

## トピックス

## フェロフェリ混合磁性体の設計および合成と光誘起磁極反転

## Design of Mixed Ferro-Ferrimagnets and Photo-Induced Magnetic Pole Inversion

大越慎一\*\*・橋本和仁\*\* \*東京大学先端科学技術研究センター・\*\*神奈川科学技術アカデミー

S. Ohkoshi\*\* and K. Hashimoto\*\*, \*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, and \*\*Kanagawa Academy of Science and Technology

We recently succeeded in controlling the saturation magnetization ( $I_s$ ), Weiss temperature ( $\theta$ ), and coercive field ( $H_c$ ), using a series of  $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  compounds according to a strategy of tuning both ferromagnetic ( $J > 0$ ) and antiferromagnetic ( $J < 0$ ) exchange interactions with the mixing ratio  $x$ . In addition, we observed various types of temperature dependences of magnetization in these compounds. Moreover, we designed a magnet exhibiting inversion of magnetic poles (“N” and “S”) by means of photo-stimuli. The magnetization of  $\text{Fe}_{0.5}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  was changed in photon mode by visible light. A ferro-ferrimagnet ( $\text{Fe}_{0.40}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.60}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  mixed by a ferromagnetic (Fe-Cr system showing a change of magnetization in response to optical stimuli) site and ferrimagnetic (Mn-Cr system showing no optical response) site showed negative magnetization at temperatures lower than the compensation temperature. In this mixed metal cyanide magnet, we succeeded in demonstrating a novel type of magnetic behavior, “photo-induced magnetic pole inversion”.

**Key words:** mixed ferro-ferrimagnet, compensation temperature, photo-induced magnetic pole inversion,  $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  ( $x = 0-1$ ),  $(\text{Fe}_{0.40}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.60}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6$

## 1. はじめに

現在利用されている磁石は金属や金属酸化物などの無機材料が中心であるが、近年、有機ラジカルや金属錯体をベースに用いた分子磁性体<sup>1)~3)</sup>の研究が活発になってきている。分子磁性体は、スピン間の相互作用を考慮してスピン源および配位子を設計することができるため、従来には無い多様な磁気特性やいろいろな外部刺激に応答する機能性をもった磁性材料を設計することができる可能性を秘めていると考えられる。一般に強磁性体は、フェロ磁性体とフェリ磁性体に大別されるが、我々はこの両者が混合した分子磁性材料を合成し、その磁気特性を調べることを目的とした研究を行ってきた。材料としては、主として分子磁性体のプルシアンブルー類似体を用いている。プルシアンブルー類似体<sup>4)</sup>は、分子磁性体として最も高い磁気相転移温度 ( $T_c$ ) を示すことから最近注目を集めている<sup>5)~8)</sup>。また、2種類の金属がシアノ基で交互に架橋された三次元構造を

しており、金属の選び方によりフェロ磁性を示したりフェリ磁性を示したりする。

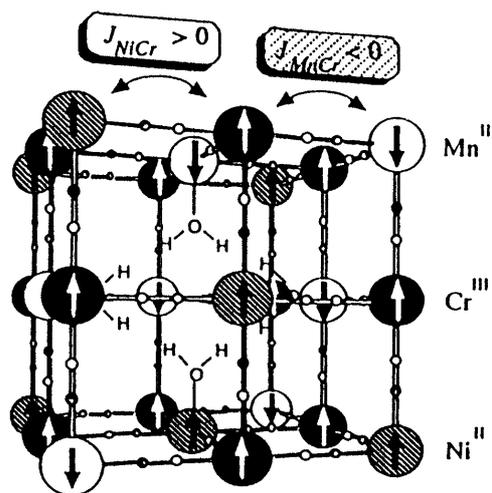
従来のプルシアンブルー類似体は、2種類の金属が架橋したものであったが、我々は、金属間の電子スピンの平行になる強磁性相互作用 ( $J > 0$ ) と反平行になる反強磁性的相互作用 ( $J < 0$ ) を組み合わせた三元金属系錯体を設計した (フェロフェリ混合分子磁性)<sup>9), 10)</sup>。

また、最近我々の研究グループではプルシアンブルー類似体の一つである  $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  系で、光照射により強磁性が発現することを見いだしている<sup>11)</sup>。これは、EnzらがSiドープしたイットリウム-鉄-ガーネット (YIG) 系で報告した、光により磁壁が影響を受けて保磁力が増加するという現象 (光誘起磁化) とは異なり、 $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  から  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  への光誘起電子移動反応に起因するものである<sup>12)</sup>。このような光により磁化が変化する系をフェロフェリ混合磁性体に組み込むことにより、光により強磁性体の磁極を反転させる (光誘起磁極反転) ことを試みた<sup>13)</sup>。本稿ではこれらの我々の研究を紹介する。

2. フェロフェリ混合分子磁性<sup>9), 10)</sup>

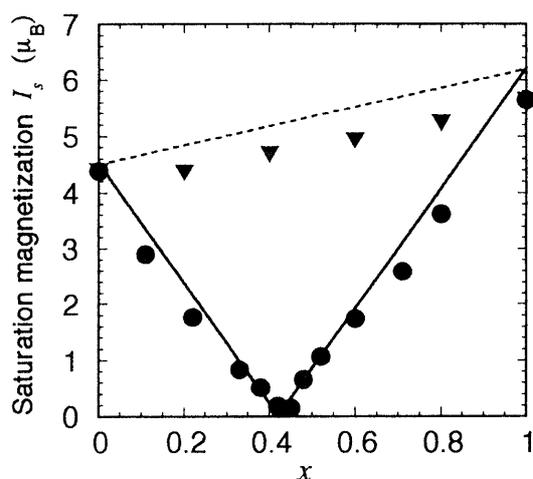
まず、フェロフェリ混合分子磁性に関して述べる。プルシアンブルー類似体は金属置換が容易でいろいろな組み合わせが可能であり、またその骨格は硬かつ立方晶であるため、その磁気的性質を理解しやすい。例えば、 $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>14)</sup> の場合は、 $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S = 3/2$ ) の  $t_{2g}$  軌道と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S = 1$ ) の  $e_g$  軌道が直交していることにより強磁性的相互作用が強くフェロ磁性を示す。一方、 $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>15)</sup> の場合には、 $\text{Cr}^{\text{III}}$  の  $t_{2g}$  の軌道と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S = 5/2$ ) の  $t_{2g}$  軌道の重なりにより反強磁性的相互作用が強くなりフェリ磁性を示す。

我々は、金属間の超交換相互作用が正の相互作用と負の相互作用を組み合わせた新規磁性 (フェロフェリ混合磁性) について検討を行った (Fig. 1)。例えば、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  と  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  の混合を考える。  $\text{Ni}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>16)</sup> は式量当たり各々  $6\mu_B$ ,  $4.5\mu_B$  の飽和磁気モーメントが期待される。これらを混合する場合、合成が完了した粉末を混合した場合の自発磁化はその混合比に応じて  $4.5\mu_B$  と  $6.0\mu_B$  の間を線形的に変化する



**Fig. 1** Schematic diagram illustrating mixed ferro-ferrimagnetism with both ferromagnetic ( $J_{AB} > 0$ ) and antiferromagnetic ( $J_{AB} < 0$ ) interactions.  $\text{Cr}^{\text{III}}$  and either  $\text{Ni}^{\text{II}}$  or  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , which are randomly incorporated in the lattice, are linked in an alternating fashion.

だけである (Fig. 3). しかし, 合成段階で  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , および  $\text{Cr}^{\text{III}}$  を混合すると興味深いことが予想される. Fig. 1 に示すように, この錯体では  $\text{Cr}^{\text{III}}$  は必ずシアノ基の C 側に結合するため,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  は金属イオンとしては一つ置きに並ぶ. そして, 一つおきの  $\text{Cr}^{\text{III}}$  の間に  $\text{Cr}^{\text{III}}$  に対して  $J > 0$  の  $\text{Ni}^{\text{II}}$  と  $J < 0$  の  $\text{Mn}^{\text{II}}$  が入り, ある混合比では外部磁場と平行なスピンの反平行なスピンの打ち消し合うようになることが予想される. 予測される飽和磁化 ( $I_s$ ) は,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S=3/2$ ) に対して  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1$ ) を正,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2$ ) を負にとった (1) 式で表すことができる. ここでは  $g=2$  としている. この式



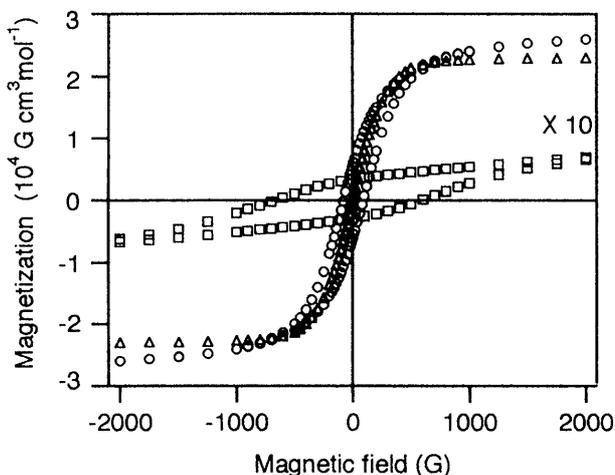
**Fig. 2** Calculated and experimentally observed saturation magnetizations as a function of  $x$ . Atomic-level mixture ( $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ): theory (—), observed (●). Macroscopic physical mixture ( $x\text{Ni}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] + (1-x)\text{Mn}_{1.5}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ): calculated (---); observed (▼).

