

**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 23 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	東京大学・大学院理学系研究科・特任助教
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、物質が潜在的に有している新奇な物性・先端的な機能等を発掘することを目的として研究を推進している。研究対象物質としては主にシアノ架橋型金属錯体を選択し、例えば、光と磁気相関する光磁性現象や、光と電気分極および磁気分極が相関する材料などの実現を目標としている。

当該年度は、主に、強い磁気異方向性を示す光磁性体などの実現と、上記以外の機能性にも視野を広げ、負熱膨張薄膜材料など先端的な機能を示す物質の開発を目的とした。

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、物質が潜在的に有している新奇な物性・先端的な機能等を発掘する研究を推進している。平成 23 年度は、これまでの研究で得られた知見をもとに、主に、強い磁気異方向性を示す光磁性体の実現を目指して研究を推進した。さらに、上記以外の機能性にも視野を広げ、負熱膨張薄膜材料など先端的な機能を示す物質の開発も積極的に行った。

強い磁気異方向性を示す光磁性体：

二種類の有機配位子(ピリミジンと 4-メチルピリジン)を含み、コバルト(Co)イオンとタングステン(W)イオンがシアノ基(CN)で架橋した 3 次元構造体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{ピリミジン})_2(4\text{-メチルピリジン})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を新規に合成し、光照射により非磁石(常磁性)状態から磁石(強磁性)状態に相転移することを見出した。この物質は、低温(3 K)で 785 nm の赤色半導体レーザー光を照射すると、色彩が薄青色から濃桃色へ変化すると共に、強磁性相転移温度 (T_C) が 48 K、保磁力 (H_C) が 27000 Oe の強磁性相に転移することが観測された。様々な分光測定の結果より、光照射前のこの物質の金属イオンの電子状態は $\text{Co}^{\text{III}}(S=0)\text{-W}^{\text{IV}}(S=0)$ 状態をとっているが、785 nm 光を照射すると W^{IV} から Co^{III} への電荷移動が起こり、 $\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)\text{-W}^{\text{V}}(S=1/2)$ 状態に光誘起相転移することが分かった。観測された光磁性現象は、光誘起された強磁性相に 170 K の熱処理を施すと磁化が消失して元の常磁性相に戻ることから、光熱可逆な現象であることが分かった。

今回観測された光磁性現象のメカニズムは次のように考えられる。Co^{III} (S = 0)-W^{IV} (S = 0) 状態に 785 nm 光を照射すると Co-W 間の金属間電荷移動吸収帯が励起され、Co^{III} → W^{IV} の光電荷移動が起こり、Co^{II} (S = 3/2)-W^V (S = 1/2)となる。Co^{II} と W^V のスピン間に超交換相互作用が働く結果、自発磁化が発現するものと考えられる。今回観測された 27000 Oe という光磁性相の巨大な保磁力の値は、これまでに報告されている光磁性体の中で最も大きな値である。これは、本物質の磁気異方性が著しく強いいため、実現できたと考えている。この研究成果は *Advanced Functional Materials*, published online (2012). に掲載されると共に、同誌の裏表紙として掲載される予定です。

負熱膨張を示すシアノ金属錯体薄膜

界面活性剤を用いた合成法を用いて、サブミクロンサイズのルビジウム(Rb)マンガン(Mn)鉄(Fe)ヘキサシアノ金属錯体 Rb_{0.97}Mn[Fe(CN)₆]_{0.99}·0.3H₂O を新規に合成し、この錯体の揮発溶液分散液をスピコートすることにより薄膜化に成功した。得られた RbMnFe シアノ錯体薄膜は、温度変化により高温相(Mn^{II}-NC-Fe^{III})と低温相(Mn^{III}-NC-Fe^{II})の間で相転移を示した。X 線回折により高温相(立方晶系)と低温相(正方晶系)の結晶構造の温度変化を詳細に調べると、15–300K という広い温度範囲で低温相が負熱膨張を示すことが分かった(負熱膨張とは、温度を上げると体積が収縮することをいう)。負熱膨張を示す材料の薄膜は、本例が初めてである。さらに、第一原理理論計算を用いて RbMnFe シアノ錯体のフォノンモードを計算することにより、シアノ基の秤動モードおよび並進モードが負熱膨張の起源であることを提案した。この研究成果は *Chemistry of Materials*, 24, 1324 (2012). に掲載されました。

