

「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

H24 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. 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. 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酸化鉄 (ϵ - Fe_2O_3) ナノ微粒子をベースとして高性能金属酸化物ナノ微粒子の創製、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。

研究の概要

本研究では、磁性金属酸化物に関する研究として、ロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ磁性体を合成し、希土類磁石に匹敵する巨大な保磁力を実現することに成功し、また 220 GHz において超高周波ミリ波吸収と磁気回転を示すことを見出した。磁性金属錯体に関する研究として、キラルな磁性錯体や高性能な光磁性錯体の合成、理論計算を用いた磁気特性と分子構造との相関に関する研究を行った。

1. 磁性金属酸化物に関する研究^{5,12,13}

(i) 新規磁性酸化物の設計とボトムアップ合成

本研究では、メソポーラスシリカを鋳型に用いた化学的ナノ微粒子合成法により、ロジウム置換型イプシロン酸化鉄 (ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) ナノ磁性体を合成した(図 1 上図)。得られた Rh 置換型イプシロン酸化鉄は、室温で 27 kOe (キロエルステッド) という大きな保磁力を示した。

(ii) 磁気物性とナノ構造の相関

Rh 置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の結晶方位を配向させた試料を作成し、31 kOe という巨大な保磁力を観測した(図 1 下図)。この保磁力はフェライト磁石の中で最大で、希土類磁石の保磁力に匹敵する値であった(サマリウム - コバルトは 30 kOe 程度、ネオジウム鉄ボロンは 25 kOe 程度)。

Rh 置換型イプシロン酸化鉄がこのような巨大な保磁力を示した理由としては、粒子サイズが

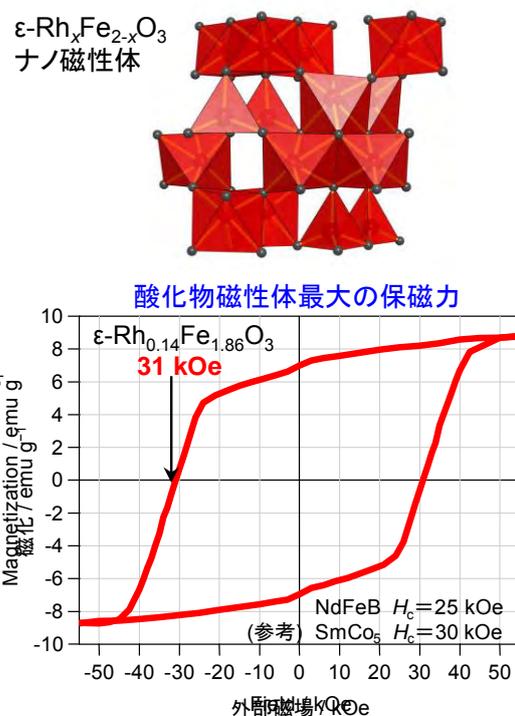


図 1. Rh 置換型イプシロン酸化鉄 ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の結晶構造(上図)、及びナノ粒子配向体における磁気ヒステリシス(下図)。

小さいため単磁区構造をとれることと、結晶磁気異方性が大きいことによる。後者の理由についてさらに詳しく調べるため、第一原理計算を用いて Rh 置換型イプシロン酸化鉄の電子構造を調べたところ、Fe の d 軌道と O の p 軌道の間で強い混成がみられ、Fe-O 間の電荷移動によって Fe イオンに軌道角運動量が生じ、スピン軌道相互作用による磁気異方性が生じている可能性を見出した。また、Rh-O-Fe 間にも強い軌道の混成が観測され、酸素を介した Rh の軌道角運動量の寄与により、磁気異方性が大きくなったと考えられる。

(iii) 新規機能性の探索と高性能化

Rh 置換型イプシロン酸化鉄の電磁波吸収特性を調べたところ、ミリ波領域に周波数選択的な電磁波吸収ピークが観測された(図 2 上図)。観測されたピーク周波数は 209 GHz に及んでおり、このような高い周波数の電磁波を吸収する磁性材料は、本物質が初めてである。さらに、磁化させた試料では、220 GHz においてミリ波の偏光面が大きく回転することを見出した(図 2 上挿入図)。これは、ジャイロ磁気効果により偏光面の回転(磁気回転)が起こったことに起因する(図 2 下図)。

巨大な保磁力を有する本物質は、保磁力を保ったまま粒径をさらに小さくすることが可能であり、次世代の高密度磁気記録材料としての可能性を秘めている。また、磁性体としては最も高い周波数のミリ波を吸収するため、ミリ波吸収材料としての応用展開が期待される。ミリ波通信は高画質テレビ通話や基板内無線通信において普及が期待されており、さらに、本物質で磁気回転が起こる周波数は“大気窓”の中でも最も高い周波数(220 GHz)にあたっているため、高周波ミリ波の吸収体や磁気回転素子として有望と考えられる。

