

機関番号：12601

研究種目：若手研究(S)

研究期間：2008年度～2012年度

課題番号：20675001

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Study of photo-spin science on the next-generation with multiple phase transition materials

研究代表者

大越 慎一 (OHKOSHI SHIN-ICHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：10280801

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. 研究計画の概要

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。具体的には、(1)種々の相転移因子を複合化してこれまでに観測されていない多次元相転移物質を開発する。(2)強誘電-強磁性およびスピン転移誘起強磁性などを合成し、光スピン化学現象の創出を行う。(3)強磁性体のミリ波領域での自然共鳴の世界初観測を目指し、サブテラヘルツ磁気分光という学術分野の樹立を目指す。(4)新しい磁化誘起非線形光学現象の初観測を目指す。

2. 研究の進捗状況

(1) 多次元的相転移物質の化学的合成

① 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 $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyridylmehtanol})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\gamma < 0$) が働くスピンクロスオーバー現象を観測した。② $\text{Co}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8.0\text{H}_2\text{O}$ 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 ヘプタシアノ錯体 ($T_C = 110 \text{ K}$) 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)など]

(2) 新しい光スピン化学現象の創出

① 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。

② $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (cyclam = 1,4,8,11-tetra azacyclodecane) は、2次元構造体であるが、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)]

③ $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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。

④ 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照射し、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)]

(4)新しい磁化誘起非線形光学現象の創出

① $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](\text{pyrazine}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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。

② 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 以下では磁気空間群 $P2_1$ 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]

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(1) 多次元的相転移物質の化学的合成に関しては負のサイト間相互作用が働くスピנקロスオーバーを示す錯体、湿度応答型磁性体、高い磁気相転移を示す錯体など、順調に新物質の合成を達成できていると考えている。

(2) 新しい光スピン化学現象の創出に関しては光強磁性体における強誘電性、可視光可逆な磁気スイッチングを観測している。光磁性を示すCu-Moオクタシアノ錯体における強誘電性の観察に成功しているという点で大きく進展しているが、光照射による強誘電の測定に関しては、今後検討する。一方、強誘電-強磁性を示すことを当研究室で報告している錯体において電場誘起の構造相転移が観測された。この成果はNature Chemistryの“News & Views”にも取り上げられており高い評価を受けている。これは当初の予定を超えた成果であると考えている。

(3) サブテラヘルツ磁気分光の創成に関してはテラヘルツ分光測定を用いて182 GHzという史上最高の共鳴周波数を達成した。また、次世代高速無線通信用の電磁波吸収物質として、英New Scientist誌、英BBC World News、英BBCラジオをはじめ、日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報などにも取り上げら

れたほか、全世界で200件を超えるWebサイトに紹介されるなど世界的に大きな反響を受けており、学術的のみならず、社会貢献という観点から、かなり達成度は高いと考えている。

(4) 新しい磁化誘起非線形光学現象の創出に関しては、 $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$ キラル強磁性体においてMSHGを観測することができた。このキラル強磁性体のMSHG測定は世界初観測となるので、その達成度は高いと考えている。

4. 今後の研究の推進方策

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。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文](計47件のうち代表3件を記載)

(1) A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, “Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed wireless communication”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170-1173 (2009).

(2) S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, “First observation of phase transformation of all four Fe_2O_3 phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299-18303 (2009).

(3) C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S. Ohkoshi, “Large magnetization-induced second harmonic generation in an enantiopure chiral magnet”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16838-16843 (2009).

[学会発表](計92件のうち代表1件を記載)

(1) “光でON-OFFする物質を創る”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.

[図書](計7件のうち代表1件を記載)

(1) “無限磁性錯体”, 大越慎一, 錯体化学会選書5 超分子金属錯体, 279-291 (2009), 分筆.

[産業財産権]

○出願状況(計15件のうち代表1件を記載)
名称:(出願中につき非公開)、発明者:大越慎一、他6名、権利者:同上、種類:特許、番号:PCT/JP2010/067094、出願年月日:(非公開)、国内外の別:国際.

[その他]ホームページ

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