を使い, 飽和磁気モーメントを  $\text{Ni}^{\text{II}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  の混合比に対してプロットすると, あるところでゼロになる極小点をもつような変化をすることが期待される (Fig. 2).

$$I_s = 2\mu_B \left| \frac{3}{2} + 1.5 \left( x - \frac{5}{2} (1-x) \right) \right| \quad (1)$$

$(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $z=7\sim 8$ ) は,  $\text{NiCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  の混合水溶液を  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  水溶液に滴下することにより合成できる. これらの錯体の各元素の重量分率を仕込み比に対してプロットすると,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  は仕込み比に応じて直線的に変化し, それ以外の  $\text{Cr}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{N}$  はほぼ一定であった. また, 粉末 X 線回折から  $\text{Ni}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  の構造は面心立方晶 (fcc) で  $a=10.467, 10.787 \text{ \AA}$  であり, その格子定数は仕込み比に応じて直線的に変化している. これらのことより, 我々の得た磁性体は粉末レベルで混ざっているのではなく,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  が原子レベルで仕込み比に応じてランダムに取り込まれていることがわかった.

得られた三元金属プルシアンブルー類似体の磁気特性は SQUID により測定した.  $x=1$  の  $\text{Ni}_{1.5}\text{Cr}$  の飽和磁化は  $5.6 \mu_B$ ,  $x=0$  の  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}$  の場合は  $4.4 \mu_B$  であった. 混合比と飽和磁化をプロットすると,  $x=0\sim 0.4$  の間で飽和磁化は線形的に減少し,  $x=0.4$  でほぼゼロになり,  $x=0.4\sim 1$  の間で飽和磁化は線形的に増加するという予測を実証する結果が得られた (Fig. 2). 本研究のフェロ-フェリ混合磁性では  $\text{A}^{\text{II}}$  だけに複数の金属イオンを用いており,  $\text{B}^{\text{III}}$  としては  $\text{Cr}^{\text{III}}$  1 種類である. したがって,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  が 1 個置きでスピンは同方向であるので, スピンフラストレーションは起こらない. また, この方法論は三元系金属に限ったことではなく,  $\text{A}^{\text{II}}$  に複数の任意の金属イオンを用いた場合でも成り立つと考えられる. また, 弱磁場での自発磁化の温度依存性からキュリー温度 ( $T_c$ ) は,  $67 \text{ K}$  ( $x=0$ ),  $67 \text{ K}$  ( $x=0.11$ ),  $63 \text{ K}$  ( $x=0.33$ ),  $68 \text{ K}$  ( $x=0.42$ ),  $69 \text{ K}$  ( $x=0.71$ ),  $72 \text{ K}$  ( $x=1$ ) でどの混合比でも  $T_c$  はほとんど変わらなかった.



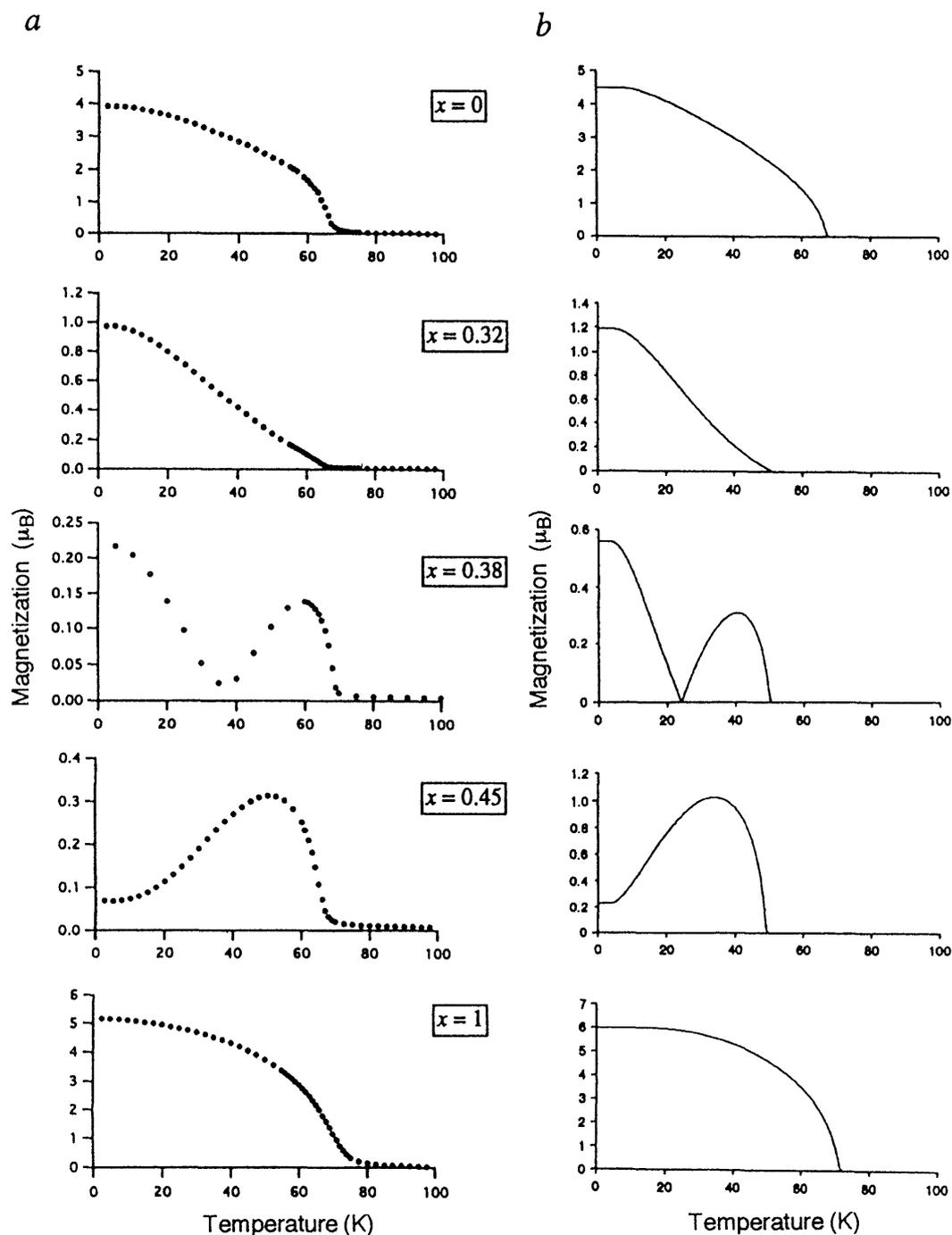
**Fig. 3** Hysteresis loops at 5 K for  $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ : ( $\Delta$ )  $x=0$ ; ( $\square$ )  $x=0.42$ ; ( $\circ$ )  $x=1$ .

