

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540342

研究課題名(和文) 四方逆プリズム型遷移金属錯体に発現する多彩な磁性とその光制御

研究課題名(英文) Photomanipulation of varying magnetism in transition-metal complexes of the square antiprism type

研究代表者

山本 昌司 (Yamamoto, Shoji)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90252551

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：光スイッチング磁性体 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の光誘起磁性、光誘起消磁の機構を、群論に基づく電子状態解析の後、大規模数値計算による磁化ダイナミクス追跡を行うことにより、微視的に解明した。これに基づき、さらなる物質設計に対する提言も行った。

光誘起強磁性状態、また光により再消磁した常磁性状態、これらの微視的電子状態についても調べた。驚くことに、再消磁状態は、光照射前の静的常磁性状態とは定性的に異なる、Moの4d電子のある種励起状態に相当することが、明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We investigate the photoinduced bidirectional magnetism in $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ consisting of square-antiprism-type Mo complexes. If we irradiate this material with blue laser light, it turns from paramagnetic to ferromagnetic. When we further irradiate this magnetized state with orange laser light, the material is again demagnetized strongly.

First we elucidate the ground-state properties through a group-theoretical analysis. There appear a few different types of antiferromagnetism as well as ferromagnetism of our particular interest. With a realistic set of parameters, the material lies in the paramagnetic down to low temperatures. Then we numerically integrate the time-dependent Schroedinger equation and track the magnetization. The magnetization is indeed enhanced by blue laser light irradiation and again reduced by orange laser light irradiation. Surprisingly, the final steady demagnetized state is qualitatively different from the initial static paramagnetic state.

研究分野：物性理論

キーワード：光誘起磁性 遷移金属錯体 遍歴電子磁性 群論 経路積分法

1. 研究開始当初の背景

プルシアン・ブルー型錯体で光誘起磁性が報告 [] されて以来、光で磁化をオン/オフについては高機能光磁気デバイスを開発しようという試みが、錯体化学分野を中心に爆発的に広がっています。日本の化学界はその先頭を走っており、その中に、東大の橋本・大越両研究室があります。

次々発見される光磁性体ですが、物理機構の解明が進むケースは多くありません。例えば、光で磁極が反転する $(\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [] や光で磁化を増減できる $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [] は、化学雑誌を賑わしながら、未だその微視的機構解明は進まず、原石のまま放置されている感があります。私はこの現状を打開すべく、大越研究室と連携しながら、表題物質の物性理論研究を開始しました。

<引用文献>

Molecular electronics emerges from molecular magnetism. M. Verdager: *Science* **272**, 698 (1996).

Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto: *Science* **272**, 704 (1996).

Design of a novel magnet exhibiting photoinduced magnetic pole inversion. S. Ohkoshi, K. Hashimoto: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10591 (1999).

Photoinduced magnetization in copper octacyanomolybdate. S. Ohkoshi, H. Tokoro et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 270 (2006).

2. 研究の目的

光磁性体には、 Ti_3O_5 [] 等酸化物もありますが、その多くは架橋シアノ基 (CN^-) をもつ

遷移金属錯体です。プルシアン・ブルー型錯体 $\text{M}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) は 6 配位正八面体構造、理論研究も豊富ですが、ここで論題とする光スイッチング磁性体 $\text{M}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$) は 8 配位、物性研究はまだ手探りです。Mo, W はオクタ (8 配位) シアノ錯イオンを造りますが、教科書にその記述は薄く、形状は正十二面体 (dodecahedron = DD-8: D_{2d}) と記される程度です []。しかし高

図2: 正方晶系 ($I4/m = \text{C}_{4h}$) $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

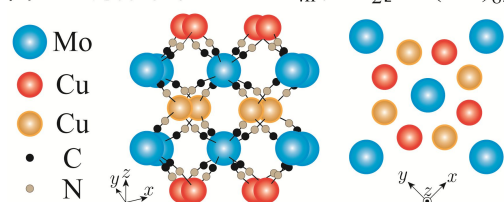
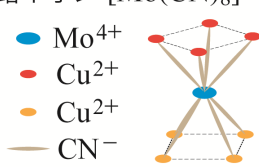


図1: 四方逆プリズム型錯イオン $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$



配位、中でも 8 配位錯イオンの形状は多様性に富み、他にも四方逆プリズム (square antiprism = SAPR-8: D_{4d})、二冠三角柱 (bicapped trigonal prism = BTP-8: C_{2v}) 等が知られています。 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [] を構成する Mo 錯イオンは SAPR-8 型です [図 1]。SAPR-8 型錯イオン $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ 単体の対称性は D_{4d} 、鏡映有り反転無し、一方、化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の結晶対称性は C_{4h} 、鏡映無し反転有りです [図 2]。この類稀な立体幾何学に起因する可逆光磁性の機構解明に挑みます。

$\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の基底状態は 2 K まで常磁性です。一方 $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ は、低温で反強磁性との報告もありますが、多くは不明です。また Kahn 教授の流れを汲む仏グループは Mo を W に置換していますが、すると光不活性になります []。 Cu^{II} Fe^{II} はバンド・フィリングについては基底状態に、 Mo^{IV} W^{IV} は錯イオンそして結晶全体の対称性に、それぞれ変化をもたらす可能性があります。最も優れた光磁気特性を有する $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の磁化発現・減退機構解明を主眼とし、その原動力を炙り出す目的で、類似化合物の電子状態も比較検討します。

<引用文献>

Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto et al.: *Nature Chem.* **2**, 539 (2010).

量子化学入門. 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史 他: 化学同人, 第3版, 663 (1987).

Structural and photoinduced magnetic properties of $\text{M}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. G. Rombaut, C. Mathonière, Ph. Guionneau et al.: *Inorg. Chimica Acta* **326**, 27 (2001).

3. 研究の方法

錯イオン $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ の対称性は $\text{D}_{4d} = \text{D}_4 + \text{I} \text{C}_8 \text{D}_4$ 、化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の対称性は $\text{C}_{4h} = \text{C}_4 + \text{I} \text{C}_4$ です。両者の対称性は単純に高低の関係ではありません。化合物結晶は、回転軸は主 (z) 軸のみですが、錯イオン単体に無い反転対称性を有します。したがって 3 次元磁気秩序には、空間反転対称/非対称双方を期待することができます。静的磁気秩序の発生は時間反転対称性の破れを伴います。空間・時間反転対称性の破れはマルティ・フェロイクスの文脈で脚光を浴びますが、ここ擦れ錯体における光誘起強磁性でもキーワードとなります。この系は遍歴 d 電子バンドが 2/3 充填であり、(1/2 充填からずれるという意味で) 強磁性が発現しやすい環境にあります。また異種金属が磁性核を担うことから、フェリ磁性の可能性もあります。光誘起磁気相転移には未知の脚本があるかもしれ

ません。群解析により、物質に潜む新奇物性（の芽）を漏らさず抽出し、次年度以降の静的・動的電子状態計算を系統かつ効率的に行う基礎を築きます [1, 2]

すべての既約表現を定式化した後、相図を描くための数値コードを作成します。Hartree-Fock (HF) 近似、そして多体相関効果を見極めるために Slater 行列式（配位）間相互作用 (configuration interaction = CI) も考慮します。さらに、光学伝導度の計算に進みます。光学スペクトルは、励起構造の理解を促すとともに、観測励起状態の同定 [3] にも貢献します。

この後いよいよ、磁化ダイナミクスの直接数値計算を本格化します。時間依存 HF 法を用いて Schrödinger 方程式の経路積分を行います。光照射は、励起密度制御：電子をマニュアル励起；電場制御：ベクトル・ポテンシャルを導入；2通りの表現法を用います。前者は、微視的エネルギー構造と緩和ダイナミクスの関係が明瞭であり、後者は実験観測との対応が明瞭です。

<引用文献>

Competing ground states of metal-halide ladders. K. Funase, S. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 044717 (2006).

Ground-state properties of a Peierls-Hubbard triangular prism. S. Yamamoto, J. Ohara, M. Ozaki: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044709 (2010).

4. 研究成果

本研究課題の主眼は、Cu サイトの常磁性 (PM) Mo サイトから Cu サイトへ電子が移り発生する遍歴強磁性 (FM), そして光によるこれらのスイッチングです。しかし、群論を用いて基底状態を精査する中で、これ

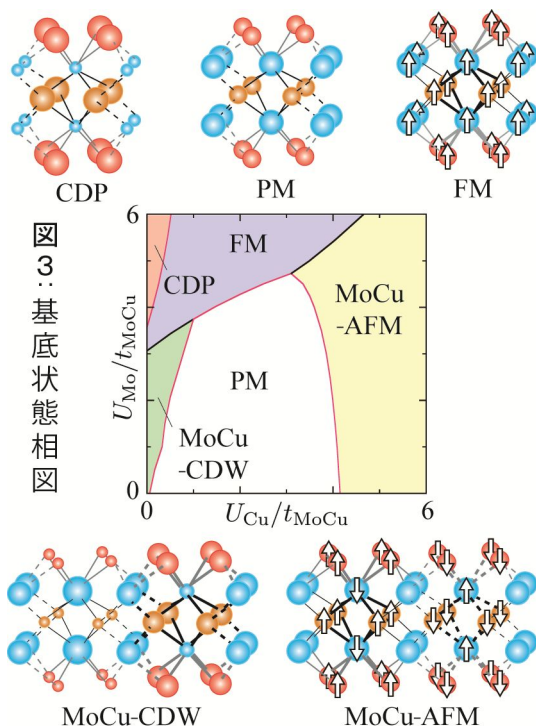
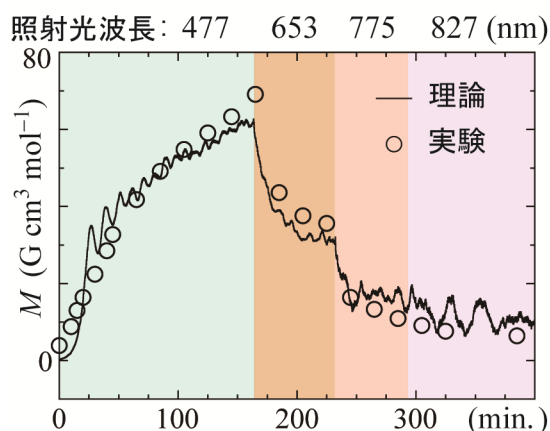


図3: 基底状態相図

らの他にもさまざまな密度波相が可能で、その少なからずが基底状態相図に顔を出すことが分かりました [図3] Mo, Cu 両副格子における電荷密度波 (CDW), スピン密度波 (AFM), そして殊のほか興味深いものに、電荷不均一 (charge disproportionated CDP) 状態があります。光照射前の常磁性状態 PM では、Mo は4価、Cu は2価です。時間依存 HF 法により、波長を換えての多段階光照射をシミュレートした結果、光誘起を経て再び磁化が減退した状態は、元の PM 状態は定性的に異なる、CDP 状態に近いバンド構造をもつことが判明しました。この状態では、Mo は閉殻ではありません。Mo の電子は光励起により Cu に飛び移りますが、光照射後の磁化減退状態では、この電子は相変わらず Cu サイトに局在し、Mo の価電子は空に近い状態に見えるのです。この解釈は、今後実験の協力を得て、是非を見極めたいと思います。

図4: 波長を換えた多段階光照射下での $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の磁化変動。実験 [4] と理論計算。温度 3 K。



本研究の最大の成果は、図4に凝縮されています。大越錯体化学研究室の光照射実験観測を、定量的に再現することに成功しました。温度、各ステップにおける照射光波長、強度、これらを精確に実験と照らした上での上記実験と理論の一致は、トライ＆エラーの合成先行で進められてきた光誘起磁性体の研究に、少なからぬ変革をもたらすものと期待して止みません。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

S. Shinozaki, A. Okutani, D. Yoshizawa, T. Kida, T. Takeuchi, S. Yamamoto, O. N. Risset, D. R. Talham, M. W. Meisel, M. Hagiwara, Antiferromagnetic order in Single Crystals of the S=2 quasi-linear chain $\text{MnCl}_3(\text{bpy})$, Physical Review B, 査読有、93巻、014407、2016、1-6

S. Yamamoto, Nuclear spin-lattice relaxation at field-induced level crossings in a Cr₈F₈ pivalate single crystal, *Physica B*, 査読有、481 巻、2016、224 - 231

J. Ohara, L. Zhang, S. Yamamoto, Photorefinement of the mixed ground state of a platinum-iodide nanotubular assembly, *JPS Conference Proceedings*, 査読有、3 巻、016020、2014、1 - 7

L. Zhang, S. Yamamoto, Photoinduced directional and bidirectional phase transitions in bistable linear polycyclic aromatic compounds, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有、83 巻、064708、2014、1-14

J. Ohara, S. Yamamoto, Phototunable magnetism in copper octacyanomolybdate, *The Scientific World Journal*, 査読有、2014 巻、762765、2014、1 - 13

S. Yamamoto, NMR observations of level crossings in a Cr₈F₈ pivalate single crystal: The solution to the structured enhancement of 1/T₁, *Journal of the Korean Physical Society*, 査読有、63 巻、2013、499 - 503

J. Ohara, S. Yamamoto, NMR observations of level crossings in a Cr₈F₈ pivalate single crystal: The solution to the structured enhancement of 1/T₁, *Journal of the Korean Physical Society*, 査読有、63 巻、2013、499 - 503

S. Yamamoto, Theoretical scenario for the proton NMR observation of field-induced level crossings in a single crystal of [Cr₈F₈(piv)₁₆], *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有、63 巻、2013、499 - 503

M. Hagiwara, Y. Idutsu, Z. Honda, S. Yamamoto, Magnetic properties of the S=2 Heisenberg antiferromagnetic chain compound MnCl₃(bpy), *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有、400 巻、032014、2012、1 - 4

S. Yamamoto, J. Ohara, Phase competition and photomagnetism in supramolecular assemblies based on octacyanomolybdates of the square antiprism configuration, *Physica Status Solidi C*, 査読有、81 巻、063705、2012、1 - 4

[学会発表](計 20 件)

S. Yamamoto, Photoswitching of bistable homocyclic and heterocyclic aromatic polymers, *Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Optoelectronics 2016*, 2016/04/12 - 15,

Phuket, Thailand

乗木優作、山本昌司、低次元フェリ磁性体の核磁気緩和理論、日本物理学会第 71 回年次大会、2016/03/19 - 22、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

井上天、山本昌司、反強磁性スピン・チューブの磁気 Raman 散乱理論、日本物理学会第 71 回年次大会、2016/03/19 - 22、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

大原潤、山本昌司、三角格子反強磁性体の磁気 Raman 散乱理論、日本物理学会第 71 回年次大会、2016/03/19 - 22、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

山本昌司、大原潤、フラストレーション系の修正スピン波理論 いかにか修正するべきか?、日本物理学会第 71 回年次大会、2016/03/19 - 22、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

J. Ohara, S. Yamamoto, Photoinduced itinerant ferromagnetism in copper octacyanomolybdates, *International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism*, 2015/09/25 - 27, 京都大学北白川キャンパス(京都府・京都市)

木村卓、乗木優作、山本昌司、反強磁性スピン四角柱の修正スピン波理論、日本物理学会物性分野秋季大会、2015/09/16 - 19、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

乗木優作、山本昌司、複核金属フェリ磁性体の次元クロスオーヴァ、日本物理学会物性分野秋季大会、2015/09/16 - 19、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

大原潤、山本昌司、ボソンによる三角格子 Heisenberg 反強磁性体の熱力学記述、日本物理学会物性分野秋季大会、2015/09/16 - 19、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

井上天、山本昌司、異方の量子スピン模型の Schwinger ボソン解析、日本物理学会物性分野秋季大会、2015/09/16 - 19、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

大原潤、山本昌司、ボソンによる三角格子 Heisenberg 反強磁性体の熱力学記述、日本物理学会第 70 回年次大会、2015/03/21 - 24、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都・新宿区)

乗木優作、山本昌司、複核金属フェリ磁性体の次元クロスオーヴァ、日本物理学会第 70 回年次大会、2015/03/21 - 24、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都・新宿区)

S. Yamamoto, J. Ohara, Phototunable magnetism in octacyano-bridged bimetallic assemblies, *Fujiyama Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by*

External Fields, 2014/09/23 - 27, ホテルニュー王子 (北海道・苫小牧市)
大原潤、山本昌司、コロネン分子の対称性と外場応答、日本物理学会物性分野秋季大会、2014/09/07 - 10、中部大学春日井キャンパス (愛知県・春日井市)
張龍龍、大原潤、山本昌司、Symmetry properties of coronene、日本物理学会第69回年次大会、2014/03/27 - 30、東海大学湘南キャンパス (神奈川県・相模原市)
大原潤、山本昌司、光で観る四方逆ブリズム Mo 錯体の光磁性、日本物理学会第69回年次大会、2014/03/27 - 30、東海大学湘南キャンパス (神奈川県・相模原市)
J. Ohara, L. Zhang, S. Yamamoto, Photorefinement of the mixed ground state of a platinum-iodide nanotubular assembly, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), 2013/08/05 - 09, 東京大学本郷キャンパス (東京都・文京区)
J. Ohara, S. Yamamoto, Symmetry argument of cyano-bridged copper-molybdenum complexes, The 19th International Conference on Magnetism (ICM 2012), 2012/07/08 - 13, Busan, South Korea
S. Yamamoto, NMR observations of level crossings in a Cr8F8 pivalate single crystal: The solution to the structured enhancement of 1/T1, The 19th International Conference on Magnetism (ICM 2012), 2012/07/08 - 13, Busan, South Korea
S. Yamamoto, J. Ohara, Phase competition and photomagnetism in supramolecular assemblies based on octacyanomolybdates of the square antiprism configuration, International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2012), 2012/06/03 - 07, 奈良県立公会堂 (奈良県・奈良市)

[図書] (計2件)

J. Ohara, S. Yamamoto, Nova Science, Photomagnetism in octacyanomolybdates of the square antiprism configuration, in Molybdenum and Its Compounds: Applications, Electrochemical Properties and Geological Implications, edited by V. S. Saji, S. I. Lopatin, 2016, 123 - 152
J. Ohara, S. Yamamoto, Nova Science, Platinum-halide square-prism compounds: Novel ground states and their optical features, in Platinum: Compounds, Production and

Applications, edited by L. Varennikov, E. Yedemsky, 2013, 123 - 146

[産業財産権]
出願状況 (計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://phys.sci.hokudai.ac.jp/LABS/Busseiron/bussei3/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
山本 昌司 (YAMAMOTO, Shoji)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号 : 9 0 2 5 2 5 5 1

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :