

研究課題別評価

1 研究課題: 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

2 研究者氏名: 大越 慎一

3 研究のねらい:

本研究は、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としている。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はかる。このような複合分極金属錯体では、新規な強磁性や強誘電特性に加えて、磁場、電場および電磁波などに対して特異な非線形応答を示す可能性があるため、物理的・化学的外場効果の測定を行なうとともに理論的解析を行い、相互作用の本質に迫る。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、新規機能性物質の創製について検討する。

4 研究成果:

(1)  $AM_B[M_C(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体における誘電特性と非線形磁気光学特性

集積型金属錯体の誘電率制御という観点から、相転移に伴う誘電率変化を分光エリプソトリーを用いて観測した。 $Rb_{0.97}Mn[Fe(CN)_6]_{0.99} \cdot 0.6H_2O$  の低温相の誘電率波長分散では、 $Mn^{III}$  d-d 遷移および  $Mn^{III} \leftarrow Fe^{II}$  の電荷移動に伴う誘電応答が現れた。一方、高温相の場合には、これら可視光領域の応答が消失し、熱的相転移に伴う大きな誘電率変化が観測された(520 nm において  $\epsilon''$  が 2900% 変化) (図 1(b))。一方、 $10^3$ - $10^5$  Hz 領域の誘電率を LCR メーターを用いて測定したところ、高温相と低温相の誘電率変化は約 30% であった。誘電変化率の大きな差は分光エリプソトリーでは電荷移動などの電子遷移を観測し、LCR メーターでは電気双極子の共鳴を観測していることに起因する。

分光学という観点から見た場合、強磁性体はファラデー効果を示し、圧電体は第二高調波発生(SHG)を発現するので、圧電性強磁性体の場合は、磁化誘起第二高調波発生(MSHG)が期待される。 $AM_A[M_B(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体は、反転対称性が破れた空間群  $F\bar{4}3m$  に属し圧電性を示すため SHG 活性である。従って、強磁性状態で MSHG の発現が期待される。その実証例として  $CsCo[Cr(CN)_6]$  を例に示す。SH 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 SH 光強度に変化は見られなかったが、50 K 以下では SH 光強度が急激に増大し、3 K では室温の 1.9 倍となった(図 2(a))。一方、アルカリ金属イオンを含まない  $Co[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$  ( $Fm\bar{3}m$ ) では、SHG は観測されない。図 2(b)に、 $CsCo[Cr(CN)_6]$  の磁化-温度曲線(外部磁場 10 G)を示す。 $CsCo[Cr(CN)_6]$  (Co:  $S = 3/2$ , Cr:  $S = 3/2$ )は  $T_C = 46$  K の強磁性体であり、SH 光強度の増加に一致している。二次的非線形分極は  $P = \chi^{(SHG)} EE$  のように表され、強度は非線形感

