

2025 年 8 月 8 日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

**層状物質への小分子の吸脱着で
磁気フラストレーション相の可逆的切り替えに成功**
わずかな外部刺激で動作する分子デバイスへの応用に期待

【発表のポイント】

- 物質の各層の磁化が交互に反対向きになっている反強磁性体^(注1)において、層の間に対称的にスピンを加えると、その向きが定まらない磁気フラストレーション^(注2)が発生します。
- 分子の吸着・脱離によって層間距離を制御し、二種類の磁気相互作用のバランスを変えること（フラストレーションの開放）で、磁気状態（磁気相^(注3)）を可逆的に切り替えることに世界で初めて成功しました。
- これらの結果は、化学的な刺激をきっかけに動作する分子デバイスにおいて、新たな作動メカニズムとして期待されます。

【概要】

わずかな外部刺激により複数の状態間の切り替えが出来る材料は、省エネルギーかつ高機能なスイッチ素子の実現に欠かせません。特に、『磁気フラストレーション』と呼ばれる、複数の磁気相互作用が競合しスピンの向きが定まらない特殊な状態は、次世代スイッチ材料として注目されています。しかし、このような状態を人工的に作り出すことは非常に困難で、これまで十分に研究されてきませんでした。

東北大学金属材料研究所の宮坂 等 教授と高坂 亘 准教授らの研究グループは、分子性多孔性材料^(注4)からなる層状の反強磁性体に常磁性^(注5)分子を挿入することで、磁気フラストレーション状態を意図的に設計・実現することに世界で初めて成功しました。さらに、層間に有機溶媒のミクロな分子を吸着・脱着させることで、複数の磁気相互作用のバランスを意図的に調整し、磁気状態を可逆的に切り替えることにも成功しました。

磁気フラストレーションを活用した磁気相変換は世界初であり、化学的刺激により駆動する新たな分子デバイスへの応用が期待されます。

本研究成果は、2025 年 7 月 26 日付け（現地時間）で最先端科学に関するオープンアクセス誌 Advanced Science に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

層状構造を持つ反強磁性体では、層の一つ一つに形成された磁化が、互いに反平行となるように積層することで磁化同士が打ち消しあっています。これは層と層の間に、磁化を互いに反平行に向かせるような相互作用 (J_{LL}) が働いているためです (図 1a)。

このような層状反強磁性体の層間に高対称に常磁性分子を挿入すると、挿入された分子のもつ電子スピンと二次元層の磁化の間には、互いを平行に向かせるような相互作用 (J_{LS}) が働きます (図 1b)。この二つの相互作用 J_{LL} と J_{LS} を同時に満足させることは不可能です。 J_{LL} を満足させようとする、挿入スピンはどちらかの二次元層のスピンと反平行になるため向きが定まらず (図 1c-(i))、一方で J_{LS} を優先すると、二次元層の磁化同士は平行になってしまうためです (図 1c-(ii))。このように複数の相互作用が競合する状況を「磁気フラストレーション」と呼びます。

このような磁気フラストレーション系において、最終的にどのような磁気特性が実現するかは、 J_{LL} と J_{LS} の相対的なバランスで決定されます。 J_{LL} が勝る場合には、化合物は反強磁性体となり、一般的な磁石として機能しません (図 1c-(i))。一方で J_{LS} が勝る場合には、化合物は強磁性体^(注 6)、いわゆる磁石となります (図 1c-(ii))。

一般に J_{LL} と J_{LS} は拮抗しており、結晶構造のわずかな変化でもそのバランスは大きく変化します。つまり、磁気フラストレーションをうまく活用できれば、わずかな外部刺激による磁石の ON/OFF (磁気相の制御) が実現し、省エネルギー効果も期待されます。しかし従来の磁性材料では、そもそも磁気フラストレーションを示す層状材料は希少である上に、二つの相互作用に働きかける手段に乏しいため、磁気フラストレーションを活用した磁気相制御は検討されていませんでした。

