

# 磁気・電気分極が共存する複合分極金属錯体の創製と新機能

大越 慎一

東京大学大学院工学系研究科

## 1. 研究の背景とねらい

本研究では、結晶構造や次元性を自由に設計できる優れた特性を有する金属錯体をベースに、磁気モーメントと電気モーメントの相互作用から発現する新たな物性を探索することを目的に研究を行った。磁気分極には常磁性金属イオンを用い、電気分極は結晶構造の非反転対称性を制御することにより導入を試みた。また、このような複合分極金属錯体では、新規な磁気特性や誘電特性に加えて、磁場、電場などに対して特異な応答を示す可能性があるため、物理的・化学的外場効果の検討を行なった。材料として、多種のシアノ架橋型金属錯体磁性体を合成し、その磁気物性、電気物性および光学物性に関して研究を行った。また、得られた知見をベースに金属酸化物などにも展開し、新規な機能性物質の創製を行った。

## 2. 研究成果と考察

### 2.1. 湿度に応答する磁性体

$(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.41, 1$ ) を合成し、湿度により磁気相転移温度、磁化、磁極が変化する磁性体の作製に成功した。これは湿度が低い場合には、6-配位の  $\text{Co}^{\text{II}}$  が4-配位の  $\text{Co}^{\text{II}}$  に変換することにより、強磁性的な  $6\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$  が反強磁性的な  $4\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$  にスイッチングしたことに起因する。このような湿度応答型磁性体は初めてである。

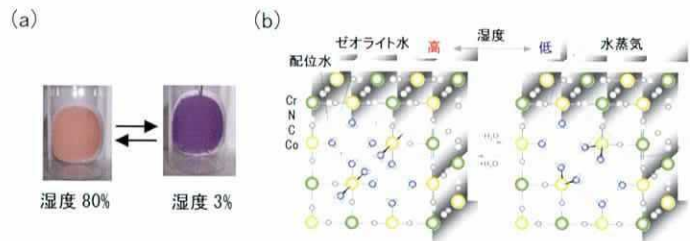


図 1. (a) 湿度による色彩変化 ( $x = 1$ ) (b) 水分子の吸脱離による結晶構造変化の模式図

### 2.2. 高スピンクラスター、メタ磁性体、ナノポーラス磁性体、焦電性磁性体の構築

八配位型シアノ金属錯体 ( $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) を構造素子として、ゼロ次元から三次元構造までの磁性錯体の合成を行った。2次元メタ磁性体 ( $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot (3\text{-CNpy})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) やホスト-ゲスト化学が期待される有機分子包摂型3次元磁性体 ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{prm} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、ナノポーラス磁性体 ( $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 2\text{prm} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、自発分極をもつ焦電性常磁性体 ( $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ ) などの合成を行っている。ナノポーラス磁性体においては、磁気特性の湿度応答性および溶媒蒸気応答性を観測している。焦電性常磁性体においては、構造が反転対称性を欠くことに由来する第2高調波発生(SHG)を観測している。

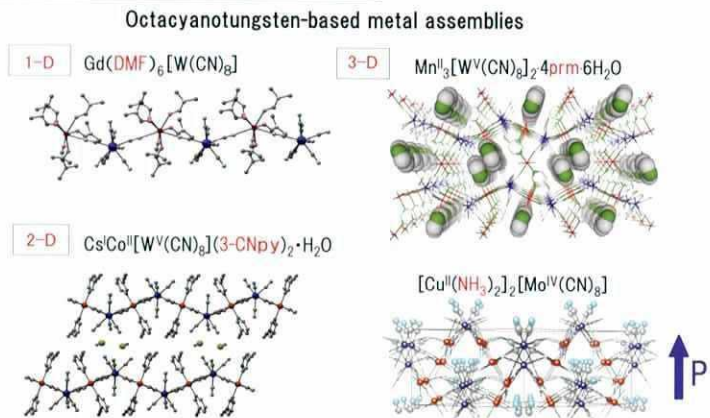


図 2. オクタシアノ金属酸イオン ( $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ ) を構築素子とした集積型金属錯体

### 2.3. 光誘起磁化

これまでに光化学的アプローチにより5種類の光磁性錯体を見出している。 $(\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  の光誘起磁極反転、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の時間発展型光磁性、 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  の可視光可逆な光誘起磁化、 $\text{Cs}[\text{Co}(3\text{-CNpy})_2][\text{W}(\text{CN})_8]$  および  $\text{Fe}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  の光誘起磁化。混合原子価錯体  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  錯体に、473 nm 光を照射したところ磁化が誘起された。これは、 $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$  への光誘起電荷移動が起こることに起因する。一方、658 nm 光を照射したところ磁化は減少し、この錯体が可視光で可逆な光磁性を示すことがわかった。

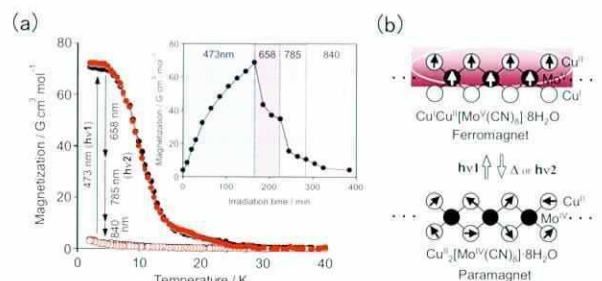


図 3.  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$  の可逆な光誘起磁化 (a) 光照射前後の磁化の温度依存性 (b) 光磁性現象の模式図