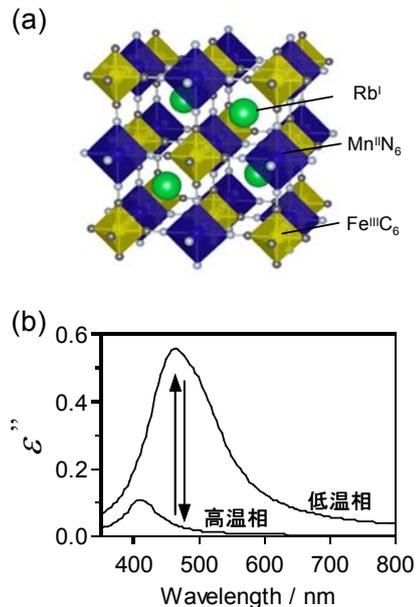


図1. (a)  $RbMn[Fe(CN)_6]$ の結晶構造 (b) 誘電率虚部( $\epsilon''$ )のスペクトル変化

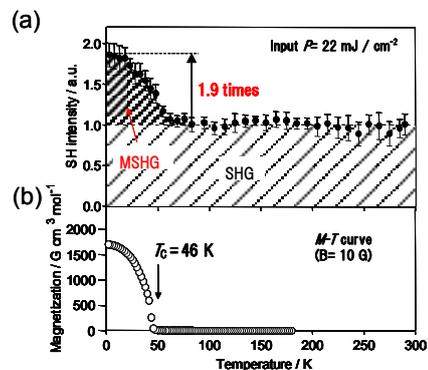


図 2. (a)  $CsCo[Cr(CN)_6]$ における SH 光強度の温度依存性 (b) 磁化の温度依存性

受率テンソル $\chi^{(\text{SHG})}$ によって決定される。 $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ では、アルカリ金属イオン導入によって、反転対称性が破れるため、非線形感受率テンソル $\chi^{(\text{SHG})}$ は $\chi_{xyz}^c$ 、 $\chi_{yzx}^c$ 、 $\chi_{zxy}^c$ が値を持ち SHG 出射する。さらに、強磁性領域ではスピンの揃うことによって対称性が変化し、スピンを考慮した磁気点群は $\bar{4}2m$ となる。 $\bar{4}2m$ のノンゼロ成分は、 $\chi_{xyz}^m$ 、 $\chi_{yzx}^m$ 、 $\chi_{zxy}^m$ である。従って、SHG の感受率テンソルは、結晶項 $\chi^c$ と磁性項 $\chi^m$ の和となり SHG 強度が増加したと考えられる。

### (2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ における第二高調波発生

極性を有する結晶構造をしたシアノ架橋型 Cu(II)-Mo(IV)錯体の合成を行い、第二高調波発生について検討を行った。X 線単結晶構造解析の結果、得られた錯体は Cu と Mo がシアノ基により架橋された 3 次元構造体であることが分かった(斜方晶系、Fdd2、 $a = 16.388(8)$ 、 $b = 23.059(9)$ 、 $c = 9.008(6)$  Å)。Cu は 5 配位四角錐構造をしている。Mo の配位構造はスクエアアンチプリズムであり、8 つのシアノ基のうち 6 つは Cu と配位しており、残りの 2 つは末端基となっている。この 2 つの末端基が  $c$  軸の正方向を向くことにより、 $c$  軸方向に極性をもつ結晶となっている(図 3(a))。熱重量測定を行ったところ、150 °C まで重量変化は観測されず、この錯体は熱的に安定であることが分かった。本錯体は反転対称性が破れているため、第二高調波発生(SHG)が期待される。296 K でサンプルに 1064 nm パルスレーザー光を照射したところ、532 nm 光の出射が観測された。532 nm 光の強度は入射光強度の 2 乗に比例していることより(図 3(b))、測定された 532 nm 光は SH 光であることがわかった。また、非線形感受率は  $1.8 \times 10^{-10}$  esu であり、これはリン酸二水素カリウム(KDP)の 12% という大きな値であった。

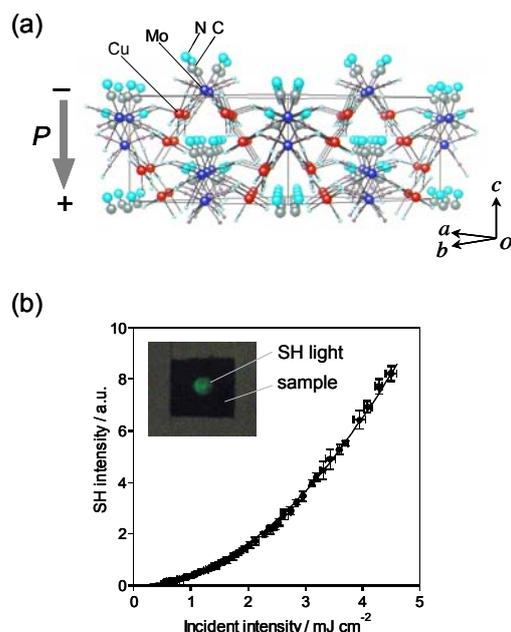


図 3. (a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  の結晶構造 (b) SH 高強度の入射光強度依存性 (295 K)。実線は 2 次関数。

