

液相ドーピングによる有機無機複合ガラス材料創製と 量子スピン系への展開

公立千歳科学技術大学 脇坂聖憲

Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Glass Materials via Liquid-Phase Doping and Their Application to Quantum Spin Systems

Masanori Wakizaka
Chitose Institute of Science and Technology

反磁性である Zn(II)金属有機構造体 (MOF) をマトリックスとして用い、 $S = 1/2$ スピンを有する Cu(II)イオンをドーピングすることによって量子スピン特性を発揮する新材料の合成と物性評価を行った。MOF として、6 配位八面体型の金属サイトを形成する $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ および 4 配位四面体型の金属サイトを形成する $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{im})_2]$ (im: イミダゾリウム) を用いた。その結果、1 mol% の Cu(II) をドーピングした $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ では結晶相であったのに対し、同様にドーピングした $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ ではアモルファス相を形成することが明らかになった。さらに、これらの材料の磁気特性を直流法および交流法で測定し、いずれも静磁場下で遅い磁気緩和を示す量子的な性質を示すことが明らかになった。

Diamagnetic Zn(II)-based metal-organic frameworks (MOFs) were employed as matrices to develop new materials exhibiting quantum spin properties by doping Cu(II) ions possessing $S = 1/2$ spins, followed by their synthesis and physical characterization. Two types of MOFs were utilized: $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$, which forms octahedral six-coordinate metal sites, and $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{im})_2]$ (im = imidazolato), which forms tetrahedral four-coordinate metal sites. As a result, Cu(II)-doped $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ retained a crystalline phase, whereas 1 mol% Cu(II)-doped $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ formed an amorphous phase. Furthermore, magnetic properties of these materials were investigated using both direct current and alternating current measurements, revealing that both systems exhibit slow magnetic relaxation under an applied static magnetic field, indicative of quantum magnetic behavior.

1. はじめに

スピン量子ビットは、スピン量子状態の重ね合わせ状態を利用する量子ビットである。ミリケルビン領域で動作する超伝導量子ビットと比較し、より高温で動作可能な有望な量子ビットとして期待されている。特に $S = 1/2$ 系における $M_S = \pm 1/2$ の 2 つのスピン副準位を利用するものが安定なスピンコヒーレンスを示すことが報告されており、V(IV)、低スピン型 Fe(III)、低スピン型 Co(II)、低スピン型 Ni(III)、Cu(II)などの金属錯体が報告されている¹⁻³⁾。さらに分子系に加えて、ダイヤモンド中の窒素空孔中心 (NV センター) は、安定なスピンコヒーレンスを有する固体量子ビットとして広く研究されている⁴⁾。この系では、希薄な空孔中心がスピン間相互作用を弱めることでスピンの孤立性を高め、さらに剛直な構造がスピン-格子緩和に起因するデコヒーレンスを抑制することが指摘されている。

金属有機構造体 (MOF) は、金属イオンおよび有機配位子の選択によって構造や物性を柔軟に制御できるため、スピン量子ビットの構築において有望な材料である。MOF を用いたスピン量子ビットの合成手法としては、分子ビルディングブロック法、反磁性中心ドーピング法、およびスピン中心ドーピング法が知られている。なかでもスピン中心ドー

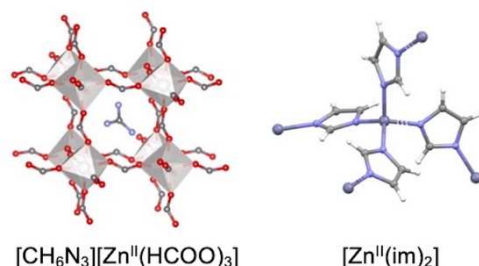


図 1 母材に用いた MOF の分子構造.

