

磁化誘起第三高調波発生に関する物性化学研究

Solid state physical chemistry of magnetization-induced third harmonic generation

(日本化学会推薦)

代表研究者 東京大学 大越慎一 The University of Tokyo Shin-ichi Ohkoshi

We have studied magnetization-induced third harmonic generation (MTHG) in Bi,Al:YIG films. The Faraday spectra showed large change of rotation angle and ellipticity at the photon energy of 2.9 eV, which is assigned to the charge-transfer (CT) band from O 2p to Fe 3d. The MTHG rotation angle and ellipticity also showed a large resonance at the same photon energy. The ratio of the nonlinear susceptibility $\left| \chi_{xyyy}^{(3)} \right| / \left| \chi_{xxxx}^{(3)} \right|$ was evaluated from these measurement resulted in that the peak at 2.9 eV of $\left| \chi_{xyyy}^{(3)} \right| / \left| \chi_{xxxx}^{(3)} \right|$ was larger than that of linear susceptibility. This large value was due to the introduction of Bi ion, which has large spin-orbital interaction. The evaluation of the magnetization-induced effect in a second-order nonlinear susceptibility tensor was applied to the $(\text{Fe}^{\text{II}}_{0.31}\text{Cr}^{\text{II}}_{0.69})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ magnetic film. The observed SH rotation angle had maxima at 500 nm. This large magnetic effect was ascribed to the metal to metal charge transfer band from Fe^{II} to Cr^{III} . The value of the magnetic nonlinear tensor component relative to the crystallographic tensor component $\left| \chi_{YXX}^{(2)} \right| / \left| \chi_{XXX}^{(2)} \right|$ showed also enhanced at the same wavelength. We have also obtained crystal forms of novel noncentrosymmetric magnetic materials composed of $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$, $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{DMA})_n[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ (Ln = rare earth metals, DMA = N,N-Dimethylacetamide).

研究目的

今世紀は、光エレクトロニクス時代と言われている。我々は、非線形磁気光学効果(強磁性体の非線形光学効果)に関する物性化学および材料化学の研究を行っている。我々が2003年に世界に先駆けて観測に成功した磁化誘起第三高調波発生(MTHG)では、偏向面がファラデー効果に比べ巨大な回転角を示すことが見出された。本研究では、巨大非線形磁気光学効果が期待される新規磁性体の合成、および、この非線形磁気光学効果を観察する顕微システムを試作を目的としている。MTHGは、全ての磁性体で観測可能であるため、磁気化学および材料化学の両領域において大きな意味をもつと期待される。また、集積型金属錯体磁性体および金属酸化物ナノ磁性体をベースに、スピン軌道相互作用および共鳴周波数を考慮した分子設計を行い、巨大非線形磁気光学効果を示す磁性体を構築し、材料と測定法との両面から次世代オプトエレクトロニクスシステムの構築への指針を提案することが本研究

の目的である。

研究経過

1. Bi,Al:YIG における磁化誘起第三高調波発生

溶融石英基板上に、スピコートと熱分解法によって Bi,Al:YIG ($Y_{3-x}Bi_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$; $x = 0 - 1.5$, $y = 0 - 1.2$) を作成した (Fig. 1)。全ての試料は室温で強磁性体であったが、Al ドープ量および Bi ドープ量の減少に伴い飽和磁化は減少した。分光エリプソメリーによる解析から、全ての試料において 2.7 eV と 3.2 eV 付近を中心とする二つの吸収帯による誘電率スペクトルが観測された。前者は D サイトの鉄原子による吸収 (酸素 2p 軌道から鉄 3d 軌道への CT 遷移)、後者は A サイトの鉄原子による吸収 (酸素 2p 軌道から鉄 3d 軌道への CT 遷移) と帰属された。またこの誘電応答は、Al ドープ量が増えるにつれて減少した。磁気光学効果をファラデー回転角・楕円率によって測定したところ、誘電率と同様に二つの遷移に由来するピークが観測され、ファラデー回転角・楕円率は、Al ドープ量の増加に伴い減少し、Bi ドープ量の増加に伴い増加した。これは、Bi が持つ巨大なスピン軌道相互作用によるものと考えられる。

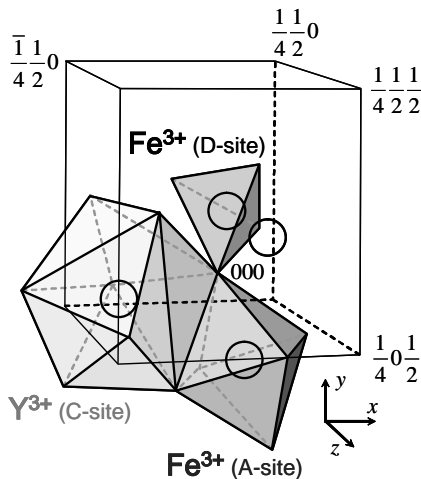


Fig. 1: Schematic structure of Bi,Al:YIG.