今回の取り組み

本研究の成果で重要なポイントは、以下の 3 点です。

1. 我々が開発した層状化合物では、小さな分子を吸着する前後のいずれの状態でも、磁気方向が揃いにくい“磁気フラストレーション”という特殊な状態が存在可能であることを確認しました。
2. この物質は、小分子を吸着する前は反強磁性体 (磁石 OFF) の振る舞いを示しますが、小分子を吸着させると強磁性体 (磁石 ON) へと変化します。こうした状態間の切り替えは、小分子の吸着・脱離によって自在に、何度でも行うことができます。
3. このメカニズムは、小さな分子が物質内部に取り込まれることで格子構造が変化し、それに伴い J_{LL} と J_{LS} の磁気的な相互作用のバランスが変化する

ことにより生じてきます。これは磁気フラストレーションの発現に重要な役割を果たしています。

以下、詳細です。

本研究グループは、電子供与性分子^(注 7)として振る舞うカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核(II,II)金属錯体と、電子受容性分子^(注 8)として振る舞う TCNQ (7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) 誘導体からなる層状分子磁石をこれまで開発してきましたが、今回開発した化合物では、層間にもう一つの常磁性分子が挿入されている点が特徴であり、「層間にスピンの挿入された化合物」とみなすことができます(図 2)。この挿入分子とは別に、層間には有機溶媒である 1,2-ジクロロエタンの蒸気(以下、小分子)を吸脱着させることも可能です。同構造の類似化合物での測定から、小分子吸着前後のどちらにおいてもスピンの挿入されていなければ、層状格子は反強磁性体となることが明らかになりました。したがって背景で述べたように、層状反強磁性体の層間にスピンの挿入された状況になっていることから、本化合物では小分子吸着の前後どちらにおいても磁気フラストレーション状態が実現しています。

しかしながら、その磁気特性は小分子の吸着前後で大きく異なっていました(図 3a)。磁化-温度曲線において小分子吸着下では 95 K で常磁性から反強磁性に転移するネール温度(T_N)が発現しており、 J_{LL} 優勢(図 1c-(i)))となっていました。ところが小分子脱着下では、97 K で常磁性から強磁性に転移するキュリー温度(T_C)が発現し、 J_{LS} 優勢(図 1c-(i)))へと変化しました。両状態間は小分子の吸脱着に伴い、繰り返し変換可能でした(図 3b)。小分子吸着の前後で、層間距離や分子配向など結晶構造が変形し、 J_{LL} や J_{LS} の相対強度が変化したことが、磁気相を変えたことの原因だと考えられます。

このような小分子吸脱着による磁気相制御が実現したのは、層状反強磁性体への分子挿入による磁気フラストレーションの発現と、小分子吸脱着による構造変化が協奏したためであり、分子性材料の特徴である高い設計性と構造の柔軟性が存分に発揮された結果だと言えます。

今後の展開

本研究では、磁気の向きが揃いにくい"磁気フラストレーション"という特殊な状態を活用し、小分子の吸着・脱離によって磁石の ON/OFF を自在に切り替える新たなメカニズムを世界で初めて実証しました。これは、小分子の挿入により物質の磁氣的性質を制御できることを示しており、機能性材料の開発・実現に新たな可能性をもたらします。また、本研究で用いた“スピンを挿入できる層状磁性体”は、将来的には有望な磁気スイッチングデバイスであることが示され、次世代の高機能分子デバイス開発に向けた重要な一歩であると言えます。今後は、層間に挿入するスピン量の調整などを検証し、さらに柔軟で高度な磁気制御技術の確立を目指した研究に取り組んでいきます。

