

光応答物質における物性変化とその化学

所 裕子^{1,2}、大越慎一^{1,3}

¹ 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

² 最先端・次世代研究開発支援プログラム

³ CREST, JST

内容

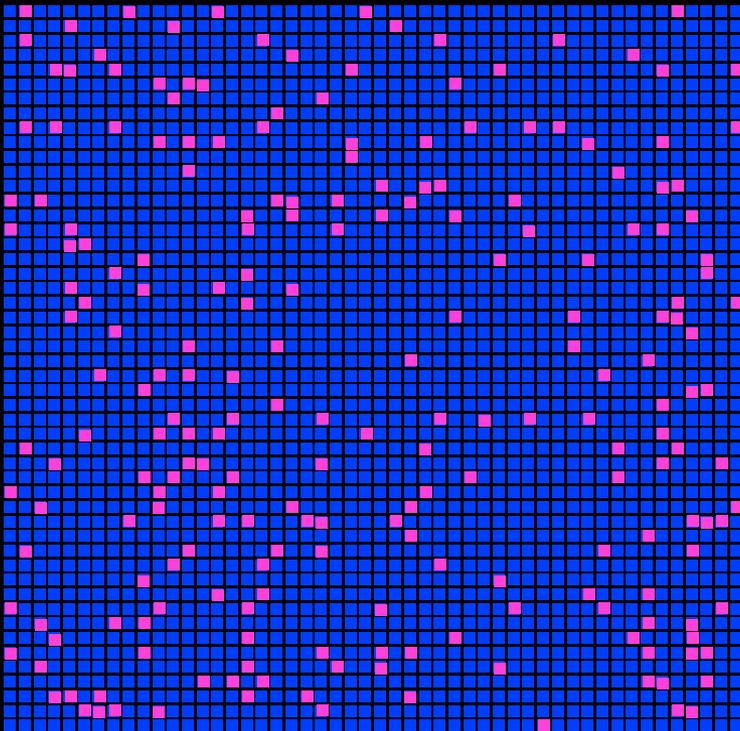
1. イントロダクション – 光誘起相転移について –
2. 研究対象物質の紹介 – シアノ架橋型金属錯体 –
3. RbMnFeシアノ錯体における相転移現象
4. 室温で光誘起相転移を示す新種の金属酸化物
5. 新奇な相転移モデル(理論計算)
6. 光磁性現象

まとめ

1. イントロダクション — 光誘起相転移について —

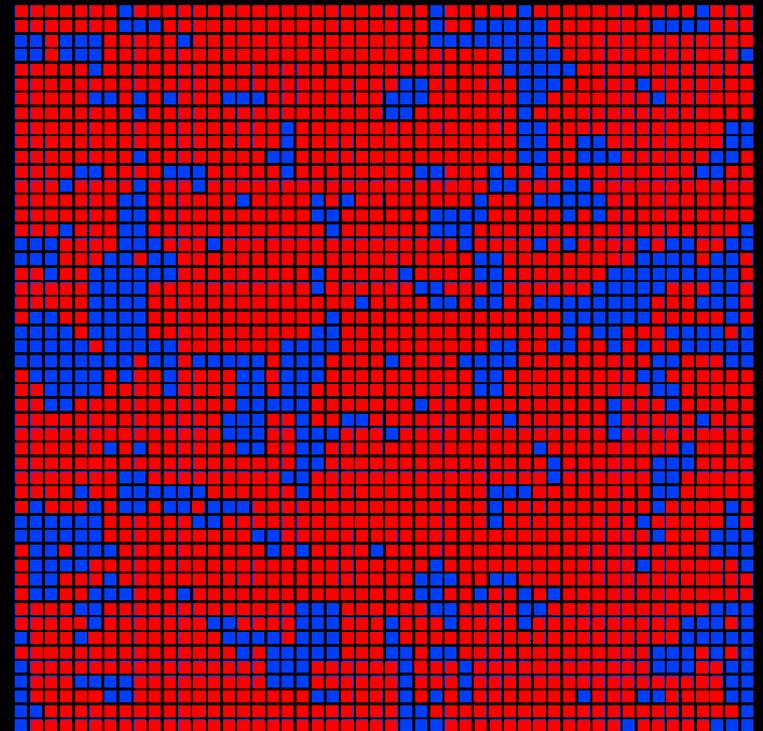
光誘起相転移と光化学反応の違い

光化学反応



反応速度論で取り扱い

光誘起相転移



相互作用 → 協同効果 → 長距離秩序
増幅効果、ダイナミクス

光誘起相転移材料

→ 光記録媒体・エレクトロニクス材料

反射率(色彩)
電気特性
磁気特性



- ・ 電荷局在－非局在転移(絶縁体－金属)
- ・ 中性－イオン性転移(常誘電－強誘電性)
- ・ スピン転移(反射率)
- ・ 電荷移動相転移(非磁性－強磁性)

非平衡統計力学の理論体系構築に向けたモデル現象
相転移ダイナミクスに基づいた、時間発展型の物性現象の発掘

2. 研究対象物質 —シアノ架橋型金属錯体—

電荷移動型相転移

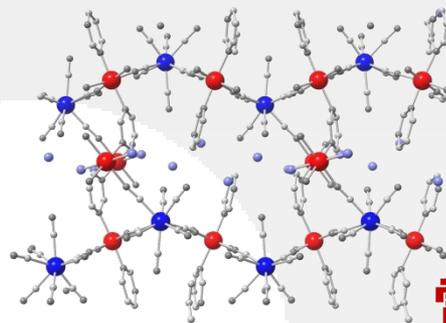
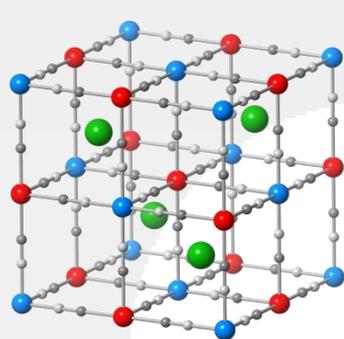
電場誘起電荷移動相転移

相転移

巨大温度ヒステリシス

隠れた安定相

電荷
移動



電気

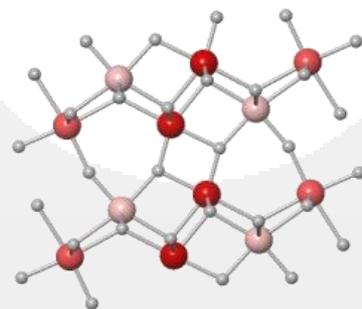
強誘電-強磁性

スピノイオニクス

光誘起相崩壊

光電荷移動相転移

光



磁気

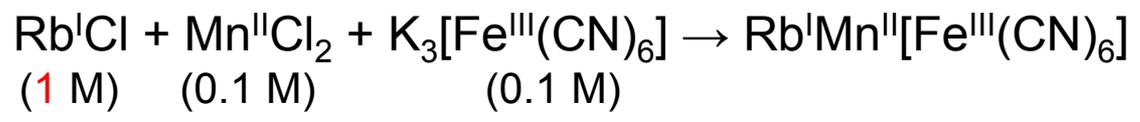
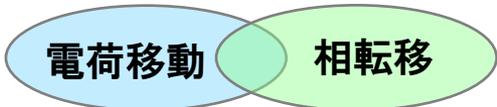
光金属-半導体相転移

