

課題番号	GR023
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成25年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索
研究機関・ 部局・職名	筑波大学・数理物質系・准教授
氏名	所 裕子

1. 当該年度の研究目的

本研究では、光誘起相転移にもとづく光変換機構を利用した、新奇な物性・先端的な機能等を示す物質の創製・発掘を目的としている。主な研究対象物質としては、設計性に優れるという特徴を有するシアノ架橋型金属錯体系に着目し、例えば、光と磁気とイオン伝導性が相関する材料、光と磁気と誘電特性が相関する材料、巨大保磁力を示す光磁性材料等、これまでにないような機能性を、シアノ架橋型金属錯体系を用いて実現していくことを目標としている。これまでに、光と磁気とイオン伝導性が相関する材料としては超イオン伝導性を示す光学活性なキラル磁性錯体、巨大保磁力を示す光磁性材料としては強い磁気異方性を示す光磁性錯体、光と磁気と誘電特性が相関する材料の開発では強誘電性と強磁性が共存する錯体の設計指針に関する提案を行ってきた。また、上記に加え、光誘起スピン転移強磁性錯体や室温近傍で光誘起電荷移動転移を示す金属錯体、負熱膨張を示すシアノ金属錯体薄膜など、先端的な機能を示す金属錯体も報告してきた。一方で、実用化材料として耐久性という観点から優れる金属酸化物系にも研究を展開し、ラムダ型五酸化三チタンの光可逆金属-半導体転移における高耐久性の報告なども行ってきた。

当該年度は、国際的にも競争の激しい研究課題である、光と磁気と誘電性の共存による相関現象を示す材料の開発を行うとともに、ラムダ型五酸化三チタンの合成法および粒径制御法の開発を主な目的とした。また、これまでの研究で得た技術的進歩を特許出願することにより、研究成果の社会還元を目指した。

2. 研究の実施状況

本研究では、光誘起相転移にもとづく光変換機構を利用した、新奇な物性・先端的な機能等を示す物質の創製・発掘を目的として研究を推進している。当該年度は、国際的にも競争の激しい研究課題である、光と磁気と誘電性の共存による相関現象を示す材料の開発を行うとともに、ラムダ型五酸化三チタンの合成法および粒径制御法の開発を主な目的とした。また、これまでの研究で得た技術的進歩を特許出願することにより、研究成果の社会還元を目指した。

高性能酸化物磁性材料であるイプシロン型酸化鉄について、これまでに報告されている研究をまとめ総説として公表した [Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 897 (2013)]。磁気特性の起源や金属置換が磁気特性に及ぼす効果等を整理し、イプシロン型酸化鉄の酸化物磁性体としての優位性を示した。また、これにより得られた知見を活かして研究を推進し、高性能酸化物磁性材料に関する新技術を開発し、特許出願を行った [特願 2013-094467, 特願 2013-213154]。

光と磁気と誘電性の共存による相関現象を示す金属錯体

光による常磁性状態の制御の例として、光で Fe^{II} 低スピン状態を Fe^{II} 高スピン状態へ変化させ、異なる常磁性状態の間を光変換する”光誘起スピン転移現象”が知られている。しかし、光により強磁性状態を制御するためには、光誘起された不対電子スピンの集団的に秩序化する必要がある、これまでの分子性結晶からなるスピン転移錯体分子性結晶では、光誘起された不対電子スピンの磁氣的に秩序化するのには困難であった。これに対し我々は、3次元ネットワーク構造体である FeNb シアノ系スピン転移錯体を作り出し、光誘起スピン転移現象に基づく強磁性を世界で初めて報告した [Nature Chemistry, 3, 564 (2011)]。本年度は、FeNb シアノ錯体系にキラル構造を組み込むことで、光磁性スイッチング機構としては光誘起スピン転移現象を利用して、物質から出射される第2高調波の偏光面を光で制御するという、光と磁気と誘電性の共存による相関現象を見出し報告した [Nature Photonics, 8, 65 (2014)]。

具体的には FeNb₄ プロモピリジン・オクタシアノ錯体という3次元ネットワーク構造体を作り出し、低温で 473 nm と 785 nm レーザー光を交互に照射することにより光誘起スピン転移現象を引き起こし、光強磁性状態1と光強磁性状態2の間の可視光可逆な光スイッチングを見出した。因みに、光強磁性状態1と光強磁性状態2は、磁化の強さや結晶構造が異なる相である。次に、この光強磁性状態1と光強磁性状態2のそれぞれについて第2高調波を調べると、光強磁性状態1では偏光面が地面に対して水平、光強磁性状態2では偏光面が地面に対して垂直という結果が得られ、第2高調波の偏光面を光で可逆的にスイッチング制御できることを見出した。このような現象はこれまでに報告例がなく、光作用と磁気と誘電性の共存による、新しい相関現象として報告した。

