

CONDENSED CONJUGATION

NEWS Vol.09

それぞれの「高密度」観

橋本 頸一郎(東京大)
庄子 良晃(東京工業大)
水上 雄太(東京大)



橋本博士

庄子博士

水上博士

—今日はA04-2班のみなさんにお話を伺います。まず代表である橋本さんに、この班のミッションについて伺います。

橋本 高密度にパッキングされたπ電子化合物が示す物性の開拓を目指しています。具体的には、低温・強磁場・高圧などの極限環境下で、幾何学的フラストレーションを持った物質が示す創発物性の探索ということになります。庄子さんが化合物のデザインと合成、私と水上さんが物性測定を担当します。

—幾何学的フラストレーションというのは?

橋本 特定の幾何学的条件、たとえばπ電子が三角形に配置された場合、隣り合う電子のスピンが全て反対向きという配置をとりえません。こうした幾何学的なフラストレーションがかった存在する系では、電荷ガラスやスピニ液体や電荷ガラスなどの特殊な状態が生じます。最近、物理分野でホットなトピックになっています。

—みんなさんの専門分野は?

水上 凝縮系物理学になります。特に、電子間の相互作用や、電子状態が持つトポロジーによって起こる量子現象に対して、精密な熱測定や輸送測定等の物性測定を行っています。

庄子 有機化学、中でもホウ素を主元素として用いた分子・反応開発です。ホウ素の低い電気陰性度と、ホウ素化合物に特徴的な電子欠損性をストレートに利用するアプローチで研究を取り組んでいます。

橋本 分野としては水上さんと同じ、凝縮系物理学ということになります。固体中の集団としての電子を扱い、その中で超伝導、磁性体、トポロジカル物質といったところの研究を進めています。

—その対象として、π電子系を持った有機化合物を扱っています。その意味で、主に無機物質の物性測定を行なってきた水上さんと、有機化学のバックグラウンドを持つ庄子さんの橋渡し的な役割ができればと思っています。

—最初に「高密度共役」というコンセプトを聞いて、どのように感じましたでしょうか?

橋本 私は「高密度共役」の名称を決める段階から関わっていたのですが、これまでにあったσ電子、π電子などの共役を超えて、新しい共役の概念を作りたいという意志を感じました。私が研究している超伝導体などでは、電子をぐっと近づけるという手は重要な手法ですので、分子同士を近づけてやれば電子の移動度が高まり、金属結晶のようになるのではないかというコンセプトは、非常に直観的で面白いと感じました。

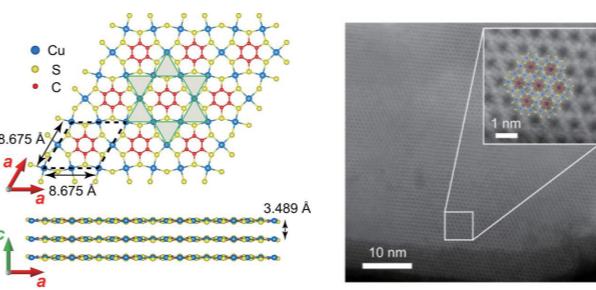
水上 私の専門分野では、無機化合物の結晶の組み方や、圧力印加によって高い伝導電子密度が実現されていることから、私は「高密度」に対してはある程度イメージがわきました。一方、「共役」という概念をあまり扱うことがなかったため、全く新しい高密度な状態、新しい現象を期待させるものを感じました。

庄子 物質創製の立場からすると、「高密度共役」とはなんて難しいターゲットだろう!というのが当初の率直な印象でした。しかし実際に領域メンバーの方々のお話を伺ううち、研究の方針性の軸は、分子間相互作用の理解・利用と、凝集状態における構造・物性相関という王道にあると感じるようになりました。

