

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	2. 光化学の応用展開
中項目	2-4. 光機能材料
小項目	2-4-9. 光磁性材料

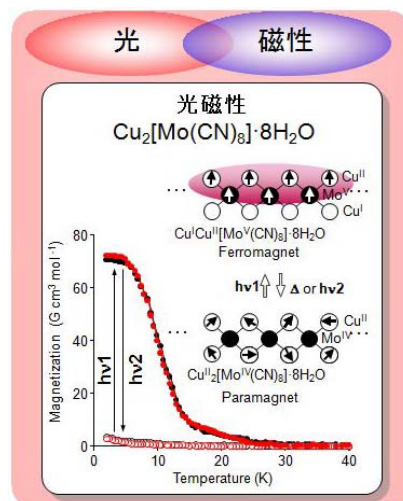
<p>概要（200字以内）</p> <p>光照射によって材料の磁気状態を制御するためには、基底状態と異なる準安定状態の存在が必要であることから、金属原子間の電子的、磁氣的相互作用が期待できる集積型金属錯体が注目され、研究が行われている。その中で、光誘起磁化現象、光誘起磁化消失現象、光磁極反転現象などが達成されてきた。しかし、これらの光磁性現象は極低温で生じる現象であり、今後は磁気相転移温度の高い材料の開発が望まれる。</p>	<p>The diagram shows energy levels on the vertical axis (labeled R, M, I, G) and interatomic distance on the horizontal axis. Three potential wells are shown: a deep well at the bottom labeled '基底状態' (ground state), a shallower well at the top labeled '励起状態' (excited state), and a well in the middle labeled '準安定状態' (metastable state). A red arrow labeled '光' (light) points from the ground state to the excited state. A dashed arrow points from the excited state to the metastable state.</p>
--	---

<p>現状と最前線</p> <p>一般に、物質の磁気状態は基底状態の問題であることから、光により磁性を制御するためには、基底状態と磁性の異なる状態が準安定状態として存在するような系が必要となる。そのような系では、光励起状態を通してその準安定状態に変えることができる可能性があり、光磁性材料として有望である。そのような物質群として、金属原子間の電子的、磁氣的相互作用が期待出来る集積型金属錯体が有力である。金属錯体は可視部に様々なタイプの遷移による吸収帯が存在するため、可視光領域のエネルギーを持つ光子によりその電子状態およびスピン状態を制御できる可能性がある。光によって常磁性状態の制御が可能である系として、温度によって遷移金属イオンの高スピン状態と低スピン状態とのスイッチングが起きるスピנקロスオーバー錯体がある。スピנקロスオーバー錯体では、光照射によって低温で高スピン状態と低スピン状態とのスイッチングが可能であり（LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) 現象という）、光照射によって磁化率が変化する。このような LIESST 現象について盛んに研究が進められており、室温でスイッチングが可能な材料の探索が行われている。これらは光による単一分子内での磁性変化であるが、光により強磁性状態を制御するためには、光誘起された不対電子スピンの集団的に秩序化する必要がある。これを実現するためには、スピン間の磁氣的相互作用を利用することが不可欠であり、それが可能な系として集積型金属錯体である分子磁性体が注目を集めている。特に、強磁性シアノ架橋型金属錯体は、スピン源や配位子などを分</p>

子設計できるため、新規な強磁性特性や光物性の設計に優れていると考えられている。現在までに強磁性を光により制御で来た金属錯体系としては、 $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$ において、光照射により、Co イオンと Fe イオン間の電荷移動および Co(II)原子上でスピンの転移に起因する光誘起磁化が観測されている。 $(Fe_{0.40}Mn_{0.60})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ というフェロ磁性とフェリ磁性が理想的に共存した強磁性錯体において光照射によって磁化の符号が反転する光誘起磁極反転が見出されている。 $RbMn[Fe(CN)_6]$ 錯体では、ナノ秒パルスレーザー光 1 ショットの照射により、磁化が消失することが観測されている。一方、微弱な CW レーザー光を照射した場合には、消失した磁化は照射時間に依存して一定時間（数分～数十分）経過した後、急激に回復するという時間発展的な挙動を示すことが見出されている。この現象は、Mn イオンと Fe イオン間の電荷移動および、Mn(III)におけるヤーンテラー効果が協同的に働くことによるものであると考えられている。さらに、 $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 8H_2O$ 錯体においては Mo イオンと Cu イオン間の光誘起電荷移動に起因した可視光可逆な光誘起磁化現象が観測されている。さらに、 $CsCo[W(CN)_8](3\text{-cyanopyridine})_2 \cdot H_2O$ 、 $Co_3[W(CN)_8](\text{pyrimidine})_4 \cdot 6H_2O$ および $Fe[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$ において、光照射によって磁化が増大する光誘起磁化が報告されている。シアノ架橋型金属錯体以外では、 $(Sp)MnCr(\text{oxalate})_3 \cdot H_2O$ ($SP^+ = N\text{-methylated pyridospiropyran}$) 強磁性体において、 SP^+ の光反応によって結晶構造が変化することによって保磁力が増大することが報告されている。また、 $Mn(\text{tetracyanoethylene})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($x \approx 2, y \approx 0.8$) においては、光照射による磁化の増大が観測されている。金属錯体以外では、希薄磁性半導体 (In, Mn) As/GaSb において、5 K において光照射により生じるキャリアを介して、強磁性磁気秩序を示すことが報告されている。

[参考文献]

S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol.*, **C2**, 71 (2002).



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

光磁性材料に新たな機能性を付加することによる新規光磁性現象の発現が望まれる。さらに、光照射に適した均一な薄膜の作製、磁気相転移温度の向上などが課題として挙げられる。また、非平衡相転移といった物理的な側面からの光磁性現象の解明が期待される。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

引き続き、機能性の複合化による新規な機能性発現が望まれる。また、室温で光磁性現象を示す材料の実現が期待される。

キーワード

多重安定性・相転移・協同効果・電荷移動・磁氣的相互作用

(執筆： 大越慎一)