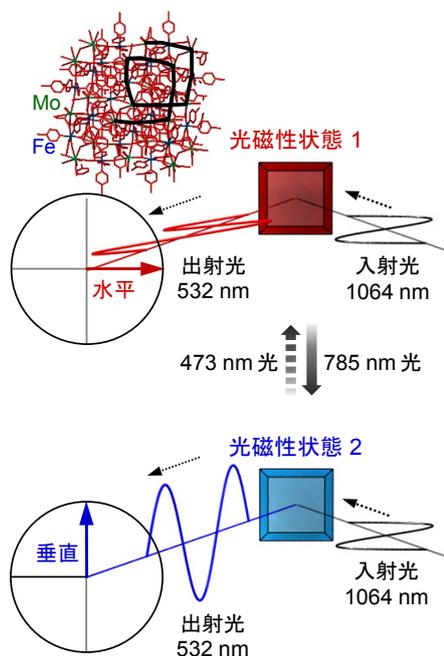


図1. FeNb₄ プロモピリジン・オクタシアノ錯体の結晶構造図(左上)と、磁気と誘電性の共存による新奇相関現象。光強磁性状態1(上)と光強磁性状態2(下)の間の出射光(第2次高調波)の偏光面の光変換。

ラムダ型五酸化三チタンの合成法および粒径制御法の開発

我々はこれまでに、金属酸化物として唯一室温で光誘起金属-半導体転移を示すラムダ型五酸化三チタンを見出し、環境に優しい次世代光記録材料として期待を集めている [Nature Chemistry, 2, 539 (2010)]。ラムダ型五酸化三チタンの合成法として、これまでに2通りの方法を提案しているが、ナノ微粒子形状(約20 nm)を有するラムダ型五酸化三チタンの合成にはコストがかかるという点があった。また、記録材料としては粒子サイズが小さいほど記録密度が高くなることから、より小さなサイズのラムダ型五酸化三チタンの合成は重要な課題であった。今回、安価で簡易的な合成法であるゾルゲル法を用いて、最小サイズ8 nm というラムダ型五酸化三チタンのナノ微粒子を合成し、さらに、粒子サイズに寄与する合成条件上のパラメーターを明らかにし、粒子サイズの制御法を提案した [Materials Science and Engineering, 54, 012008 (2014)]。

上記以外にも、金属錯体における電荷移動相転移に湿度が及ぼす影響 [New J. Chem., 38, 1950 (2014)] や、金属錯体の空間構造がイオン伝導性および磁気特性に及ぼす影響について検討し [Chem. Commun., in press (2014)]、報告した。また、光スイッチング機能性錯体や金属酸化物の機能性に関して技術的な進歩を得、特許出願を行った [特願2013-209102, 特願2013-209103, 特願2013-214154]。当該年度の研究成果は、高機能性材料や高性能な材料を合理的に設計・合成していく上で、極めて重要な知見である。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 9 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 7 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro "90-degree optical switching of output second harmonic light in chiral photomagnet" Nature Photonics, 8, 65-71 (2014). http://www.nature.com/nphoton/journal/v8/n1/index.html 2. N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, S. Ohkoshi "Humidity dependency of the thermal phase transition of a cyano-bridged Co-W bimetal assembly" New J. Chem., 38, 1950-1954 (2014). http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/nj#!issueid=nj038005&type=current&issnprint=1144-0546 3. S. Ohkoshi and H. Tokoro "Hard magnetic ferrite: ϵ-Fe₂O₃" Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 897-907 (2013). http://www.csj.jp/journals/bcsj/bc-cont/bc86-8.html 4. Y. Umeta, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi, "Room-temperature thermally induced relaxation effect in a two-dimensional cyano-bridged Cu-Mo bimetal assembly and thermodynamic analysis of the relaxation process" AIP Advances, 3, 042133/1-6, (2013). http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/3/4?page=2 5. T. Nasu, H. Tokoro, K. Tanaka, F. Hakoe, A. Namai, S. Ohkoshi "Sol-gel synthesis of nanosized λ-Ti₃O₅ crystals" Materials Science and Engineering, 54, 012008/1-8 (2014). http://iopscience.iop.org/1757-899X/54/1 6. R. Fukaya, A. Asahara, S. Ishige, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Suemoto, "Probing of local structures of thermal and photoinduced phases in rubidium manganese hexacyanoferrate by resonant Raman spectroscopy" J. Chem. Phys., 139, 084303/1-7, (2013). http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/139/8?page=2 7. Y. Kitajima, Y. Nanba, M. Tanaka, Y. Koga, A. Ueno, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Iwazumi, K. Okada, Y. Isozumi "Observation of π backbonding features appearing in Fe 2p X-ray absorption spectra and Fe 1s-4p-1s resonant X-ray emission spectra of RbMn[Fe(CN)₆]" J. Phys.: Conf. Ser., 430, 012082/1-4 (2013). http://iopscience.iop.org/1742-6596/430/1 <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 8. 所裕子、井元健太、大越慎一, "スピנקロスオーバー光強磁性体", O Plus E., 35, 733-736 (2013). <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 9. C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Train, "Atypical Stoichiometry for a 3D Bimetallic Oxalate-Based Long-range Ordered Magnet Exhibiting High Proton Conductivity" Chem. Commun., in press (2014).
<p>会議発表 計 22 件</p>	<p>専門家向け 計 22 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. (招待講演) H. Tokoro, S. Ohkoshi, "Cyano-bridged bimetal assemblies exhibiting photomagnetic effect" The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices organizing committee) Awaji Yumebutai, Awaji (Japan), November 17-20th, 2013. 2. (招待講演) H. Tokoro "Cyano-bridged complex exhibiting photomagnetic phenomena" 3rd German-Japan Nanoworkshop (Tsukuba Research Center for Interdisciplinary Materials Science (TIMS))