上記以外にも、光誘起スピン転移強磁性体、超イオン伝導性を示すキラル磁性錯体、オクタシアノ金属錯体として最も高い磁気相転移温度を示す磁性金属錯体、磁気次元クロスオーバーを示すオクタシアノ磁性錯体などを報告した。当該年度の研究で得られた新規な物質や現象は、本研究課題をさらに推進していく上でも、極めて重要な知見である。

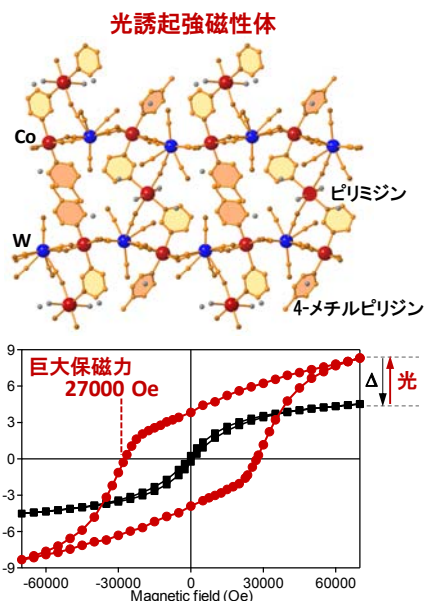


図 1 強い磁気異方性を示す光磁性体 CoW(ピリミジン)(4-メチルピリジン)オクタシアノ錯体の結晶構造(上)と光誘起巨大保磁力(下).

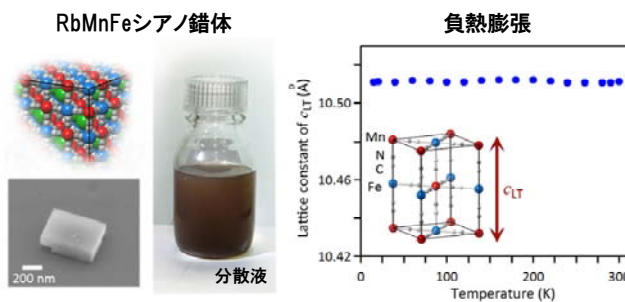


図2 負熱膨張を示す RbMnFe シアノ錯体の結晶イメージとサブミクロン結晶写真と分散液(左). 低温相の c 軸格子定数の温度依存性(右). 挿入図は、c 軸方向の格子図.

3. 研究発表等

雑誌論文 計 13 件	<p>(掲載済み一査読有り) 計 7 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, “Light-induced spin-crossover magnet” Nature Chemistry, 3, 564-569 (2011). http://www.nature.com/nchem/journal/v3/n7/index.html. 2. H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, S. Ohkoshi, “Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer” Chemistry of Materials, 24, 1324 (2012). http://pubs.acs.org/toc/cmaterx/24/7 3. R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi, “Magnetic dimensional crossover from two- to three-dimensional Heisenberg magnetism in a Cu-W cyano-bridged bimetal assembly” Crystal Growth & Design, 12, 2013 (2012). http://pubs.acs.org/toc/cgdefu/12/4 4. H. Tokoro, and S. Ohkoshi “Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs” Dalton Transactions, 40, 6813 (2011). http://pubs.rsc.org/en/Journals/JournalIssues/DT#lissueid=dt040026&type=current 5. E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekeur, F. Lloret, H. Liu, B. Dkhil, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdaguer, “High Protonic Conduction in a Chiral Quartz-like Ferromagnetic Metal Organic Framework” Journal of the American Chemical Society, 133, 15328 (2011). http://pubs.acs.org/toc/jacsat/133/39 6. K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, S. Ohkoshi, “The phase transition of $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop” Journal of Applied Physics, 111, 07B506 (2012). http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v111/i7&page=14 7. R. L. Bris, Y. Tsunobuchi, C. Mathonière, H. Tokoro, S. Ohkoshi, N. Ould-Moussa, G. Molnar, A. Bousseksou, J. F. Létard, “Spectroscopic and magnetic properties of the metastable states in the coordination network $[\{\text{Co}(\text{prm})_2\}_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prm=pyrimidine)” Inorganic Chemistry, 51, 2852 (2012). http://pubs.acs.org/toc/inocaj/51/5 <p>(掲載済み一査読無し) 計 4 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 8. 所裕子、大越慎一 “光磁性体”, 固体物理, 47(1), 15 (2012). 9. 所裕子、大越慎一 “相転移化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創製”, 化学工業, 63, 28 (2012). 10. 所裕子、井元健太、大越慎一 “光スイッチング磁石”, 工業材料, 60, 17 (2012). 11. 所裕子、大越慎一 “磁気化学を基盤とした新規磁性物質の創製”, 平成 22 年度低温センター年報, 2, 2 (2011). <p>(未掲載) 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 12. N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, “Light-induced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly” Advanced Functional Materials, published online (2012). 13. K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, S. Ohkoshi, “A Cyano-bridged vanadium-niobate bimetal assembly exhibiting a high curie temperature of 210 K” European Journal of Inorganic Chemistry, published online (2012).
----------------	--

