

四方逆プリズム型8配位遷移金属錯体の光誘起磁気相転移

—非回帰電子遍歴に基づく可逆磁化スイッチング—

[1] 要旨

四方逆プリズム Mo 錯体を構築素子とする 8 配位シアノ架橋錯化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ は、可視光誘起の多段磁気相転移で知られている。照射光波長による定量磁化制御、発現磁化の長寿命と温度耐性、機能性光学磁性材料の期待は高いが、物理機構の詳細は未解明であった。本研究は、有効軌道を抽出して遍歴電子モデルを設定し、群論を用いた解析により可能な磁性・非磁性状態を同定し、これらに起こり得る光誘起相転移を時間依存 Schrödinger 方程式を解いて視覚化している。その結論は、“異なる波長の光照射による磁化増減往復過程での電子の移動は 2 つの状態の間の往復である”との先入観に反し、“光照射前後では磁化は同じでも電子の状態は変化している”ことを明らかにしている。

[2] 本文

8 配位シアノ架橋遷移金属錯イオン $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$) は四方逆プリズム (図 1)、四角面二冠三角プリズム、十二面体と多彩な構造を持つものがあり、その集積化合物も 1 次元から 3 次元まで豊富な結晶構造を有し、これらの多くが光誘起磁気相転移を示す。中でも、シアノ架橋四方逆プリズムを構築素子とする $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{IV}}$ 錯化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [1] は、可視領域の照射光波長による定量的磁化調節が可能で、100K 程度まで長時間安定な誘起磁化を示し、光による磁性制御の自由度が高い。

シアノ架橋型金属錯体の代表例であるヘキサシアノ遷移金属酸イオンを構築素子とするプルシアンブルー類似体は、光誘起電荷移動型磁気相転移 [2] により化学・物理両分野で多くの研究者の注目を集めているが、この 6 配位錯体に比べ、8 配位錯体の物性理論研究はいまだ希少である。

北海道大学の数理物理学研究室はこの分野の研究に先駆的に取り組んでいる。物性理論分野では目新しい 8 配位錯体の特徴を理解するため、まずは分子構造模型により結晶特有の対称性を考察し、その上で理論模型の構築を行っている。具体的には、構築素子であるオクタシアノ四方逆プリズム錯イオン $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ の点群は D_{4d} 、集積化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の点群は C_{4h} (図 1 参照)、結晶は構築素子の回転対称性を落として反転対称性を獲得している。配位子場分裂を同定、有効軌道を抽出、遍歴パスを検証、多バンド拡張 Hubbard 模型を丹念に創り上げ、まずは群論を用いて、磁性・非磁性の可能な対称性の破れを割り出した。これらの秩序相に対して、広範囲のパラメータで、また絶対零度から有限温度まで、電荷・スピン密度 (図 1)、バンド構造 (図 2)、光学伝導度を計算し、磁化ダイナミクス・シミュレーションによる過渡現象の観測と比較している。

図 1 グラフのインセットに、 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ の四方逆プリズム構築素子を示す。 Cu^{II} の単占有 $3d_{zx}$ 及び d_{yz} 軌道、 Mo^{IV} の重占有 $4d_{z^2}$ 軌道によって 3 次元拡張 Hubbard 模型が構成される。結晶空間群の既約表現を精査することで、可能な磁性・非磁性秩序相を網羅す

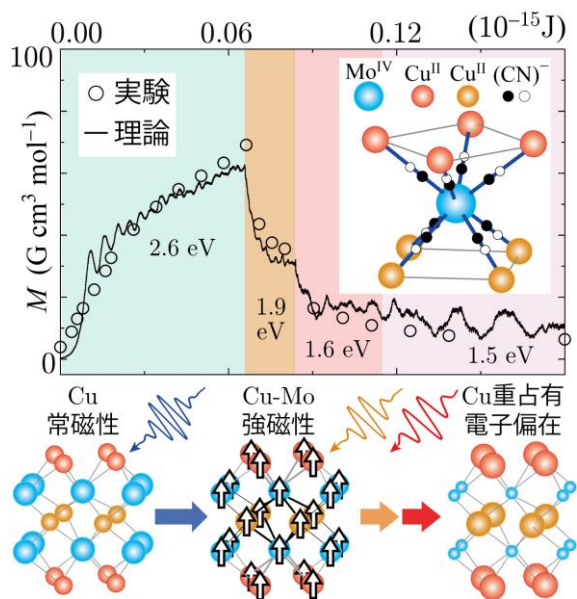


図 1. 光誘起磁化測定とその理論解釈。横軸は各照射時間を吸収エネルギーに換算。

ることができる [3, 4]. 図 1 に示すように, 光照射前の基底状態を Cu 常磁性, 光誘起の電子遍歴磁性状態を Cu-Mo 強磁性, そして Cu サイトに電子が偏在する非磁性状態を Cu 重占有電子偏在と呼ぶ.