磁気ヒステリシスの結果から保磁力は、6 G ( $480 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ( $x=0$ ), 50 G ( $x=0.11$ ), 680 G ( $x=0.42$ ), 370 G ( $x=0.52$ ), 140 G ( $x=0.71$ ), 120 G ( $x=1$ ) と自発磁化が最小になる混合比で異常に大きな値を示すことがわかった (Fig. 3).

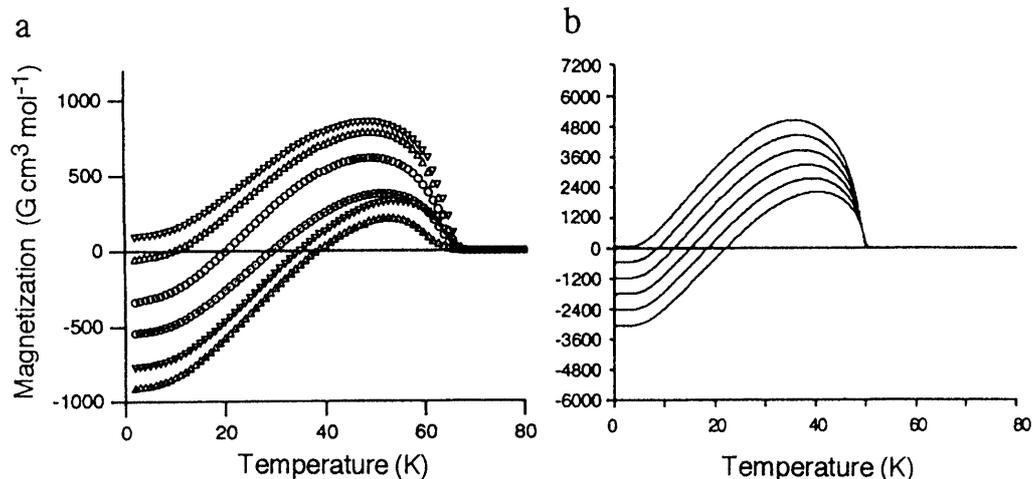
$T_c$  以下の自発磁化の温度依存性は混合比が変わるに従って、多彩な変化を示す (Fig. 4a). これらの磁化 *vs.* 温度曲線と似た挙動はネールが提唱したフェリ磁性体の理論<sup>17)</sup>にあり、非磁性の Ga イオンをドーブしたイットリウ

ム-鉄-ガーネット (YIG) などで報告がある<sup>18), 20)</sup>. ネールの分類に照らし合わせると各温度依存性は、R 型 ( $x=0$ ), N 型 ( $x=0.38$ ), P 型 ( $x=0.42$ ), R 型 ( $x=0.72$ ), Q 型 ( $x=1$ ) に相当する. 本研究では、このような磁化 *vs.* 温度曲線の形状を混合比を 0 から 1 まで変化させることで実現することができた.

この磁化の温度依存性に関して検討するため、Mn-Cr 間と Ni-Cr 間の 2 種類の超交換相互作用を考慮して分子磁場理論的な取り扱いを試みた. 最近接スピン源間の超交



**Fig. 4** Magnetization *vs.* temperature curves for  $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ : (a) experimental points obtained at 1000 G and (b) calculated dependence of  $|M_{\text{total}}|$  based on molecular field theory, assuming three sublattices, the two  $J$  coefficients ( $J_{\text{NiCr}} = 5.6 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{\text{MnCr}} = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ ), and the compositional parameter  $x$ .



