

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. 研究実施の概要

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。例えば、磁性酸化物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。また、金属錯体磁性体の高次構造を制御することで、磁気とイオン伝導および光子が相関した新規磁気現象を見出すことを目指すと共に、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。本年度は、以下のような研究成果が得られた。

1. 磁性金属酸化物に関する研究：①イプシロン型酸化鉄をベースとして、イプシロン酸化鉄よりも大きな保磁力を示す新規金属酸化物を得ることに成功した。②磁気力顕微鏡を用いた観察により、イプシロン型酸化鉄が単磁区であることを明らかにした。③インピーダンス整合計算を行うことにより、金属置換型イプシロン酸化鉄からなるミリ波吸収体の理論計算を行った。
2. 磁性金属錯体に関する研究：①新規機能性の発現を目標としてオクタシアノニオブ酸イオンを構築素子とし、スピントロニクスを示す  $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  などの新規磁性金属錯体の合成を行った。②強磁性キラル分子磁性体  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyrimidine})\{(R)\text{-1-(4-pyridyl)ethanol}\}]_2[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  を得ることに成功した。③ナノポーラス構造を持つ磁性金属錯体において、水分子やアルコール分子等の包接特性の制御を目的として、種々の有機配位子を導入した検討を行った。

### §2. 研究実施体制

#### (1) 大越グループ

- ①. 研究分担グループ長：大越 慎一（東京大学大学院理学系研究科、教授）
- ②. 研究項目
  - ・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
- ・磁性金属錯体に関する研究
  - (i) 新規磁性金属錯体の設計とボトムアップ合成
  - (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

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 1. 磁性酸化物

##### 1.1 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 182 GHz に電磁波吸収を示す物質である(図 1a)。H22 年度は、保磁力・自然共鳴周波数の値を更に高い値に更新することを念頭に、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを  $\text{M}^{3+}$  イオンで置換した新規磁性酸化物の合成を行った。その結果得られたロジウム置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ) ナノ磁性体は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の保磁力を上回る大きな保磁力を示すことが分かった。

##### 1.2 磁気物性とナノ構造の相関

磁気特性とナノ構造の相関を検討するため、様々な形状(球状ナノ微粒子、ナノロッド、ナノワイヤー等)の  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ磁性体において磁気力顕微鏡(MFM)を用いた磁区構造の観察を行うことを考えた。H22 年度は、まず  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノロッドの MFM 観察を行った。その結果、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノロッドが単磁区構造を持ち、ナノロッドの両端が N 極および S 極となっている単磁区磁石であることを観測した。

##### 1.3 新規機能性の探索と高性能化

金属置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ナノ微粒子からなるミリ波吸収体の吸収効率の向上に向けた設計指針を得るために、インピーダンス整合解析を実施した。その結果、インピーダンス整合のとれる金属置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  シートの最適膜厚の算出が可能になった(図 1b)。H23 年度以降は、この理論計算を基に  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の成型を行い、高い吸収効率を示すミリ波吸収部材の設計を推進する。

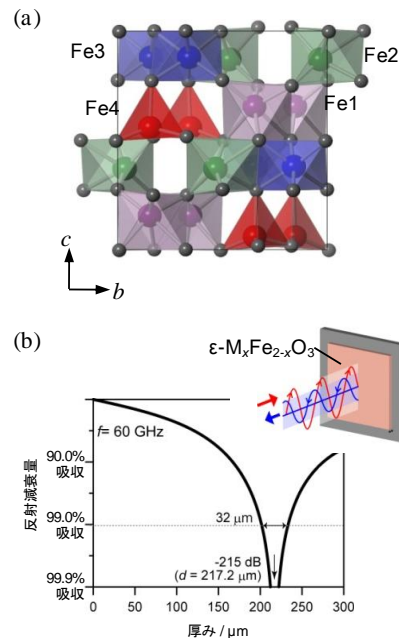


図 1: (a)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造。(b)金属置換型  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  シートにおける反射減衰量の膜厚依存性

## 2. 磁性金属錯体

### 2.1 新規磁性金属錯体の設計とボトムアップ合成

集積型シアノ架橋型金属錯体では種々の金属イオン・有機配位子を導入することにより、高い強磁性相転移温度を持つ光磁性材料の実現や、電荷移動やスピン転移といった新規機能が発現することが期待される。H22年度は、オクタシアノニオブ酸イオンを構築素子とした新規磁性金属錯体の合成を行い、 $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  等の新規金属錯体を得ることに成功した(図 2)。得られた金属錯体のうち、 $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Nb}^{\text{IV}}$  がシアノ基で架橋された3次元ネットワーク構造を持ち、磁気測定の結果、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$  と  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$  の間のスピנקロスオーバー現象が観測された。 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})$  は  $S=2$ 、 $\text{Nb}^{\text{IV}}$  は  $S=1/2$  であることから、光誘起スピנקロスオーバーによる強磁性の発現が起こることが期待される。