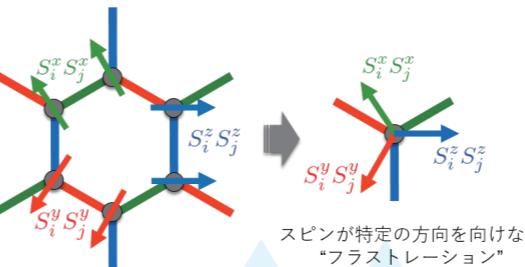
—最近の研究のトピックスを教えて下さい。

橋本 ベンゼンヘキサチオールと銅イオンから成るカゴメ格子

状の配位高分子(Cu-BHT)が金属的な伝導を示し、さらに結晶性を高めると超伝導状態になることが、中国のグループから報告されています。我々がこのサンプルを調べたところ、カゴメ格子の幾何学フラストレーションが、非従来型の超伝導状態発現に関わっていることが示唆されました(*Sci. Adv.*, DOI: 10.1126/sciadv.abf3996)。通常の配位高分子では大きな空孔のため導電性などはみられませんが、このCu-BHTでは高密度に配位子とイオンがパッキングされていることが、こうした性質に結びついていると考えられます。配位高分子での超伝導は例がなく、新規な電子物性の開拓につながると期待しています。



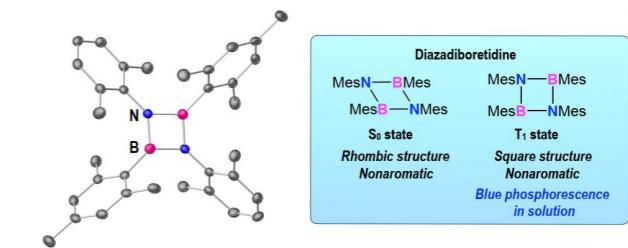
水上 高密度共役からは少し外れてしまうのですが、精密な比熱測定を行い超伝導体や磁性体における準粒子の励起を調べています。特に最近は、蜂の巣格子上に配置されたスピンを持つキタエフ模型と呼ばれる磁性絶縁体において、粒子と反粒子が同一となる条件を満たすマヨラナ準粒子と呼ばれる励起を調べております(arXiv:2007.06757)。その励起の有無が結晶軸に対する磁場方向によって大きく変化するのですが、もともとの理論モデルと非常に良く一致することが分かりました。



キタエフ模型:スピン間にボンド依存した
イジング型相互作用

庄子 ホウ素と窒素で構成された、シクロブタジエンと等電子的なジアザビロチジンという化合物が、室温・溶液状態でも燐光発光を示すことを明らかにしました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, in press, DOI: 10.1002/anie.202106490)。また、ホウ素含有π共役マクロサイクルを合成し、分子内でホウ素とオレフィンの間

に強い近接相互作用が働き、マクロサイクルの構造や反応性に影響を与えることを見出しました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 14630)。シンプルな分子系を用いて新しい知見を見出すことを目指しています。



—共同研究の予定やアイディアはありますでしょうか?

橋本 A04班の須田さんとπ電子系有機導体の表面にキャリアを注入し、界面超伝導状態を作ろうという研究を始めています。

水上 班内の橋本さんと庄子さん、A04-1班の福島さんのグループと共に、比熱測定を通じた研究を開始しています。今までとは違う新しい研究になるのではないかと楽しみです。

庄子 チーム内で、橋本さん、水上さんと面白い有機金属構造体が作れないか話し合っています。凝縮系物理学を専門とするお二人に、なぜか私のような有機化学者が混ざったチームですので、それが面白い物質と出会うきっかけになるといいなと思っています。また、我々が合成した分子や高反応性の活性種なども、うまく使えるようであれば領域メンバーにぜひ活用して頂きたいと思っています。

—この領域で、個人的に目指すところは?

橋本 やはり、高密度共役状態であるからこそ起きる現象を見つけたいと思います。また、若手会の幹事を務めておりますので、大学院生などの若手とシニア研究者の橋渡しができればと思っていました。前身の「π造形科学」では合宿などで違うジャンルの研究者同士で議論し、仲良くなることができて大きなプラスでした。普段なかなか接することのできない、アクティビティの高い若手との議論は、大変刺激的です。

水上 無機化合物では実現しにくいような量子状態を、有機化合物の特性を活かして実現できればと考えています。新しい領域の先生方との共同研究や議論等を楽しみにしています。

庄子 高密度共役システムの構築に資する分子・高分子を創り出すこと、またそれを可能にする反応や結合・構造モチーフを見出すことを目指しています。領域には素晴らしい先生方が揃っていますので、様々な観点からのご意見やご助言を頂くのを楽しみにしています。

もっと詳しく→ <https://x-con.jp/>