光磁性

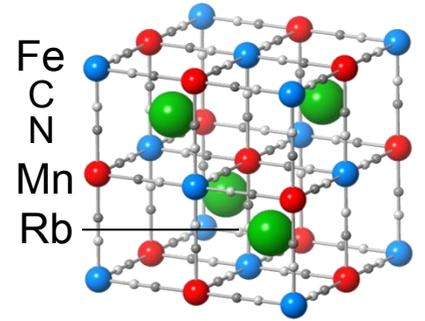
光相転移の理論的解釈

磁場誘起第二高調波発生

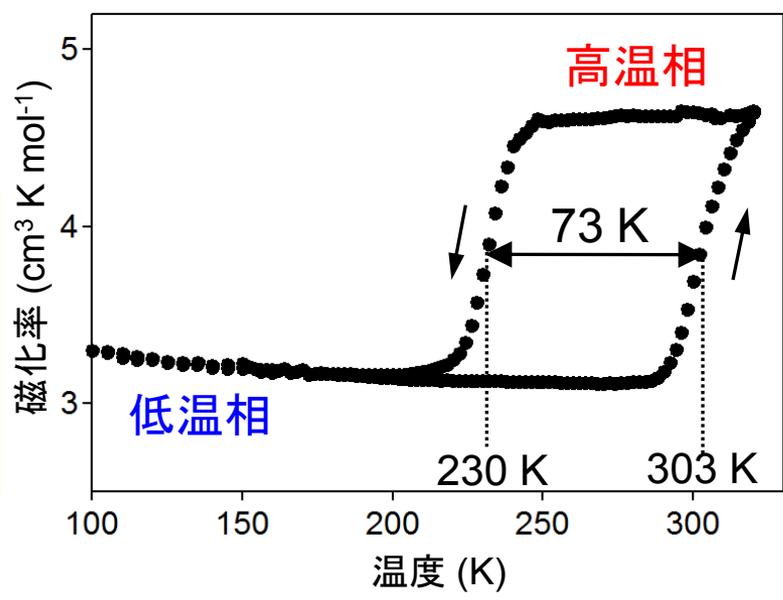
3. RbMnFeヘキサシアノ錯体における相転移現象



RbMn[Fe(CN)₆]

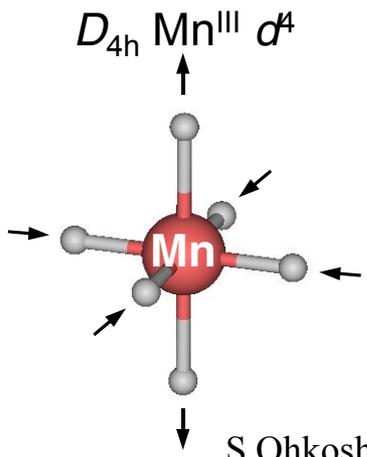


磁化率の温度依存性



低温相
 Mn^{III} (HS)-NC-Fe^{II}(LS)
 S = 2 S = 0
 正方晶系 (I4m2)

高温相
 Mn^{II} (HS)-NC-Fe^{III}(LS)
 S = 5/2 S = 1/2
 立方晶系 (F43m)

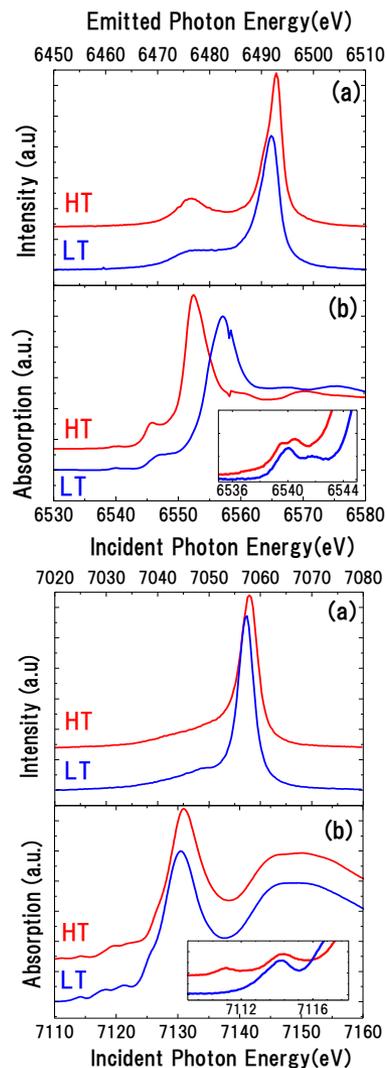


電荷移動型構造相転移現象

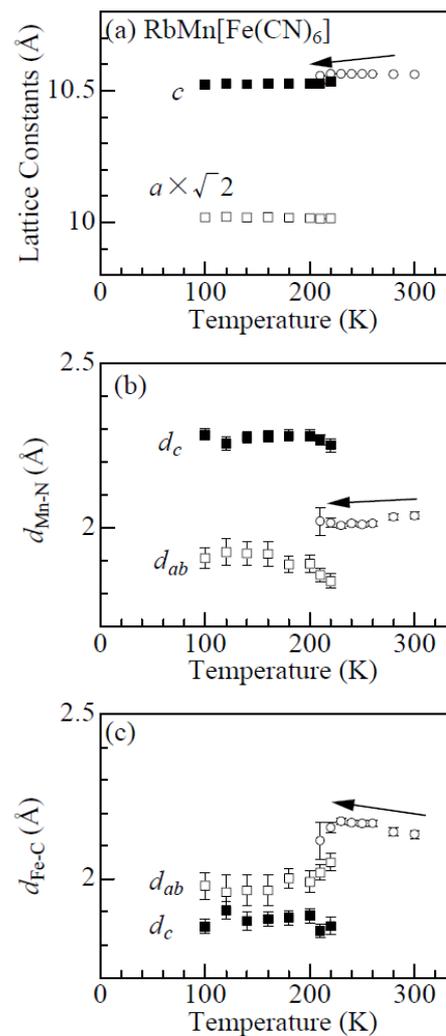
Mn-Fe間の電荷移動 + Mn^{III}のヤーン・テラー歪

S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2423 (2002).
 H. Tokoro, T. Matsuda, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, 43, 5231 (2004).

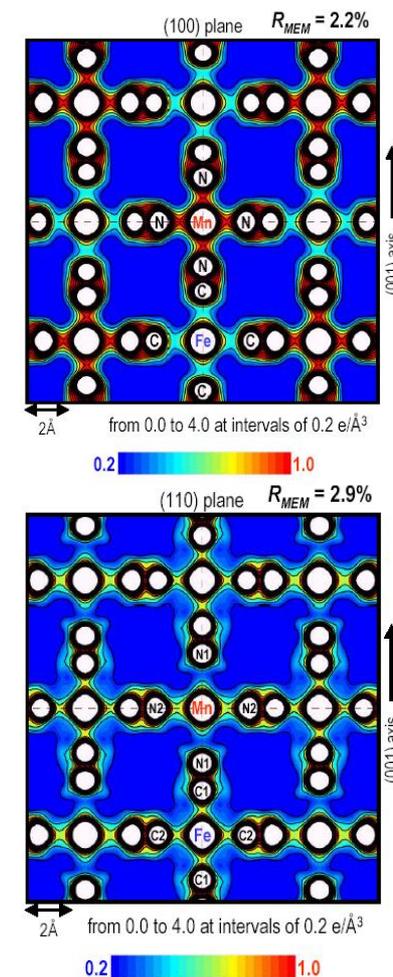
岩住教授、大沢博士ら



守友教授、加藤博士ら



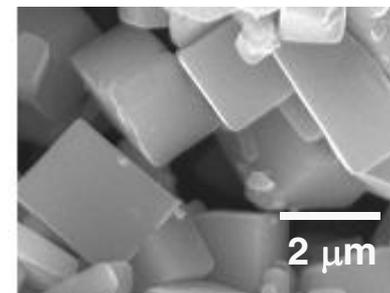
加藤博士、守友教授、高田教授ら



H. Osawa, T. Iwazumi, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, H. Shoji, E. Hirai, T. Nakamura, S. Nanao, Y. Iozumi, *Solid State Commun.*, 125, 237 (2003).

Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Taketa, M. Sakata, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71, 2078 (2002).

K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 255502 (2003).

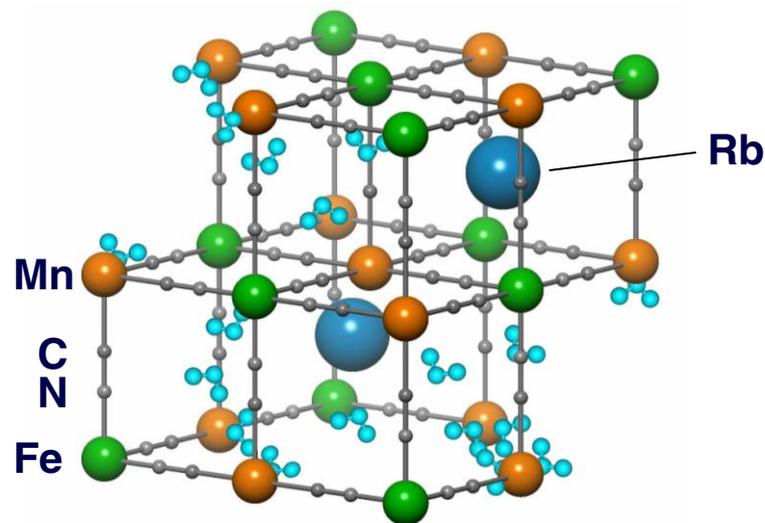


チャージバランス

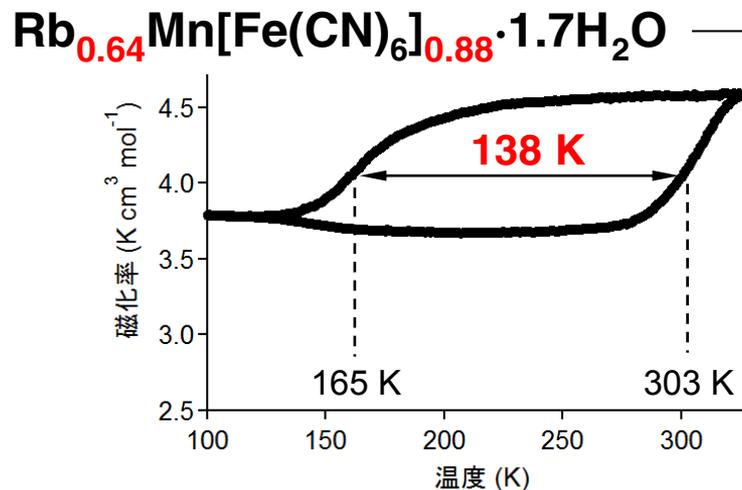
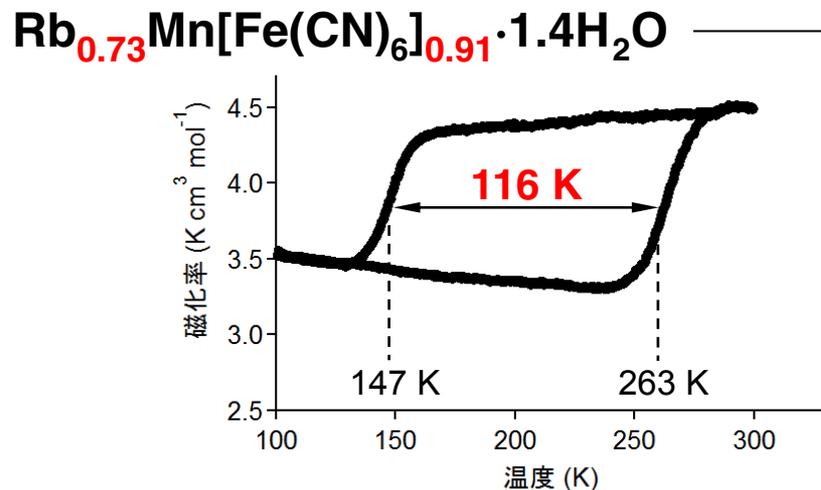
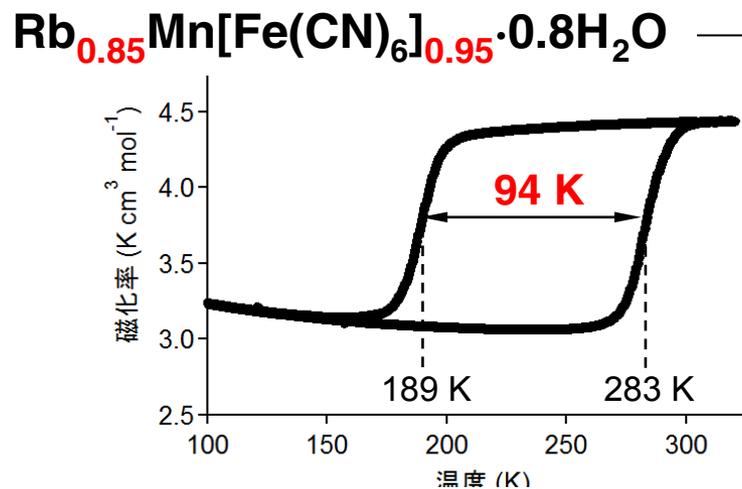
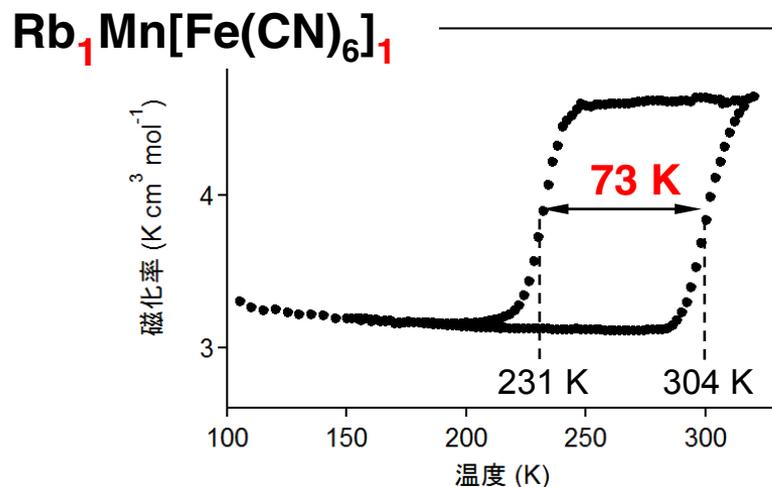
$$\text{Rb}^{+1} \text{Mn}^{+2} [\text{Fe}^{+3} + (\text{CN})_6^{-6}]^{-3}$$

$$X + 2 - (x + 2)/3 = 0$$

組成



磁化率の温度依存性



Feを含む錯体で最大の温度ヒステリシス!

S. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* 17, 81 (2005).

H. Tokoro, T. Matsuda, S. Miyashita, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 85004 (2006).

H. Tokoro, S. Miyashita, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* 73, 172415 (2006).

温度ヒステリシス ($\Delta T = 138 \text{ K}$) の熱力学的解析

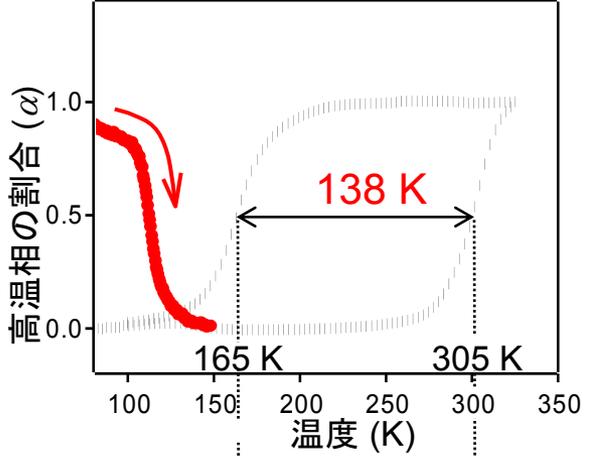
Slichter-Drickamer モデル

$$G = \alpha \Delta H + \gamma \alpha (1 - \alpha) + T \{ R [\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha)] - \alpha \Delta S \}$$

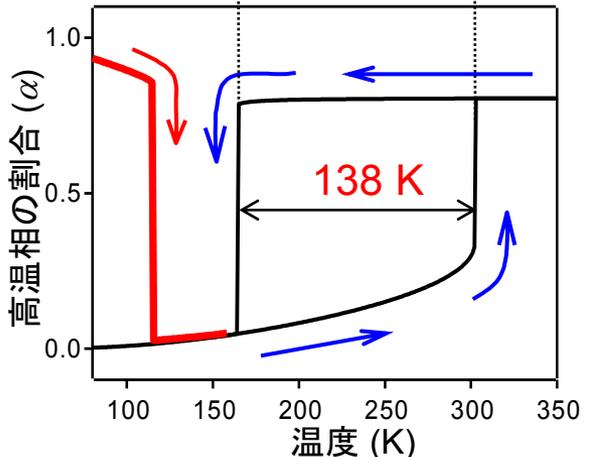
ΔH : 転移エンタルピー, ΔS : 転移エントロピー,
 二相間の相互作用によるエネルギー α : 高温相の割合, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 T$: 相互作用パラメータ, R : 気体定数



測定値

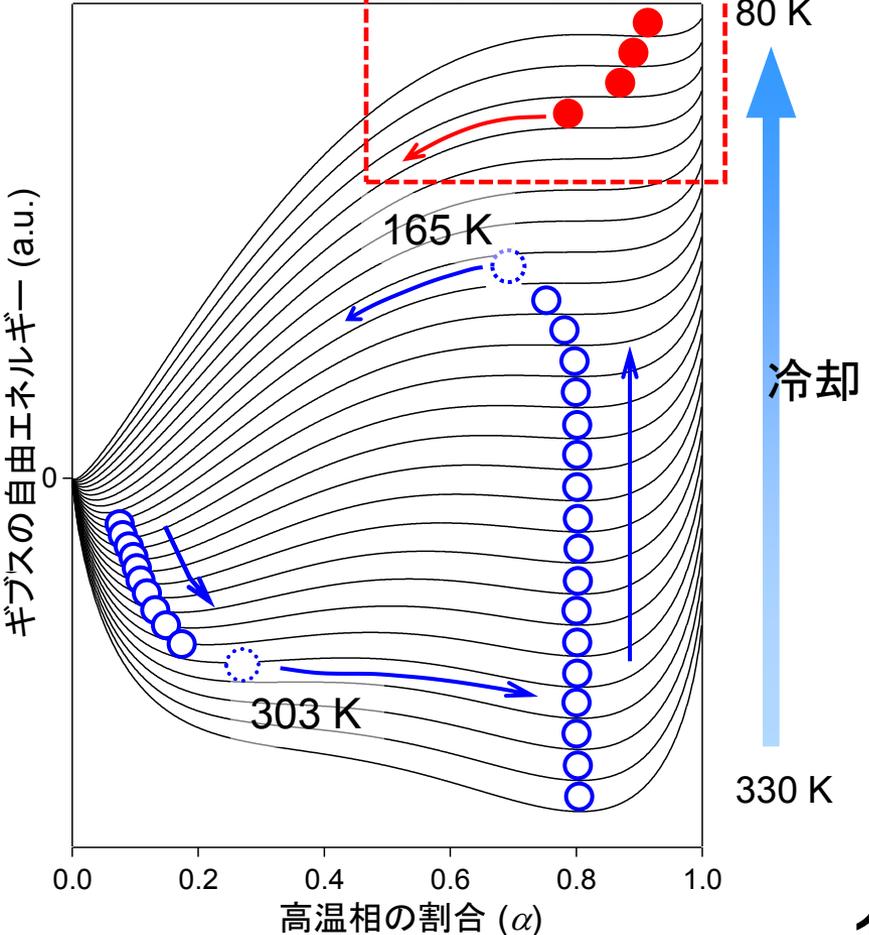


計算値



- $\Delta H = 1.24 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S = 4.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\gamma_1 = 2.01 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\gamma_2 = 12.0 \text{ J mol}^{-1}$

低温で隠れた準安定相

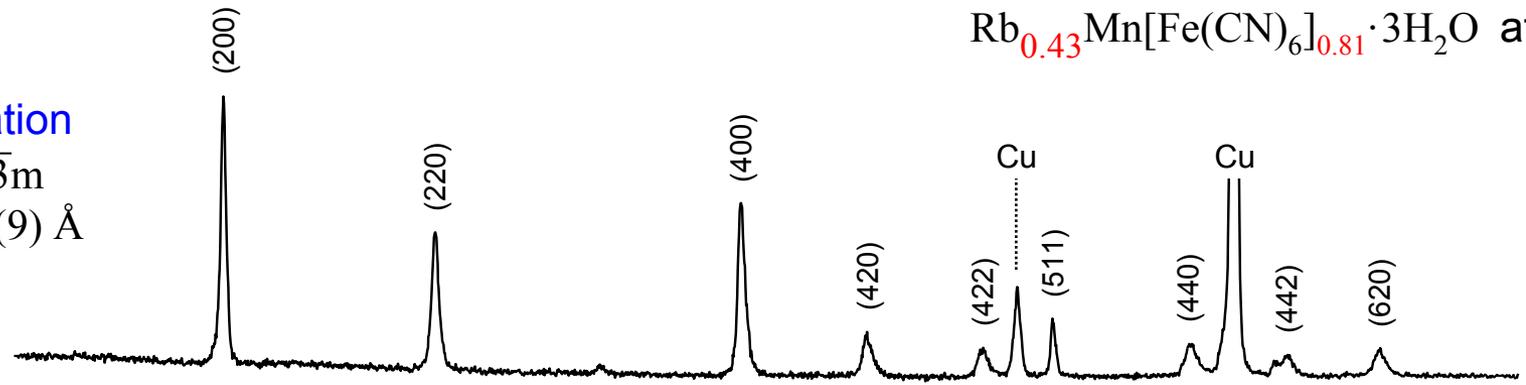


Crystal structure before and after light irradiation



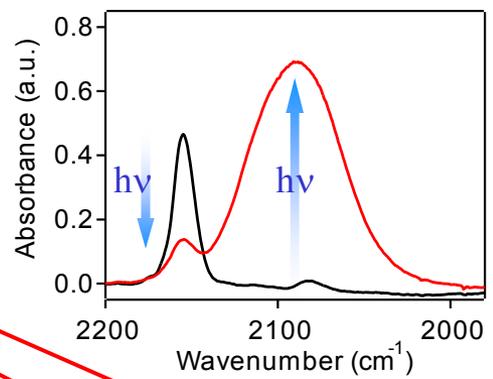
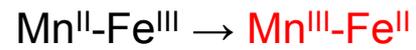
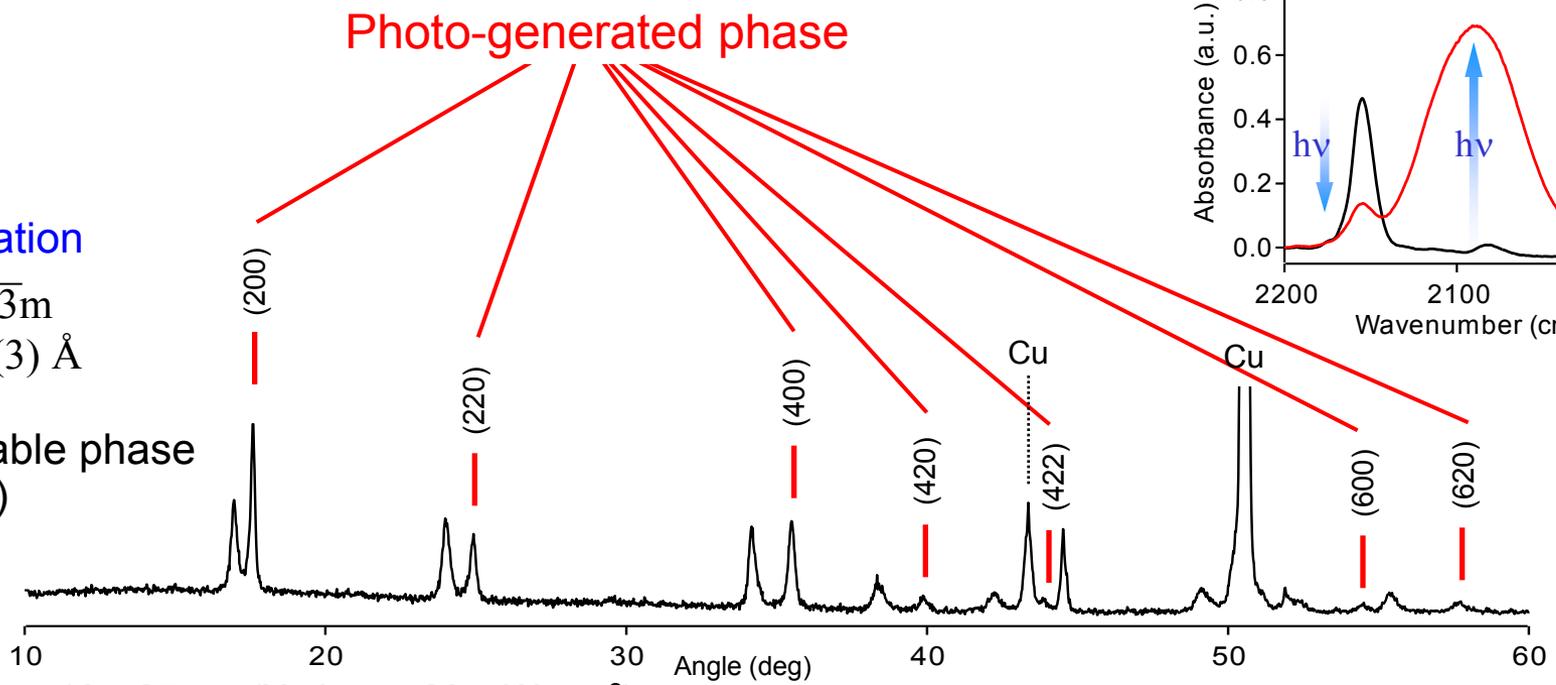
Before
light irradiation
Cubic: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
 $a = 10.481(9) \text{ \AA}$

HT phase



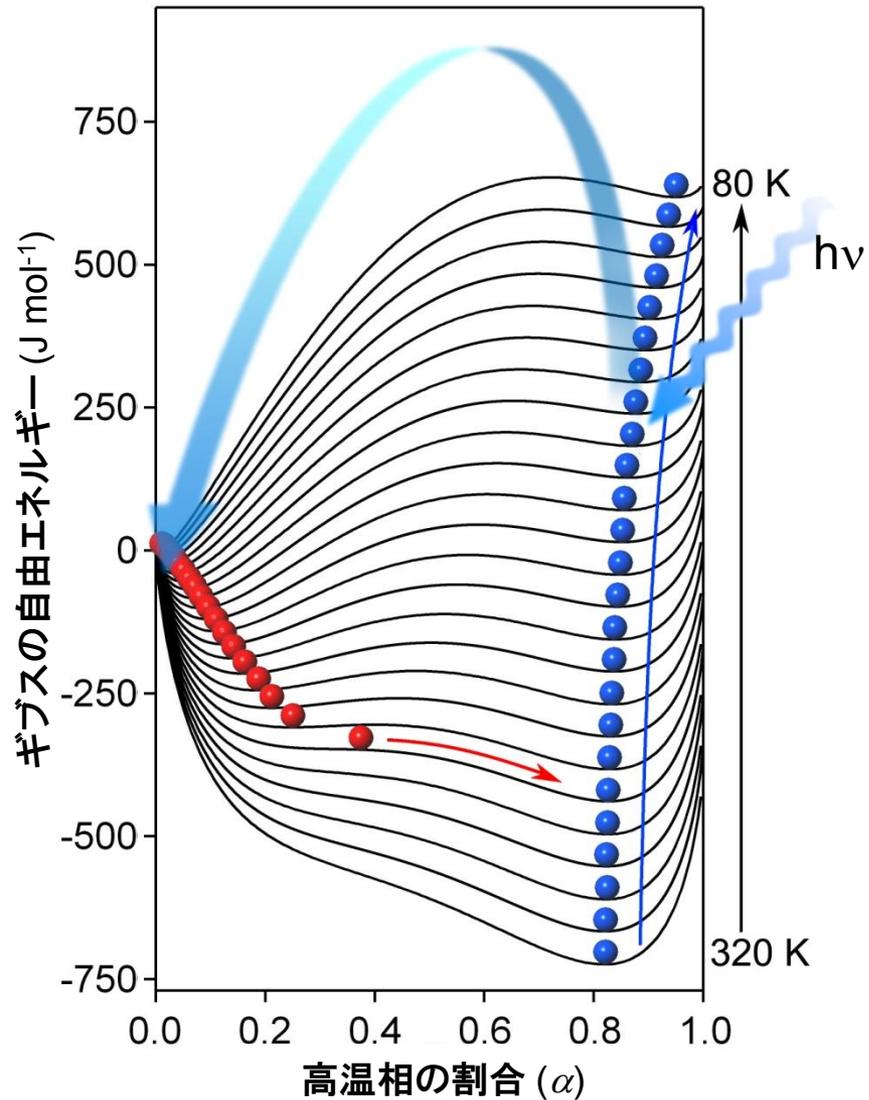
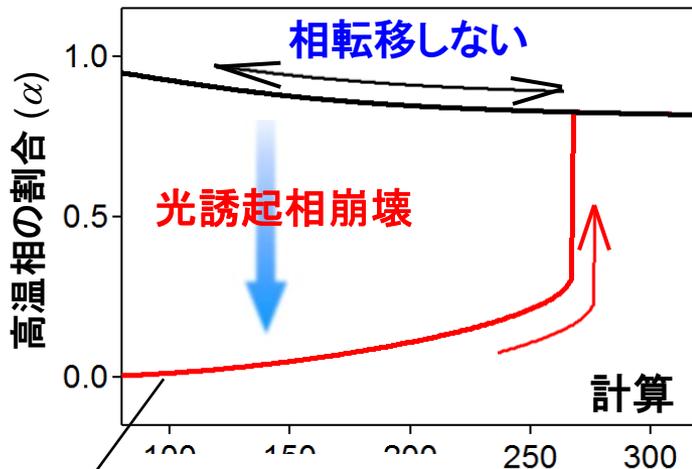
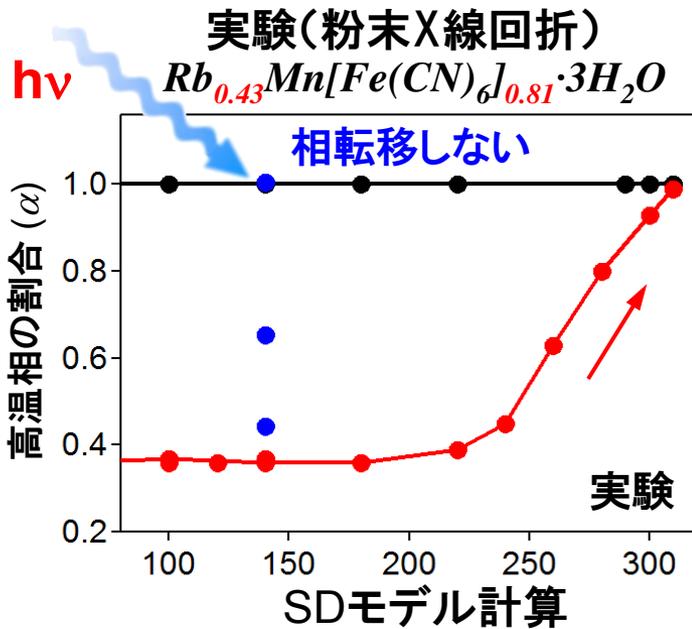
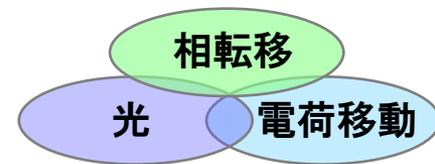
After
light irradiation
Cubic: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
 $a = 10.099(3) \text{ \AA}$

Hidden stable phase
(LT phase)



Light source: $410 \pm 25 \text{ nm}$ (Xe lamp, 20 mW cm^{-2})

光誘起相崩壊



隠れた安定相(低温相)

“光誘起相崩壊”

H. Tokoro & S. Ohkoshi, *Appl. Phys. Lett.* 93, 021906 (2008).

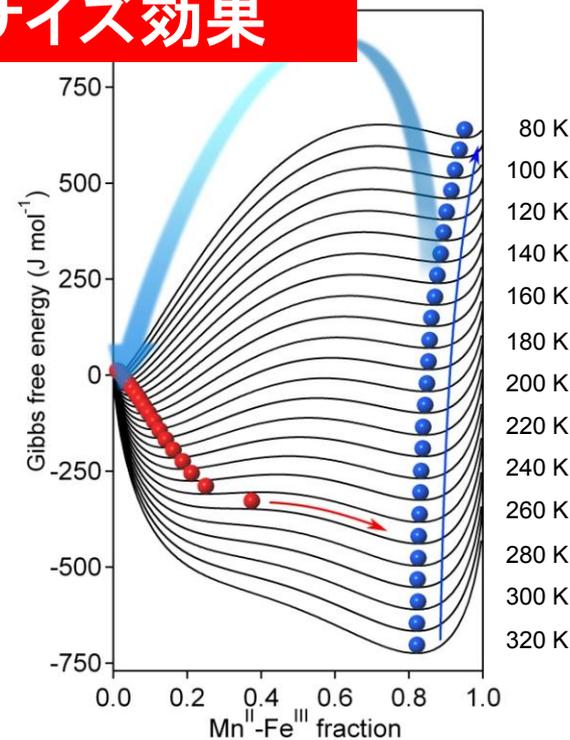
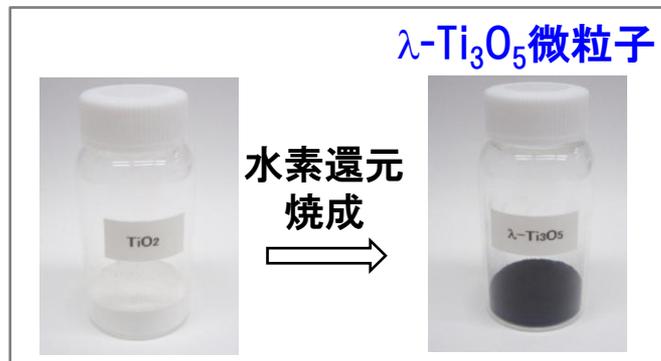
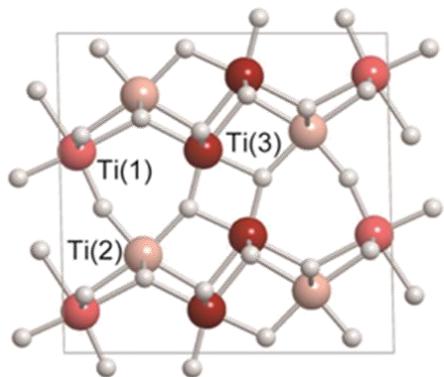
観測される準安定相(高温相)から、隠れた安定相(低温相)への光誘起相転移

4. 室温光相転移を示す新種の金属酸化物

“光誘起相崩壊”

ラムダ型-五酸化三チタン (λ - Ti_3O_5) ナノ微粒子

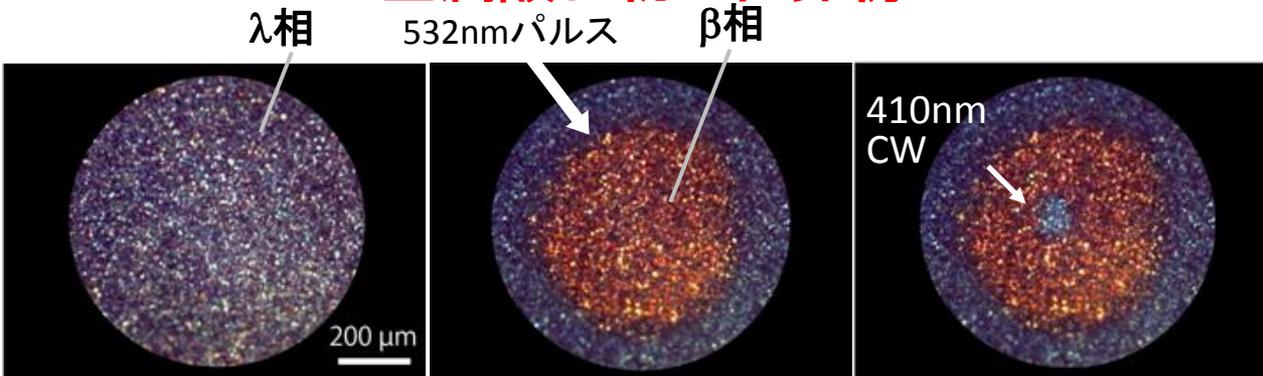
ナノサイズ効果



S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 2, 539 (2010).

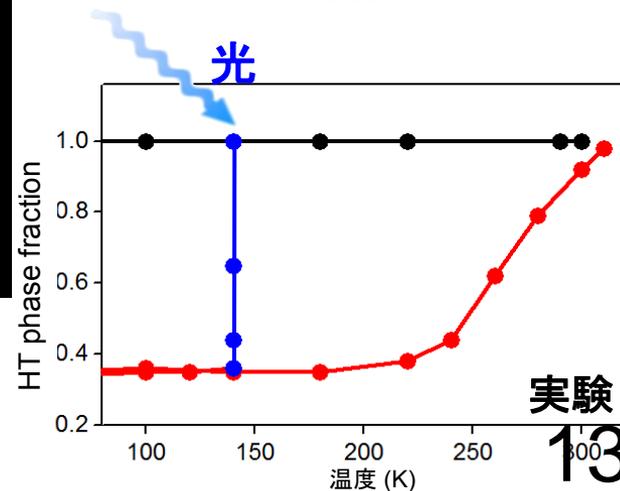
Nature Chemistry “New&Views” (2010), *Nature JAPAN* (2010).

金属酸化物で世界初

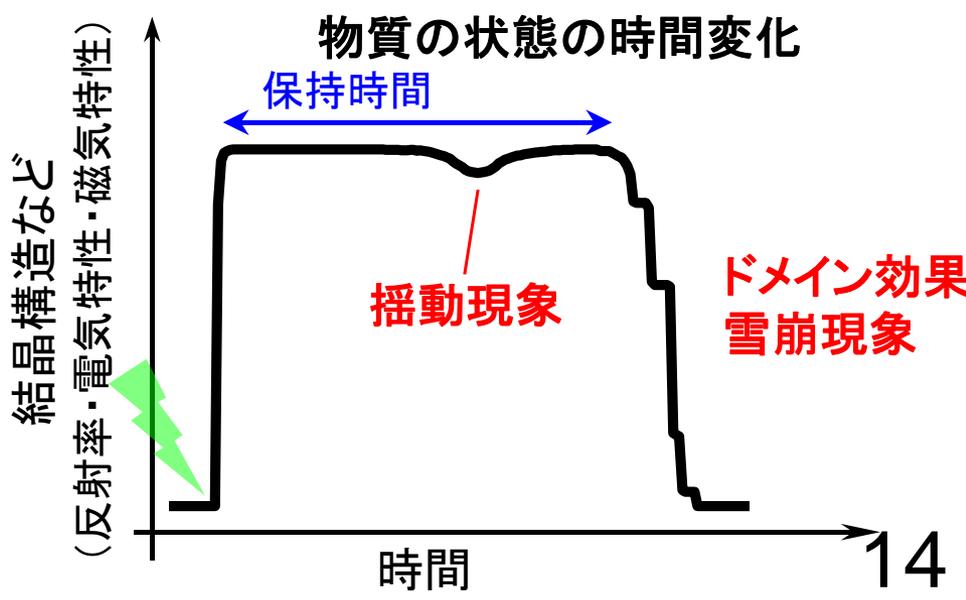
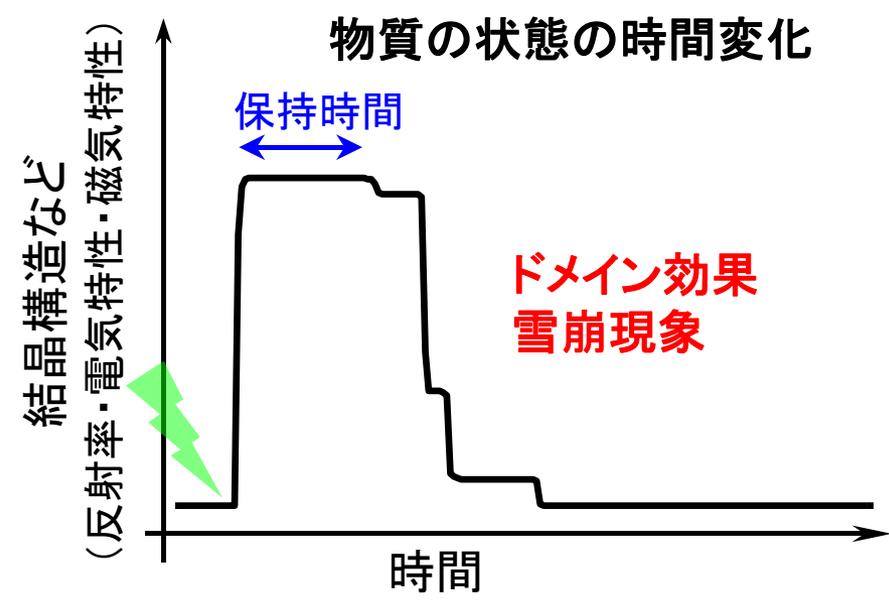
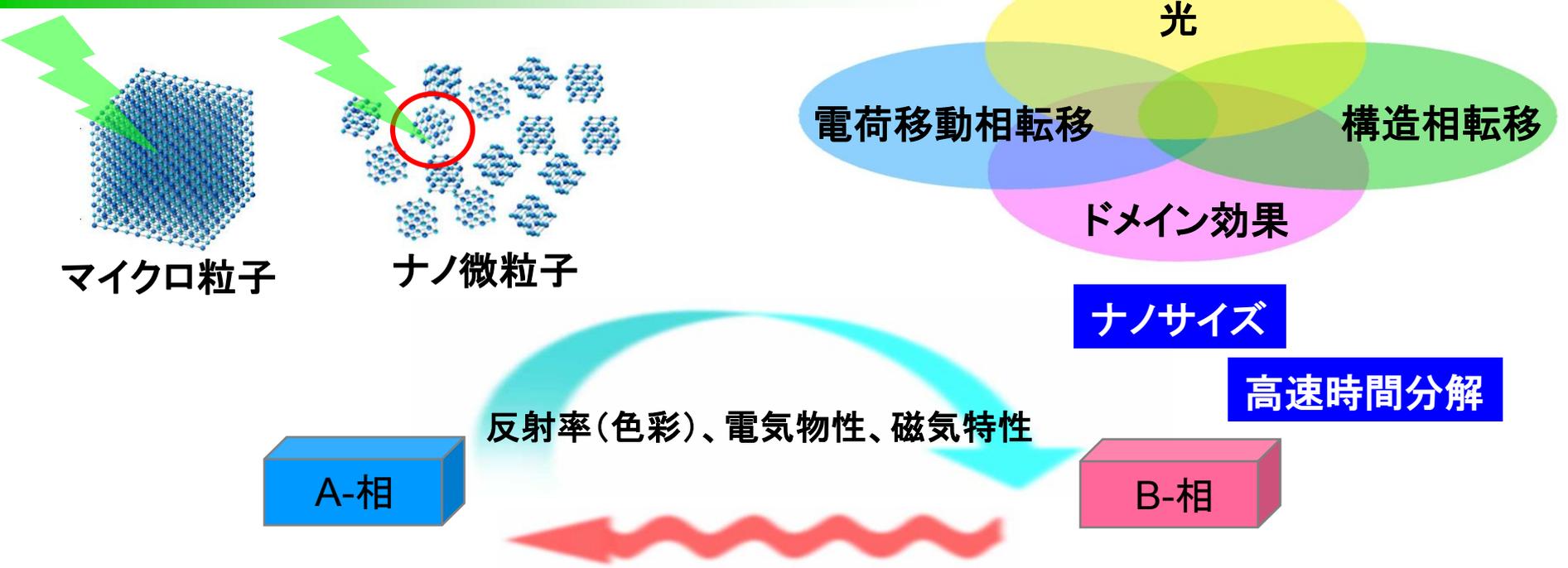


光誘起金属-半導体転移

NHKニュース(5/24), NHKラジオ(5/25), TBS(5/25), ニュートン, 日経サイエンス, 読売新聞, 毎日新聞, 産経新聞, 日経新聞, 日刊工業新聞, などで報道されました。AFP通信にて世界150カ国に配信されました(2010/5/24)。

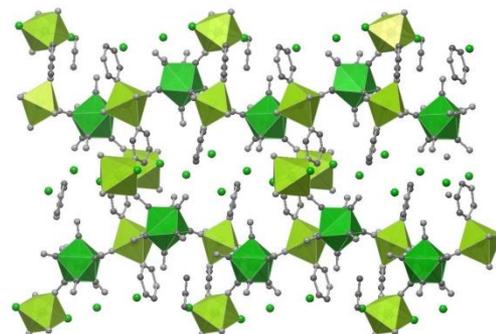
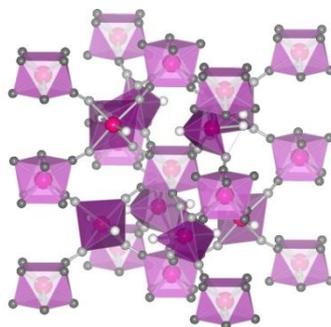
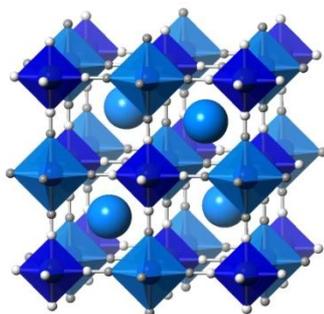


光相転移物質におけるダイナミクス(今後の発展)



6. 光磁性現象

- 光誘起相転移 -



シアノ架橋型金属錯体



光誘起相崩壊
可視光可逆光磁性
高速光磁性
室温光スイッチング

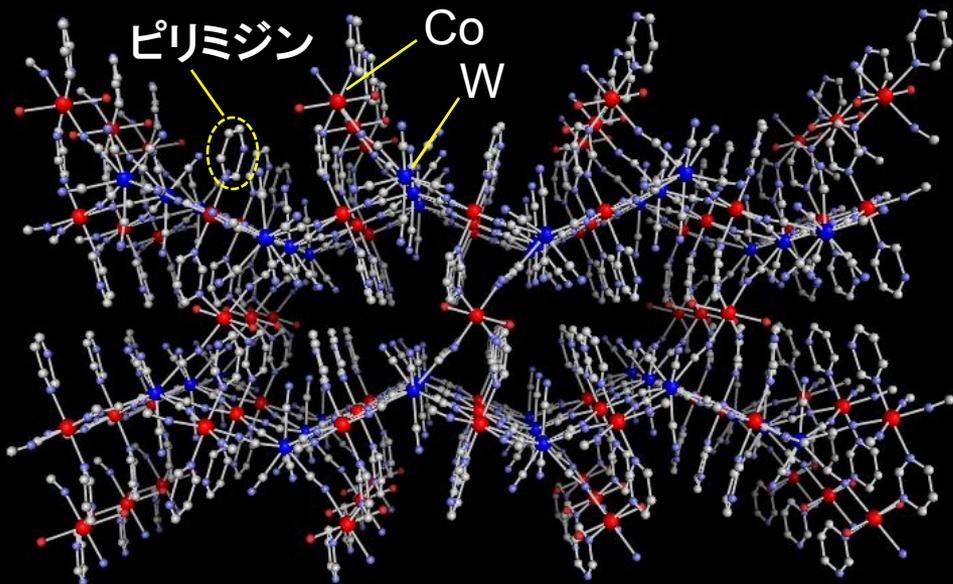
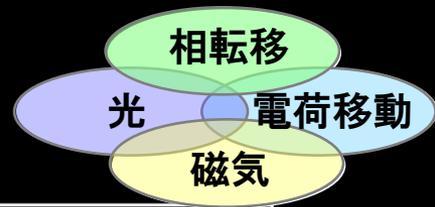


可視光可逆光磁性
強誘電性

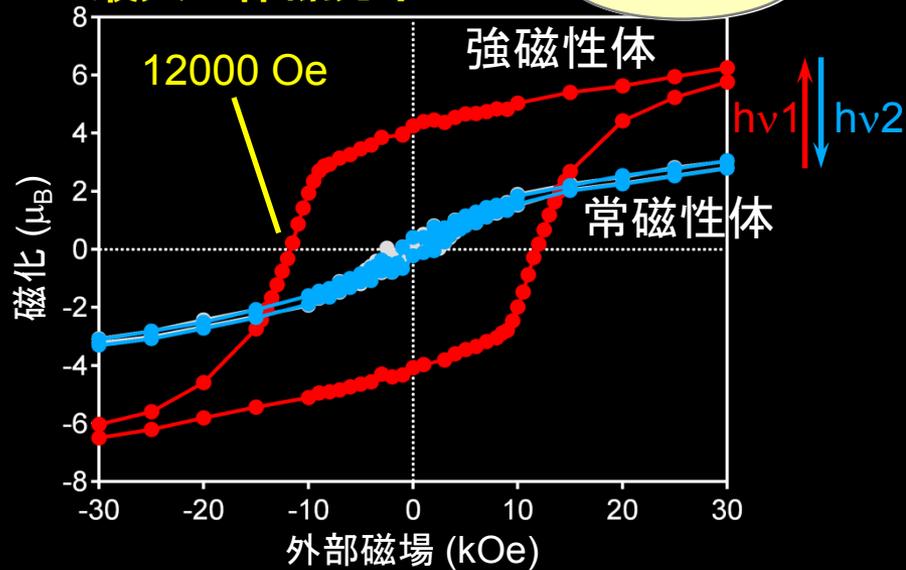


可視光可逆光磁性
最高の T_c 最大の H_c

光磁性 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{ピリミジン})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



最大の保磁力！

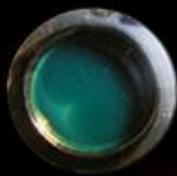


強磁性

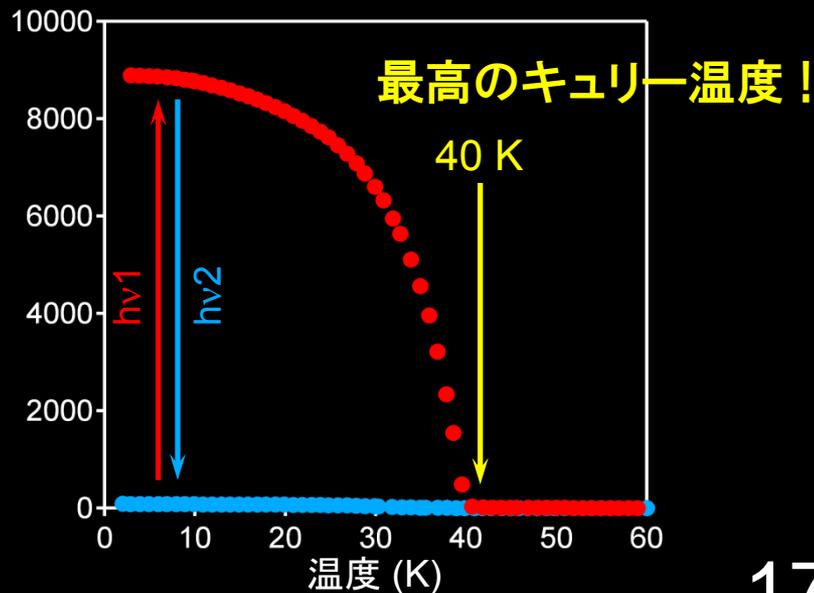


$h\nu_1$
840 nm

常磁性



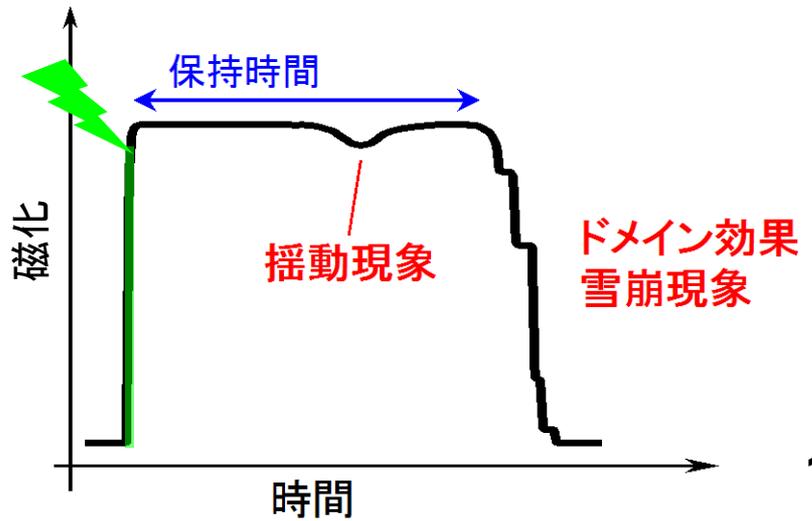
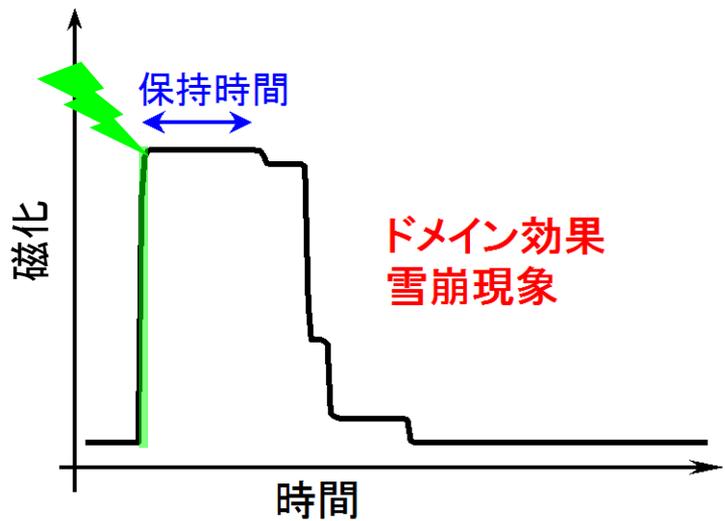
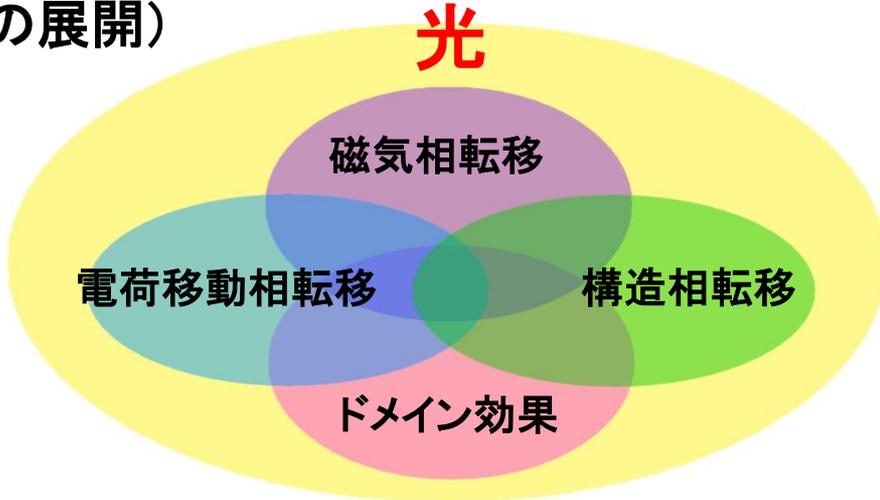
$h\nu_2$
532 nm



光相転移磁性体におけるダイナミクス(今後の展開)

- スピン発現過程
- スピンから磁化への成長過程
- 磁化成長過程における磁気異方性の効果

光スピンスイェンスへの展開



電荷移動型相転移

電場誘起電荷移動相転移

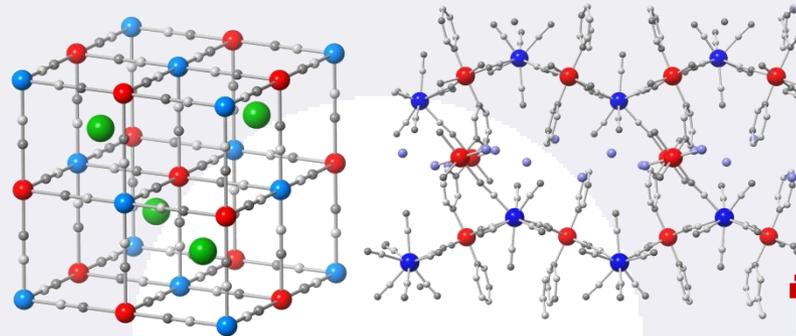
相転移

巨大温度ヒステリシス

強誘電-強磁性

隠れた安定相

電荷
移動



電気

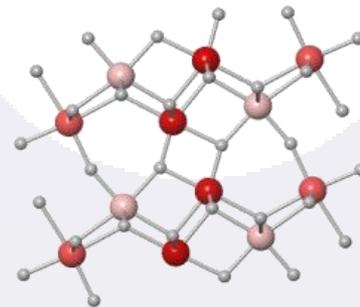


スピンイオニクス

光誘起相崩壊

光電荷移動相転移

光



磁気

光金属-半導体相転移

光磁性

光相転移の理論的解釈

磁場誘起第二高調波発生