



丸文研究奨励賞 受賞者

所 裕子
筑波大学 数理物質系
准教授

新しい金属錯体系および金属酸化物系 相転移物質の合成と機能材料への展開

物質の相転移特性を制御して先端機能を引き出す

研究の背景

固体材料における相転移現象(金属-絶縁体転移や強誘電転移、強磁性相転移、スピン転移など)は、基礎科学のみならず応用的な観点からも極めて重要な研究課題の一つである。特に近年では、温度誘起の相転移に加え、光誘起相転移、圧力誘起相転移、電流誘起相転移、磁場誘起相転移など、多種多様な外部刺激によって相転移を制御する研究が盛んに行われている。このような相転移制御をデモンストレーションする物質群として、集積型金属錯体は有力である。例えば光誘起相転移を考えた場合、金属錯体は可視部に種々の吸収帯を有するため、可視光領域の光により電子状態やスピン状態を制御できる可能性がある。また、スピン間の相互作用を考慮して、磁性金属イオンや有機配位子を選択することが可能であり、目的に沿った物質設計

が比較的可能という特徴がある。受賞者はこれまでに、相転移理論にもとづいて相転移特性を制御した物質を設計・合成し、今までにないような新規な相転移現象や、先端的な機能を示す金属錯体系相転移物質を見出してきた。さらに、金属錯体を用いた一連の研究で見出した原理を金属酸化物系へと展開することにより、室温で光可逆な金属-半導体相転移現象を示す金属酸化物や、外部刺激に応答する相転移型の蓄熱金属酸化物という、新しい機能性を有する金属酸化物系相転移物質を報告してきた。

