


平成 16 年 2 月 27 日

氏名 所 裕子 

21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ところ ひろこ 所 裕子	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学研究科先端学際工学専攻	
所在地	東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学先端科学技術研究センター	
申請時点での 学 年	博士三年生	
研究題目	RbMnFe シアノ錯体における光誘起相転移現象	
指導教官の所属・氏名	東京大学先端科学技術研究センター 教授 橋本和仁 東京大学先端科学技術研究センター 助教授 大越慎一	

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

はじめに

光通信、光コンピューターなどが主役を演ずる光エレクトロニクスの時代が始まった。一方、磁性材料は記録用デバイスや記録媒体などの中心的な役割を果たしている。従って、光による磁性制御は応用的観点から極めて魅力的な研究課題の一つであると考えられる。本研究ではこれらの命題に対して、光で電子状態や構造を変化させ強磁性状態を制御する、という方法論を用いて、分子磁性材料の一つであるシアノ架橋型金属錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を舞台に研究を行った。

 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ における温度誘起相転移現象

シアノ架橋型金属錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ において、温度ヒステリシス $\Delta T (= 75 \text{ K})$ を伴った温度誘起の電荷移動型相転移現象 ($T_{1/2\downarrow} = 225 \text{ K}$, $T_{1/2\uparrow} = 300 \text{ K}$) を観測した (図1)。この相転移前後の電子状態及び構造を検討したところ、高温相: $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ から低温相: $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ への電子状態の変化が起こっており、さらに立方晶系から正方晶系への構造相転移も伴うことが明らかになった。また、低温相の電子状態は $\text{Mn}^{\text{III}}(e_g^2 b_{2g}^1 a_{1g}^1; S = 2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(b_{2g}^2 e_g^4; S = 0)$ 、高温相の電子状態は $\text{Mn}^{\text{II}}(t_{2g}^3 e_g^2; S = 5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5; S = 1/2)$ と帰属された。以上のことから、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ における温度誘起の相転移現象において、 Mn^{II} から Fe^{III} への電子移動と $\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_6$ サイトにおけるヤーン・テラー効果によって発現するというメカニズムを明らかにした。

低温相を極低温まで冷却すると 11.3 K で磁気相転移を示した。飽和磁化及びワイス温度など磁気測定の結果から、低温相はフェロ磁性体であることが示唆された。一方、磁気比熱測定では、11.0 K で磁気相転移に基づく比熱のピークが観測され、磁気転移エンタルピー ($\Delta H_{\text{mag}} = 125 \pm 9 \text{ J mol}^{-1}$) および磁気転移エントロピー ($\Delta S_{\text{mag}} = 11.8 \pm 0.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) が見積もられた。これらより、低温相の磁気相転移は Mn^{III} サイトから成る磁気秩序によるものと考えられ、また、3次元ハイゼンベルグ型強磁性体であることが示唆された。

 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ における光誘起相転移現象

$\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系に高密度パルスレーザー光を照射すると、ワンショットで磁化が消失した (図2)。この現象の波長依存性を検討した結果、光励起状態を経由して起こる光誘起構造相転移現象であることが示唆された。この光磁性現象は、金属間電子移動による磁性イオンの電子状態の変化と、 Mn^{III} のヤーン・テラー歪みによる準安定状態の発現が重要な役割となって達成されていると考えられた。

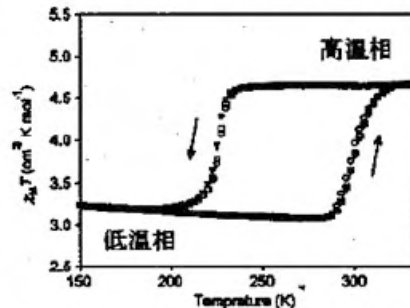
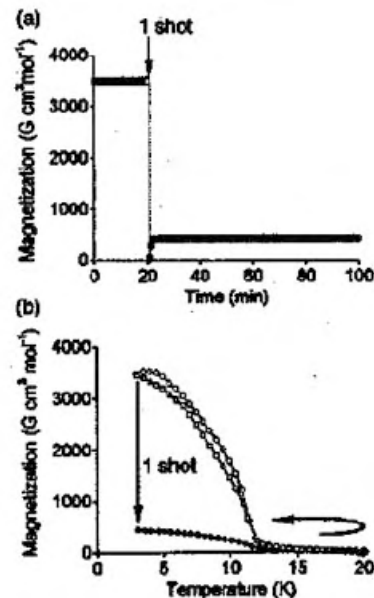


図1 磁化率の温度ヒステリシス

図2 高密度パルスレーザー光を1ショット照射したときの磁化-温度曲線(a)と磁化-時間曲線(b) ($B_0 = 200 \text{ G}$, 3 K)

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- [1] 'One-shot-pulse-induced demagnetization in rubidium manganese hexacyanoferrate'
H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto
Appl. Phys. Lett., 82, 1245 (2003).
- [2] 'Low-temperature specific heat of the molecule-based magnet rubidium manganese hexacyanoferrate'
H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, T. Hozumi, and K. Hashimoto
Chem. Phys. Lett., in press.
- [3] [試料提供・測定] 'Thermal phase transition of $\text{RbMnFe}(\text{CN})_6$ observed by X-ray emission and absorption spectroscopy'
H. Osawa, T. Iwazumi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, H. Shoji, E. Hirai, T. Nakamura, S. Nanao, and Y. Isozumi
Solid State Commun., 125, 237 (2003).
- [4] [試料提供] 'Ferromagnetic spin-ordering in photo-active $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ '
Y. Moritomo, A. Kuriki, K. Ohoyama, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, and N. Hamada
J. Phys. Soc. Jpn., 72, 456 (2003).
- [5] [試料提供] 'Addenda to 'Structural transition induced by charge-transfer in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ '
Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Taketa, M. Sakata, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto
J. Phys. Soc. Jpn., 72, 2698 (2003).
- [6] [試料提供] 'Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ '
Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto
Phys. Rev. B, 68 144106 (2003).
- [7] [試料提供] 'Direct Observation of Charge Transfer in Double-Perovskite-Like $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ '
K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto
Phys. Rev. Lett., 91, 255502 (2003).

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

- [1] 所裕子、大越慎一、橋本和仁
'Mn-Fe シアノ錯体における光磁性の波長依存性'
日本物理学会「第 58 回年次大会」
東北大学川内キャンパス、2003 年 3 月 28 日 口頭発表
- [2] 所裕子、大越慎一、橋本和仁
'RbMn[Fe(CN)₆]錯体の光磁性現象における Rb 濃度依存性'
日本物理学会「秋季大会」
岡山大学津島キャンパス、2003 年 9 月 20 日 口頭発表