### 2.4. 磁化誘起第2高調波発生(MSHG)

$AB^II[C^III(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体は、反転対称が破れた空間群  $F\bar{4}3m$  に属し圧電性を示すので SHG 活性である。従って、強磁性状態では、MSHG の発現が期待される。 $Cs^I Co^{II} [Cr^{III}(CN)_6]$  の SH 光強度の温度依存性を測定した結果、SH 光強度は、室温から 50 K 付近までは変化は見られなかったが、50 K 以下では急激に増大し、3 K では室温の 1.9 倍となった。 $Cs^I Co^{II} [Cr^{III}(CN)_6]$  ( $Co^{II}: S=3/2, Cr^{III}: S=3/2$ ) は  $T_C = 46$  K の強磁性体であり、SHG の感受率テンソルは、結晶項  $\chi_c$  と磁性項  $\chi_m$  の和となる。その結果、強磁性領域では SHG 強度が増加したと考えられる。

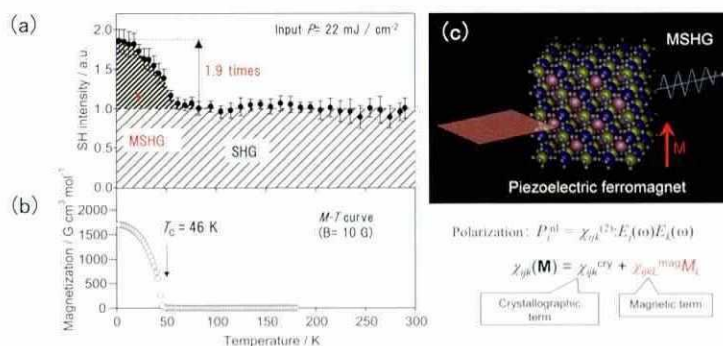


図 4. (a) SH 光強度の温度依存性 (b) 磁化の温度依存性 (c) MSHG の模式図

### 2.5. 磁化誘起第3高調波発生(MTHG)

ゾル-ゲル法により作製したビスマス-イットリウム鉄ガーネット ( $Y_{3-x}Bi_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ ) 膜を用いて、磁化誘起第3高調波発生(MTHG)の初観測に成功した。この現象では、THG の偏光面が、外部磁場に依存して回転する。また、非線形感受率は、スピンによる時間反転性の破れを考慮した磁気点群のテンソル解析で理解できる。飽和磁化状態での非線形感受率  $\chi_{xyy}^{(3)}$  は、 $6 \times 10^{-13}$  esu ( $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{4.4}Al_{0.6}O_{12}$  の 2.9 eV における値)であった。

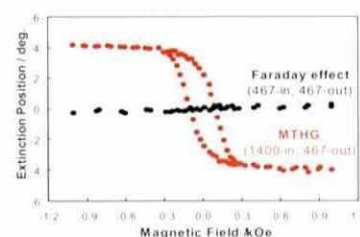


図 5. 回転角の磁場依存性 ( $\lambda = 1064$  nm)

### 2.6. 巨大な保磁力を示す酸化鉄ナノ磁性体の化学的合成

金属酸化物磁性体は、その化学的安定性・絶縁性などの観点から実用材料として普及している。本研究では、逆ミセル法とゾル-ゲル法との組み合わせにより、室温で 20 kOe という、金属酸化物で最大の保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の合成に成功した。因みに、それまでの最高値は 6 kOe であった。この微粒子は、酸化鉄の多形の中でも極めて稀な  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  相のナノ微粒子であり、単相が得られたのはこれが初めてである。また、この物質は自発分極をもつ焦電性強磁性体である。

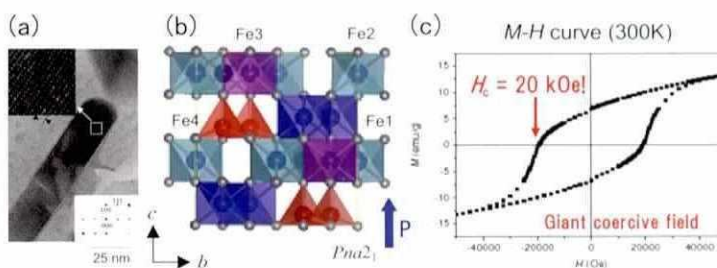


図 6. (a) TEM 像 (b)  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  の結晶構造 (c) 磁気ヒステリシスループ

## 3. 謝辞

本さきがけ研究を進める上でご指導頂きました曾我直弘研究総括、領域アドバイザーの先生方、領域事務所および科学技術振興機構の皆様、一、二、三期生の先生方には、お世話になりました。心から感謝申し上げます。

## 4. 主な論文(計 42 件)

- (1) S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto, "Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly" *Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
- (2) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in  $F\bar{4}3m$ -type Prussian Blue Analogues" *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).
- (3) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mothonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. Moulin, F. Villan, "Photoinduced Magnetization in Copper Octacyanomolybdate" *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 270 (2006).

## 5. その他

招待講演(計 22 件)

受賞(計 1 件) 平成17年度文部科学大臣表彰・若手科学者賞