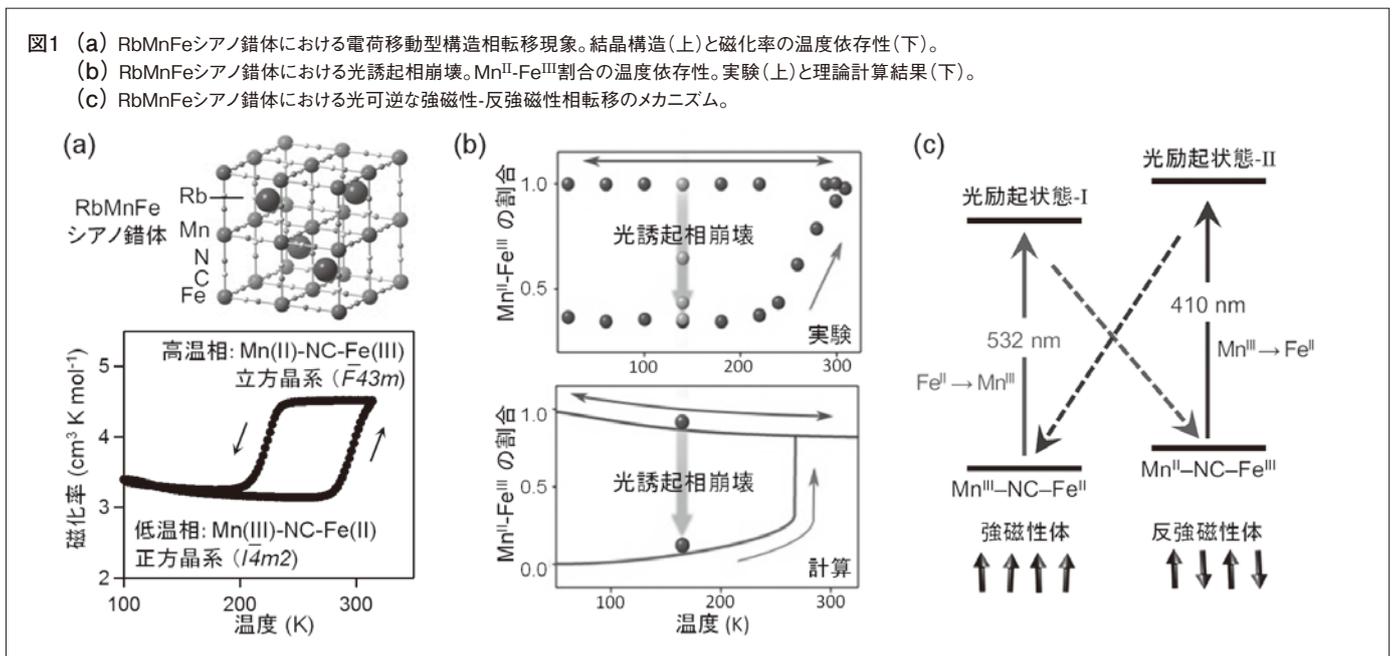
研究の成果

電荷移動型構造相転移現象を示す金属錯体系相転移物質^[1-3]RbMnFe系シアノ錯体(Rb_xMn[Fe(CN)₆]_y·zH₂O)を新規に合成し、温度ヒステリシスを伴った電荷移

動型構造相転移現象を見出した(図1a)。この相転移は電荷移動と対称性の低下を伴った構造相転移がカップリングした非常に珍しい現象であり、多くの研究者の興味を引きつけ現在まで国内外の多数の研究機関と共同研究を推進している。また、Rb含有量が熱力学パラメーターに寄与して相転移に及ぼす効果を系統的に調べて理論的に解析し、鉄イオン金属錯体で最大の温度ヒステリシスを示す物質を合成した。このような大きな温度ヒステリシスを示す系では低温領域において隠れた準安定相が存在することを理論的に予測し、実験的な裏付けを行った。化学的組成を系統的に変化させ、理論に基づき相転移物性の解析を行った例は非常に珍しく、相転移科学に貴重な知見を与えている。

光誘起相崩壊の発見^[4]特異な熱力学パラメーターの条件下では、双安定性物質でも相転移が起こらないケースがあり、この

図1 (a) RbMnFeシアノ錯体における電荷移動型構造相転移現象。結晶構造(上)と磁化率の温度依存性(下)。(b) RbMnFeシアノ錯体における光誘起相崩壊。Mn^{II}-Fe^{III}割合の温度依存性。実験(上)と理論計算結果(下)。(c) RbMnFeシアノ錯体における光可逆な強磁性-反強磁性相転移のメカニズム。



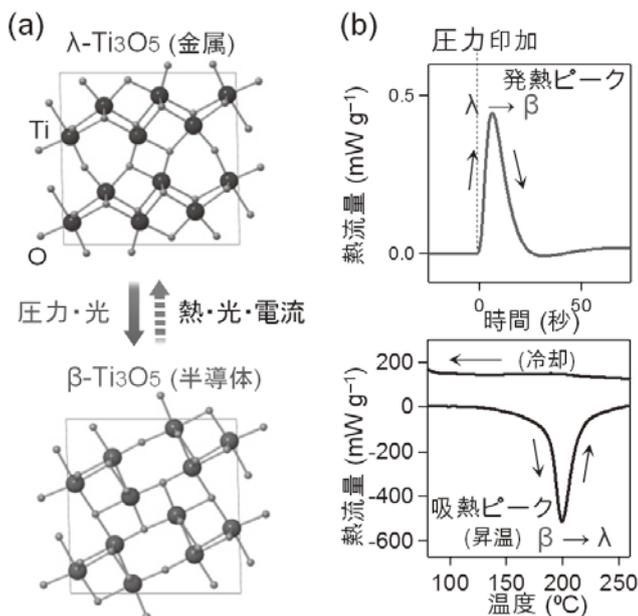
ような系では、光によってのみ現れる特殊な光誘起相が存在することを理論的に予測した。また、実際にRbMnFeシアノ錯体(x = 0.43)を合成して実験を行い、光によってのみ現れる“隠れた安定相”への光誘起相転移を世界で初めて見出した(図1b)。このような新しい戦略に基づく光誘起相転移現象を発見し、“光誘起相崩壊”と名付け提案した。

特殊な光磁性現象^[5-7]低温で強磁性状態にあるRbMnFeシアノ錯体系にナノ秒パルスレーザー光を1ショット照射すると、自発磁化が消失するという、高速磁化消失現象を見出した。本研究以前の同類の光磁性現象には数十時間の光照射が必要であり、本成果は高速光磁性の初めての報告例であった。また、低温で強磁性体であるRbMnFe系シアノ錯体に緑色光を照射すると強磁性相から反強磁性相へと転移し、青色光を照射すると強磁性相に復元するという、光可逆な強磁性-反強磁性相転移を見出した(図1c)。光で強磁性状態と反強磁性状態を可逆的にスイッチングしたのは本例が初めてである。

