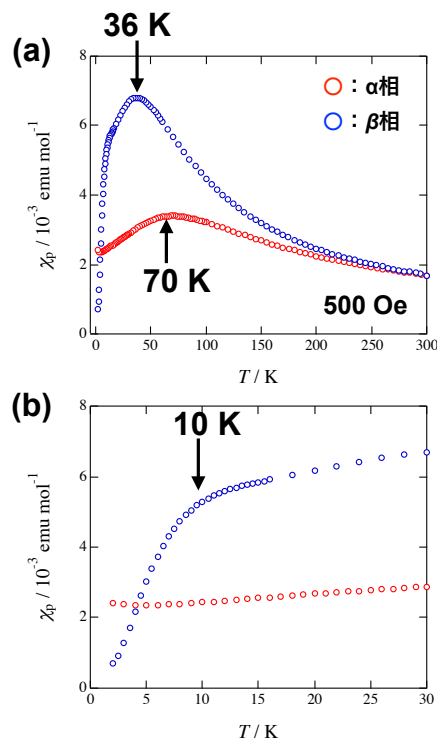


図3. ダイヤモンド型銅水酸化物 $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3)_2$ ($n=9$) の常磁性磁化率の温度依存性. (a) α 相 (9α). (b) β 相 (9β).

4-2. 電圧印加実験

塩基性ギ酸銅 ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}]$) および3種類の銅ハロゲン化合物 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 、 $(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$) における磁氣的性質の電場印加効果を検討した。これらのサンプルはいずれも層状構造を有する二次元磁性体である。塩基性ギ酸銅は幾何フラストレーション効果が期待できる二次元三角格子磁気ネットワークを有し、5.4 K でメタ磁性転移を示す。一方、銅ハロゲン化合物は二次元正方格子磁気ネットワークを有し、面内強磁性で、9 K 程度で磁気転移を示す。

塩基性ギ酸銅は加水分解法で作成した。2ヶ月程度の結晶育成を経て、最大で2 mm × 0.6 mm × 0.3 mm 程度のサイズを得ることに成功した(図4)。銅ハロゲン化合物は水溶液からの蒸発法により、数日間で4 mm × 3 mm × 0.5 mm 程度のサイズの結晶を用意することができた。まず、これらの結晶を用いて、電圧を印加せずに磁気測定を行い、磁性評価が可能であることを確認した。

それぞれの結晶には図5のように一番大きな面(層状)に端子を付けた。通常の磁気測定では、試料を金属製ロッドの先端にとり付けるため、金属ロッドの中に電圧印加用の配線を通して、磁気測定装置の外にある電源とサンプルルーム内の試料とをつなげることが可能であった。サンプルが破損した際、サンプルルーム内を汚染しないよう、サンプルをゼラチンカプセル内に入れた。高圧電源として、日置電機社製絶縁抵抗計(IR4051)を使用した。この装置は小型であるが、1000 V の電圧を10時間以上印加することが可能であった。結晶と電源との間の導通を確認したのち、電圧を印加した。

これらの試料は500 V 程度の電圧で絶縁破壊を起こす恐れがあったため、250 V の印加で磁気測定を行った。結果はいずれ



図4. 塩基性ギ酸銅の単結

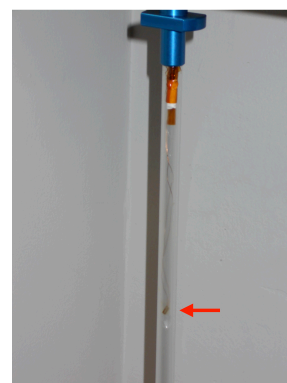
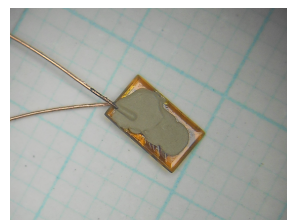


図5. 配線した単結晶試料 $(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ と磁気測定装置のプロープに試料をセットした様子(赤矢印の部分)が結晶)。

の試料でも電圧印加前後で、磁氣的挙動は変わらなかった。電圧による構造歪が極めて小さいために磁氣的性質に反映されないためか、そもそも電圧が印加できているのかは不明である。配線、端子付けの際のペーストの材質、結晶の方位と厚み、電源などを再度検討する必要がある。

今回は電圧印加による磁気変調を発見できなかったが、今後も、別の試料を用いて慎重に電圧印加効果の検討の継続をしたい。

4-3. 配位高分子錯体の合成と磁氣的性質

銅水酸化物に関する合成と電場効果の他に、配位高分子磁性錯体の結晶育成と磁性評価を実施した。配位高分子磁性体 $[M(\text{HOCH}_2\text{COO})_2]$ ($M = \text{Cu, Co, Ni}$) は二次元正方格子型磁気ネットワークを形成し、二次元ネットワークシート間には強い水素結合を有する。これまでに $M = \text{Cu}$ および Co 誘導体について、構造相転移、磁気秩序転移、磁気構造、重水素置換効果などをすでに報告している。本研究では $M = \text{Ni}$ 誘導体について検討し、27.1 K で反強磁性秩序転移を示すことを明らかにした。この成果は *New J. Chem.* に掲載された。この他、L-, D-, meso-酒石酸銅の単結晶を作り分け、それぞれについて、磁性評価を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Isono Takayuki, Machida Yo, Fujita Wataru	4. 巻 89
2. 論文標題 Low-Temperature Magnetism in a Triangular-Lattice Antiferromagnet, Cu ₃ (OH) ₄ (HCO ₂) ₂ , Studied by Calorimetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073707 ~ 073707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.073707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakane Tomohiro, Aoyagi Shinobu, Fujita Wataru	4. 巻 44
2. 論文標題 Magnetic and thermal studies of a coordination polymer: bis(glycolato)nickel(ii)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 10519 ~ 10524
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NJ01450H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakabe Masato, Ooizumi Akihisa, Fujita Wataru, Aoyagi Shinobu, Sato Soichi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Synthesis and Molecular Structure of Pseudo Hexacoordinated Phictines Bearing 2 Phenylpyridine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4373 ~ 4379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000795	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Klai Kacem, Soudani Sarra, Jelsch Christian, Lefebvre Frédéric, Kaminsky Werner, Fujita Wataru, Ben Nasr Cherif, Kaabi Kamel	4. 巻 1194
2. 論文標題 Crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and physicochemical studies of a new Cu(II) complex with 2-amino-4-methylpyrimidine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 297 ~ 304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 郡司宰, 青柳忍, 藤田渉
2. 発表標題 ハロゲン化銅層状ペロブスカイトの単結晶X線構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田渉
2. 発表標題 プロピオン酸イオンの加水分解による新規ダイヤモンド鎖化合物の単結晶育成、結晶構造および磁氣的性質
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 徳光昭夫、藤田渉
2. 発表標題 (6核+単核)スピン系における単核の効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 郡司宰, 青柳忍, 藤田渉
2. 発表標題 ハロゲン化銅層状ペロブスカイトの単結晶X線構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田 渉
2. 発表標題 配位高分子錯体[M(II)(HOCH ₂ COO) ₂]が示す構造変化と磁気相転移
3. 学会等名 2019年度量子ビームサイエンスフェスタ・第11回MLFシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田 渉
2. 発表標題 新規ダイヤモンド鎖化合物[Cu ₃ (OH) ₂ (CH ₃ CO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₁₉ S ₀₃) ₂ が示す反磁性基底状態
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳光昭夫、藤田 渉
2. 発表標題 (6核+単核)スピン系における単核の効果
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------