第三高調波発生 (THG) および MTHG の測定は、フェムト秒パルスレーザーからの 1.6 eV 光を、光パラメトリック増幅器を通して波長変換し、試料に照射して出射された三倍波のみを分光し測定した。全ての試料で THG が観測され、Al 量が増えるにつれ減少し、Bi ドープ量が増えるにつれて増加した。電子状態の考察から、この THG は配位子場遷移のエネルギー準位による二光子共鳴と、電荷移動遷移のエネルギー準位による三光子共鳴に起因していると考えられる。次に、回転検光子法によって MTHG 回転角・楕円率の測定を行ったところ、2.9 eV 付近で大きな応答を観測した。この応答は、Bi ドープ量が増えるに増大した。 $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{3.8}Al_{1.2}O_3$ について、THG の磁化誘起項と結晶項の比 $|\chi_{yyy}^{(3)}|/|\chi_{xxx}^{(3)}|$ を算出したところ、スペクトルは 2.9 eV を極大とする波形を描いた。またそのスペクトルは、線形の感受率の比 $|\chi_{xy}^{(1)}|/|\chi_{xx}^{(1)}|$ と比較して大きな変化を示した (Fig. 2)。以上のことから、MTHG スペクトルの観測に成功し、本系では D サイトの鉄原子による電荷移動遷移を Bi ドープによって増強し、大きな

MTHG を得ることができるという結論を得た。

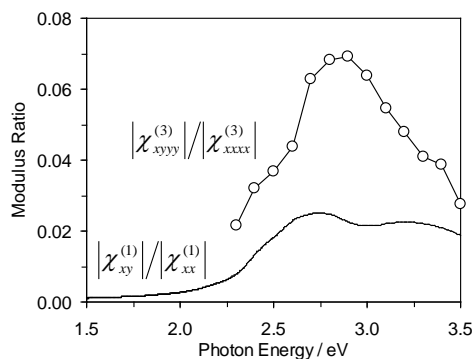


Fig.2 : Third harmonic photon energy dependence of Modulus ratio of $|\chi_{xyy}^{(3)}|/|\chi_{xxx}^{(3)}|$ (open circle, solid line is the guide to eyes) and $|\chi_{xy}^{(1)}|/|\chi_{xx}^{(1)}|$ (solid line).

2. プルシアンブルー類似体における磁化誘起第二高調波発生

二次の非線形磁気光学効果である磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) を用いて、強磁性シアノ架橋型金属錯体である $(\text{Fe}_{0.31}\text{Cr}_{0.69})[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 薄膜において、その電子状態と非線形磁気光学応答について検討を行った。試料からの SH 光は、印加磁場の方向によって偏光面回転角および楕円率角の反転が観測された。この大きさを出射光波長についてプロットすると、回転角は SH 光 2.5 eV 付近で極大を示し、楕円率は回転角の微分形となって変化した。ここから SHG の結晶由来成分と磁化誘起成分の比 $|\chi_{yxx}^{(2)}|/|\chi_{xxx}^{(2)}|$ を見積もったところ、2.5 eV 付近で磁性項の寄与が最大となった (Fig. 3)。分光エリプソメトリーにより得られた誘電率からこの試料は、2.5 eV 付近に $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ の電荷移動遷移が存在することが確認されており、この電荷移動遷移が MSHG の増強に有効であるという結論を得た。集積型金属錯体において、非線形感受率の定量的な解析を行った研究は、本例が初である。

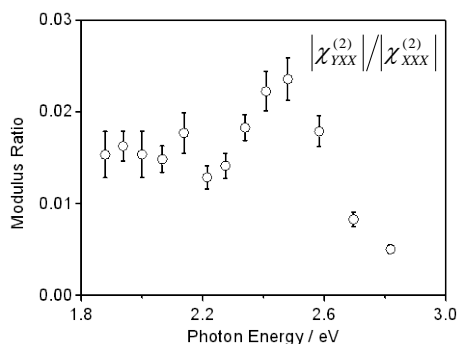


Fig.3: Second harmonic photon energy dependence of Modulus ratio of $|\chi_{yxx}^{(2)}|/|\chi_{xxx}^{(2)}|$.

