

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：20540327

研究課題名（和文）ナノスケールの遍歴電子磁性－電子移動を伴う光磁気特性の解明－

研究課題名（英文）Itinerant electron nanomagnetism
－Photoinduced magnetism accompanied by itinerant electrons－

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：90252551

研究成果の概要（和文）：

ナノチューブ状ハロゲン架橋白金錯体の物性研究を実験グループと連携して推進し、その類稀な混合原子価基底状態を同定し、さらには角柱形状特有の半金属電荷密度波状態の存在を予言した。単なる実験解釈に止まらず、物質設計に及んで積極的提言を行い、4角柱状、3本螺旋状白金錯化合物の合成につながった。環式炭化水素高分子ポリアセンに、一方通行の光誘起相転移を発見した。エネルギーの縮退したシス・トランス型構造異性状態は、光学吸収特性を異にするため、これはフォトクロミック・デバイスへの応用に道を開くものである。さらに単分子環状磁性体の磁場有機レベル交差現象に対する核スピン格子緩和理論を構築した。クロミウム8核錯体のプロトン核磁気共鳴実験観測における懸案を解決した。

研究成果の概要（英文）：

We have theoretically characterized nanotubular halogen-bridged platinum complexes in cooperation with experimental research groups. **Half-metallic charge-density-wave states** as well as **novel mixed-valent ground states** were revealed. We have found out **photoinduced phase transitions of one-way aspect** in polyacene, which consists of linearly fused benzene rings. Structural isomers of the so-called *cis* and *trans* types are energetically degenerate but optically distinguishable and therefore the present findings may open a way to a brandnew **photochromic device**. We have further constructed a **nuclear-magnetic-relaxation theory for the field-induced level crossings** in single-molecular ring antiferromagnets. Novel NMR observations in octanuclear chromic wheels were theoretically solved..

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：遷移金属錯体、芳香族有機高分子、単分子磁石、電化密度波、光誘起相転移、遍歴電子磁性、群論、核スピン-格子緩和

1. 研究開始当初の背景

ナノスケール ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10\text{\AA}$) の物質研究が学会を賑わすようになって久しい。一口にナノスケールと言っても裾野は広く、物理学会を理論研究の観点から大胆に概観しても、

領域3) 遷移金属クラスター=単分子磁石、局在スピン系、量子スピン統計；

領域4) 量子ドット、量子井戸、(Ga,Mn)As=磁性半導体、第一原理計算；

領域5) スピン・クロスオーバー錯体、光磁性体、弾性相互作用モデル；

領域7) カーボン・ナノチューブ/リボン、有機強磁性、密度汎関数法；

とトピックスは多岐に渡る。そしてその背景には、物理学の領域を遙かに超えて、基礎から応用まで、

(1) 分子化学：系統的ナノ分子合成技術の確立、ひいては新規磁性材料の開発；

(2) 現代物理学：量子力学の实地検証とナノスケール磁気緩和制御技術の構築；

(3) 情報科学：量子トンネリング機構に基づく超高速コンピュータの開発；

(4) 生物学：鉄タンパク質フェリチン等、生物体内磁性微粒子の機能解明；

など多彩な興味がある。これらすべてを網羅的あるいは系統的に概観することは散漫に過ぎるが、焦点を物性基礎研究に絞ってみても、その中で分野横断的研究活動は決して盛んとは言えない。例えば、遍歴性を取り入れたナノ磁性記述、Heisenberg 相互作用を考慮したスピン・クロスオーバー錯体の模型構築など、物理学会の領域3), 5), 7) を架橋するような問題の設定、議論の切り口は、まだまだ希少である。

日本は磁性研究、光物性研究共に世界を牽引する立場にある。これを架橋するような萌芽的研究を提案推進する上で、日本物理学会は有利な立場にあるとともに、責任も担っていると行うことができる。

2. 研究の目的

本研究課題はこのような問題意識のもと、有機高分子から遷移金属錯体まで、構造や物性の共通性を手掛かりに、理論研究の柔軟性を縦横に発揮して、広範系統的に論ずることを目指している。構造として低次元、現象として磁性、道具として光を主眼におくが、対象は必ずしもその積集合に限るものではなく、3次元化合物の光誘起磁性、ナノリボンのフォトクロミズムなど、上記キーワードの和集合に広く物質、物性を求める。

