

# 研 究 報 告 書

## 「光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：所 裕子

### 1. 研究のねらい

本研究では、集積型シアノ架橋型金属錯体相転移材料を研究対象物質とし、光と磁気-電気の相関による新規な相転移現象の創製およびその動的挙動の解明を目的とした。シアノ架橋型金属錯体は、混合原子価状態をとり得、構造の柔軟性を有するという特徴に加え、シアノ基を介した交換相互作用により強磁性が発現し得る。このような強磁性金属錯体では、温度、光、電場、や磁場といった種々の外場応答性が期待できる。

本研究では、まず、新規な相転移現象の創製として、新しいタイプの光誘起相転移である“隠れた安定相への光誘起相転移”の提案をめざした。物質開発という観点からは、光磁性現象を示すシアノ架橋型金属錯体を新たに見出し、今までにないような光磁気効果を観測することを目的とした。光、磁気、電気物性の相関現象としては、光応答性を示す磁性錯体材料を用いて強誘電等の相転移を伴った電気物性を観測することをめざした。相転移の動的挙動の解明という観点からは、時間変化する光磁気挙動を相転移理論に基づいて解明していくことを目指した。また、測定手法の開発としては、単一粒子で磁化測定できる極小超伝導量子干渉素子型磁束計を開発し、光磁気効果を測定できるよう改良していくことを目的として研究を行った。

### 2. 研究成果

#### 新しいタイプの光誘起相転移現象

RbMnFeシアノ錯体は、温度を変化させることにより高温相(立方晶:  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ )と低温相(正方晶:  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ )間で温度ヒステリシスを伴った電荷移動型相転移現象を示す。本研究では、RbMnFeシアノ錯体における相転移現象を理論的に解析することにより、隠れた安定相の存在を指摘し、準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移を引き起こすことに成功した。

まず、RbMnFeシアノ錯体 ( $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) を対象とした理論計算により、相転移熱力学パラメーターである転移エンタルピー( $\Delta H$ )、転移エントロピー( $\Delta S$ )、および転移サイト間相互作用エネルギー( $\gamma$ )を変化させると、系統的に相転移物性を制御できることを見出した。さらに、熱力学パラメーターに特異な条件を課すと、温度を変化させても相転移が起こらないケースがあることを理論的に見出した。そこで、実際に物質合成を行い相転移挙動を実験的に検討することで、RbMnFeシアノ錯体のRb含有量( $x$ )および格子欠陥量が、熱力学パラメーターである $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、および $\gamma$ に寄与することを見出した。この計算による予測に基づき  $\text{Rb}_{0.43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.43$ ) を合成したところ、温度を変化させても相転移は発現せず、双安定物質であるにも関わらず温度変化で相転移しない物質を合理的に作り出すことに成功した。このような物質では、光によってのみ現れる特殊な光誘起相が存在すると考え、この物質に青色光を照射したところ、潜在的に存在していた隠れた安定