3. 新規非線形磁気光学材料の探索

集積型金属錯体磁性体をベースとして分子設計を行い、新規非線形磁気光学材料の探索を行った。新規集積型金属錯体磁性体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ は、空間群 $Fdd2$ に属し、自発電気分極を持つ焦電体であった。SHG を測定したところ、 KH_2PO_4 (KDP) の 12% という強い SH 活性を示した。さらに、 $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (空間群 $P2_1$) においても、同様の手法で SHG を観測し、KDP 比 4% の SH 活性を

示した。

また、非反転対称構造を持った一次元磁性錯体、 $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{DMA})_n[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ (Ln : 希土類元素)単結晶を合成し、結晶構造および磁気特性の検討を行った。どの錯体も Ln と W が交互に結合した一次元鎖状構造をとっており、分極を持つ空間群に属していた (Fig. 4)。希土類は磁気異方性が強いことが知られており、大きな磁化誘起効果が期待される。今後非線形磁気光学効果の観測を行っていく予定である。

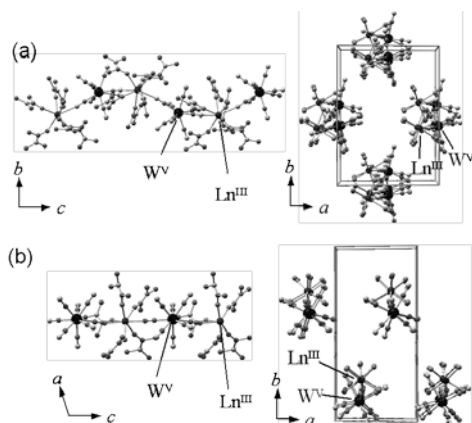


Fig. 4: (a) Crystal structure of $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{DMA})_6[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). (b) Crystal structure of $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{DMA})_5[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

考察

1.においては、 $\text{Bi}_3\text{Al}_2\text{YIG}$ において MTHG の観測を行い、電子状態が MTHG スペクトルに及ぼす影響について検討を行った。2.においては、金属間電荷移動遷移が発現するような集積型金属錯体磁性体をベースに、スピン軌道相互作用および共鳴周波数を考慮し、非線形磁気光学効果の増大を試みた。また3.においては、積極的に分子設計を行うことによって大きな非線形磁気光学効果が得られるような集積型金属錯体磁性体を合成することに成功した。非線形感受率の結晶項は、関連する電子遷移の遷移能率に比例し、また、それらの遷移によって共鳴波長を持つことが知られている。また磁性項に関しては、結晶項で挙げた要因に加えてに加えて、スピン軌道相互作用の強さに比例することが知られている。従って、1.における CT 遷移および 2.における金属間電荷移動遷移は磁化誘起効果を増強する上で有効であると言える。また、1.~3.全般にわたり、スピン軌道相互作用が大きな元素を導入することによって大きな非線形磁気光学効果を発現させるというアプローチは有効であると言える。

二次の非線形磁気光学効果は反転対称性を欠く磁性体からしか発生せず、よって対象となる磁性体も大幅に限られていた。一方で MTHG は全ての磁性体から観測可能であり、磁気化学および材料化学の両領域において大きな意味をもつと期待される。現在、MTHG 顕微鏡の製作途中で、予備的な実験において MSHG の顕微鏡像も得られている。先述した、大きな非線形磁気光学効果を得るアプローチは MTHG による顕微鏡像を得る上で重要なファクターであり、顕微鏡像を解析する上で必須の情報と言える。今後は MTHG 顕微鏡を完成させ、上

