

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14600

研究課題名(和文) Development of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Quantum Spin Liquid (QSL) States.

研究課題名(英文) Development of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Quantum Spin Liquid (QSL) States.

研究代表者

張 中岳 (Zhang, Zhongyue)

熊本大学・国際先端科学技術研究機構・准教授

研究者番号：00755704

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：(1) ex situ磁気測定法を使用して、2D MOF Cu-THQ (THQ=1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゾキノン)の電気化学プロセスにおける電子状態とスピン状態の変化をモニタリングしました。(2) 磁場下での磁化率、熱容量、およびH-NMR測定を行うことで、QSL候補MOF、Cu₃(HHTP)₂の量子相転移と相図を解明しました。(3) 超低温で、キタエフQSL候補MOF、Ce₂(ox)₃·10H₂Oの磁化率との熱容量を測定し、磁気基底状態を調べました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

、MOF材料に関する超低温物理測定を実施し、MOF固有の電子状態や磁性状態を明らかにした研究も極めて限られている。したがって本研究は、構造トポロジーからトポロジカル状態への有望な変換について提案する最初の研究であると考えられる。さらに凝縮系物理学と合成配位化学とを組み合わせた最初の研究ともなる。結晶工学から予測可能な構造トポロジーからトポロジー状態を導き出して、異方性の強いスピнкаチオンを八面体格子に配列したMOFを作製し、キタエフQSL基底状態を持つ、量子コンピューターで応用する可能な新物質を発見することを目標とします。

研究成果の概要(英文)：(1) By using the ex situ magnetometric methods, we determined the electronic state and spin state evolution of 2D Cu-MOF CuTHQ in the first step of electrochemical reduction process.

(2) By measuring the magnetic susceptibility, heat capacity and H-NMR under applied magnetic field, we confirmed the quantum phase diagram and phase transition of Cu₃(HHTP)₂ MOF.

(3) By performing the magnetic susceptibility and heat capacity under ultralow temperature on the single crystal samples of Ce₂(ox)₃·10H₂O MOF, which is considered as a Kitaev QSL candidate, the ground state of this MOF is investigated.

研究分野：機能物性化学、錯体化学

キーワード：Quantum spin liquids Metal-Organic Frameworks Magnetic Properties Topological properties

1. 研究開始当初の背景

量子スピン液体 (QSL) 状態とは、近年様々な系で発見されている特殊な量子状態であり、一般には、その物質中のスピン格子の特殊なトポロジーにより発生する。例えば、スピン格子内部の競合するいくつかの磁氣的相互作用が存在すれば、磁気秩序状態の形成が阻害され、その代わりに極低温においても、数多くの状態が縮退した基底状態が生じることが判明している。このような QSL 状態に関する研究を通じて、マヨラナフェルミオンや高 T_c 超伝導メカニズムなどの新たな物理現象の発見につながる可能性も指摘されている。これまでのところ、QSL 基底状態を有すると考えられる系のほとんどは、ハーバートスミス石や $H_3LiIr_2O_6$ などの無機化合物である。その一方、QSL 候補として知られている分子化合物はごくわずかだが、その中には $-(BEDT-TTF)_2Cu_2(CN)_3$ や $TBA_{1.5}[NDI^-]$ などの電荷移動塩が含まれている。一般に、材料の構造トポロジーを予測することは難しく、したがって QSL 基底状態をもつ分子性物質を設計することはできない。

2. 研究の目的

我々は、金属イオン周りのトポロジーを制御する結晶工学的アプローチを利用し、金属有機構造体 (MOF) の構造を設計・制御する研究に没頭している。最近我々は、この手法を利用して二次元 MOF である $Cu_3(HHTP)_2$ を合成し、これが超低温において QSL 基底状態を有すること、ならびにその QSL 状態が、古典的な $Cu(II) S=1/2$ ハイゼンベルグスピンのカゴメ格子構造に起因することを明らかにした。この研究では、錯体化学と物性物理学の橋渡しをして、結晶工学から予測可能な構造トポロジーからトポロジー状態を導き出して、異方性の強いスピンカチオンをカゴメまたはハニカム格子に配列した MOF を作製し、各種の QSL MOF の発見に向けた設計戦略と合成アプローチに重点的に取り組む。さらに、先進的な測定技術を使用して、これらの MOF ベースの QSL 材料における量子相図と相転移を評価する。