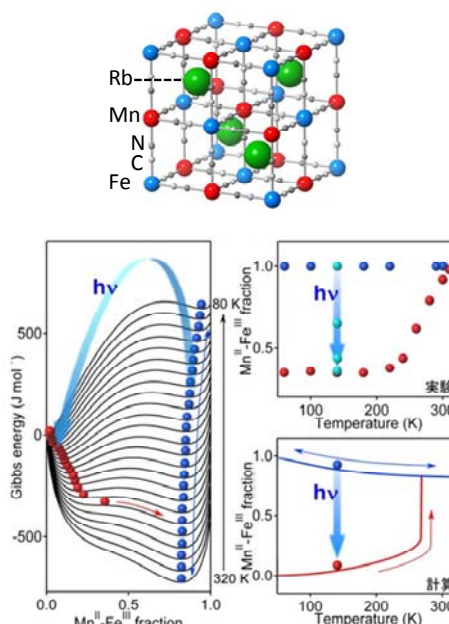


図1. RbMnFeシアノ錯体における光誘起相崩壊

相に光誘起相転移することに成功した。このような光誘起相転移現象に、光誘起相崩壊と名付けて提案した。

#### 光磁性現象を示すシアノ架橋型金属錯体

##### (i) RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光磁気効果

RbMnFeシアノ錯体錯体は、強磁性を示す電荷移動型の相転移錯体である。この物質の可視光領域における分光エリプソメトリーによる誘電率スペクトルを測定すると、高温相では410 nmに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子金属間電荷移動 (LMCT) 吸収帯と帰属されるピークが、低温相では金属間電荷移動 (MM' CT) 吸収帯に帰属される強い吸収型のピークが470 nmを中心に観測された。低温相のMM' CT吸収帯が420 – 540 nmで観測されたので、低温相への光照射には、緑色レーザー光 (532 nm)を用いた。低温相は磁気相転移温度 12 Kのフェロ磁性体であるが、温度3 Kで低温相に532 nm光を照射すると、磁化は減少し、光誘起相に410 nmを照射すると、磁化が増加した。このような光可逆性は532 nm光と410 nm光を交互に照射することにより繰り返し観測された。この可逆光磁気効果のメカニズムは、532 nm光を照射するとMM' CT吸収( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ )が励起され、低温相 ( $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ) は光励起状態Iを経て、高温相と同じ電子状態を持つ光誘起相 ( $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ ) となる。一方、410 nm光照射では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のLMCT吸収( $\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ )励起により、光励起状態IIを経て初期状態の低温相へと転移するためと考えられる。中性子回折の結果より、低温相は $\text{Mn}^{\text{III}}$ のスピンの整列したフェロ磁性体、光誘起相は層状反強磁性体であることが分かった。このような強磁性と反強磁性の間の可逆的に光スイッチングを示す物質は、本例が初めてであった。

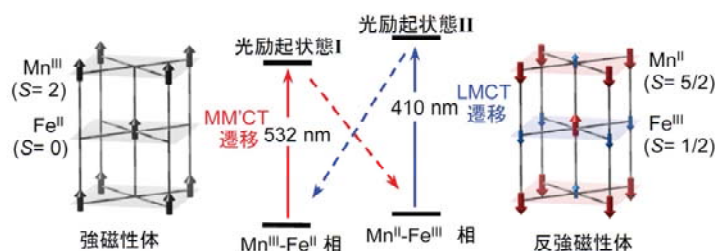


図2. RbMnFeシアノ錯体における可視光可逆光磁性

##### (ii) CoW オクタシアノ錯体における光磁気効果

CoWオクタシアノ錯体 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (prm= pyrimidine) は $\text{Co}^{\text{II}}$ と $\text{W}^{\text{V}}$ がシアノ基で架橋された3次元構造体である。この物質に低温(3 K)で840 nm光を照射すると、常磁性状態 ( $\text{Co}^{\text{III}}(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$ ) から、強磁性状態 ( $\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$ ) へ、光誘起相転移を示した。この光強磁性相は、磁気相転移温度が40 K、保磁力が12 kOeであった。さらに、光で誘起された強磁性相に532 nmの光を照射すると元の常磁性状態に戻り、840 nmと532 nmという2種類の波長の光を交互に照射することにより、常磁性相と強磁性相の間を可逆的に変化させることができることを見出した。この光磁性現象のメカニズムを調べると、光照射前の電子状態は $\text{Co}^{\text{III}}(S=0)-\text{W}^{\text{IV}}(S=0)$  であるが、840 nm光を照射すると $\text{W}^{\text{IV}}$ から $\text{Co}^{\text{III}}$ 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し、この光強磁性相に532 nm光を照射すると、 $\text{Co}^{\text{II}}$  から $\text{W}^{\text{V}}$ へ逆電荷移動が起こることに起因していると考えられる。観測された40 Kという磁気相転移と12 kOeという保磁力の値は、これまでの光誘起磁性錯体の中で最も高い磁気相転移温度および大きな保磁力の値である。