- University of Tsukuba, Tsukuba (Japan), September 3rd, 2013.
3. H. Tokoro, S. Ohkoshi
"Zero-thermal expansion film on rubidium manganese hexacyanoferrate phase transition material"
The 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13)
(NN organizing committee)
Thessaloniki (Greece), July 9–12th, 2013.
 4. H. Tokoro, S. Ohkoshi
"Zero-Thermal Expansion Film Based on Rubidium Manganese Hexacyanoferrate"
2nd International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials
(ACIN organizing committee)
Namur (Belgium), July 15–19th, 2013.
 5. H. Tokoro, S. Ohkoshi
"Photomagnetic Effects in Cyano-Bridged Bimetal Assemblies"
44th IUPAC World Chemistry Congress 2013
(IUPAC organizing committee)
Istanbul (Turkey), August 11–16th, 2013.
 6. A. Namai, M. Yoshikiyo, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi
"High frequency millimeter wave absorption and rotation in rhodium substituted ϵ -iron oxide"
58th Annual conference on magnetism and magnetic material
(58th MMM organizing committee)
Denver (USA), November 4–8th, 2013.
 7. K. Okamoto, R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi
"Observation of a dimensional crossover in a new 3-D Cu-W bimetal assembly"
The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices
(International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices organizing committee)
Awaji Yumebutai, Awaji (Japan), November 17–20th, 2013.
 8. M. Komine, N. Ozaki, Y. Miyamoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi
"Thermodynamic analysis for the charge-transfer-induced spin transition in a Co-W bimetal assembly"
The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices
(International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices organizing committee)
Awaji Yumebutai, Awaji (Japan), November 17–20th, 2013.
 9. T. Ogino, K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, M. Arai, W. Kosaka, H. Tokoro, S. Ohkoshi
"Humidity sensitive magnet of a cyano bridged Co(II)-Nb(IV) bimetal assembly"
The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices
(International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices organizing committee)
Awaji Yumebutai, Awaji (Japan), November 17–20th, 2013.
 10. (招待) 所裕子
"双安定性を利用した機能性相転移物質の創製"
東京大学大学院理学系研究科・理学部 物理学教室 談話会 (東京大学理学部物理学教室),
東京大学, 2013年12月20日.
 11. 所裕子, 宮本靖人, 尾崎仁亮, 梅田喜一, 井元健太, 大越慎一
"室温で双安定性を示す CoW オクタシアノ金属錯体"
日本物理学会第69回年次大会 (日本物理学会), 東海大学, 2014年3月27–30日.
 12. 井元健太, 所裕子, 大越慎一
"FeNb オクタシアノ金属錯体における2段階スピントロニクス現象と光磁性"
錯体化学会第63回討論会 (錯体化学討論会), 琉球大学, 2013年11月2–4日.
 13. 宮本靖人, 尾崎仁亮, 織作恵子, 梅田喜一, 所裕子, 大越慎一
"CoW オクタシアノ錯体における室温での光誘起相転移現象"
錯体化学会第63回討論会 (錯体化学討論会), 琉球大学, 2013年11月2–4日.
 14. 井元健太, 所裕子, 角淵由英, 高野慎二郎, 大越慎一
"鉄-ニオブシアノ架橋集積型金属錯体における光誘起スピントロニクス強磁性の観測"
第5回低温センター研究交流会 (東京大学低温センター), 東京大学, 2014年2月27日.
 15. 尾崎仁亮, 所裕子, 宮本靖人, 大越慎一
"オクタシアノ CoW 金属錯体における相転移の湿度応答性"
錯体化学若手の会夏の学校 2013 (錯体化学討論会若手の会), 北海道大学, 2013年8月9–11日.