3. 研究の方法

三つの研究テーマをを行いました。

- (1) *ex situ* 磁気測定法を使用して、2D MOF Cu-THQ (THQ=1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゾキノン) の電気化学プロセスにおける電子状態とスピン状態の変化をモニタリングする。
- (2) 磁場下での磁化率、熱容量、および H-NMR 測定を行うことで、QSL 候補 MOF、 $Cu_3(HHTP)_2$ の量子相転移と相図を解明する。
- (3) 超低温で、キタエフ QSL 候補 MOF、 $Ce_2(ox)_3 \cdot 10H_2O$ の磁化率との熱容量を測定し、磁気基底状態を調べる。

4. 研究成果

- (1) 我々は、2D 共役 MOF、CuTHQ (THQ=1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゾキノン) の電気化学

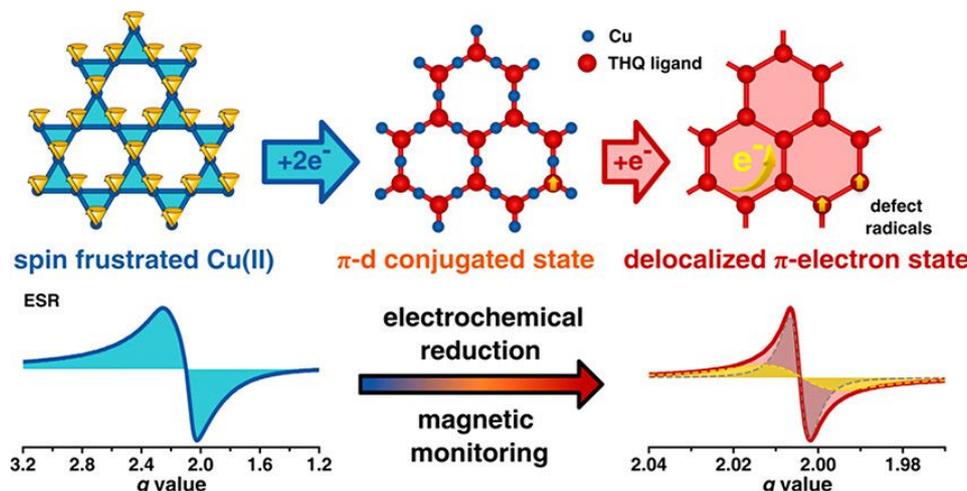


図1 電気化学プロセスにおける CuTHQ の電子状態とスピン状態の変化

還元プロセスにおける ESR および磁気感受性測定を通じて、全電子状態とスピン状態の進化を監視し、実証しました。CuTHQ の最初の還元段階に関する研究では、Cu(II)カチオンの還元、-d 共役状態のバンド充填、および電子状態の非局在化の 3 つの明確なプロセスの存在が明らかになりました。興味深いことに、ほとんどの記事で述べられていることは対照的に、電気化学ドーピング中にはほんのわずかな有機ラジカルが生成されるのみです。代わりに、温度に依存しない常磁性 (TIP) の著しい増加が観察され、電気化学還元プロセス中に電子吸収のグラファイト様機構が示唆されました。これらの研究から、調整可能な特異な電子および磁気特性を持つ配位錯体が高いポテンシャルを持つことが示されました。(図 1)