ピング法は、溶液中での金属イオンと配位子の自己集合により簡便に合成可能であり、適用範囲が広い点で特に有用である。フレームワークとなる MOF として、六配位八面体型の金属中心を形成する MOF である $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ ($[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$ = グアニジニウム; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; 図 1 左) はバルクでは弱強磁性を示すことが報告されている⁵⁾。一方、四配位四面体型 MOF である $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{im})_2]$ (im: イミダゾリウム; 図 1 右) は低融点でアモルファス化することが報告されている^{6,7)}。

本研究では、これらの MOF をフレームワークとして活用し、 $S = 1/2$ スピンを有する $\text{Cu}(\text{II})$ をドーピングすることにより量子磁性を発揮する新材料を合成した。反磁性 $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ に $\text{Cu}(\text{II})$ をドーピングした結晶相の $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Zn}^{\text{II}}_{1-x}(\text{HCOO})_3]$ 、並びに反磁性 $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{im})_2]$ に $\text{Cu}(\text{II})$ をドーピングしたアモルファス相の $[\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Zn}^{\text{II}}_{1-x}(\text{im})_2]$ の磁気物性について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、ギ酸 (HCOOH)、イミダゾール (imH)、トリエチルアミン、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH) および *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) は、富士フイルム和光純薬工業株式会社より購入した。炭酸グアニジニウム ($[\text{CH}_6\text{N}_3]_2\text{CO}_3$) は、Sigma-Aldrich より購入した。

2.2 $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Zn}^{\text{II}}_{1-x}(\text{HCOO})_3]$ ($x = 0.01$) の合成

ギ酸 (811 μL , 21.5 mmol) を $[\text{CH}_6\text{N}_3]_2\text{CO}_3$ (1.55 g, 8.60 mmol) の MeOH (20 mL) 懸濁液に加えることで無色の溶液を得た。この溶液に、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg, 0.0434 mmol) および $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.28 g, 4.29 mmol) の MeOH (20 mL) 溶液を室温で滴下しながら加えたところ、直ちに沈殿が生成した。得られた薄水色沈殿をろ過により回収し、DMF (3 $\times$ 5 mL) および MeOH (3 $\times$ 5 mL) で洗浄後、室温で真空乾燥して $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ を ~100% の収率で得た⁸⁾。元素分析 (計算値) $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}$ ($[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$) : C 18.44%, H 3.48%, N 16.13%; 実測値 C 18.63%, H 3.59%, N 16.24%。

2.3 $[\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Zn}^{\text{II}}_{1-x}(\text{im})_2]$ ($x = 0.01$) の合成

イミダゾール (2.50 g, 36.8 mmol) を $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1, 20 mL) に溶解し、トリエチルアミン (5.10 mL, 36.8 mmol) を加え、無色溶液を得た。この溶液に $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11.1 mg, 0.046 mmol) および $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.35 g, 4.55 mmol) の $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1, 20 mL) 溶液を室温で滴下しながら加えたところ、直ちに沈殿が生成した。得られた薄水色沈殿を遠心分離 (6000 rpm, 10 分) により回収し、 $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (5 $\times$ 10 mL) で遠心洗浄 (5 回) 後、室温で真空乾燥して $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ を 83% の収率で得た。元素分析 (計算値) $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}$ ($[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$) : C 36.12%, H 3.03%, N 28.08%; 実測値 C 35.87%, H 3.24%, N 28.30%。

2.4 測定

元素分析は東北大学巨大分子解析研究センターにおいて J-Science Lab 社製 JM11 を用いて行った。粉末 X 線回折 (PXRD) 測定は室温において Cu-K α 線を用い、Rigaku Ultima IV 回折装置により行った。磁気測定は磁気特性測定装置 (MPMS-XL, Quantum Design) を用い、1.8–10 K の温度範囲において直流法および交流法で実施した。試料 (~100 mg) はゼラチンカプセル (松屋製) に充填し、プラスチックストローに固定して測定に用いた。

3. 結果と考察

1 mol% の Cu(II) をドーピングした $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ の PXRD パターンは純粋な Zn(II) の MOF である $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ のパターンと一致することから (図 2a)、同形構造の結晶相である。一方、同様に 1 mol% の Cu(II) をドーピングした $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ ではその PXRD パターンは大きくブロード化した (図 2b)。このブロード化はアモルファスに特徴的なハローであると考えられることから、ドーピングによって非晶質化することが明らかになった。アモルファス化したことにより、この材料を室温のプレス成形によって容易に透明ペレット化することができた。

$[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ および $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ の磁化磁場曲線から、1.8 K において高磁場領域でほぼ飽和する挙動が観測され、飽和磁化はドーピング量と整合していることを確認した。またこれらの曲線は、弱強磁性を示す純粋な $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ の挙動とは異なっており、ドーピングによって三次元磁気秩序が生じない程度に十分希釈されていることを確認した。

$[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ および $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ は外部磁場を印加しない条件では交流磁化率測定において信号を示さなかったが、磁場印加下では交流磁化率の虚数成分 (χ'') に磁気緩和を示すシグナルが観測された (図 3a, 3b)。各温度で得られた χ'' の値は、デバイ緩和式 (式 1) を用いてフィッティングし、磁気緩和時間 (τ) を求めた。

$$\chi'' = (\chi_T - \chi_S) \frac{(2\pi f\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(2\pi f\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (2\pi f\tau)^{2-2\alpha}} \quad (1)$$

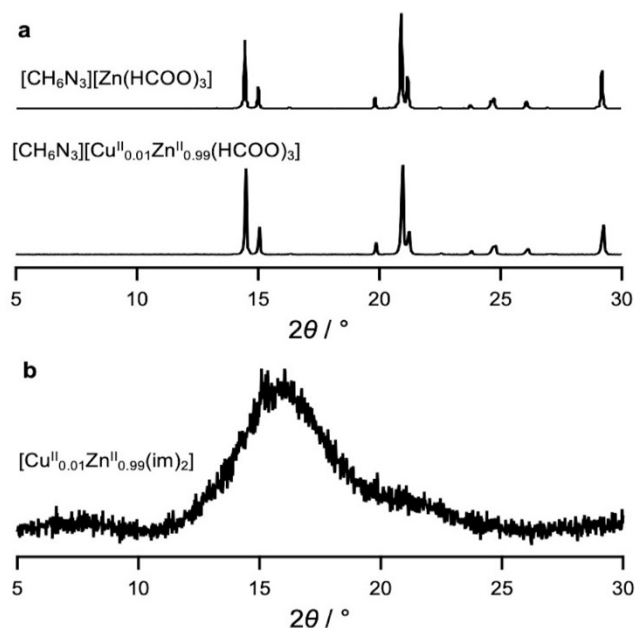


図 2 (a) $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ および $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ ならびに (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ の PXRD パターン。

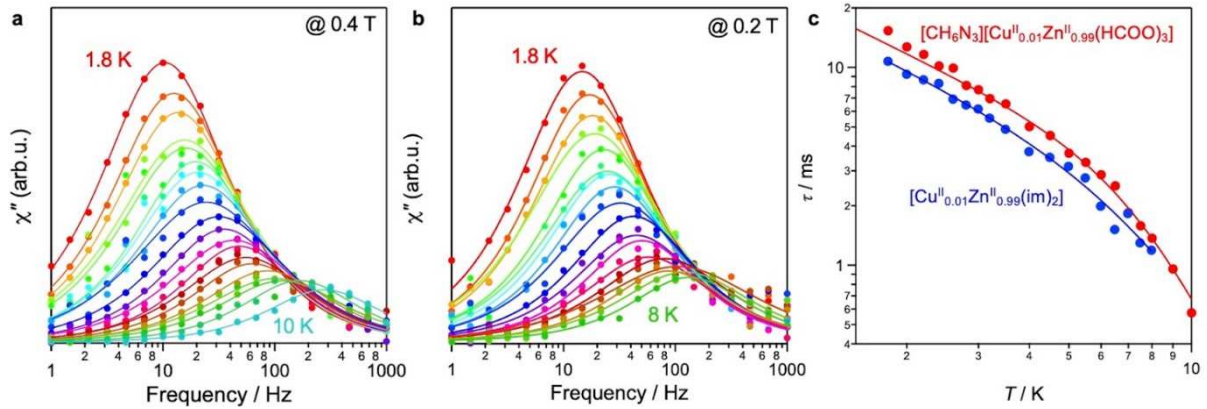


図 3 (a) $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ および (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ の交流磁化率の虚数成分 (χ'') ならびに (c) それらの緩和時間 (τ) の対数プロット。