これまで独立に推進してきた

(1) 分子磁性体の磁気励起・緩和；

(2) 低次元金属錯体の光学応答；

の研究を踏まえて、そのそれぞれで培った着

想と磨いた方法論を融合し、新たな分野横断的萌芽研究『ナノスケールの遍歴電子磁性』を立ち上げる。分子磁性の舞台キャストに“電荷自由度”を迎え入れるために、錯体化学研究と連携した分子設計はもとより、光やドーピングなどさまざまな物理的・化学的演出を試みる。化学と物理、実験と理論が連携した実証研究を目指す。遷移金属ナノチューブの設計と物性制御、有機高分子の光誘起相転移、混合遷移金属化合物の光スイッチング磁性などを念頭に置き、スピン・電荷・格子の複合自由度が織り成す新奇分子磁性を縦横に論ずる。光誘起協力現象を微視的モデル計算に基づき解明し、物質開拓・物性チューニングの現場に確たる処方箋を提供する。

3. 研究の方法

(1) 研究期間：

4年とする。初年度は、基盤の数値コードの作成を主眼に、進展著しい合成・観測研究の情報収集にも努める。最終年度は、特に成果発表と情報交換に時間と予算を割き、本萌芽研究を点から面に、単独研究室からチームに発展させるための土壌育成に努める。

(2) 実証研究：

理論・実験研究間で、予言⇒検証あるいは観測⇒解釈のフィードバックを繰り返す。合成・測定・理論研究者が一同に会して、分子設計にさかのぼって物性チューニングを議論、理論計算に基づいてモデル実験を提案など、学際性豊かな研究会も検討する。

(3) 計算方法：

数値・解析両面からのアプローチを試みる。解析計算を通して、物性を概観しその直観的理解に努める。これは効率的数値計算にもつながる。大規模数値計算を通して理論を定量化し、観測データの解釈はもとより、実験室では実現し難い環境下での物性予言にも踏み込む。

(4) 計算資源：

基幹計算機として64ビットIntelプロセッサ搭載クラスター・システムを導入する。日進月歩の計算機性能、結果朝令暮改の価格体系を考慮して、大規模数値計算の方向性が定まり、数値コードの準備も整う2年度目の購入とする。初年度は既存の32ビット・クラスター・システムを活用する。また共同利用型大型計算機センターのマシン・タイムも申請する。これは危機管理の一環でもある。

(5) 情報発信：

国内外の学会・研究会で積極的に成果

を発表する。物理学会では、領域の既成概念に捕らわれず、分野横断的興味の喚起を心掛ける。新規セッションの形成、シンポジウムの発案と着実に興味の輪を広げ、学際トピックの芽を育ててゆく。

多彩な方法論を駆使して遍歴ナノ磁性の解明にあたる。これまで分子磁性と光物性の研究を独立に推進してきたが、方法論的観点からも両者はあまり接点が無かった。本研究ではこの固定観念を払拭し、両トピックスで使い分けていた手法やアイデアを、遍歴ナノ磁性という舞台で共有することを試みる。

本研究課題の基本精神として、“実証研究”という認識を再度強調する。その完遂には理論と実験の対話が欠かせない。筆者はこれまで、陰に陽に実験グループと協力して、物質・観測・解釈三位一体の包括研究を遂行してきた。実験研究と密な連携を保ち、知見を仰ぎ討論を重ね、必要に応じて実験・計算データを共有する。京大理・北川研究室（錯体化学）、東大理・大越研究室（錯体化学）、京大人環・前川研究室（NMR）等との連携を考えている。