### (3) 湿度応答型磁性体の合成と機能性

アルカリ金属イオンを含まない  $\text{M}_B[\text{M}_C(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  型結晶の構造においては、電荷の中和を保つため  $[\text{M}_C(\text{CN})_6]^{3-}$  サイトの 1/3 が空孔となっている。空孔まわりの  $\text{M}_B$  イオンには水分子が配位しており、 $\text{M}_A$  イオンには平均でシアノ基の窒素原子が 4 つと配位水の酸素原子が 2 つ配位している。また、格子中には非配位の水分子 (ゼオライト水) も存在する。すなわち、この物質は含水材料である。磁性材料の湿度応答性を実現するためには、このような含水磁性材料が有効であると考えられる。そこで、コバルト(II)イオンに水分子が配位した構造を持つプルシアンブルー類似体に注目し、コバルト(II)□マンガン(II)□クロム(III)シアノ架橋型金属錯体  $(\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.41, 1$ ) を合成し、その湿度応答性に関して検討を行った。 $x = 1$  の試料は湿度 80% でピンク色を呈するが、湿度を下げると色彩が変化し湿度 3% では青色を呈した(図 4)。また、湿度を上げることで再びピンク色へと回復した。試料  $x = 0.41$  についても同様の色彩変化が観測された。湿度に応じて磁気特性も変化した。図 5(a) に  $x = 1$  の試料の磁場中冷却曲線を示す。湿度 80% で調整された試料を SQUID 中で瞬間的に凍結した場合は、キュリー温度 ( $T_C$ ) が 28 K の強磁性体であった。それに対し湿度 3% で試料を調整した場合は、 $T_C$  は 22 K と減少していた。湿度 80% に戻すと磁気特性も元の状態に戻り、磁気特性の変化は可逆的に観測された。一方、

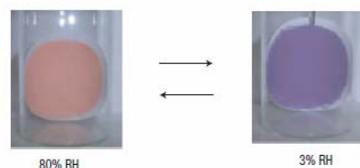


図 4. 湿度による色彩変化 ( $x =$

$x = 0.41$  の試料では異なった磁気挙動が観測された。湿度 80% で調整された試料は、 $T_C = 52$  K で自発磁化を示し、42 K 以下では磁化の値は負であった(図 5(b))。このような磁化がゼロになる温度は補償点( $T_{comp}$ )と呼ばれている。湿度 80% から湿度を下げて調整した試料の磁化は、2 K において  $-400$  G cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (湿度 80%) から  $+1200$  G cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (湿度 3%) へと増加した。この測定的外部磁場はモニター用の 10 Oe と微弱なため、外部磁場による影響はない。従って、この磁化の符号変化は湿度誘起磁極反転を示唆している。これらの湿度応答性はコバルト(II)イオンまわりの配位水が吸脱着することによって、配位形態が変化し(6-Co<sup>II</sup> ⇌ 4-Co<sup>II</sup>)、それに伴い磁気相互作用が強磁性相互作用(6-Co<sup>II</sup> - NC - Cr<sup>III</sup>)と反強磁性相互作用(4-Co<sup>II</sup> - NC - Cr<sup>III</sup>)との間でスイッチングすることによるものであることがファラデー回転スペクトルのシミュレーションおよび分子磁場理論を用いた磁化-温度曲線の解析より明らかになった。

#### (4) 巨大保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の化学的合成と機能性

酸化鉄/シリカ複合体を逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせによって作製した。TEM 観察により、縦  $30 \pm 10$  nm、横  $120 \pm 40$  nm のロッド型ナノ微粒子が観測された(図 6(a), (b))。得られた試料の結晶構造を粉末 X 線回折によって決定したところ、1000 °C で焼成したサンプルは  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同定された。この相は酸化鉄(□)の中でも極めて稀な相であり、単離されたのはこれが初めてである。また、リートベルト解析により、初めて原子配置を決定することができた(図 6(c))。磁気測定の結果、ネール温度 480 K のフェリ磁性であった。室温における磁気ヒステリシスループは、20 kOe ( $1.6 \times 10^6$  A m<sup>-1</sup>) という極めて大きい保磁力を示すことがわかった(図 6(d))。この高保磁力発現のメカニズムを検討するため、磁化過程より磁気異方性定数( $K$ )を見積もったところ、 $K$  は  $2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> であった。この  $K$  値は、酸化物では最大の値であり、高保磁力が発現した理由は、 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大きな磁気異方性に起因していることが判明した。

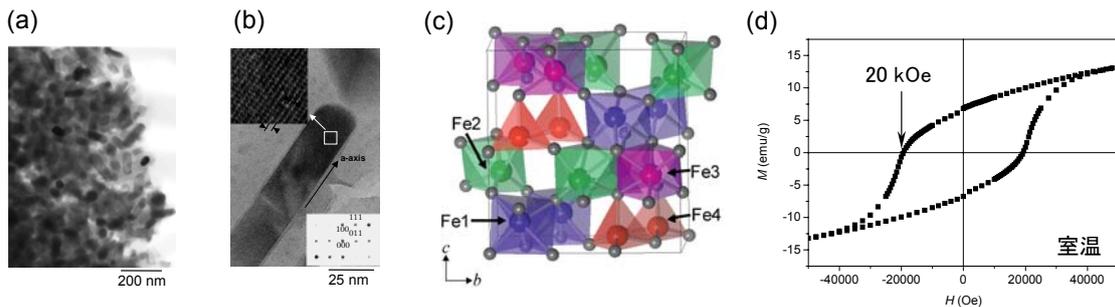


図 6. (a) TEM 像 (b) TEM 像の拡大図 (c)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造 (d) 磁気ヒステリシスループ