**Fig. 5** Magnetization vs. temperature curves for  $(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.38, 0.39, 0.40, 0.41, 0.42, 0.43$ , going from lowest curve to highest curve): (a) experimental data obtained at 10 G and (b) calculated temperature dependences of the magnetization  $M_{\text{total}}$  (—) based on molecular field theory, with three sublattice sites (Ni, Mn, Cr) whose  $J$  coefficients  $J_{\text{NiCr}}=5.6 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_{\text{MnCr}}=-2.5 \text{ cm}^{-1}$ .

換相互作用 ( $J$ ) のみを考慮した場合 ( $J_{\text{NiCr}}$  あるいは  $J_{\text{MnCr}}$ ), 各スピン源が感じる有効磁場  $H_i$  は (2) 式のように表される.

$$\begin{aligned} H_{\text{Mn}} &= H_0 + n_{\text{MnCr}} M_{\text{Cr}} \\ H_{\text{Ni}} &= H_0 + n_{\text{NiCr}} M_{\text{Cr}} \\ H_{\text{Cr}} &= H_0 + n_{\text{CrMn}} M_{\text{Mn}} + n_{\text{CrNi}} M_{\text{Ni}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで,  $H_0$  は外部磁場,  $n_{ij}$  は分子磁場係数を表し, 分子磁界係数と交換積分との関係は (3) 式ようになる.

$$\begin{aligned} n_{\text{MnCr}} &= \frac{2Z_{\text{MnCr}}}{\mu N(g\mu_B)^2} J_{\text{MnCr}} \\ n_{\text{NiCr}} &= \frac{2Z_{\text{NiCr}}}{\mu N(g\mu_B)^2} J_{\text{NiCr}} \\ n_{\text{CrMn}} &= \frac{2Z_{\text{CrMn}}}{\lambda N(g\mu_B)^2} J_{\text{MnCr}} \\ n_{\text{CrNi}} &= \frac{2Z_{\text{CrNi}}}{\lambda N(g\mu_B)^2} J_{\text{NiCr}} \end{aligned} \quad (3)$$

$Z_{ij}$  は  $i$  格子点の隣りにある  $j$  格子点の数を表す. 全格子磁化は各格子の総和として, 次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} M_{\text{total}} &= -M_{\text{Mn}} + M_{\text{Ni}} + M_{\text{Cr}} \\ &= N g \mu_B [-\lambda(1-x)\langle S_{\text{Mn}} \rangle + \lambda x \langle S_{\text{Ni}} \rangle + \mu \langle S_{\text{Cr}} \rangle] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで,  $B_s(x)$  はブリュアン関数を表し,  $S_{\text{Mn}0}=5/2, S_{\text{Ni}0}=1, S_{\text{Cr}0}=3/2$  である. 上記モデルを用いて各混合比における自発磁化の温度依存性を計算機シミュレーションした (Fig. 4b).

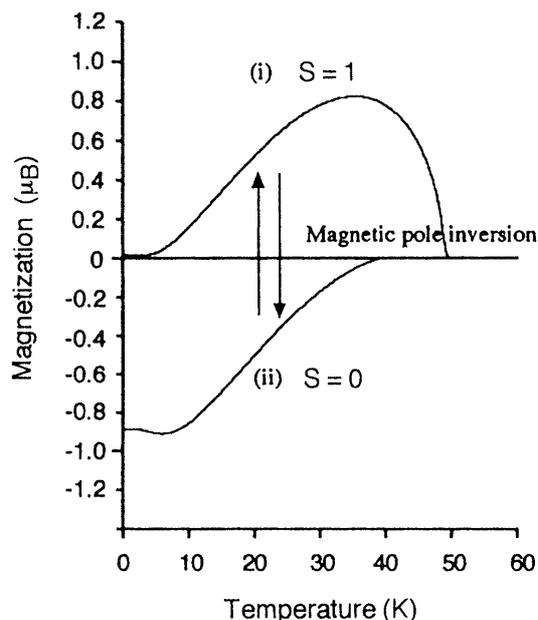
その結果,  $J$  が 1 種類の場合には, 自発磁化は温度の上昇に伴って減少する ( $x=0$  の場合は R 型,  $x=1$  の場合は Q 型) が, 両者が混合した場合にはある混合比の領域では極大をもつような自発磁化の温度依存性 (P 型) が現れる. また,  $x=0.33 \sim 0.42$  の領域では N 型を示す. このタイプは外部磁場が保磁力より小さい条件下では, 高温側と低温側で磁極の方向が逆であり, 温度により磁極が反転したこ

とを示している (Fig. 5). この磁極反転は, フェロフェリ混合磁性の一つの大きな特徴的な挙動であると言える. 計算機シミュレーションの結果が実測をほぼ満足していることから, 混合比により多彩な自発磁化の温度依存性が観測されるのは, 最近接の Mn-Cr 間と Ni-Cr 間の 2 種類の超交換相互作用で結ばれている Mn, Ni, Cr の部分格子磁化の温度依存性が異なることによることがわかった.

