

多次元的相転移物質における次世代光スピン科学現象の創成
Study of photo-spin science on the next-generation
with multiple phase transition materials

大越 慎一 (OHKOSHI SHIN-ICHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要

本研究では、複数の相転移現象（強磁性、強誘電、スピン転移、電荷移動、金属-絶縁体転移、磁化再配列など）が多次元的に絡み合った新物質を化学的に合成し、新規な相転移現象の創出を目指す。また、その物質群を用いて、次世代光スピン科学現象の創成を目指す。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：相転移、スピン化学、磁性、誘電性、光物性、電子状態

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、分子設計の概念を用いて、新規な磁気的機能を持つ磁性化合物を合成し、その物性発現の機構を研究してきた。例えば、熱により磁極が二回反転する磁性材料や、光により強磁性状態と非磁性状態が変化する光磁性材料などである。また、高い保磁力を示すと共にミリ波領域の高周波電磁波を吸収する酸化鉄ナノ磁性体の合成に関する研究を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究では、磁気化学を基盤とし、複数の相転移現象（強磁性、強誘電、スピン転移、電荷移動、金属-絶縁体転移、磁化再配列など）が多次元的に絡み合った新物質を化学的に合成し、新規な相転移現象の創出を目指すとともに、その物質群を用いて、次世代光スピン科学現象の創成を目的としている。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、次に示す4つの課題にグループ分けし、各グループと研究代表者が密接に連携して研究を遂行する。また、海外および国内研究者との共同研究により、研究を推進している。(1)多次元的相転移物質の化学的合成、(2)新しい光スピン化学現象の創出、(3)サブテラヘルツ磁気分光学の創成、(4)新しい磁化誘起非線形光学現象の創出。

4. これまでの成果

(1) 多次元的相転移物質の化学的合成
(i) 通常のスピンクロスオーバー錯体では、

スピン転移サイト間にドメインが形成するような正の相互作用 ($\gamma > 0$) が働くが、本研究室で合成した $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyridylmethyl})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では、3次元ネットワーク構造を有することにより、負のサイト間相互作用 ($\gamma < 0$) が働くスピנקロスオーバー現象を観測した。(ii) $\text{Co}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8.0\text{H}_2\text{O}$ は湿度に応答し、強磁性 \leftrightarrow 反強磁性という磁気スイッチングを示すことを見出した。この現象は湿度に依存して、水素結合のネットワークが変化し、超交換相互作用の符号が影響を受けたことによる。また、高い磁気相転移を示す VMo ヘプタシタノ錯体 ($T_C = 110 \text{ K}$) および VNb オクタシアノ錯体 ($T_C = 138 \text{ K}$) の合成にも成功している。

[*Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6885 (2008), *J. Phys. Chem. C.*, 113, 15751 (2009), *Inorg. Chem.*, 48, 4604 (2009), *Inorg. Chem.*, 49, 1298 (2010)など]

(2) 新しい光スピン化学現象の創出

(i) 光磁気効果を示す $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ において、強誘電性を観測した。これは、ポーリング現象によって生じた電気分極が、水素結合やシアノ基の3次元ネットワーク構造によって保持されたアモルファス強誘電体であると考えている。

(ii) $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (cyclam = 1,4,8,11-tetra azacyclodecane) は、2次元構造体である。この物質は弱い反強磁性相互作用が働く常磁性体であるが、低温で410 nm光を照射すると強磁性相互作用が働く状態へ変化した。また、658 nm光を照射すると光照射前の状態へと戻った。これは、Cu-Mo間の

可逆的な電荷移動に基づく現象と考えられる。

[*Inorg. Chem.*, 47, 10810 (2008)]

(iii) $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は可視光可逆な光磁性体であることを見出した。また、 $\text{Co}_{2.41}\text{Mn}_{0.59}[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を合成し、補償点を示す磁性物質を作製した。

(iv) 強誘電 - 強磁性を示すことを当研究室で報告している RbMnFe ヘキサシアノ錯体および CoW オクタシアノ錯体において電場誘起の構造相転移を観測した。

[*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15049 (2009). (*Nature Chemistry* “News & Views”)]

(3) サブテラヘルツ磁気分光学の創成

化学的合成手法を用いてイプシロン型酸化鉄ナノ微粒子を作製し、テラヘルツ時間領域分光法により、サブテラヘルツ帯の強磁性共鳴の観測を試みた。テラヘルツパルス光を入射し、入射光・透過光の時間波形をフーリエ変換することで、本物質が 182 GHz に共鳴を示すことを見出した。

[*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299 (2009) など]

(4) 新しい磁化誘起非線形光学現象の創出

(i) $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](\text{pyrazine}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を合成した。この錯体は b 軸方向に電気分極を持つ焦電体であり、かつ、 T_C が 48 K で a 軸方向に磁気異方性を持つフェリ磁性体であった。1064nm 入射 - 532nm 出射の第二高調波 (Second harmonic generation: SHG) の温度依存性を測定したところ、90 K 以下で徐々に増加し、50 K 以下で急激な増加を示した。この変化は磁化の温度変化とよい一致を示し、磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) であることが判明した。

(ii) キラル構造を持った強磁性体に着目し、 $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$ において、MSHG の観察を行った。六角形板状単結晶試料を用い、1064nm 入射 - 532nm 出射の第二高調波の偏光面を測定したところ、 T_C 以上では外部磁場を反転させてもこの偏光面は変化しなかったが、 T_C 以下では外部磁場の反転によって 13.1° の巨大な偏光面の回転現象が観測された。この錯体は、 T_C 以上では空間群 $P6_3$ に属し、 T_C 以下で磁気空間群 $P2_1$ に変化するために MSHG 活性となり、偏光面の回転が起こったと考えられる。テンソル解析から、非線形感受率テンソルの磁性項は、結晶項の 15% もの大きさを持つことが明らかとなった。キラル強磁性体における MSHG の観測はこれが初めてである。

[*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16838 (2009) など]

5. 今後の計画

相転移物質の化学的合成という観点からハロゲン結合の導入により、水を含まず熱的に耐久性が高い磁性錯体の構築を行う予定である。また、金属間化合物 $\text{M}_x\text{Rh}_{1-x}$ を用いて、

室温近傍で $\text{M}_x\text{Rh}_{1-x}$ にパルスレーザーによる光照射を行い、反強磁性 - 強磁性転移を誘起することによって、表面 MSHG の光スイッチングを行い、MSHG 強度・偏光面の観測を行う予定である。

6. これまでの発表論文等

【発表論文】

[1] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi,

J. Am. Chem. Soc., 131, 1170-1173 (2009). (*New Scientist*, *BBC World News*, *BBC Radio*)

[2] T. Mahfoud, G. Molnar, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou,

J. Am. Chem. Soc., 131, 15049-15054 (2009). (*Nature Chemistry* “News & Views”)

[3] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi,

J. Am. Chem. Soc., 131, 18299-18303 (2009).

[4] C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, and S. Ohkoshi,

J. Am. Chem. Soc., 131, 16838-16843 (2009).

[5] M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6885-6887 (2008).

[6] H. Tokoro, S. Ohkoshi,

Dalton Trans., in press (2011). (*Hot Article*)

[7] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 22, 6483-6505 (2010). (*Cover picture*)

[8] S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai,

J. Phys. Chem. C, 113, 11235-11238 (2009).

[9] W. Kosaka, H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S. Ohkoshi,

J. Phys. Chem. C, 113, 15751-15755 (2009).

[10] S. Sakurai, K. Tomita, H. Yashiro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi

J. Phys. Chem. C, 112, 20212-20216 (2008).

[11] A. Namai, S. Kurahashi, H. Hachiya, K. Tomita, S. Sakurai, K. Matsumoto, T. Goto, and S. Ohkoshi,

J. Appl. Phys., 107, 09A955/1-3 (2010).

[12] W. Kosaka, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, and S. Ohkoshi,

Inorg. Chem., 48, 4604-4606 (2009).

[13] K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi,

Inorg. Chem., 47, 10810-10812 (2008).

[14] K. Tomono, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi,

Inorg. Chem., 49, 1298-1300 (2010).

[15] 大越慎一, 科研費 NEWS, 2, 6 (2008).

【公開講演】

第 18 回東京大学理学部公開講演会, 2010/11/7, 東京大学安田講堂.

【受賞】 第 23 回日本 IBM 科学賞

ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/index.html>