



## π造形科学 NEWS Vol. 35

# 量子スピン液体の創成

コスマス・プラシデス 博士(東北大学)



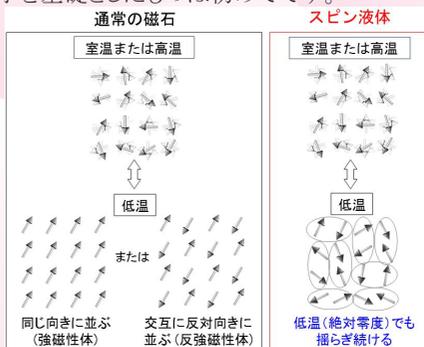
K. プラシデス 博士

——プラシデスさんはこの4月から本領域に参画されました。現在の研究領域について教えてください。

**プラシデス** 最近、量子スピン液体という極めて珍しい状態をとる物質を作り出すことに成功し、Nature Chemistryにオンライン掲載されました(Nature Chem., doi:10.1038/nchem.2764)。

——量子スピン液体とはどのようなものですか？

**プラシデス** 通常の磁石では、低温にすると電子スピンは平行または反平行に揃っていきます。しかし量子スピン液体は、個々のスピンの速く離れたスピンの絡み合い、絶対零度でもスピンの変動し続けるという性質があります。1973年に予言されましたが、これまで候補となる物質は数例しか知られておらず、炭素π電子を基礎としたものは初めてです。



——化合物としてはどのようなものですか？

**プラシデス** 多環式芳香族炭化水素(PAH)のひとつフェナントレンに対し、セシウムをドーブしたものです。これが量子スピン液体になるという予測はなされておらず、我々にも驚きでした。

——そうした化合物は超電導性を示すなどの報告があつて注目されていますが、過去に混乱もあつたように聞いています。

**プラシデス** アルカリ金属をドーブしたPAHには、これまで多くの興味ある物性が報告されてきたものの、再現性のある合成法がなく、化学量論比および構造なども不明であつたため、進展が阻まれていました。しかし今回我々は、新たな2種の合成法を

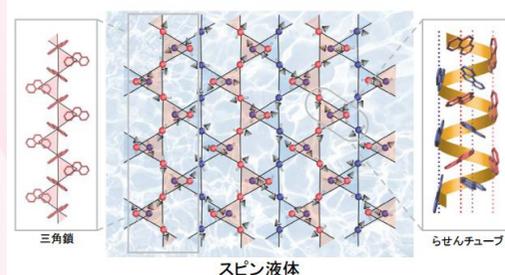
確立し、先のスピン液体に関する論文と連続して、別の論文としてNature Chemistryに掲載されました(Nature Chem., doi:10.1038/nchem.2765)。

——同じ著者の論文が連続して掲載されることは非常に珍しく、注目度の大きさを伺い知ることができますね。その新たな合成法はどのようなものですか？

**プラシデス** これまでは固体のPAHにアルカリ金属を高温で作用させていましたが、C-H結合の切断などPAHの分解が避けられませんでした。そこで今回我々は、溶媒中でのアルカリ金属との反応及び、金属カリウムの代わりに水素化カリウムを用いるという、より穏やかな手法に行き着きました。これらの手法により、フェナントレンの他ペンタセンやピセンといったPAHの、2種のアルカリ金属との塩を合成することに成功しています。

——構造解明も進んでいるのでしょうか？

**プラシデス** 4種のPAHアルカリ金属塩の結晶構造を解明しました。フェナントレンのセシウム塩は、複雑な3次元階段状の配置をとることがわかっており、量子スピン液体としての性質との関連も明らかになりました。合成法及び構造の解明により、この分野の研究展開に明らかな道筋をつけられたと考えています。



——非常に大きなブレイクスルーですね。

**プラシデス** ここまで来るのに7年かかりました。今回π造形のメンバーとなったことで、物理・化学両方の面でコラボレーションを行なえることは大きな特権と考えています。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとしてπ造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧ください。  
<http://pi-figuration.jp>

研究ハイライト

# 光でほどけるナノ線維

矢貝史樹 博士(千葉大学)



矢貝研究室のみなさん

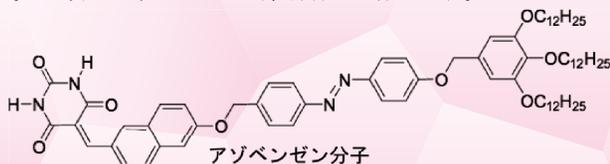
DNAやタンパク質に代表されるように、ある種の分子は水素結合やファンデルワールス力などによる集合体を成すことで、単独の分子にはない機能を発揮します。集合の仕方は分子の構造に依存しますが、分子の構造だけから集合体の形状を予測するのは難しいケースが少なくありません。このため、分子集合体の形状をコントロールするのは、現代の化学における挑戦的な課題となっています。

本領域の矢貝史樹博士(千葉大学)は、この分野で多くの優れた成果を挙げています。これまでに、環状、チューブ状、ファイバー状、らせん状といった多彩な形態をとる分子集合体を数多く報告している他、外部からの刺激によって形態を変化させる分子集合体といった、高度な制御をも実現してきました。

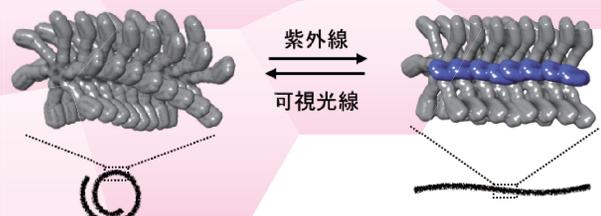
そして今回矢貝博士らのグループは、光照射によってらせん構造がほどけ、直線状に変化する分子集合体を創出しました(*Nature Commun.*, doi:10.1038/NCOMMS15254)。

これまでの研究で矢貝博士らは、バルビツール酸誘導体が水素結合を介した環状6量体(ロゼット)を形成することを利用し、各種の集合体をデザインしてきました。その一例として、一方の端にバルビツール酸部分を、もう一方の端に3本の長鎖アルコキシ基を持った化合物があります。これは水素結合によって6量体となり、さらにこのロゼット単位が少しずつねじれながら積み重なることで、全体としてらせん状のファイバーを形成することがわかっています。

研究グループでは、この集合体を光によって制御することを考え、下図のようにアゾ基を組み込んだ分子をデザインしました。この分子も、らせん型の集合体を形成します。



ここに光を照射すると、アゾ基がトランス型からシス型へ異性化し、6枚羽根のひとつが折れ曲がった形をとります。こうなるとロゼットの積み重なり方も変化し、全体としてらせんがほどけて伸び切った形状を取るようになるのです。また今回、本領域A03班の足立伸一博士との共同研究により、こうした集合体の形状は乾燥状態だけでなく、溶液状態でも保たれていることがX線小角散乱という手法で解明されています。



自発的な湾曲を伴って連なったロゼット

折れ曲がった葉によって自発的な湾曲が失われる

この形状変化は、ファイバー状態のままシス→トランス異性化が起きている直接的ルートと、いったんロゼット単位に解離した時に異性化が起こり、改めて積み重なるという間接的ルートの2通りが考えられます。

これを解明するため、エレガントな実験が行われています。らせん型と直線型の集合体を、単に溶液中で混合しておくのです。間接的ルートで形状変化が起きているのであれば、らせん型・直線型の入り混じった集合体が生成するはずですが、実際には集合体の形状に変化は見られませんでした。つまり、ファイバー状態を保ったまま形状変化が起きていることが示唆されます。

こうした形状の変化は古典的な高分子では実現しにくく、分子集合体だからこその特徴であるといえます。矢貝博士独自の世界に強力な分析技術がプラスされて生まれた、本領域ならではの研究と思います。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>