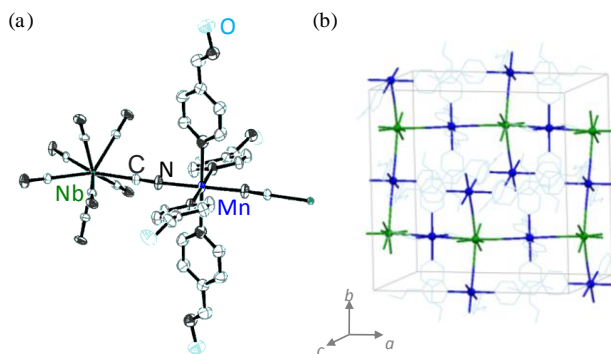


図 2:  $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

### 2.2 磁気物性と分子構造との相関

キラリティーを持つ磁性体では、磁気分極と電気分極の相関による強誘電-強磁性をはじめとするマルチフェロイクス効果が期待される。本年度は、 $\text{Co}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  の系に芳香族キラル分子 (*R*)-1-(4-pyridyl)ethanol を導入することにより、強磁性キラル分子磁性体  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyrimidine})\{(R)\text{-1-(4-pyridyl)ethanol}\}]_2[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  を構築することに成功した(図 3a)。この錯体は、三次元ネットワーク構造をとっており、磁気相転移温度が 19 K、3600 Oe という比較的大きな保磁力を有するフェロ磁性体であることが分かった(図 3b)。H23年度以降は、さらなる高機能性を有する  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  系キラル錯体の探索および磁気光学効果の測定を行い、キラル構造と磁気光学効果の相関などを明らかにする。

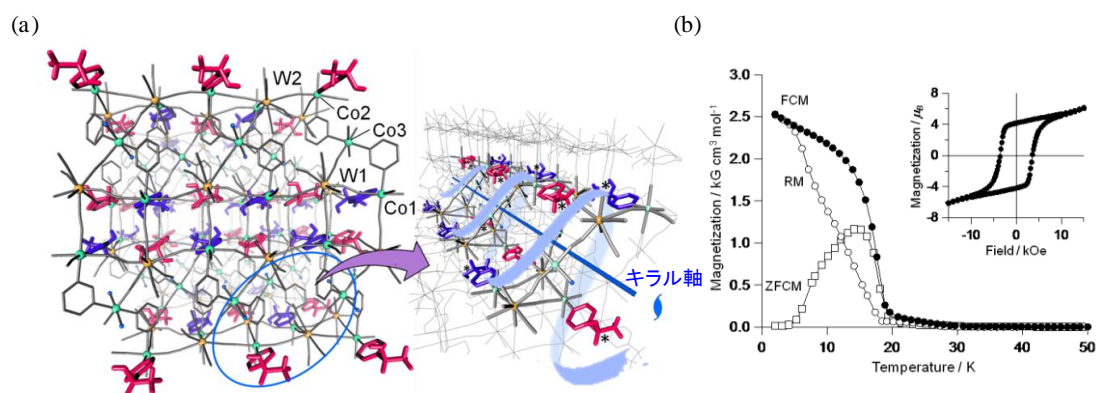


図 3:  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{pyrimidine})\{(R)\text{-1-(4-pyridyl)ethanol}\}]_2[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  キラル磁性体の(a)結晶構造、(b)磁気特性.

### 2.3 新規機能性の探索と高性能化

当研究室では、水分子やアルコール分子などを包接するナノポーラス磁性体を報告しているが、種々の有機配位子を導入することにより、応用性を制御することが期待される。H22年度は、水分子を包接するナノポーラス磁性体  $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  の pyrimidine 配位子を、5-bromopyrimidine に変えることにより、細孔に水分子が包接されなくなることを見出した。H23年度では、湿度を変化させた場合や、アルコール分子吸着時の結晶構造を解析し、磁気特性との相関を検討する。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

- ① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件)
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 1件)
- 論文詳細情報

1. Keiko Komori Orisaku, Koji Nakabayashi, and Shin-ichi Ohkoshi, “Synthesis of a Chiral-Structured Molecular Magnet based on a Cyano-Bridged Co-W Bimetal Assembly”, *Chem. Lett.* 2011, in press.

### (4-2) 知財出願

- ①. 平成22年度特許出願件数(国内 1件)
- ②. CREST 研究期間累積件数(国内 1件)