### 3. 光誘起磁極反転<sup>13)</sup>—フェロフェリ混合磁性の応用—

通常の磁性体の場合, キュリー点 ( $T_c$ ) 以下の磁化は温度の下降とともに単調に増加する. しかしながら, フェリ磁性体の中には, ある特定の温度 (補償点) で磁化の符号が逆になるような磁性体がある. 前節で述べたように, 我々は, 金属間の超交換相互作用が正のもの負のものを組み合わせるという方法論で, いろいろな磁化の温度依存性を得ることができるようになった. そこで, 光で磁化が変化する系を組み込んだフェロフェリ混合磁性体を合成すれば光誘起磁極反転を起こすことができると考えた. ここで, そのシナリオとモデル計算を示す.

もし, フェロフェリ混合磁性体のフェロ部分かフェリ部分のどちらかで電子移動かスピントスオーバーが起これば, 副格子磁化のバランスが崩れて全磁化が変化すると考えられる. 例えば  $(\text{A}_1\text{A}_2)_{1.5}\text{B}(\text{CN})_6$  のフェロ部分の A1 サイトあるいはフェリ部分の A2 において可視光でスピントスオーバーが起これるとしよう. ここで, A1, A2, B のスピン量子数は 1, 2, 1.5 とする. A1 において A1 ( $S=1$ ) から A1 ( $S=0$ ) へスピントスオーバーする場合, 全磁化 ( $M_{\text{total}}$ ) は A1 の正の磁化が減少することにより, 負の値へシフトする. 一方, A2 ( $S=2$ ) から A2 ( $S=0$ ) へスピントスオーバーする場合, 全磁化 ( $M_{\text{total}}$ ) は A2 の負の磁化が減少することにより, 正の値へシフトする. このモデル

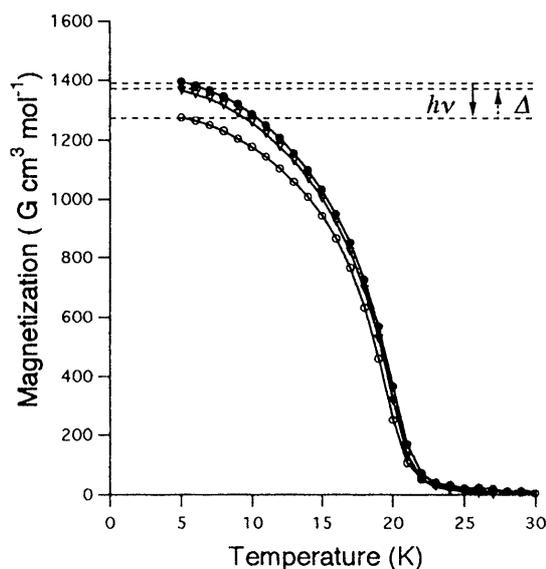


**Fig. 6** Theoretical magnetization *vs.* temperature curve for  $(\text{Al}_{0.43}\text{A}_{20.57})_{1.5}\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ , in which (i) all of the  $\text{A}^{\text{II}}$  cations are in the high spin state ( $t_{2g}^6$ , unpaired  $e_g^2$ ,  $S=1$ ), and (ii) 70% of  $\text{A}^{\text{II}}$  cations have been converted to the low spin state (paired  $e_g^2$ ,  $S=0$ ). If the above spin crossover reaction can be induced *via* an external stimulus such as light illumination, the magnetic pole can be inverted at a given temperature.

の光照射前後の磁化温度曲線は、ある温度で磁極が反転することを示している (Fig. 6)。もちろん、金属-金属間電子移動や金属-配位子間電子移動の場合も同様な現象が期待される。

次に、このシナリオに基づき、実際に行った実験結果について述べる。試料の  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  錯体は  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  の混合水溶液を  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  水溶液に滴下することにより得た。光磁気効果を調べる光源としては、高圧水銀灯を使用した。また、光は光ファイバーを通して SQUID の中に取り込み、試料に照射した。粉末の試料は市販のセロハンテープに挟み、光ファイバーの先につけた。

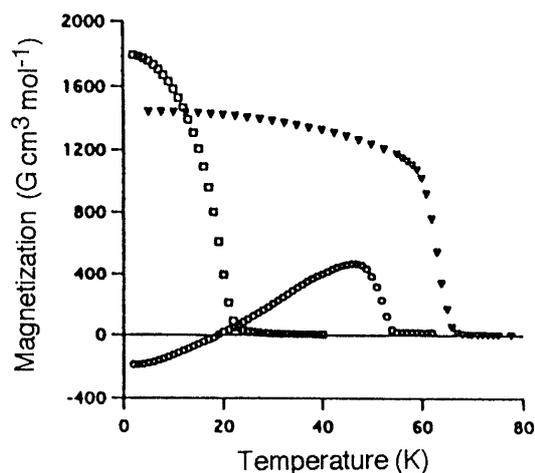
まず、光誘起で磁化が減少を示す  $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  について説明する。元素分析の結果から、組成式は  $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  であることがわかった。X線粉末回折の結果から、構造は面心立方格子で格子定数は 10.616 Å である。磁化 *vs.* 温度曲線から、 $T_c$  は 21 K。ワイス温度は 27 K で、この錯体がフェロ強磁性体であることを示している。5 T (テスラ) における磁化は式量当たり、 $6.6 \mu_B$  であった。この錯体は可視領域 ( $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ ) に金属 ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ )-金属 ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) 間電子移動吸収帯を示す。外部磁場を 10 G にして 5 K で数時間光照射を行ったところ、 $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  の磁化は減少した。この効果は 5 K で数日間保持された。試料を 70 K までアニーリングしたところ、磁化は照射前の値