#### (5) 磁化誘起第三高調波発生(MTHG)

新しい非線形磁気光学効果の一つとして磁化誘起第三高調波発生(MTHG)に注目し、これを実験的に検出することを試みた。透過配置にて第三高調波発生の磁場依存性を観察する場合、媒質は透明な強磁性体であることが要求されるので、材料としてイットリウム鉄ガーネット薄膜を用いた。作製したイットリウム鉄ガーネット薄膜の測定を行った結果、出射 THG 信号の偏

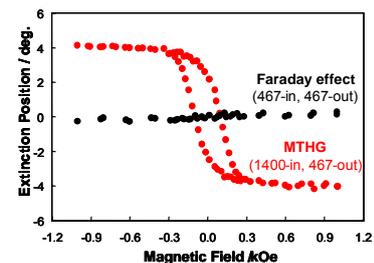


図 7. 回転角の磁場依存性

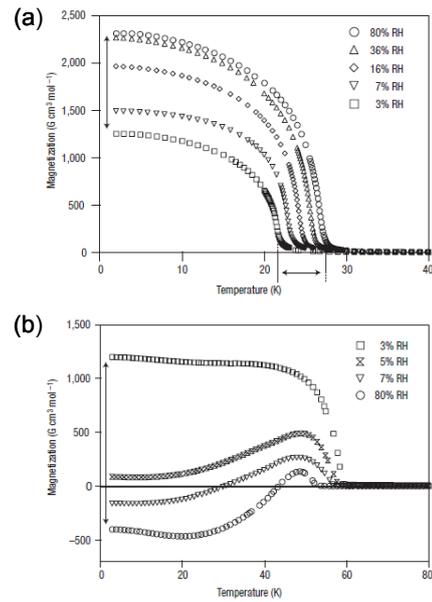


図 5. (a) 磁化温度曲線の湿度依存性( $x = 1$ ) (b) 磁化温度曲線の湿度依存性( $x = 0.41$ )

光面が、外部磁場に依存して回転することを確認し、MTHG を初めて観測することに成功した(図7)。磁化によって $\chi^{(3)}_{xyyy}$ が大きく変化し、飽和磁化状態では $6 \times 10^{-13}$  esu の非線形感受率が発生することを見出した( $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{4.4}Al_{0.6}O_{12}$  の 2.9 eV における値)。

## 5 自己評価:

### (1) $AM_B[M_C(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体における誘電特性と非線形磁気光学特性

集積型金属錯体において、分光エリプソメトリーを用いて誘電率変化を観測した例は本研究が初めてである。プルシアンブルーは、青色鉛筆の芯にも用いられている最も典型的な配位化合物である。その類縁体がアルカリ金属イオンを導入することで、SHG および MSHG を発現するという結果は、分子磁性のみならず非線形光学の分野においても、貴重な知見である。

### (2) $[Cu(NH_3)_2]_2[Mo(CN)_8]$ における第二高調波発生

自発分極をもつ結晶の合成に成功し、SHG の観測に成功した。この錯体は常磁性体であるが、この結果をベースに自発分極をもつ強磁性体の合成が可能であると考えている。また、金属錯体は熱により容易に分解することが知られているが、この結晶は安定であり、今後、自発分極と磁気分極を兼ね備えた安定物質を合成する指針となる。

### (3) 湿度応答型磁性体の合成と機能性

$(Co_xMn_{1-x})[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$  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 6-配位の  $Co^{II}$  が 4-配位の  $Co^{II}$  に変換することにより、強磁性的な 6- $Co^{II}-NC-Cr^{III}$  が反強磁性的な 4- $Co^{II}-NC-Cr^{III}$  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。この成果は Nature Materials をはじめ、日経新聞など多数の国内新聞・雑誌などに掲載された。

### (4) 巨大保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の化学的合成と機能性

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 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。この成果は応用磁気学会の技術情報として配信されるとともに、各国で研究が始まっている。

### (5) 磁化誘起第三高調波発生(MTHG)

ゾル-ゲル法により作製したピスマス-イットリウム鉄ガーネット(Bi-YIG)膜を用いて、磁化誘起第三高調波発生(MTHG)を観測するのに初めて成功した。MTHG は、全ての磁性体で観測可能であるため、磁気物性研究および非線形光学の両領域において大きな意味をもつと期待される。

## 6 研究総括の見解:

金属錯体に常磁性金属イオンを組み込み、結晶構造の非反転対称性を制御することで、新規な強磁性・強誘電特性をもつと共に、磁場・電場・電磁波などの外場に対して特異な非線形応答を示す物質を得ようという意欲的な研究である。集積型金属錯体の誘電率変化を分光エリプソメトリーによって初めて観測し、磁化誘起現象ではプルシアンブルー類縁体にアルカリ金属イオンを導入して第二高調波を、またイットリウム鉄ガーネット薄膜で第三高調波を発生させることに成功した。また、世界初の湿度応答型磁性体や金属酸化物として最大の保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の作成、自発分極を持つ結晶の合成など、世界をリードする数々の成果を挙げたことは高く評価され、平成17年度文部科学大臣表彰・若手科学者賞を受賞するなど国内外で注目を集めている。今後、これまで得た知見をベースにして金属酸化物系新機能性物質に新しい分野を切り開いていくものと大きく期待している。

## 7 主な論文等:

原著論文: 42 件

- (1) "Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly"

- S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto  
*Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
- (2) “The observation of dielectric constant in a thermal phase transition compound by spectroscopic ellipsometry”  
S. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, and K. Hashimoto  
*J. Mater. Chem.*, **15**, 3291 (2005).
- (3) “Observation of spin crossover transition in a cesium iron hexacyanochromate”  
W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8590 (2005).
- (4) “Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F43m-type Prussian Blue Analogues”  
T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).
- (5) “Photo-induced magnetization in copper octacyanomolybdate”  
S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. D. Moulin, and F. Villain  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 270 (2006).

総説・解説: 11 件

- (1) “Magnetization-induced second harmonic generation in Prussian blue analog films”  
S. Ohkoshi, K. Ikeda, J. Shimura, and K. Hashimoto  
*Trans. Mag. Soc. Jpn.*, **4**, 266-271 (2004).
- (2) “Temperature- and photo-induced phase transition in rubidium manganese-hexacyanoferrates”  
S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto  
*Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1830-1840 (2005).
- (3) “Chiral molecule-based magnets”  
K. Inoue, S. Ohkoshi, and H. Imai  
*Magnetism: Molecule to Materials V*, 41-70 (2005).
- (4) “The Humidity-Responsive Magnet”  
S. Ohkoshi  
*The Japan Journal*, **1**, No.12. 31 (2005).
- (5) “湿度センシティブな磁性材料”  
大越慎一  
*機能材料*, **25**, No.7, 5 (2005).

受賞: 1 件

- (1) 平成17年度文部科学大臣表彰・若手科学者賞  
「固体化学分野における新規磁気機能性金属錯体の研究」

招待講演: 22 件

- (1) “ Magneto-Optical (MO) effect and Magnetization-induced Second harmonic generation (MSHG) of cyano-bridged metal assembly ”  
Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto  
E-MRS, Spring Meeting,  
2003/6/10-6/13, Strasbourg, France
- (2) “ Humidity-sensitive magnetic material composed of cyanide-bridged cobalt-chromium bimetal assembly ”  
Shin-ichi Ohkoshi, Ken-ichi Arai, and Kazuhito Hashimoto  
36th International Conference on Coordination Chemistry  
2004/7/18-7/23, Merida, Mexico
- (3) “ Humidity-sensitive magnetic material composed of cobalt-manganese

hexacyanochromate ”

Shin-ichi Ohkoshi, Ken-ichi Arai, and Kazuhito Hashimoto

The 229th ACS National Meeting

2005/3/13-3/17, San Diego, U.S.A.

- (4) “ Magneto-optical effects in cyanide-bridged metal assemblies: Magnetization-induced second harmonic generation and Photo-induced ferromagnetism ”

Shin-ichi Ohkoshi

International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2005)

2005/5/11-5/15, St. Petersburg, Russia

- (5) “ MSHG, Photomagnetism, and Spin crossover in 1:1:1 type Prussian blue analogs ”

Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto

Pacificchem2005

2005/12/15-12/21, Hawaii, USA