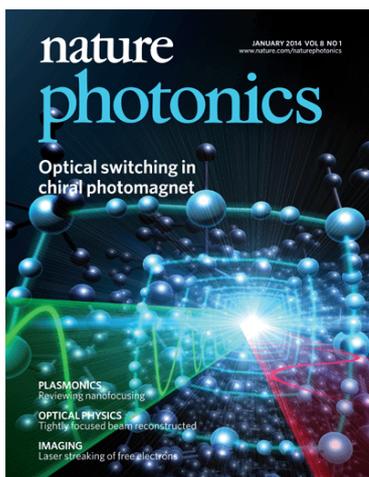
様式19 別紙1

	<p>16. 梅田喜一, 所裕子, 尾崎仁亮, 大越慎一 "Cu-Mo オクタシアノ錯体における室温近傍での光誘起電荷移動と緩和現象" 錯体化学若手の会夏の学校 2013 (錯体化学討論会若手の会), 北海道大学, 2013 年 8 月 9-11 日.</p> <p>17. 尾崎仁亮, 所裕子, 宮本靖人, 大越慎一 " CoW オクタシアノ金属錯体における相転移の湿度応答性" 錯体化学会第 63 回討論会 (錯体化学討論会), 琉球大学, 2013 年 11 月 2-4 日.</p> <p>18. 梅田喜一, 所裕子, 尾崎仁亮, 大越慎一 "Cu-Mo オクタシアノ錯体の室温近傍における光誘起電荷移動と緩和現象の解析" 錯体化学会第 63 回討論会 (錯体化学討論会), 琉球大学, 2013 年 11 月 2-4 日.</p> <p>19. 尾崎仁亮, 所裕子, 宮本靖人, 大越慎一 "集積型コバルト-オクタシアノタングステン錯体の相転移現象の湿度応答性" 第 5 回低温センター研究交流会 (東京大学低温センター), 東京大学, 2014 年 2 月 27 日.</p> <p>20. 田中研二, 奈須義総, 永田利明, 箱江史吉, 生井飛鳥, 所裕子, 大越慎一 "室温光可逆相転移を示すラムダ型五酸化三チタン及びベータ型五酸化三チタンの電子状態の第一原理計算" 第 5 回低温センター研究交流会 (東京大学低温センター), 東京大学, 2014 年 2 月 27 日.</p> <p>21. 奈須義総, 田中研二, 箱江史吉, 生井飛鳥, 所裕子, 大越慎一 "ゾルゲル法を用いたラムダ型五酸化三チタンのナノ微粒子合成法" 第 5 回低温センター研究交流会 (東京大学低温センター), 東京大学, 2014 年 2 月 27 日.</p> <p>22. 宮本靖人, 尾崎仁亮, 梅田喜一, 井元健太, 所裕子, 大越慎一 "集積型 CoW オクタシアノ錯体における室温での光誘起色彩変化" 第 5 回低温センター研究交流会 (東京大学低温センター), 東京大学, 2014 年 2 月 27 日.</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得 状況 計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 0 件</p>
<p>Web ページ (URL)</p>	<p>筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 物性・分子工学専攻 先端機能性物質研究室 "NEXT program", http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~tokoro/next_program.html</p> <p>筑波大学 開学 40+101 周年記念事業 つくば物質科学週間 筑波大学物質工学域開学 40 周年記念誌 物質工学へのいざない, "シアノ架橋型金属錯体における光磁性現象" http://www.materials.tsukuba.ac.jp/publication</p> <p>東京大工大学院理学系研究科・理学部 プレスリリース, "光の波面を 90 度スイッチングする光磁石" http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2013/45.html</p>
<p>国民との 科学・技術 対話の実 施状況</p>	<p>「筑波大学オープンキャンパス 2013」にて研究内容と成果を説明 (ポスターおよびスライドで説明) "光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索" 2013 年 5 月 11 日, 筑波大学(第 3 エリア F 棟), 高校生, 3 名</p> <p>「筑波大学 大学説明会 2013」にて研究内容と成果を説明 (ポスターおよびスライドで説明) "光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索" 2013 年 8 月 24 日, 筑波大学(第 3 エリア F 棟), 高校生, 30 名程度</p> <p>「FIRST シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」へのシナリオ」にて研究内容と成果を発表 (ポスター) "光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索" 2014 年 3 月 1 日, ベルサール新宿グランド, 来場された一般の方々</p> <p>「研究室見学」にて研究内容および成果、実験装置について説明 (資料および装置を説明) "光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索" 2014 年 3 月 31 日, 東京大学(理学部化学東館), 都内の高校生・中学生, 2 名</p>
<p>新聞・一般 雑誌等掲載 計 5 件</p>	<p>1. 日本経済新聞 2013.12.3(14 面) "大容量記録に有効 磁性物質を開発" 2. 日経産業新聞 2013.12.3(10 面) "データ保存大幅増の磁性物質" 3. 化学工業日報 2013.11.27(17 面) "磁力を可逆的にスイッチ" 4. 科学新聞 2013.12.6(4 面) "光の波面を 90 度スイッチング キラル構造を持った光磁石合成" 5. マイナビニュース 2013.11.26 "東大 光の波面を 90 度にスイッチングする光磁石を発見" http://news.mynavi.jp/news/2013/11/26/039/</p>

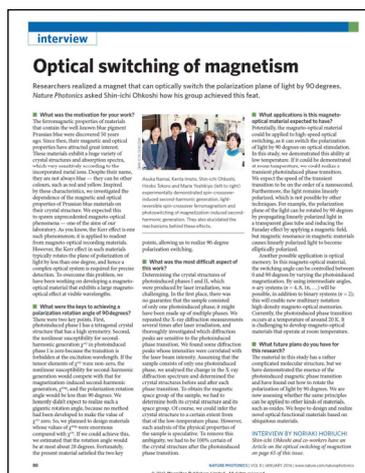
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・ TBS テレビ 2014.1.12 放送, 番組 “未来の起源” で、研究成果が紹介された ・ Nature Photonics, 8, 80, 2014. にインタビュー記事が掲載された ・ Nature Photonics (2014年1月号) の表紙に取り上げられた ・ IUPAC (国際純正・応用化学連合) 総会に日本学術会議・特任連携会員として参加した ・ 竹内孝江、所裕子 "第47回 IUPAC 総会 & 第44回世界化学会議に出席して", 化学と工業, 10, vol66, 830–831 (2013).
-----	--

4. その他特記事項

雑誌論文(1): **Nature Photonics**, 8, 65-71 (2014). について



Nature Photonics 誌に掲載された表紙.



Nature Photonics, 8, 80, 2014. のインタビュー記事.

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	95,000,000	77,146,000	17,854,000	0	0
間接経費	28,500,000	23,143,800	5,356,200	0	0
合計	123,500,000	100,289,800	23,210,200	0	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	1,020,485	17,854,000	0	18,874,485	18,874,485	0	0
間接経費	306,146	5,356,200	0	5,662,346	5,662,346	0	0
合計	1,326,631	23,210,200	0	24,536,831	24,536,831	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	10,429,643	フーリエ変換赤外分光光度計等
旅費	1,065,756	研究発表、研究討論(ギリシャ)等
謝金・人件費等	0	該当なし
その他	7,379,086	東大よりX線回析装置移設等
直接経費計	18,874,485	
間接経費計	5,662,346	
合計	24,536,831	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
統合粉末X線解析 ソフトウェア	AD63000017-01 PDXL	2	672,000	1,344,000	H25.8.5	筑波大学
水道水直結型超純 水製造装置	Direct-Q UV5	1	1,044,960	1,044,960	H25.10.23	筑波大学
空冷屋内設置型 冷却水送水装置	Cat.No 48178812	1	823,200	823,200	H25.11.5	筑波大学
フーリエ変換赤外 分光光度計	FT/IR-4700	1	2,289,000	2,289,000	H26.3.3	筑波大学
MCT(M)検出器	MCT-4000M	1	525,000	525,000	H26.3.3	筑波大学