4. 研究成果

(1) ナノチューブ状ハロゲン架橋白金錯体の設計・観測・解釈を、実験・理論共同研究チームを組んで遂行し、質の高い成果を上げた：

ナノサイズ4角柱集積型白金錯体 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]_4(\text{NO}_3)_8$ の基底状態を、京大理・北川教授（錯体化学）、阪大基礎工・若林准教授等（X線構造解析）、東大工・岡本教授（光学観測）等と連携して同定した。類稀な2種の電荷密度波状態が共存していることが明らかとなった。さらに理論計算を進め、電子ないし正孔注入により、半金属電荷密度波と表現できる、おそらくは世界でも例を見ない伝導性とPeierls歪みが共存する状態（図1）の存在を予言した。

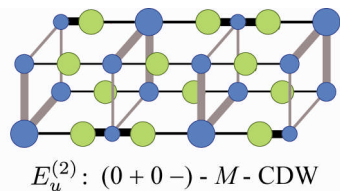
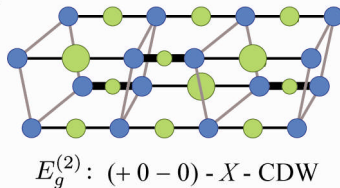


図1

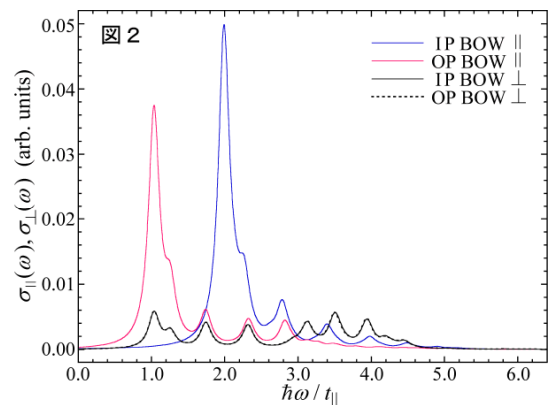


さらに3角柱集積型の白金錯体についても理論計算を行い、4角柱と同様半金属電荷密度波が可能であること、またこれに加えて、電荷間のフラストレーションに起因するユニークな相競合が観られることも明らかにした。該当する物質合成はまだ成功していないが、その一環で、珍しい3本螺旋集積型の白金錯体が出来ている。

(2) 次に、ポリアセンの電子状態を光で同定し光で制御する試みを、理論面から提案した：

ポリアセンはベンゼン環が鎖状に縮重合した高分子で、トランス・ポリアセチレンの2重鎖とみなすこともできる。単鎖に次いで簡素な構造を持つ一方、2重鎖故の構造異性が存在し、1次元特有の電子格子物性（パイエルズ不安定性）と構造多様性が共存し得る大変魅力的な系である。

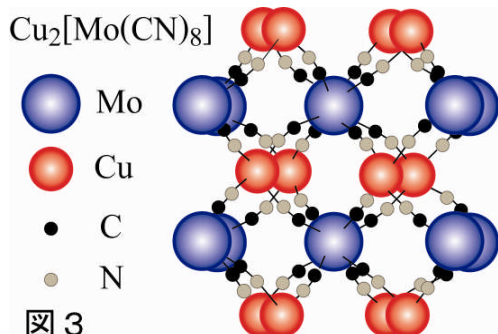
ポリアセンにはシス型 (in-phase bond-order-wave = IPBOW) / トランス型 (out-of-phase bond-order-wave = OPBOW) 2種の構造異性基底状態が存在する。前者は2鎖の結合交替が位相を揃えており、後者はこれらが位相を π ずらして対面している。興味深いことにこれら2状態のエネルギーは縮



退している。しかしその光学特性、より精確には、鎖と平行方向に偏向する光に対する吸収スペクトルは異なる（図2）ことを、まず発見した。光は両状態を区別できるのである。

次にこれらに光を照射した後の格子ダイナミクスを計算し、OPBOW \Rightarrow IPBOW 相転移は容易に進行する一方、反対の IPBOW \Rightarrow OPBOW は極めて起こりにくいことを発見した。すなわち一方通行の光誘起相転移である。常温ポリアセンでは一般に IP/OPBOW の混在が予想されるが、端的には光照射によりこれを純粋状態に精練してゆくことができる。両構造異性状態はそれぞれ