ここで、 χ_T 、 χ_S 、 f および α はそれぞれ等温磁化率、断熱磁化率、交流周波数、および分散係数を表す。いずれのサンプルも 1.8 K で 10 ms を超える比較的遅い磁気緩和を示すことが明らかになった。この緩和は $S = 1/2$ スピン系におけるスピン副準位 $M_S = \pm 1/2$ 間の緩和に相当すると考えられる。さらに τ の温度依存性を緩和時間の対数でプロットし (図 3c)、ダイレクト過程とラマンライク過程を組み合わせたモデルでフィッティングした (式 2-4)。

$$\tau_{\text{Direct}} = AT^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_{\text{Raman}} = CT^{-m} \quad (3)$$

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{Direct}}^{-1} + \tau_{\text{Raman}}^{-1} \quad (4)$$

ここで、 A および C はそれぞれダイレクト過程およびラマンライク過程の係数、 m はラマンライク過程の指数を表す。 $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ では $m = 4.4$ であった一方、 $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ では $m = 3.4$ と小さな値であった。ラマンライク過程はラマン過程と振動モードがカップリングした緩和過程であり、 m が大きいほどカップリングが強く昇温によって緩和が強く加速する。金属錯体の磁気緩和における典型的な m の値は 4-7 の範囲であり、アモルファス骨格の $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ はカップリングが弱く、昇温による緩和促進効果が抑えられていることが示唆される。

4. 結論

1 mol% の Cu(II) をドーピングした結晶相 $[\text{CH}_6\text{N}_3][\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{HCOO})_3]$ およびアモルファス相の $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ を新規合成し、静磁場下で磁気緩和を示すことを明らかにした。いずれの場合でも 1.8 K では 10 ms を超える比較的長い緩和時間を示すことが明らかになった。これはスピン副準位 $M_S = \pm 1/2$ 間の緩和に相当する量子的な緩和であると考えられる。特に $[\text{Cu}^{\text{II}}_{0.01}\text{Zn}^{\text{II}}_{0.99}(\text{im})_2]$ の磁気緩和は穏やかな温度依存性を示し、スピン系と振動系のカップリングが弱いことが示唆される。このことから、高温でも安定した磁気緩和を発揮するにはアモルファス化が有効であることが見出された。

5. 謝辞

本研究は令和 5 年度 (第 45 回) 日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものです。同助成会に心より感謝します。

6. 参考文献

- 1) E. Moreno-Pineda, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, M. Ruben, Chem. Soc. Rev.

- 501–513, 47 (2018).
- 2) M. Atzori, R. Sessoli, J. Am. Chem. Soc. 11339–11352, 141 (2019).
 - 3) M. Wakizaka, M. Yamashita, Chem. Phys. Rev. 011301, 6 (2025).
 - 4) R. Katsumi, K. Takada, F. Jelezko, T. Yatsui, Commun. Eng. 85, 4 (2025).
 - 5) K.-L. Hu, M. Kurmoo, Z. Wang, S. Gao, Chem. Eur. J. 12050–12064, 15 (2009).
 - 6) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Proc. National. Acad. Sci., 10186–10191, 103 (2006).
 - 7) T. D. Bennett, J.-C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N. J. Terrill, H. H.-M. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A. K. Cheetham, G. N. Greaves, Nat. Commun. 8079, 6 (2015.)
 - 8) M. Wakizaka, S. Gupta, Q. Wan, S. Takaishi, H. Noro, K. Sato, M. Yamashita, Chem. Eur. J. e202304202, 30 (2024).