室温で光可逆な相転移を示す金属酸化物^[8]新種の金属酸化物・ラムダ型五酸化三チタンナノ微粒子において、室温で光可逆な金属-半導体相転移現象を見出し、この光誘起相転移のメカニズムが“光誘起相崩壊”であることを明らかにした(図2a)。この光誘起相転移は、黒色および茶褐色という色彩変化を伴っていた。室温で光誘起相転移を示す金属酸化物は本例が初めてであり、本金属酸化物は安価かつ無害な元素から成るため、光記録材料等への応用が期待される。

外部刺激にตอบสนองする相転移型の蓄熱金属酸化物^[9]ラムダ型五酸化三チタンにおいて、圧力誘起相転移特性を制御することにより、永続的に熱エネルギーを保存で

図2 (a)ラムダ型五酸化三チタン(λ -Ti₃O₅;上)とベータ型五酸化三チタン(β -Ti₃O₅;下)の結晶構造と、圧力・光・熱・電流誘起相転移現象。(b) λ -Ti₃O₅および β -Ti₃O₅の示差走査熱量(DSC)測定による熱力学的特性。 λ -Ti₃O₅から β -Ti₃O₅への圧力誘起相転移に伴う放熱エネルギー(上)と、 β -Ti₃O₅から λ -Ti₃O₅への熱的相転移(昇温プロセス)における吸熱特性および λ -Ti₃O₅の降温プロセスにおける熱流量曲線(下)。



き、圧力などの外部刺激にตอบสนองして熱を吐き出すという、新しいコンセプトの蓄熱特性を見出した(図2a,2b)。このような外部刺激にตอบสนองする蓄熱酸化物は初めてである。工業の廃熱エネルギーなど熱資源の再利用に有効な材料として期待されるとともに、ベータ型 → ラムダ型への電流誘起相転移も同時に見出しており、電流駆動型の抵抗変化型メモリーや光記録メモリーなどの先端電子デバイスの新材の可能性も期待される。

将来の展望

集積型金属錯体は、新しい現象や機能性を模索するためのモデル物質として優れた系である。金属錯体の研究の過程で見出した原理や得た知見を活かすことにより、

室温で光可逆金属-半導体相転移を示す新種の金属酸化物・ラムダ型五酸化三チタンや、外部刺激にตอบสนองする相転移型の蓄熱金属酸化物を見出してきた。新しい現象や先端的な機能性を示す物質を見出していくという研究は、物質科学および材料開発という基礎・応用の両面から極めて重要な課題である。相転移理論に立ち戻り、物質の相転移特性を制御するという設計開発手法は、金属錯体系や金属酸化物系に限られるものではなく、様々な物質群に適用できる。このような学術的知見を、応用的な材料開発の場で役立て、社会に貢献するように発展させていきたいと考えている。

本研究は、東京大学大学院理学系研究科化学専攻・大越慎一教授や学生達との共同研究の成果である。改めて、共同研究者の皆様に深く感謝申し上げます。

References(参考文献)

- [1] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, S. Ohkoshi, Chem. Mater., 24, 1324 (2012).
- [2] H. Tokoro, S. Miyashita, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, Phys. Rev. B, 73, 172415/1-4 (2006).
- [3] H. Tokoro, S. Ohkoshi, Dalton Trans., 40, 6825 (2011).
- [4] H. Tokoro, S. Ohkoshi, Appl. Phys. Lett., 93, 021906/1-3 (2008).
- [5] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukhedaden, S. Ohkoshi, Chem. Mater., 20, 423 (2008).
- [6] H. Tokoro, T. Matsuda, S. Miyashita, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 85004 (2006).
- [7] H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Appl. Phys. Lett., 82, 1245 (2003).
- [8] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, Nature Chemistry, 2, 539 (2010).
- [9] H. Tokoro, et al., Nature Communications, 6, 7037 (2015).