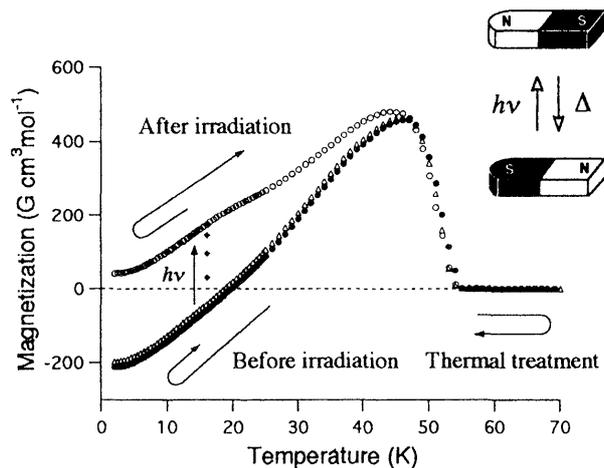
**Fig. 7** Magnetization *vs.* temperature curves of  $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  at  $H=10 \text{ G}$  before ( $\bullet$ ) and after ( $\circ$ ) light irradiation. The curves before and after irradiation are field cooling and field heating magnetization curves, respectively. Magnetic measurement sequence: 30 K  $\rightarrow$   $\bullet$   $\rightarrow$  5 K (light irradiation)  $\rightarrow$   $\circ$   $\rightarrow$  30 K  $\rightarrow$  80 K (thermal treatment)  $\rightarrow$  30 K  $\rightarrow$   $\nabla$   $\rightarrow$  5 K.

に戻った (Fig. 7)。これは、光によって減少した磁化が熱的に照射前の磁化に復元したことを示している。メスbauer分光の結果から、この現象は、強磁性的スピン配列した  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Cr}^{\text{III}}$  が光励起状態を経由して、強磁的段相互作用が切断された常磁性的な状態に変わることによることがわかった<sup>21)</sup>。

ここで、 $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  はフェロ磁性体なので、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}$



**Fig. 8** Magnetization *vs.* temperature curves of  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  at 10 G. ( $\nabla$ )  $x=0$ ; ( $\circ$ )  $x=0.40$ ; ( $\square$ )  $x=1$ . The temperature dependence of  $x=0.40$  is due to the sum of the positive magnetization of the  $\text{Mn}^{\text{II}}$  sublattice and the two negative magnetizations of the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}$  sublattices, which have different temperature dependences.

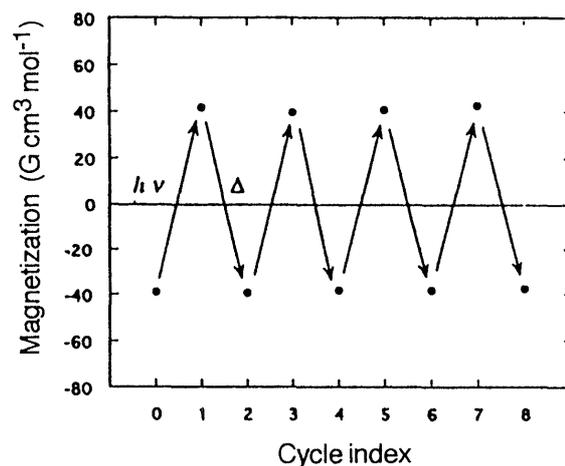


**Fig. 9** Magnetization vs. temperature curves of  $\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  at 10 G in the field of  $H=10$  G before (●) and after (○) light irradiation at 16 K for 72 hours. Magnetic pole inversion is observed below the compensation temperature of 19 K as a result of light irradiation and the pole is reversed back again by thermal treatment (Δ) above 80 K. Magnetic measurement sequence; 70 K → ● → 2 K → ● → 16 K (light irradiation for 6, 24, 48, 72 hours; ◆) → ○ → 2 K → ○ → 70 K → 80 K (thermal treatment) → 70 K → Δ → 2 K.

