

光応答物質における物性変化とその化学

所 裕子、大越 慎一

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

The study of changes in physical properties originated from photo-induced phase transition phenomena

Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi

The University of Tokyo, School of Science, Department of Chemistry

<Synopsis>

Cyano-bridged metal assemblies are attractive systems to demonstrate novel magnetic functionalities. In particular, Prussian blue analogs are attractive because magnetic ordering such as ferromagnetic ordering can be designed by selecting the proper spin sources. Prussian blue analogs have structural flexibility due to the stretching and vibrational modes of the cyano bridging ligand. Moreover, prussian blue analogs are classified as mixed-valence compounds due to the metal-to-metal charge transfer mediated by the cyano ligand. These features play an important role in designing various magnetic functionalities. In this work, we have demonstrated a reversible photo-induced magnetic effect on rubidium manganese hexacyanoferrate.

近年、強磁性金属錯体の研究が盛んに進められている。その中でも強磁性シアノ架橋型金属錯体は、合成および磁気特性の制御が容易であり、高い強磁性転移温度を示すことから注目を集めている。シアノ架橋型金属錯体の代表例としては、ヘキサシアノ金属酸イオンを構築素子としたプルシアンブルー類似体があげられる。プルシアンブルー類似体は金属イオンがシアノ基で交互に架橋した面心立方構造をしており、金属イオンの種類に依存して、フェロ磁性やフェリ磁性を示したりする。また、最近では、ヘキサシアノ金属酸イオン以外にも、ヘプタシアノ金属酸イオンやオクタシアノ金属酸イオンを構築素子としたシアノ架橋型金属錯体も多く研究されている。このようなシアノ架橋型金属錯体には、混合原子価状態をとり得、構造の柔軟性を有するという特徴がある。そのため、温度や光、電場などといった種々の外場応答性が期待できる。本研究では、シアノ架橋金属錯体磁性体を用いた外場応答性磁性体として、 RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光磁性現象を報告する。^[1,2]

プルシアンブルー類似体の一つである $\text{Rb}_{0.88}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 錯体 (図 1a) は、強

磁性を示す電荷移動型の相転移錯体である。この錯体は、高温相 $[\text{Mn}^{\text{II}}(S=5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(S=1/2)]$ から低温相 $[\text{Mn}^{\text{III}}(S=2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(S=0)]$ への電荷移動相転移に伴い、 Mn^{III} のヤーン・テラー歪に起因する立方晶系から正方晶系への構造相転移が発現する。XRD の温度依存性より、300 K における高温相は格子定数 $a=10.547(7)$ Å の立方晶系 ($F43m$)、100 K における低温相は格子定数 $a=b=7.099(2)$ Å, $c=10.568(5)$ Å の正方晶系 ($I4m2$) であった。また、赤外吸収スペクトルの温度依存性の結果より、高温相と低温相の電荷状態はそれぞれ $\text{Rb}^{\text{I}}_{0.88}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.96}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Rb}^{\text{I}}_{0.88}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.04}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.96}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.96}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。可視光領域における分光エリプソメトリーによる誘電率 (ϵ) スペクトルの測定では、高温相では 410 nm に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子金属間電荷移動 (LMCT) 吸収帯と帰属されるピークが観測された。一方、低温相では金属間電荷移動 (MM'CT) 吸収帯に帰属される強い吸収型のピークが 470 nm を中心に観測された。

低温相の MM'CT 吸収帯が 420 – 540 nm で観測されたので、低温相への光照射には CW グリーンレーザー光 ($h\nu_1$; $\lambda = 532$ nm) を用いた。外部磁場 200 Oe における磁化 - 温度曲線は、低温相がキュリー温度 (T_c) 12 K のフェロ磁性体であることを示していた。温度 3 K で低温相に $h\nu_1$ 光を照射すると、磁化は減少し、光誘起相に $h\nu_2$ 光 ($\lambda = 410$ nm) を照射すると、磁化が増加した。このような光可逆性は $h\nu_1$ 光と $h\nu_2$ 光を交互に照射することにより繰り返し観測された。

この可逆光磁気効果は、以下のように説明される (図 1b)。 $h\nu_1$ 光を照射すると MM'CT 吸収 ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{Mn}^{\text{III}}$) が励起され、低温相 ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$) は光励起状態 I を経て、高温相と同じ電子状態を持つ光誘起相 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$) となる。一方、 $h\nu_2$ 光照射では

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の LMCT 吸収 ($\text{CN}^- \cdot \text{Fe}^{\text{III}}$) 励起により、光励起状態 II を経て初期状態の低温相へと転移する。中性子回折の結果より、低温相は Mn^{II} のスピンの c 軸方向に整列したフェロ磁性体、光誘起相は層状反強磁性体であることが分かっている。このような強磁性と反強磁性の間の可逆的に光スイッチングを示す物質は、本例が初めてである。

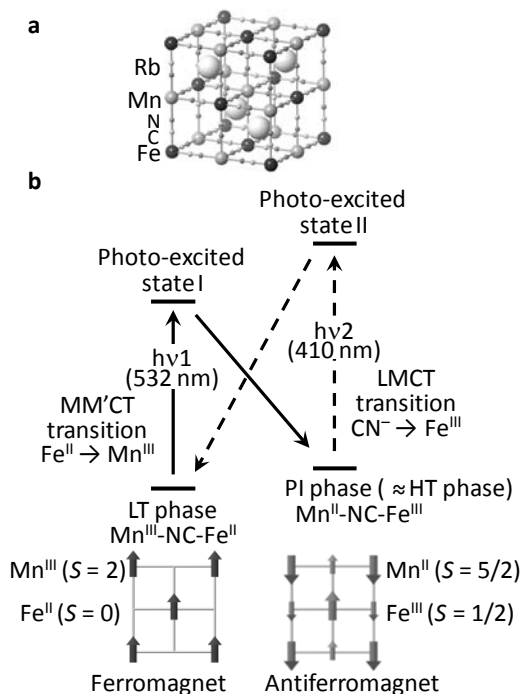


図 1. (a) RbMnFe シアノ錯体の結晶構造 (b) 可逆光磁性現象のメカニズム図

[1] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 20, 423 (2008).

[2] H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 021906 (2008).