##### (iii) CuMo オクタシアノ金属錯体における光磁気効果

CuMo オクタシアノ錯体  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (cyclam= 1,4,8, 11-tetraaza cyclodecane) は、 $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$ と $\text{Mo}^{\text{IV}}(S=0)$ がシアノ基で架橋された2次元構造体である。この物質は弱い反強磁性相互作用が働く常磁体であるが、低温(3 K)で410 nm光を照射すると、強磁性相互作用が働く常磁性状態へ変化することを見出した。また、この光誘起相に658 nm光照射を行うと、光照射前の状態へと戻る傾向が観測され、異なる波長の光を交互に照射することにより、光可逆な磁気相互作用スイッチングが発現することを見出した。これは、

$\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)-\text{NC}-\text{Mo}^{\text{IV}}(S=0)$ の金属間電荷移動吸収帯を410 nm光照射で励起することにより原子価異性体 $\text{Cu}^{\text{I}}(S=0)-\text{NC}-\text{Mo}^{\text{V}}(S=1/2)$ が生成し、658 nm光照射で逆電荷移動吸収帯を励起することにより初期状態に復元したと考えられる。また、赤外分光の結果より、410 nm光照射で生成した光誘起相は $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_{1.5}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclam})]_{0.5}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{0.5}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{0.5} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ であると考えられ、光で変化せず残留した $\text{Cu}^{\text{II}}$ と、光照射の結果生成した $\text{Mo}^{\text{V}}(S=1/2)$ の間で強磁性的な相互作用が働くことにより、反強磁性相互作用が働く状態と強磁性相互作用が働く状態の間で可逆的な光変化が観測されたと考えられる。さらに、光照射により低温で発現した光誘起相は室温付近まで維持され、広い温度領域にわたって安定であった。光誘起転移を示す物質群の中でも、このような光誘起相は珍しい例である。

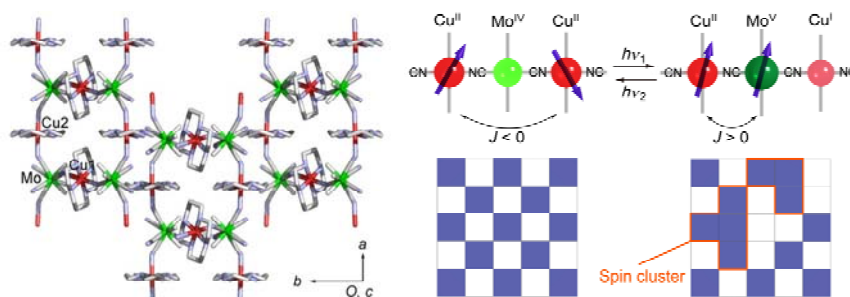


図3.  $\text{CuMo}(\text{cyclam})$ オクタシアノ錯体の結晶構造と光磁気効果

#### 光磁性錯体における強誘電性

$\text{CuMo}$ オクタシアノ錯体 $\text{Cu}_2^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ はアモルファス的なXRDパターンを示し結晶構造は完全には決定していないが、 $\text{Cu}$ に4個のシアノ基と2個の水が、 $\text{Mo}$ に8個のシアノ基がそれぞれ配位し、3次元ネットワーク構造を形成していると考えられる。この錯体において分極-電場曲線を測定したところ、145 Kで強誘電ヒステリシスループが観測され、強誘電性を示すことが示唆された。残留分極( $P_r$ )と抗電界( $E_c$ )の温度依存性を調べると、 $P_r$ と $E_c$ 値は150 K付近で値が増加していた。また、IRスペクトルの温度依存性を調べると、3200  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度が150 K付近で増加していた。これは、温度を下げると $\text{Cu}$ 配位水-結晶水間の水素結合が凍結し、水のOH伸縮振動が変化したことによると考えられる。これらの結果から、本錯体は、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られる。