(2) 先頭研究では、我々はカゴメ構造の二次元金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の 3-4 mK までの超低温物性、磁化率および熱容量を測定した。位相転移の明確な信号は観測されず、これにより、この材料が潜在的には量子スピン液体基底状態の候補となる可能性が確認された。この発見に基づき、我々は低温で、可変磁場を適用した磁化率、熱容量、および H-NMR 分光法の詳細な測定を行いました。同時に、私たちは東京大学物性研で 60mK および 15T までの磁化測定も行いました。磁化測定では、多くの文献で予測されている満磁化の 1/3 位置にプラトーが観測されませんが、高温磁化と低温磁化が異なるべき乗則 ($M \propto BT^{1.43}$ vs. $M \propto B^{0.43}T^{1.1}$) に従う明確な量子相転移の兆候が観測されました。磁化率、熱容量、および H-NMR を含むすべての可変磁場中測定で、同様の相転移の兆候が観測されました。(図 2) 一方で、べき乗則に従う 2 つの領域の間には、すべての測定でクロスオーバー領域も観測されました。 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の相転移挙動は、1 つの温度-磁場可変相図で総括された。スケールリング挙動より、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の量子磁気相は低温、高磁場での量子スピン液体相と、高温、低磁場での量子臨界相を識別された。この相図より、臨界点は $B=0$ の位置にある。この挙動は、古典的なカゴメ・ハイゼンベルグ $S=1/2$ 反強磁性スピン液体候補であるハーバートスミスサイトとは非常に異なる。(図 3)

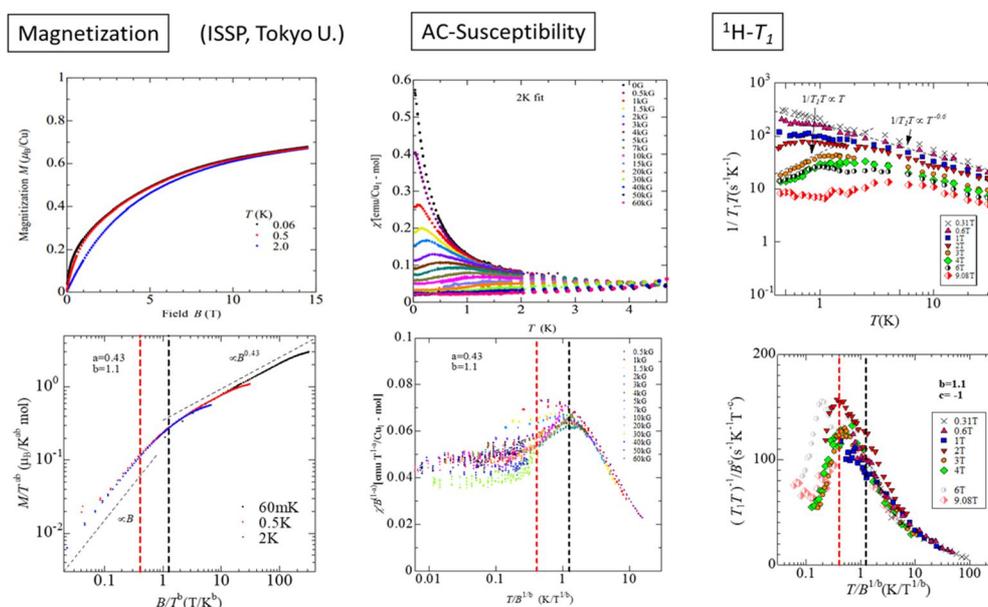


図 2 二次元金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の磁化測定および磁化率、H-NMR の可変磁場中測定

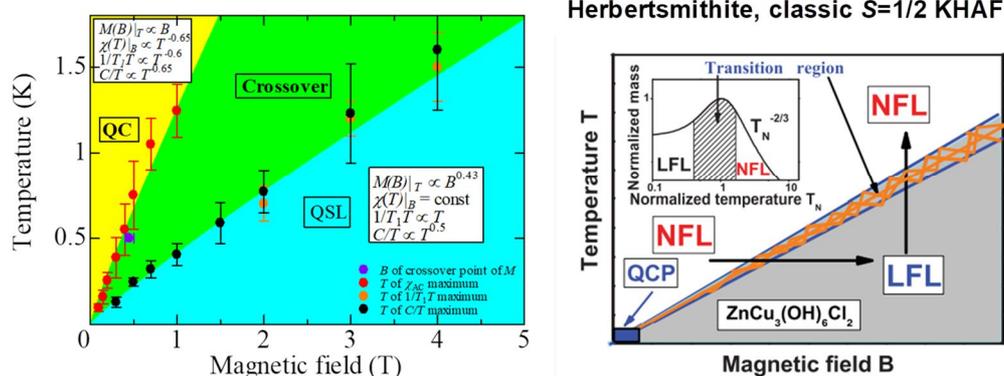


図 3 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の量子相図とハーバートスミスサイトとの比較

(3) Kitaev スピン液体は、アレクス・キタエフによって提案され、ハニカム格子上で観測される可能性がある特殊な物質である。このハニカム格子の各ノードは $S=1/2$ のスピンからなり、

彼らのスピン間相互作用のハミルトニアンは厳密に対角的である。二次量子化により、マヨラナニオンが導入され、これがこのスピン系の解を求めることができる基底状態に導き。この基底状態はスピン液体状態であり、一方で、外部の磁場がかかると移動するマヨラナニオンや局在した Z2 フラックスが現れることが期待されている。物質中で Kitaev スピン液体基底状態を達成するためには、非常に大きな異方性を持つ Kramers イオンによって構成される八ニカム格子を持つ材料を探索する必要がある。これにより、Ising 様なスピン-スピン相互作用によって $J_{eff}=1/2$ が導かれる。これまでの研究のほとんどは、 $RuCl_3$ または Na_2IrO_4 ファミリーの化合物のいずれかで行われたが、これらの材料のほとんどは欠陥や構造の乱れにより Stripy や zigzag な反強磁性基底状態を示した。

Kitaev スピン液体を探索する原則に従い、私たちは、2D MOF である $Ln_2(ox)_3(H_2O)_6 \cdot 4H_2O$ ($Ln = Ce, Nd, Sm$ などの Kramers イオン) の磁気特性に焦点を当てています。この系列の化合物は鉱物の系列として報告されていますが、これらの磁気特性はこれまで一度も研究されたことがありませんでした。この二次元 MOF の構造は、わずかに歪んだ八ニカム構造を持ち、高い異方性を持つ $J_{eff} = 1/2$ の Ce(III) カチオンという Kitaev スピン液体の基準を満たしている。2K から 300K の範囲で行った MPMS 測定では、40K の等価なネール温度が示唆されましたが、磁気秩序の兆候は観測されなかった。その後、Ce-MOF の結晶を $25 \mu m$ の Ag 粒子と混合して試料の熱伝導率を向上させ、この Ce-MOF に対して超低温磁化率測定と熱容量測定を行った。Ce-MOF は、30mK の温度まで鋭い磁気相転移の兆候を示さないことが確認された。一方で、この化合物に対してはほとんど周波数依存性が観測されなかったため、これもまた超低温でこの化合物の常磁性的な性質を示唆している。(図4) 40mK まで熱容量測定も行いましたが、鋭い変化やピークは観測されず、相転移の兆候がないことを示している。興味深いことに、超低温 (50mK-200mK) では、 $C \propto T^{-5}$ のスケール挙動が観測され、これは何らかの量子励起を示唆している。現在のデータからは、Ce-MOF が超低温で異常な量子的位相磁気特性を示す可能性があることが示唆されている。

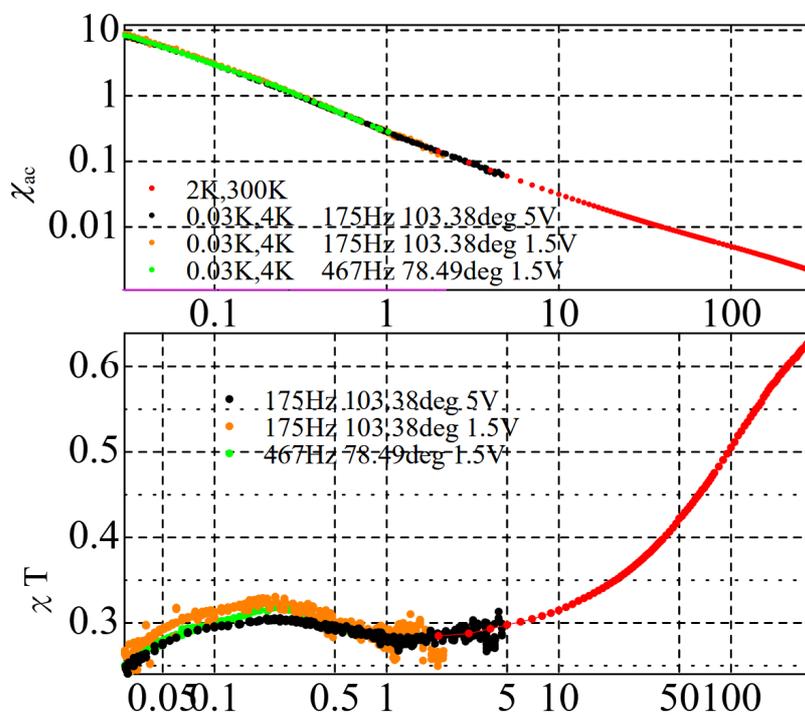


図4 $Ce_2(ox)_3(H_2O)_6 \cdot 4H_2O$ 異なる周波数および印加磁場条件下での超低温磁化率測定

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chen Qi, Adeniran Olugbenga, Liu Zhen-Fei, Zhang Zhongyue, Awaga Kunio	4. 巻 145
2. 論文標題 Graphite-like Charge Storage Mechanism in a 2D -d Conjugated Metal-Organic Framework Revealed by Stepwise Magnetic Monitoring	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1062 ~ 1071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c10650	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 該当する

1. 著者名 Chen Qi, Zhang Zhongyue, Awaga Kunio	4. 巻 -
2. 論文標題 Magnetometric Characterization of Intermediates in the Solid-state Electrochemistry of Redox Active Metal-Organic Frameworks	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Visualized Experiments	6. 最初と最後の頁 -
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 -

1. 著者名 An Bing, Li Zhe, Wang Zi, Zeng Xiangdi, Han Xue, Cheng Yongqiang, Sheveleva Alena M., Zhang Zhongyue, Tuna Floriana, McInnes Eric J. L., Frogley Mark. D., Ramirez-Cuesta Anibal J., S. Natrajan Louise, Wang Cheng, Lin Wenbin, Yang Sihai, Schröder Martin	4. 巻 21
2. 論文標題 Author Correction: Direct photo-oxidation of methane to methanol over a mono-iron hydroxyl site	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 959 ~ 959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-022-01328-9	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 該当する

1. 著者名 Ardhayanti Lutfia Isna, Islam Md. Saidul, Fukuda Masahiro, Liu Xinyao, Zhang Zhongyue, Sekine Yoshihiro, Hayami Shinya	4. 巻 59
2. 論文標題 Thermally stable proton conductivity from nanodiamond oxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8306 ~ 8309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC02016A	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 Cai Ze, Islam Md. Saidul, Fukuzaki Masahiro, Rahman Mohammad Atiqur, Matsuda Junko, Zhang Zhongyue, Sekine Yoshihiro, Bateer Buhe, Hayami Shinya	4. 巻 6
2. 論文標題 Cu ₂ NiSnS ₄ Nanoparticles Supported on rGO for Dual Frequency Range Electromagnetic Shielding	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 21980 ~ 21990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c04196	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 該当する

1. 著者名 Zenno Hikaru, Sekine Yoshihiro, Zhang Zhongyue, Hayami Shinya	4. 巻 53
2. 論文標題 Solvation/desolvation induced reversible distortion change and switching between spin crossover and single molecular magnet behaviour in a cobalt(II) complex	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5861 ~ 5870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT03936F	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4件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 張中岳
2. 発表標題 Graphite-like Electron Adsorption Mechanism of 2D Semiconductive MOF's in Solid-state Electrochemistry
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張中岳
2. 発表標題 Strongly-Correlated Properties in 2D Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 ICMM2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張中岳
2. 発表標題 Strongly-Correlated Properties in 2D Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 ICST2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張中岳
2. 発表標題 Topophysical Chemistry in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 ACCC9 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024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
研究協力者	山口 明 (Yamaguchi Akira)		
研究協力者	松下 琢 (Matsushita Taku)		
研究協力者	土射津 昌久 (Tsuchiizu Masahisa)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	陳 棋 (Chen Qi)		

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			
米国	Wayne State University			