( $\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  ( $T_c=67$  K) をフェロフェリ混合磁性体のフェリ部分に選んだ。  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  は可視領域に吸収がなく、光によりその磁化は変化しない。理論的にはフェロフェリ混合磁性体 ( $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}(\text{CN})_6$ ) では、 $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Fe}^{\text{II}}$  あるいは  $\text{Mn}^{\text{II}}$  が一つ置きにつながっているため、平行スピン ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) と反平行スピン ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) が混合比で相殺して、飽和磁化は  $x=1/3$  で消滅し、さらに、 $x=1/3$  付近の錯体では負の磁化を示すことが期待される。我々はこの予測に基づいて、材料の合成を行った。得られた ( $\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}$ ) $_{1.5}\text{Cr}(\text{CN})_6$  では、 $x$  の増加に伴い  $T_c$  が 67 K から 21 K へと下降する。5 K における飽和磁化も  $x$  により系統的に変化する。  $x=0$  から  $x=0.38$  の間では磁化が減少し、  $x=0.38$  より大きい時には増加した。また、  $x=0.40$  の材料は低温で、負の磁化を示した (Fig. 8)。

この錯体に 15 K で水銀灯を数時間照射したところ、15 K で負であった磁化が正に反転した (Fig. 9)。この磁極反転はフェロ部分の (Fe-Cr サイト) の磁化が減少したため、フェロ部分とフェリ部分の比が変化することにより生じた。さらに、この材料の磁化は 80 K まで温度を上げることにより回復した。光により反転した磁極は熱的に戻り、その繰り返しも可能であった (Fig. 10)。

以上のように、フェロフェリ混合磁性性という概念を応用して、我々は光誘起磁極反転という新規磁性現象を見いだすのに成功した。



**Fig. 10** Reversible magnetic pole inversions resulting from alternate stimuli: magnetization at 15 K after light illumination ( $h\nu$ ) for 3 hours, and magnetization at 15 K after thermal treatment (Δ) above 80 K.

#### 4. まとめ

本稿で解説した結果は、分子磁性体を構築する際に自発磁化、保磁力、磁極反転などの磁気特性を制御するという観点から興味深いものである。また、この現象は、強磁性のフェロ磁性とフェリ磁性の微妙なバランスの上で成り立っているため、電気伝導度や光磁気効果などの物性や光、磁気、電場、圧力、温度などの外部刺激に対する影響などに興味を持たれる。その中で今回は、光誘起磁極反転という新規現象を見いだすことができた。また、最近の研究で電気化学的に傾斜的組成を有するフェロフェリ混合磁性薄膜を合成できたことから、今後、磁気光学効果、非線形光学効果、また電気伝導度などの多重機能性磁性材料の開発が可能であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) J. S. Miller and A. J. Epstein: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 385 (1994).
- 2) O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH, New York, 1993).
- 3) D. Gatteschi *et al.*: *Magnetic Molecular Materials* (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991).
- 4) A. Ludi and H. U. Güdel, in *Structure and Bonding*, Vol. 14, p. 1, ed. by J. D. Dunitz *et al.* (Springer-Verlag, Berlin, 1973).
- 5) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto: *Science*, **271**, 49 (1996).
- 6) T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, and P. Veillet: *Science*, **262**, 1554 (1993).
- 7) R. E. William and G. S. Girolami: *Science*, **268**, 397 (1995).
- 8) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahés, P. Veillet, and M. Verdaguer: *Nature*, **378**, 701 (1995).
- 9) S. Ohkoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto: *Inorg. Chem.*, **36**, 268 (1997).

- 10) S. Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, submitted.
- 11) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto: *Science*, **272**, 704 (1996).
- 12) Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, Y. Kobayashi, F. Ambe, K. Hashimoto, and A. Fujisima: *Chem. Lett.*, 289 (1997).
- 13) S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1040 (1997).
- 14) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, and M. Verdager: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9213 (1992).
- 15) W. D. Griebler and D. Babel: *Z. Naturforsch. Teil B*, **87**, 832 (1982).
- 16) M. Verdager, T. Mallah, V. Gadet, I. Castro, C. Hélarly, S. Thiébaud, and P. Veillet: *Conf. Coord. Chem.*, **14**, 19 (1993).
- 17) L. Néel: *Ann. Physik*, **3**, 137 (1948).
- 18) R. Pauthenet: *J. Appl. Phys.*, **29**, 253 (1958).
- 19) C. Mathonière, C. J. Nuttal, S. G. Carling, and P. Day: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1551 (1994).
- 20) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, and N. Matumoto: *Inorg. Chem.*, **35**, 5964 (1996).
- 21) S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, and K. Hashimoto: unpublished results.

(1997年6月9日受理)



大越慎一 おおこし しんいち

平1 上智大学工学部化学科卒, 平7 東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 同年 (財)神奈川科学技術アカデミー研究員, 平9 東京大学先端科学技術研究センター助手, 現在に至る.

専門 光物理化学, 磁性学 (理博)



橋本和仁 はしもと かずひと

昭55 東京大学理学系研究科化学専攻修士課程修了, 同年 分子科学研究所技官, 平1 東京大学工学部講師, 平3 同助教授, 平9 東京大学先端科学技術研究センター教授, 現在に至る.

専門 光機能変換材料学 (理博)