図 1 のグラフは, Cu 常磁性基底状態に青色光 (2.6 eV) を照射し, さらに橙から赤色まで (1.9–1.5 eV) 順次連続照射したときの実験観測 [5] と理論シミュレーションである. 波長変化に応じて磁化が増減する様子を理論はよく再現している. 磁化の増減は, 重占有 Mo サイトから単占有 Cu サイトへ電子が移動し, その後今度は逆に移動すると考えるのが自然かもしれない. しかし, 光学伝導度, 光電子分光 (図 2), 複数の顕微鏡による観察からは, 必ずしも電子の逆移動は起こっていないようである.

図 2 では, ARPES の計算値を金属サイト上の Coulomb 反発 (U_{Cu} , U_{Mo}) を調節して得られる 3 つのバンド構造と比較している. 光照射後の磁化減退状態は, 最初の Cu 常磁性ではなく, Mo サイトの電子が空となる Cu 重占有電子偏在に酷似している. これから電子の流れは $Mo \Rightarrow Cu$ となっていることがわかる. 磁化減退を誘起するため波長を変える必要があるのは, 光照射によりバンド構造が変わり, 共鳴波長が低エネルギー側にずれるためである. 光学伝導度を見ると, 光照射と同時に Cu 常磁性にはない Drude 重みが現われ, 磁化減退プロセスでもこれは消えるどころか増加し続ける, そして ab 面内で大きく c 軸方向で小さい重みの差すなわち異方性は解消に向かう. 基底状態では Cu 常磁性も Cu 重占有も Drude 重みをもたないが, 赤外領域 (1.6 eV 以下) の光学伝導度は, 前者は強く異方的, 後者は比して等方的である. このことから ARPES 観測での結論が支持される. この研究は日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2020 年 9 月号に掲載された.

理論模型に電子 - 格子結合を導入しても, ハロゲン化物や炭化水素のような格子揺動はみられなかった. 実際, 実験で観測される光誘起磁化は長時間安定で, 吸収エネルギーが速やかに格子に逃げる様子はない. さらに, 四方逆プリズム以外の 8 配位錯体, Cu-Mo 以外のシアノ架橋錯体などへ考察を広げると, 赤色光で磁化誘起, 緑色光で磁化減退など, 可能性は広がる. 本研究が基礎科学と材料科学を架橋し学際的光磁性研究に発展してゆくことを期待する.

- [1] G. Rombaut *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **326**, 27 (2001).
- [2] H. Tokoro and S. Ohkoshi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021906 (2008).
- [3] S. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **63**, 125124 (2001).
- [4] J. Ohara and S. Yamamoto, *Sci. World J.* **2014**, 762765 (2014).
- [5] S. Ohkoshi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 270 (2006).

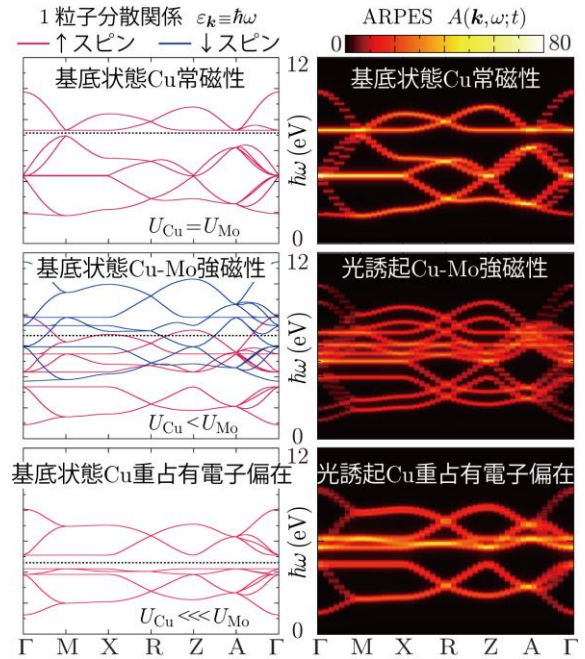


図 2. 金属サイト上の Coulomb 反発 (U_{Cu} , U_{Mo}) を調節して得られる 3 種基底状態のエネルギー分散関係と連続可視光照射につれて変化する角度分解光電子分光 (ARPES) の計算.

原論文（8月21日公開済）

[Photoinduced Bidirectional Magnetism against Monodirectional Electronics in Square-Antiprismatic Octacyanometalates](#)

Jun Ohara and Shoji Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* 89, 093706 (2020).

<情報提供 山本昌司（北海道大学大学院 理学研究院 物性物理学専攻）>