<p>会議発表</p> <p>計 21 件</p>	<p>専門家向け 計 21 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. (招待講演) H. Tokoro, and S. Ohkoshi “Photo-induced phase transition phenomena originated from charge-transfer in cyano-bridged metal-assembled complex” <i>International Workshop on Recent Developments of Studies on Phase Transitions (RDSPT)</i> (RDSPT organizing committee) The University of Tokyo (Japan), June 9th, 2011. 2. (招待講演) H. Tokoro, and S. Ohskohi “Photo-reversible phase transition at room temperature on λ-Ti₃O₅” <i>International conference on Photo-Induced Phase Transitions (PIPT4) 2011</i> (PIPT organizing committee) Wroclaw University of Technology, Wroclaw (Poland), June 28th – July 2nd, 2011. 3. (招待講演) H. Tokoro, and S. Ohskohi “Reversible light-induced phase transition at room temperature on λ-Ti₃O₅” <i>The 2nd France-Japan Workshop on Nanophotonics</i> (France-Japan Workshop on Nanophotonics organizing committee) Toba International Hotel, Toba (Japan), November 6-9th, 2011. 4. (招待講演) 所裕子, “シアノ架橋型金属錯体相転移材料における光磁性現象” 錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 (錯体化学若手の会関東支部) 東京大学本郷キャンパス, 2011 年 11 月 26 日 5. (招待講演) 所裕子, 大越慎一 “光応答物質における物性変化とその化学” ERL サイエンスワークショップ II (ERL サイエンスワークショップ) 高エネルギー加速器研究機構(KEK), 2011 年 4 月 27-28 日 6. (受賞招待講演) 所裕子 “特殊な双安定性を示す相転移物質の創製と光誘起相崩壊の発見” 日本化学会第 92 春季年会 (日本化学会), 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日 7. 所裕子, 中川幸祐, 井元健太, 箱江史吉, 縫田知宏, 大越慎一 “シアノ架橋型 RbMnFe 錯体における異方的相転移現象の観察” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会), 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17-19 日. 8. 大越慎一, 井元健太, 角淵由英, 高野慎二郎, 所裕子 “シアノ架橋型スピノクロスオーバー錯体における光磁性” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会), 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17-19 日. 9. 井元健太, 高野慎二郎, 所裕子, 大越慎一 “シアノ架橋型ニオブ磁性錯体の合成と高保磁力” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会), 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17-19 日. 10. 所裕子, 中川幸祐, 井元健太, 箱江史吉, 縫田知宏, 大越慎一 “RbMnFe シアノ錯体薄膜における異方的な相転移現象” 日本物理学会 2011 年秋季大会 (日本物理学会), 富山大学, 2011 年 9 月 21-24 日. 11. 大越慎一, 井元健太, 角淵由英, 高野慎二郎, 所裕子 “スピノクロスオーバー光強磁性体の創製” 日本物理学会 2011 年秋季大会 (日本物理学会), 富山大学, 2011 年 9 月 21-24 日. 12. 井元健太, 高野慎二郎, 所裕子, 大越慎一 “シアノ架橋型 Co-Nb 金属錯体における高い保磁力($H_c = 13000$ Oe)の観測” 日本化学会第 92 春季年会 (日本化学会), 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日 13. 竹村美保, 井元健太, 所裕子, 大越慎一 “シアノ架橋型 V-Nb 金属錯体における高い磁気相転移温度(210 K)の観測” 日本化学会第 92 春季年会 (日本化学会), 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25-28 日 14. 中川幸祐, 井元健太, 角淵由英, 所裕子, 大越慎一 “プルシアンプルー類似体におけるイオン伝導性” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会), 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17-19 日. 15. 高野慎二郎, 井元健太, 所裕子, 大越慎一 “Mn-Nb オクタシアノ磁性金属錯体における磁気特性” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会), 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17-19 日.
---------------------------	---