記の新規物質群の非線形磁気光学効果の観測を行い、新規磁気光学物性を引き出していく予定である。

研究発表

口頭発表

1. Shin-ichi Ohkoshi; “New functionalized magnetic materials composed of cyano-bridged bimetal assemblies”, UT-ULP Joint Symposium Frontiers in Supermolecular Science (Tokyo, Japan, 2006)
2. 縫田知宏、大越慎一; 「強磁性シアノ架橋型金属錯体における非線形磁気光学効果」、第 56 回錯体化学討論会(広島、2006)。
3. Wataru Kosaka, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Octacyanometallate-based one- and three-dimensional complexes with a noncentrosymmetric structure”, 10th International Conference on Molecule-based Magnets (Victoria, Canada, 2006).
4. Toshiya Hozumi, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Crystal structure and nonlinear optical effect of a pyroelectric crystal composed of a cyano-bridged Cu-Mo assembly”, 10th International Conference on Molecule-based Magnets (Victoria, Canada, 2006).
5. Tomohiro Nuida, Shintaro Saito, Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Magnetization-induced second harmonic generation in rubidium manganese hexacyanoferrate”, International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science (Tokyo, Japan, 2006).
6. Wataru Kosaka, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Octacyanometallate-based one- and three-dimensional complexes with a noncentrosymmetric structure”, International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science (Tokyo, Japan, 2006).
7. Toshiya Hozumi, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Nonlinear optical effect of a pyroelectric crystal composed of a cyano-bridged Cu-Mo complex”, International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science (Tokyo, Japan, 2006).
8. 高坂亘、縫田知宏、橋本和仁、大越慎一; 「非反転対称構造を持つオクタシアノ金属錯体の磁気特性と非線形光学効果」、第 56 回錯体化学討論会(広島、2006)。
9. 縫田知宏、松田智行、所裕子、橋本和仁、大越慎一; 「 $AM_A[M_B(CN)_6]$ 型強磁性プルシアンプルー類似体における磁化誘起第二高調波発生」、2006 年日本物理学会秋季大会(千葉、2006)。

10. Wataru Kosaka, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Octacyanometallate-based one- and three-dimensional complexes with a noncentrosymmetric structure”, 4th COE21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry: Frontier of Human-Friendly Materials and Processes for Sustainable Society (Tokyo, Japan, 2006).
11. Tomohiro Nuida, Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Nonlinear magneto-optical effect in $AM_A[M_B(CN)_6]$ -type Prussian blue analogs”, 4th COE21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry: Frontier of Human-Friendly Materials and Processes for Sustainable Society (Tokyo, Japan, 2006).
12. Tomohiro Nuida, Shintaro Saito, Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Second harmonic generation in a bistable metal complex $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_{(x+2)/3} \cdot zH_2O$ ”, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials (Tokyo, Japan, 2006).
13. Toshiya Hozumi, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Crystal structure and nonlinear optical effect in copper octacyanometalates”, Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space –ISCCS 2006– (Fukuoka, Japan, 2006).
14. 齋藤晋太郎、松田智行、縫田知宏、所裕子、大越慎一; 「 $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_{(x+2)/3} \cdot zH_2O$ 錯体における第 2 高調波発生の制御」、第 57 回錯体化学討論会 (名古屋、2007) .
15. 高坂亘、橋本和仁、大越慎一; 「 $Mn-[Nb(CN)_8]$ 系強磁性体の合成と非線形光学効果」、第 57 回錯体化学討論会 (名古屋、2007) .

誌上発表

1. Toshiya Hozumi, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Sin-ichi Ohkoshi; “Crystal Structure and Nonlinear Optical Effect of a Pyroelectric Crystal composed of a Cyano-Bridged Cu-Mo Assembly”, *Cryst. Growth Des.*, 6, 1736 (2006).
2. Tomohiro Nuida, Toshiya Hozumi, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Sin-ichi Ohkoshi; “Nonlinear magneto-optical effects and photomagnetism of electrochemically synthesized molecule-based magnets”, *J. Solid State Electrochem*, 11, 763 (2007).
3. Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Photo-induced charge transfer phase transition in cesium manganese hexacyanoferrate”, *J. Appl. Phys.*, 101, 09E101 (2007).
4. Shin-ichi Ohkoshi, Toshiya Hozumi, Mikiyoshi Mizuno, and Kazuhito Hashimoto; “A high compensation temperature of 175 K in a vanadium hexacyanochromate-based

- magnet”, *Chem Lett.*, 36, 932 (2007).
5. Wataru Kosaka, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi; “Cyano-bridged gadolinium-tungstate bimetallic one-dimensional chains with a dimethylacetamide ligand”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 2350 (2007).
 6. Hiroko Tokoro, Tomoyuki Matsuda, Tomohiro Nuida, Yutaka Moritomo, Kenji Ohoyama, Edgard Davy Loutete Dangui, Kamel Boukheddaden, and Shin-ichi Ohkoshi; “Visible light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate”, *Chem. Mater.*, 20, 143 (2008).
 7. Wataru Kosaka, Tomohiro Nuida, Kazuhito Hashimoto, and Sin-ichi Ohkoshi; “Crystal structure, magnetic properties, and second harmonic generation of a three-dimensional pyroelectric cyano-bridged Mn-Mo complex” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 960 (2007).