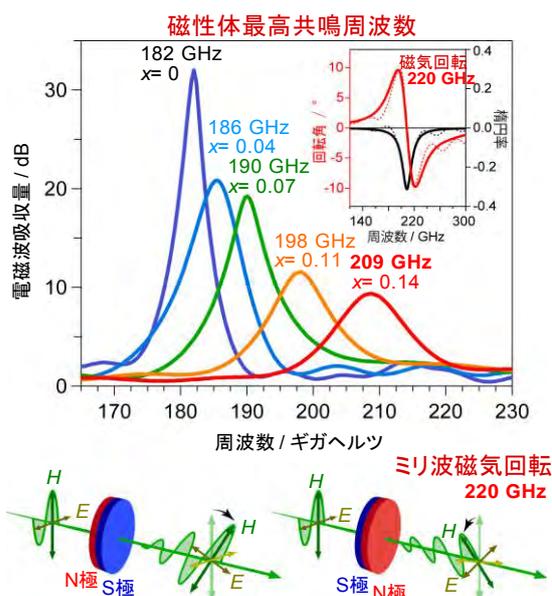


図 2. Rh 置換型イプシロン酸化鉄 $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ のミリ波吸収スペクトルとミリ波磁気回転。

2. 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^{1,6}

本課題では、新規磁気特性を示す金属錯体の創製を目的として、オクタシアノ金属錯体にキラル分子を導入した新規金属錯体の合成を行った。具体的には、コバルト-オクタシアノタングステン錯体にキラ

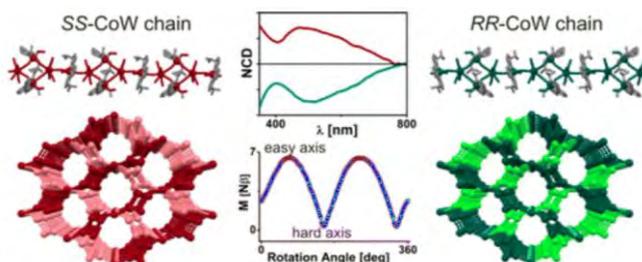


図 3. 光学活性なコバルト-オクタシアノタングステン錯体

ル分子を導入することによって、光学活性なシアノ架橋型錯体を得た。この錯体は大きな磁気異方性を示し、3 K 以下では、一次元鎖磁石に特有な磁気緩和特性が観測されている。

(ii) 磁気物性と分子構造との相関^{7,11}

高性能磁性金属錯体の設計指針を得るため、金属の架橋配位数は等しいが金属周りの配位幾何構造が異なる 2 種類のマンガン-オクタシアノニオブ錯体、 $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8](3\text{-ピリジンメタノール})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8](3\text{-アミノピリジン})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成し、磁気特性との相関を調べた。その結果、両錯体では磁気相転移温度(T_C) が 24 K、43 K と異なることが分かった。磁気特性の違いの起源を理解するため分子軌道計算を行ったところ、 $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ の配位幾何構造が、square antiprism と dodecahedron と異なっているため、架橋 CN 基の N 原子の寄与の違いが生じて金属間の磁気相互作用が変化し、 T_C の差が生じたことと示唆された。さらに、2次元マンガン-オクタシアノニオブ錯体およびその同形を合成し、配位子である 3-ヒドロキシピリジンの配位形態の違いによる磁気特性の違いを見出している。

(iii) 新規機能性の探索と高性能化^{2,10}

6~8 配位型シアノ金属酸イオンを構築素子として、種々の金属イオン・有機配位子を導入することにより、新規な機能性磁性金属錯体の合成および機能性探索を推進した。オクタシアノニオブ酸イオンに、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)を組み合わせた新規金属錯体を合成し、この物質が、光誘起電荷移動に基づく光磁性現象を示し、光磁性体としては最も高い強磁性相転移温度(48 K)と保磁力(27000 Oe)を示すことを見出した。

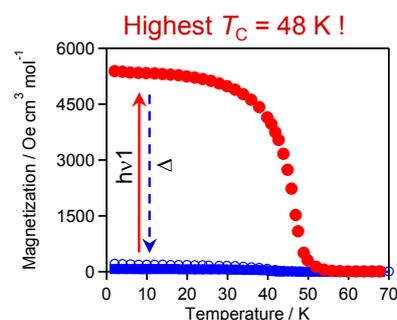


図 5. 高い磁気相転移温度と保磁力を示す光磁性材料

今後の見通し

磁性酸化物に関しては、高性能金属置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の化学的ナノ微粒子合成を推進していく。今年度に見出した室温巨大保磁力・超高周波ミリ波吸収を示すロジウム置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の高性能化を検討するとともに、共ドープ金属置換型イプシロン型酸化鉄 $\epsilon\text{-M}_x\text{M}'_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ ナノ微粒子に関して、第一原理計算や分子軌道計算を用いた電子状態理論計算、磁気特性および電磁波吸収特性の評価を行う。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子が磁気特性を保ったまま粒子サイズを小さくできる可能性に着目し、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の新規合成法を検討し、ナノ構造と磁気特性の相関を調べる。更なる高保磁力の実現を狙い、強磁場印加装置を用いて、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の磁場配向を検討する。電磁波吸収性能の向上という観点から、ミリ波帯透磁率・誘電率の測定を進め、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電磁波吸収性能のシミュレーションを行い、高性能ミリ波吸収体の成型に取り組む。

磁性金属錯体に関しては、これまでに得られた知見をもとに、シアノ金属酸イオンを構築素子として、種々の金属イオン・有機配位子を導入することにより、新規な機能性磁性金属錯体の構築を推進する。特に、反転対称が破れた結晶構造を持つ集積型金属錯体を合成することで、光・磁気

分極・電気分極がカップリングした新規機能性の創製を目指す。また、シアノ基に加えてニトロシロ基を用いることにより、新規な機能性磁性金属錯体の構築を行う。第一原理計算によるフォノンモード計算や分子軌道計算を行い、負熱膨張磁性材料や、高い磁気相転移温度や大きな磁気異方性を示す高性能相転移磁性材料の設計・開発を行う。また、光誘起相転移現象のシュミレーションモデルの構築・検証を行い、光誘起相転移の非平衡ダイナミクスと物性との新規相関現象の理論的提案を目指す。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. J. D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, “A polyoxometalate-cyanometalate multilayered coordination network”, *Inorg. Chem.*, vol. 51, pp.4897-4899, 2012 (DOI: 10.1021/ic300263f),
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.*, vol. 20, No. 10, pp. 2089-2093, 2012. (DOI: 10.1002/adfm.201102727)
3. Y. Wu, Y. Hirai, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, H. Eimura, M. Yoshio, S. Ohkoshi, and T. Kato, “Supramolecular approach to the formation of magneto-active physical gels” *Chem. Sci.*, 3, 3007-3010, 2012. (DOI: 10.1039/c2sc00714b)
4. E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dhkil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and M. Verdaguer, “Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, pp.8356-8360, 2012. (DOI: 10.1002/anie.201202848) (DOI: 10.1021/ja307520k)
5. A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, “Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation”, *Nature Communications*, vol. 3, pp. 1035/1-6, 2012. (DOI: 10.1038/ncomms2038)
6. S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, “Conjunction of Chirality and Slow Magnetic Relaxation in the Supramolecular Network Constructed of Crossed Cyano-Bridged Co^{II}-W^V Molecular Chains”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp.16151-16154, 2012.
7. D. Takahashi, K. Nakabayashi, S. Tanaka, and S. Ohkoshi, “Two-dimensional octacyano-bridged Mn(II)-Nb(IV) bimetal assembly with four different configurations of 3-hydroxypyridines”, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 27, pp.47-50, 2013. (DOI: 10.1016/j.inoche.2012.09.021)
8. A. Asahara, M. Nakajima, R. Fukaya, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto

- “Ultrafast dynamics of reversible photoinduced phase transitions in rubidium manganese hexacyanoferrate investigated by midinfrared CN vibration spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, No. 19, pp. 195138/1-9, 2012. (DOI: 10.1103/PhysRevB.86.195138)
9. Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and K. Nozaki, “Synthesis and characterization of B-heterocyclic π -radical and its reactivity as a boryl radical”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp.19989-19992, 2012 (DOI: 10.1021/ja3094372)
 10. S. Chorazy, K. Nakabayashi, N. Ozaki, R. Pełka, T. Fic, J. Mlynarski, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, “Thermal Switching between Blue and Red Luminescence in Magnetic Chiral Cyanido-Bridged Eu^{III}-W^V Coordination Helices”, *RSC Advances*, vol. 3, No. 4, pp.1065-1068, 2013. (DOI: 10.1039/C2RA23033J)
 11. K. Nakagawa, K. Imoto, H. Miyahara, and S. Ohkoshi, “Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of cyano-bridged Mn(II)-Nb(IV) bimetal assemblies”, *Polyhedron*, in press. (DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.058)
 12. A. Namai, S. Kurahashi, T. Goto, and S. Ohkoshi, “Theoretical design of a high-frequency millimeter wave absorbing sheet composed of gallium substituted ϵ -Fe₂O₃ nanomagnet”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, no. 11, pp. 4386-4389, 2012. (DOI: 10.1109/TMAG.2012.2199091)
 13. M. N. Afsar, K. A. Korolev, A. Namai, and S. Ohkoshi, “Measurements of complex magnetic permeability of nano-size ϵ -Al_xFe_{2-x}O₃ powder materials at microwave and millimeter wavelengths”, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, No. 11, pp. 2769–2772, 2012. (DOI: 10.1109/TMAG.2012.2199099)
 14. A. Asahara, M. Nakajima, R. Fukaya, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, “Growth dynamics of photoinduced phase domain in cyano-complex studied by boundary sensitive Raman spectroscopy”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 121, pp. 375-378, 2012.
 15. Y. Kitajima, Y. Nanba, M. Tanaka, Y. Koga, A. Ueno, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Iwazumi, K. Okada, and Y. Isozumi “Observation of π backbonding features appearing in Fe 2p X-ray absorption spectra and Fe 1s-4p-1s resonant X-ray emission spectra of RbMn[Fe(CN)₆]”, *Journal of Physics: Conference series*, in press.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)