様式19 別紙1

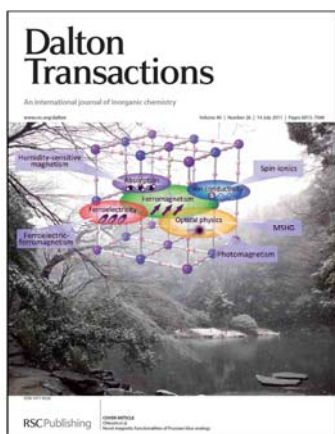
	<p>16. (poster) R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, S. Ohkoshi, “Observation of a Dimensional Crossover in a New 3D Magnet $Cu^{II}_6[W^V(CN)_8]_4 \cdot (pyrimidine)_8 \cdot 8H_2O$” <i>France-Japan Coordination Chemistry Symposium 2011</i> (France-Japan Coordination Chemistry Symposium organizing committee) Rennes (France), June 30th – July 2, 2011.</p> <p>17. (poster) N. Ozaki, H. Tokoro, S. Ohkoshi “Photomagnetic effect in Co-W bimetallic assemblies” <i>The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices,</i> (Japanese-Russian WOSCMSD organizing committee) Awaji island, Japan, November 13-16th, 2011.</p> <p>18. (poster) H. Tokoro, and S. Ohkoshi, “Light-induced phase collapse in a rubidium manganese hexacyanoferrate” <i>UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium 2012</i> (Department of Chemistry, The University of Tokyo) Tokyo (Japan), February 6th, 2012</p> <p>19. (ポスター発表) 梅田喜一、所裕子、中川幸祐、大越慎一 “CuMo 系オクタシアノ錯体における光応答性” 第 61 回錯体化学討論会 (錯体化学会)、岡山理科大学、2011 年 9 月 17-19 日。</p> <p>20. (ポスター発表) 尾崎仁亮、所裕子、角淵由英、松田智行、大越慎一 “Co-[W(CN)₈]金属錯体における高 T_c および高 H_c を示す光磁性” 錯体化学若手の会夏の学校 2011 (錯体化学若手の会)、石川、2011 年 7 月 31 日-8 月 2 日。</p> <p>21. (ポスター発表) 尾崎仁亮、所裕子、大越慎一 “集積型コバルト-オクタシアノタンゲステン金属錯体の光磁性現象” 平成 23 年度低温センター研究交流会、東京大学、2012 年 3 月 5 日。 一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 1 件</p>	<p>H. Tokoro and S. Ohkoshi “Thermodynamic Study on λ-Ti₃O₅ Exhibiting a Light-induced Metal-Semiconductor Transition” <i>Proceedings of the 23rd Symposium on Phase Change Optical Information Storage,</i> 30-33 (2011).</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>所裕子, “NEXT program”, http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/tokoro/my_NEXTprogram.html 東京大学大学院理学系研究科, “文部科学大臣表彰 若手科学者賞 所裕子特任助教の受賞を祝して” http://www.s.u-tokyo.ac.jp/info.html?id=3546 東京大学大学院理学系研究科, “鉄イオンに光をあてて磁石をオン!” http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2011/15.html</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>“最先端・次世代研究開発支援プログラム「光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索」”, 2011 年 12 月 23 日, 東京大学(理学部化学東館), 一般の方々, 100 名程度, 東京大学理学部オープンキャンパス 2011 にて、ポスターを用いて研究成果を発表</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計 5 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 日本経済新聞 2011.6.6(11 面)“光照射で磁石に 東大” 2. 日経産業新聞 2011.6.8(8 面)“光を当てると磁石に 東大、新磁気材料を開発” 3. 日刊工業新聞 2011.6.6(15 面)“光を当てると磁石に変化 東大が新物質発見” 4. 化学工業日報 2011.6.6(5 面)“鉄イオンに光照射で強磁性 東大グループ 光スイッチング磁石の新種開発” 5. 日経産業新聞 2012.1.12(11 面)“磁力大幅向上の新材料”
<p>その他</p>	<p>【特別講義】慶應義塾大学理工学部電子工学科 所裕子, “光誘起相転移と記録材料”, 2011 年 5 月 26 日</p>

4. その他特記事項

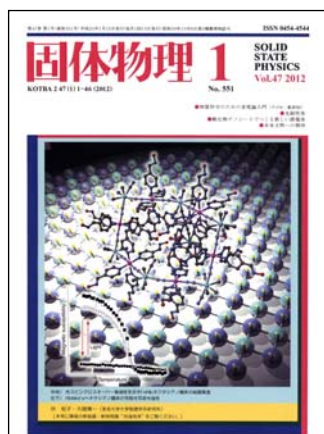
【ジャーナル表紙など】

1. 雑誌論文(4): *Dalton Transactions*, 40, 6813 (2011) について
 - ・ Hot article に選ばれ、裏表紙に掲載されました
2. 雑誌論文(8): 固体物理, 47(1), 15 (2012) について
 - ・ 固体物理の表紙に掲載されました
3. 雑誌論文(11): 平成 22 年度低温センター年報, 2, 2 (2011) について
 - ・ 平成 22 年度低温センター年報」の表紙に掲載されました
4. 雑誌論文(12): *Advanced Functional Materials*, published online (2012) について
 - ・ *Advanced Functional Materials* 誌の裏表紙に掲載予定
5. 雑誌論文(13): *European Journal of Inorganic Chemistry*, published online (2012) について
 - ・ *European Journal of Inorganic Chemistry* 誌の表紙に掲載予定
 - ・ Highlight press release article に選ばれ、*European Journal of Inorganic Chemistry* 誌からプレスリリースされました
 - ・ ヨーロッパの科学雑誌 "Chemistry views" で紹介されました

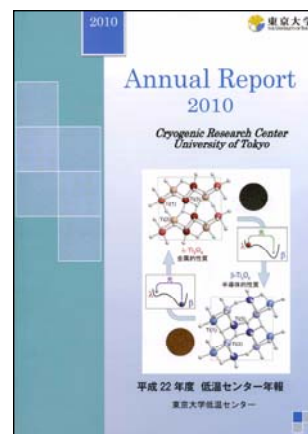
http://www.chemistryviews.org/details/ezine/1444901/Hot_Attraction_in_Bimetals.html



1. Dalton Transactions の裏表紙



2. 固体物理の表紙



3. 平成 22 年度低温センター年報の表紙

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

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	45,678,000	0	49,322,000	0
間接経費	28,500,000	13,703,400	0	14,796,600	0
合計	123,500,000	59,381,400	0	64,118,600	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 (未取利息を除 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	45,678,000	0	0	45,678,000	19,367,662	26,310,338	0
間接経費	13,703,400	0	0	13,703,400	13,703,400	0	0
合計	59,381,400	0	0	59,381,400	33,071,062	26,310,338	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	15,466,219	デジタル顕微鏡一式、半導体レーザー、実験器具等
旅費	1,055,043	研究成果発表旅費(岡山大学、ヴロツワフ工科大学)等
謝金・人件費等	1,303,815	実験補佐員人件費
その他	1,542,585	共通機器利用料、装置修理費等
直接経費計	19,367,662	
間接経費計	13,703,400	
合計	33,071,062	

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
デジタルマイクロ スコープ	株式会社キーエ ンス製、VHX-	1	9,862,230	9,862,230	2011/5/10	東京大学
ヘリウムトランス ファーチューブ	オックスフォードインスト ルメンツ社製、TTL400/13	1	525,000	525,000	2011/9/1	東京大学
半導体レーザー	米国CrystaLaser社 製、DL-405-180-O	1	1,665,825	1,665,825	2011/9/27	東京大学
顕微分光用クライ オスタートシステム	オックスフォードインスト ルメンツ社製、 MicrostatHe	1	2,984,310	2,984,310	2012/3/30	東京大学