#### 相転移の動的挙動の解明

$\text{RbMnFe}$ シアノ錯体で観測された時間発展する光磁気挙動は、磁気相転移と電荷移動型構造相転移が起源となっておりと考えられる。本研究では、この時間発展する光磁気挙動を、相転移理論に基づいて解明していくことを目指した。磁気相転移に関しては、これまでの研究から一定の知見を得ていたため、本研究では構造相転移、すなわち格子変形による弾性エネルギーの寄与が重要な役割を果たす相転移に関して、理論モデルを構築し計算を行った。その結果、このようなモデルでは、長距離相互作用が現れてくるという重要な知見を見出した。そして、このモデルを用いて光誘起相転移の時間発展的挙動を調べると、短距離相互作用に基づく相転移では見られない、動的臨界現象としてのスピノーダルが現れることを見出した。これは、相転移理論的に新しい知見である。現在、時間発展する光磁気挙動の発現メカニズムとして、この長距離相互作用に基づく相転移特有のスピノーダルが重要な役割を果たしていると考えており、メカニズム解明に向けて極めて重要な知見を得ることができた。

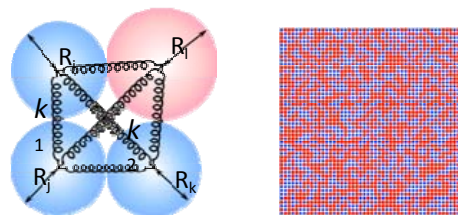


図4. 体積変化モデルおよび臨界現象における2次元格子マップ図



### 測定手法の開発

単一粒子で磁化測定できる極小超伝導量子干渉素子型磁束計の開発を行い、光磁気効果を示す RbMnFe シアノ錯体の磁気特性を、単一粒子(粒子サイズ 3・m 程度)で測定することを試みた。共同研究により開発を進めた結果、RbMnFe シアノ錯体の単一粒子で強磁性温度領域で外部磁場曲線を測定し、磁気ヒステリシスを観測することができた。光磁気効果を測定できるよう、今後改良を重ねていく予定である。

### 3. 今後の展開

物性現象を実験的に観測するだけでなく、理論的側面からも解明していくというスタンスで本研究を推進した結果、例えば、物質固有と思われていた現象が実はユニバーサルであり、他の物質系へと展開することが可能という知見を得ることができた。このような知見を活かし、本研究では基礎研究的傾向の強かった物質創製に関して、例えば現象が発現する温度を室温にまで引き上げていくことを目標に掲げるなど、産業界への貢献を視野に応用的側面からも有意義な研究へと発展させていくことを目指している。

### 4. 自己評価

本研究では、光と磁気・電気の相関による新規な相転移現象の創製およびその動的挙動の解明を目的とした。本研究の具体的目標として、(i)隠れた安定相への光誘起相転移、(ii)時間発展を伴う光磁性、(iii)高速光磁極反転、(iv)光強誘電強磁性体、(v)微小磁化測定装置の開発、以上の5項目を提案した。(i)隠れた安定相への光誘起相転移に関しては、目標とする現象を観測し、理論的な解析にも成功した。このタイプの光誘起相転移を他の物質系へと適応することが可能であるという知見を得ることができ、物質開発における設計指針という観点から、予測していた以上に研究を展開することができた。(ii)時間発展を伴う光磁性に関して、当初は、光磁気効果を実験的に観測していくことがメインの計画であった。しかし、研究を推進していく中で、まず現象の起源を理論的に明らかにしていくことが最重要課題との認識を得た。そこで、理論モデル構築およびモデル計算に力点を置き研究を推進した結果、相転移理論の一般則として新規な相転移挙動を見出すことができ、本現象のメカニズム解明に向けて極めて重要で発展的な知見を得ることができた。(iii)高速光磁極反転に関しては、今後も引き続き研究を行っていく予定であるが、関連物質を合成していく中で次々と興味深い光磁気効果を示す物質を見出し、物質創製という観点から研究が大いに発展した。例えば、光可逆的に強磁性と反強磁性が入れかわる光磁性体、極めて強い磁気異方性を有する光磁性体、光可逆的に磁気相互作用が入れかわる常磁性体などを見出すに至った。(iv)光強誘電強磁性体では、光磁性体材料において強誘電性を観測した。さらに、共同研究を行うことにより、相転移と電気物性の相関という観点から想定以上の成果として、光磁性体における電場誘起電荷移動相転移を引き起こすことに成功した。これにより、光磁性体において特異な電気物性を見出すという課題に対して、研究が進展したと考えている。(v)微小磁化測定装置の開発に関しては、研究対象物質を単一粒子で測定することができ進展したが、光磁気効果を検討できる装置への改良という課題に関しては、未だ進行中である。

全体としては、研究を推進していく中で、当初設定した課題に対して適切に軌道修正を施すことにより、結果的には基礎学術的に極めて重要な知見や、より先端的な物性現象を見出すことができたと考えている。

### 5. 研究総括の見解

所研究者は、光と磁気・電気の相関による新規な相転移現象の創製とその動的挙動の解明を目的として、集積型シアノ架橋型金属錯体材料の相転移現象を研究した。高温相と低温相間で温度ヒステリシスを伴った電荷移動型相転移現象を示すシアノ錯体の相転移現象の理論的な解析から、隠れた安定相の存在の可能性を見だし、準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移を実験的に検証することに成功した。この成果から光照射によってのみ出現する光誘起相崩壊という新しい概念を創出した。又いくつかのシアノ架橋錯体におい

て、光誘起相転移により可逆的な光磁気効果が起こる系を見いだし、解析を進めた。新規なシアノ架橋錯体の創出、その相転移現象の理論的解析と実験結果との対応関係の考察を通して、より普遍性がある相転移現象の理解へと進めることができたのは大きな成果である。

今後、より広範な系の物質探索を行い新規な物性を示す系を開拓すると同時に、一般化された物性論的な光相転移の理解を深めてゆくことも期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro  
“High proton conductivity in Prussian blue analogs and the interference effect by magnetic ordering”  
*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6620 (2010).
2. H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi  
“Photo-reversible switching of magnetic coupling in a two-dimensional copper octacyanomolybdate”  
*Chem. Lett.*, 38, 338 (2009).
3. H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi  
“Visible light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate”  
*Chem. Mater.*, 20, 423 (2008).
4. H. Tokoro, S. Ohkoshi  
“Phase collapse caused by blue-light irradiation in a cyanobridged coordination polymer”  
*Appl. Phys. Lett.*, 93, 021906 (2008).
5. Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, S. Miyashita  
“Monte Carlo simulation of pressure-induced phase transitions in spin-crossover materials”  
*Phys. Rev. Lett.*, 100, 067206 (2008).

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 大越慎一、所裕子、尾崎仁亮

発明の名称: 光磁気記録媒体及び光磁気記録方法

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構、国立大学法人東京大学

出 願 日: 2010/11/4

### (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 【著書】

1. “Photo-induced phase transition in RbMnFe Prussian blue analog-based magnet”  
H. Tokoro, S. Ohkoshi  
Progrss in Nano Electro-Optics VII; Springer Series in Optical Science, 155, 1 (2009).

#### 【学会発表(招待講演・本人登壇)】

2. “Novel transition phenomena in cyano-bridged metal assemblies”, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010, Tsukuba University (JAPAN)(2010/2/8)
3. “Light-induced phase collapse in a rubidium manganese hexacyanoferrate”, H. Tokoro, International conference on Photo-Induced Phase Transitions (PIPT) 2008, Osaka City University (JAPAN)(2008/11/13)

4. “Photo-induced phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate”、H. Tokoro, S. Miyashita, S. Ohkoshi、Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2008、Bordeaux (FRANCE)(2008/1/15)

【受賞】

5. 第 2 回 日本物理学会若手奨励賞(2008 年 3 月)
6. 第 60 回 日本化学会進歩賞(2011 年 3 月)