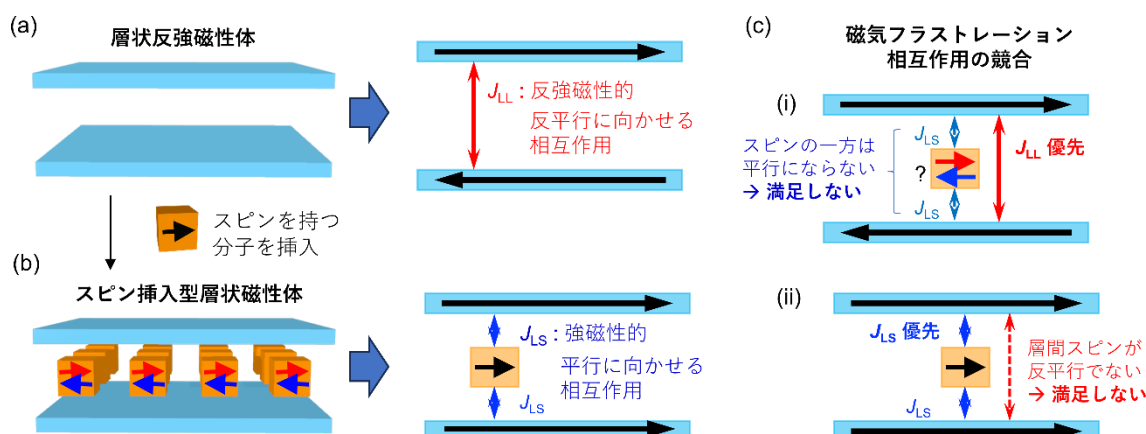


図 1. (a) 層状反強磁性体模式図。図において、一つ一つの二次元層をそれぞれ小さな磁石と見なすことが出来ますが、層間にはそれらを反平行に向かせる相互作用 J_{LL} が働いており、化合物全体としては磁石として機能しません。(b) スピン挿入型層状磁性体模式図。層状磁性体の層間にスピンを持つ分子を挿入する事で得られます。 J_{LL} に加えて、挿入スピンと二次元層の間の相互作用 J_{LS} が加わります。(c) 磁気フラストレーション模式図。(i) J_{LL} を優先すると、挿入スピンと一方の二次元層の磁気モーメントは必ず反平行になってしまうため、挿入スピンの方向が定まりません。(ii) J_{LS} を優先すると、二次元層間のスピンの方向が定まり、 J_{LL} の性質と反発してしまいます。

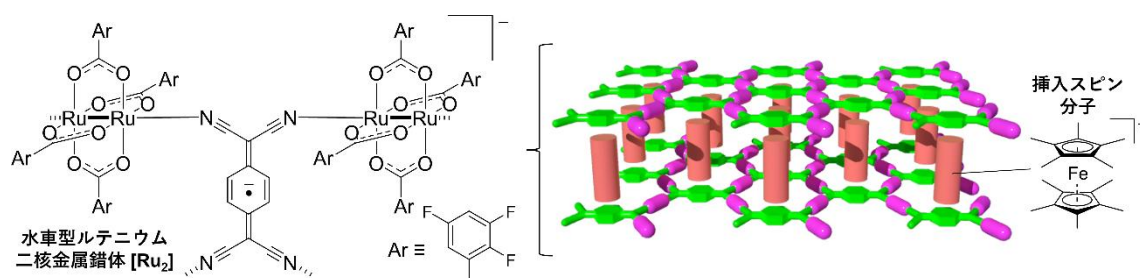


図 2. 電子供与性分子（水車型ルテニウム二核錯体）、電子受容性分子（TCNQ 誘導体）、および挿入スピン分子から合成されるスピン挿入型層状磁性体の模式図。

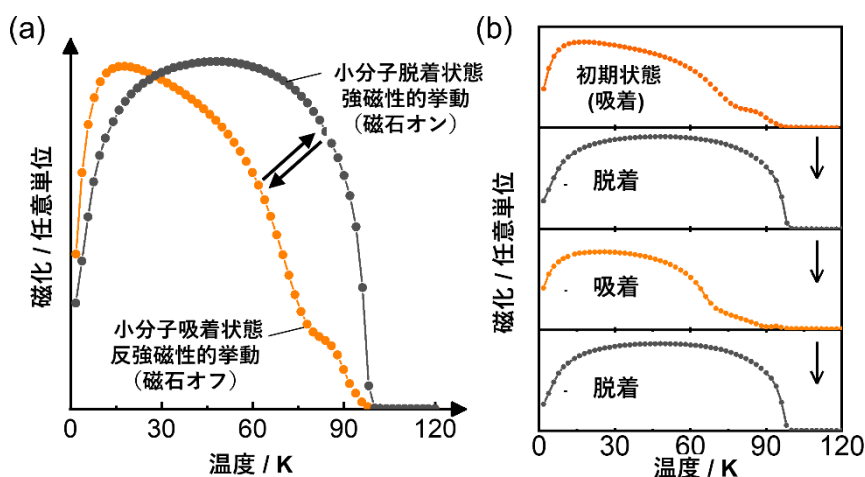


図 3. (a) 小分子吸着前後における磁化の温度依存性（外部磁場 100 Oe）. 吸着状態では 90 K 付近で磁化の増大が緩やかになり、反強磁性的な挙動を示します（磁石オフ）が、脱着状態では速やかに磁化が立ち上がり、強磁性的挙動（磁石オン）へと変化しています。(b) 小分子吸脱着の繰り返しにより、磁気相変換も繰り返し起こります。