- れ、紫外領域、青緑領域に強い選択的吸収を示すため、これはフォトクロミック・デバイスにつながる成果である。
- (3) さらに最終年度を迎えて、シアノ架橋銅モリブデン錯化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (図3) の光誘起磁性解明に向けて、新規の理論研究を開始した：



この物質は東大理・大越研究室により合成されたものであり、波長の違う可視光を照射することにより、オン・オフ可逆の光誘起磁性体であることが知られている。しかし、その磁化増幅・減衰機構について、一切の物理的・微視的解釈は得られておらず、トライ・アンド・エラーの物質合成研究が先行するのみである。昨年度まで1次元玩具模型を用いた助走研究を進めてきたが、光照射による磁化発現を定性的に確認できたものの、磁化立ち上がり時間、誘起磁化量、双方向スイッチング等、1次元の範囲内では定性定量的に再現できない現実も明らかになった。そこで物質の結晶構造を精確に反映する、群解析、基底状態相図、光誘起磁化ダイナミクスという一連の理論研究を企画した。

現在、精巧なモデリング、群論による既約表現の洗い出し、各磁気秩序相に対する数値コーディングが修了し、基底状態相図が完成しつつある。常磁性状態に強磁性状態が肉薄するパラメタ領域を発見し、ダイナミクス計算の準備も進めている。

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)

- ① Photoinduced structural phase transitions in polyacene.
S. Yamamoto:
J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 084713, 1-13 (2011). [査読有]
- ② Bottom-up realization of a porous

metal-organic nanotubular assembly.
K. Otsubo, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Nitta, T. Uruga and H. Kitagawa:
Nature Mater. **10**, 291-295 (2011).

[査読有]

- ③ Ground-state properties of a Peierls-Hubbard triangular prism.
S. Yamamoto, J. Ohara, M. Ozaki:
J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044709, 1-8 (2010). [査読有]
- ④ Competing ground states of a Peierls-Hubbard nanotube.
J. Ohara, S. Yamamoto:
Europhys. Lett. **87**, 17006, 1-6 (2009). [査読有]
- ⑤ Optical characterization of ground states of polyacene.
S. Yamamoto:
Phys. Rev. B **78**, 235205, 1-7 (2008). [査読有]
- ⑥ Photoproduction of spin and charge carriers in halogen-bridged binuclear platinum chain complexes.
S. Yamamoto, J. Ohara:
J. Phys.: Condens. Matter **20**, 415215, 1-9 (2008). [査読有]

[学会発表] (計27件)

- ① 正方晶系双錐体型光磁性体 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の競合磁性相。
山本昌司, 大原潤:
日本物理学会物性分野秋季大会,
関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス,
2012年3月24日。
- ② ポリアセン縮退基底状態の光学制御。
山本昌司:
日本物理学会物性分野秋季大会,
富山大学五福キャンパス,
2011年9月23日。
- ③ Photomagnetism in a dicopper octacyanomolybdate.
S. Yamamoto, J. Ohara:
International Workshop on Dynamics and Manipulation of Quantum Systems,
Hongo, Tokyo, Japan
24 February 2011.
- ④ ハロゲン架橋白金錯体ナノチューブに観る多彩な電子相 (招待講演)。
山本昌司:
日本物理学会物性分野秋季大会,
大阪府立大学中百舌鳥キャンパス,
2010年9月24日。
- ⑤ Effective Dzyalonsinsky-Moriya interactions in an octanuclear chromium(III) antiferromagnetic ring: NMR observations of the quantum level

crossing.

S. Yamamoto :

International Workshop on Statistical
Physics of Quantum Systems,
Komaba, Tokyo, Japan

3 August 2010.

⑥ 3角柱MX錯体の多彩な電子相.

山本昌司, 大原潤 :

日本物理学会物性分野秋季大会,
熊本大学黒髪キャンパス,
2009年9月26日.

[その他]

ホームページ等

[http://phys.sci.hokudai.ac.jp/LABS/
busseiRiron/bussei3/index.html](http://phys.sci.hokudai.ac.jp/LABS/busseiRiron/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 : 90252551

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし