

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

大越 慎一

東京大学大学院理学系研究科・教授

磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成

§1. 研究実施体制

(1) 大越グループ

① 研究代表者： 大越慎一（東京大学大学院理学系研究科、教授）

② 研究項目

1. 磁性金属錯体に関する研究

- (i) 新規光磁性金属錯体のボトムアップ合成
- (ii) 磁気物性と分子構造との相関
- (iii) 新規機能性の探索と高性能化

2. 磁性金属酸化物に関する研究

- (i) 新規磁性酸化物の設計とボトムアップ合成
- (ii) 磁気物性とナノ構造の相関
- (iii) 新規機能性の探索と高性能化

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

研究のねらい

本研究では、磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成に関する研究を推進している。目的としては、金属錯体磁性体の高次構造を制御することで、新規光磁性材料の創製や、優れた磁気特性などの新規機能性を有する磁性錯体材料の創製を目指すと共に、これらの磁気機能性に関して分子構造やナノ構造といった観点から現象の本質に迫る。また、磁性酸化物としてはイプシロン型酸化鉄(ϵ - Fe_2O_3) ナノ微粒子を用いて次世代高密度磁気記録材料や電磁波吸収体等への展開を狙っている。

これまでの研究の概要

本研究ではこれまでに、磁性金属錯体に関する研究として、光スピנקロスオーバーに基づく光誘起強磁性錯体の合成に初めて成功したのをはじめ、巨大な保磁力を示す光磁性錯体、高い磁気相転移温度 (T_c) を示す VNb オクタシアノ磁性錯体の合成を行った。また、超イオン伝導を示すキラル磁性錯体、熱的耐久性の高い金属錯体、負熱膨張材料薄膜の合成に成功している。磁性金属酸化物に関しては、メスbauer分光法を用いて ϵ - Fe_2O_3 の磁気特性の起源について詳細に検討を行うとともに、第一原理計算および分子軌道計算を行い、新規磁性酸化物の開発に向けた設計指針を得た。また、インジウム置換型イプシロン型酸化鉄において大きな温度ヒステリシスを伴った強磁性-反強磁性相転移を観測した。

研究進捗状況および研究成果

1. 磁性金属錯体

(i) 新規光磁性金属錯体のボトムアップ合成

鉄イオンと有機分子(4-ピリジンアルドキシム)、オクタシアノニオブを組み合わせた 3 次元ネットワーク構造物質 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成し、この物質に光を照射することにより、鉄イオンのスピン状態が低スピン状態から高スピン状態に変化する光スピנקロスオーバー現象を起こして常磁性から強磁性へと転移する、光磁性現象を見出した¹⁾。スピנקロスオーバー光強磁性体は、本物質が初めての例である。

コバルトイオンと二種類の有機分子(ピリミジン, 4-メチルピリジン)、オクタシアノタングステンからなる新規金属錯体を合成し、この物質が、光電荷移動に基づく光磁性現象を示し、これまでの光磁性体の中で最も優れた磁気特性を示すことを見出した²⁾。

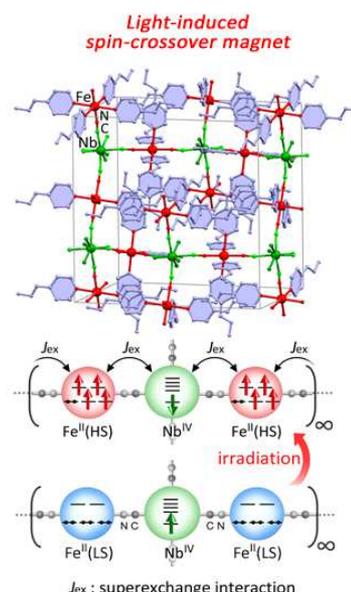


図1 スピנקロスオーバー光強磁性錯体

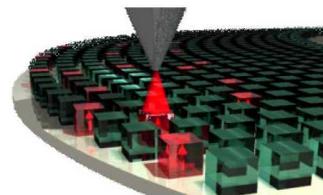


図2 光磁気メモリーのイメージ図

(ii) 磁気物性と分子構造との相関

8 配位型シアノ錯体であるオクタシアノニオブを用い、バナジウムイオンと組み合わせた分子磁性体 $\text{K}_{0.59}\text{V}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (\text{SO}_4)_{0.50} \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ を合成し、 $T_c = 210 \text{ K}$ のフェリ磁性体であることを見出した³⁾。この T_c の値は、オクタシアノ金属錯体磁性体として最高の値であった。このような高い T_c が実現した理由は、オクタシアノニオブが高い配位数を有していること、広がった 4d 軌道を持つ Nb と 3d 軌道のエネルギー準位が高い V^{II} との間に強い超交換相互作用が働いたことによると考えられる。

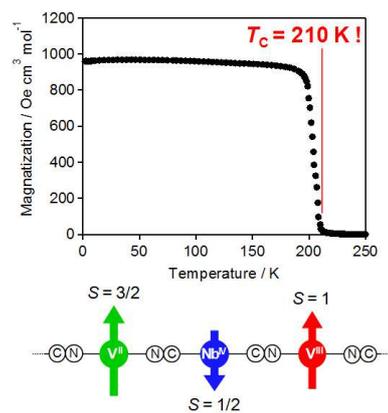


図3 磁気相転移温度 210 K を示す VNb オクタシアノ錯体

(iii) 新規機能性の探索と高性能化

キラル磁性錯体 $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{ox})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を合成し、この物質が室温でプロトン伝導に基づく超イオン伝導性を示すことを見出した。キラル磁性体で超イオン伝導性を示す物質は、本例が初めてである⁶⁾。また、ハロゲン結合を利用してオクタシアノタングステン錯体をベースとした 2 次元構造を持つ磁性体を合成し、この錯体が、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ まで安定という金属錯体として非常に優れた熱耐久性を示すことを見出した。熱耐久性を有する磁性金属錯体は珍しく、高機能磁性錯体として興味深い。

2. 磁性金属酸化物

(i) 新規磁性酸化物の設計とボトムアップ合成

イプシロン型酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、室温で 20 kOe という金属酸化物で最高の保磁力を示すとともに、自然共鳴現象により磁性体としては最高の電磁波吸収共鳴周波数を示す物質である。H23 年度は、新規磁性酸化物の開発に向けた設計指針を得るため、第一原理計算および分子軌道計算により $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電子状態の計算を行い、 α スピンおよび β スピンの配置を決定した。

(ii) 磁気物性とナノ構造の相関

$\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ロッド型ナノ微粒子の強磁性-反強磁性相転移において、大きな温度ヒステリシスが観測された⁷⁾。この温度ヒステリシス幅はナノロッドの長さが増加するにつれて増加した。観測された中で最大の 47 K という温度ヒステリシス幅は、絶縁性強磁性体としては最大級の値である。この温度ヒステリシスを相転移現象の平均場モデルを用いて解析した結果、弾性相互作用とロッド長に相関があることを見出した。

(iii) 新規機能性の探索と高性能化

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の室温における磁気秩序は、傾角スピン配列なのか反平行のスピン配列なのかで議論が分かれてきたが、本研究では、磁場中で ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行い、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の副格子磁化は反平行のスピン配列をとる共線型のフェリ磁性であることを明らかにした⁸⁾。

今後の見通し

磁性金属錯体に関しては、スピנקロスオーバー光磁性体は有機分子を多量に含むことが特徴であるので、キラル分子なども含んだ光磁性材料への展開を目指している。また、シアノ基が 5 つ配位したペンタシアノ金属錯体を用いて高 T_C 磁性材料の構築を試みる。金属酸化物に関しては、第一原理計算や分子軌道計算を行い、 ϵ - Fe_2O_3 の高い保磁力の起源に迫るとともに、 ϵ - Fe_2O_3 をベースに、これまでよりも高い保磁力およびミリ波共鳴周波数のナノ物質を設計する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro, “Light-induced spin-crossover magnet”, *Nature Chemistry*, vol. 3, No. 7, pp.564-569, 2011 (DOI: 10.1038/NCHEM.1067).
2. N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, “Light-induced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly”, *Adv. Funct. Mater.*, published online, (DOI: 10.1002/adfm.201102727).
3. K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, “A Cyano-bridged Vanadium-Niobate Bimetal Assembly Exhibiting a High Curie Temperature of 210 K”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, published online, (DOI: 10.1002/ejic.201101219).
4. H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, and S. Ohkoshi, “Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer”, *Chem. Mater.*, vol. 24, No. 7, pp.1324-1330, 2012 (DOI: 10.1021/cm203762k).
5. R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, and S. Ohkoshi, “Magnetic dimensional crossover from two- to three-dimensional Heisenberg magnetism in a Cu-W cyano-bridged bimetal assembly”, *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, No. 4, pp.2013-2017, 2012 (DOI: 10.1021/cg201710s).
6. E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekour, F. Lloret, H. Liu, B. Dkhil, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and M. Verdager, “High Protonic Conduction in a Chiral Quartz-like Ferromagnetic Metal Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, No. 39, pp.15328-15331, 2011 (DOI: 10.1021/ja206917z).
7. K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, and S. Ohkoshi, “The phase transition of ϵ - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop”, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, pp.07B506/1-3, 2012 (DOI: 10.1063/1.3672075).
8. J. Tucek, S. Ohkoshi, and R. Zboril, “Room-temperature Ground Magnetic State of ϵ - Fe_2O_3 Phase: In-field Mössbauer Spectroscopy Evidence for Collinear Ferrimagnet”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, No. 25, pp.253108/1-3, 2011 (DOI: 10.1063/1.3671114).
9. R. L. Bris, Y. Tsunobuchi, C. Mathonière, H. Tokoro, S. Ohkoshi, N. Ould-Moussa, G. Molnar, A. Bousseksou, and J. F. Létard, “Spectroscopic and magnetic properties of the metastable states in the coordination network $[\{\text{Co}(\text{prm})_2\}_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prm=pyrimidine)”, *Inorg. Chem.*, vol. 51, No. 5, pp.2852-2859, 2012 (DOI: 10.1021/ic2019692).
10. M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, “Anomalous behavior of high-frequency zero-field ferromagnetic resonance in

- aluminum-substituted ϵ - Fe_2O_3 ”, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, No. 7, pp.07A726/1-3, 2012 (DOI: 10.1063/1.3677763).
11. M. N. Afsar, Z. Li, K. A. Korolev, A. Namai, and S. Ohkoshi, “Magneto absorption measurements of nano-size ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ powder materials at millimeter wavelengths” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, No. 7, pp.07E316/1-3, 2011 (DOI: 10.1063/1.3554250).
 12. K. Yamada, M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi, “Mössbauer study of ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets”, *Hyperfine Interact.*, vol. 205, No. 1-3, pp.117-120, 2012 (DOI: 10.1007/s10751-011-0442-1).
 13. M. N. Afsar, K. A. Korolev, A. Namai, and S. Ohkoshi, “Millimeter Wave Ferromagnetic Absorption of Epsilon Aluminum Iron Oxide Nano Ferrites”, *IEEE Trans. Magn.* vol. 47, No.10, pp.2588-2591, 2011 (DOI: 10.1109/TMAG.2011.2158529).
 14. K. Orisaku, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, “Synthesis of a Chiral Magnet based on Cyano-Bridged Co-W Complex”, *Chem. Lett.*, vol. 40, No. 6, pp.586-587, 2011 (DOI: 10.1246/cl.2011.586).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)