【謝辞】

本成果は、東北大学金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター（E-IMR, 202112-RDKGE-0056）、中国国家自然科学基金青年科学基金（Qingxing Liu（代表）：22305180）、科学研究費基盤研究（A）（宮坂等（代表）：JP20H00381、高坂亘（分担）：JP22H00324）、基盤研究（B）（高坂亘（代表）：JP23K21104）、挑戦的萌芽（宮坂等（代表）：JP23K17899）からの助成を受けて実施されました。

【用語説明】

注1. 反強磁性体：隣接する電子スピン同士が逆方向を向く相互作用（反強磁性的相互作用）が働き、互いに打ち消しあう場合には、物質全体としては磁化を持たず、磁石とはなりません。反強磁性体には磁気相転移温度が存在し、それより高い温度領域では常磁性体となります。

注2. 磁気フラストレーション：磁性元素の幾何学的な配置や磁気相互作用の競合により、すべての磁気相互作用によるエネルギーの安定化が得られる磁気秩序が存在しない状態を磁気フラストレーションと言います。特に、前者では三角格子やカゴメ格子が有名です。本化合物では、後者の相互作用の競合に基づくフラストレーションが起きています。スピンの配向により焦点を当て、「スピンフラストレーション」とも言います。

- 注3. 磁気相：常磁性、強磁性、反強磁性をはじめとする様々な電子スピンの配列の様式（磁気秩序状態）を総称して磁気相と言います。常磁性は秩序を持たない状態であり、強磁性、反強磁性、フェリ磁性は磁気秩序を持つ状態です。磁石として機能するのは、強磁性、フェリ磁性の磁気秩序状態であり、反強磁性は、通常の意味での磁石としての機能は持たない磁気秩序状態になります。
- 注4. 分子性多孔性材料：ゼオライトや活性炭、シリカゲルのような無機物のみから構成される従来の多孔性材料に対して、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性材料の総称です。金属—有機複合骨格（Metal-Organic Framework; MOF）や多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer; PCP）などと呼称されます。金属イオンの配位環境と有機物の持つ高い分子設計性に特徴があり、ナノサイズの細孔を利用した気体吸蔵・分離・触媒・センサーなどの分野での応用が期待されています。
- 注5. 常磁性：物質の電子スピンのバラバラの方向を向いているために非磁性であるが、磁場を印加すると、その方向に弱く配列する性質を常磁性と言います。常磁性を示す物質を常磁性体といい、常磁性体は、強力な磁石を近づけるとそちらに引き寄せられます。しかし、磁場を取り除くとスピンはまたバラバラの方向を向いてしまうため、常磁性体は、いわゆる磁石としての性質は持ちません。
- 注6. 強磁性体：物質中の電子スピン間に磁気的な相互作用が働き、それが三次元的に長距離に及ぶことにより磁石となります。一般的な磁石は通常、強磁性体、あるいはフェリ磁性体のどちらかですが、隣接スピン同士が平行になる相互作用が働いている場合は強磁性体となります。磁石には磁気相転移温度が存在し、それより高い温度領域では常磁性体となります。
- 注7. 電子供与性分子：ある種の分子は、自身の持つ電子を他の分子に与えることが可能です。このような性質を持つ分子を電子供与分子と言います。
- 注8. 電子受容性分子：電子供与分子とは逆に、電子を受け取ることが可能な分子も存在します。このような性質を持つ分子を電子受容分子と言います。電子供与分子と電子受容分子を組み合わせることで、分子間での電荷移動等を実現することができます。

【論文情報】

タイトル : Guest-Induced Reversible Phase Conversion via Spin Frustration Relief in Spin-Intercalated Layered Antiferromagnets

著者 : Qingxin LIU, Honoka NEMOTO, Wataru KOSAKA, Hitoshi MIYASAKA*

*責任著者 : 東北大学金属材料研究所 教授 宮坂等

掲載誌 : Advanced Science

DOI : 10.1002/advs.202507957

URL: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.202507957>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門

教授 宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

TEL : 022-215-2030

Email : hitoshi.miyasaka.e7@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL : 022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp