

平成 18 年 2 月 28 日

氏名 縫田 知宏 印



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成 17 年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ぬいだ ともひろ 縫田 知宏	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部 5 号館	
申請時点での 学 年	博士課程 1 年	
研究題目	光を主軸とした外場応答・制御磁性材料の設計と創製	
指導教員の所属・氏名	応用化学専攻 橋本 和仁 教授	

I 研究の成果 (1000 字程度)

AM[M'(CN)₆]型プルシアンブルー類似体 CsCo[Cr(CN)₆·0.5H₂O](**1**)、RbMn[Fe(CN)₆](**2**)において第二高調波発生 (SHG) および磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) の観測を行った。実験は、各錯体の粉末試料を、厚さ 0.1 mm のガラスセルに充填して照射サンプルとした。Nd:YAG パルスレーザーの 1064 nm 光を照射し、サンプルからの反射光を適当なフィルターを用いて分光し、532 nm の光のみを検出した。

錯体 **1** において、室温において出射光強度は入射光強度の 2 乗に比例していた。対照試料である Co[Cr(CN)₆]_{2/3}·4.8H₂O では出射光は観測されていない。また、錯体 **1** は $T_C = 46$ K の強磁性体であるが(図 1(c))、SH 強度の温度依存性を測定したところ、SH 強度は T_C 以下で単

調に増加し、3 K では室温の 1.9 倍の SH 強度を示した(図 1(b))。錯体 **1** は、Cs^I が、Cr^{III}-CN-Co^{II} からなる fcc 構造の空隙中の一つおきに配置されており(図 1(a))、 $\bar{4}$ の対称性を持っている。これにより錯体 **1** は反転対称性が破れており、空間群 $F\bar{4}3m$ に属するため SHG 活性である。さらに強磁性領域ではスピンの秩序化によって対称性が変化し、磁気空間群 $I\bar{4}m2$ となり、MSHG 活性となる。従ってこの変化が SH 強度の変化をもたらしたと考えられる。また Co[Cr(CN)₆]_{2/3}·4.8H₂O は反転対称性を持つ構造($Fm\bar{3}m$)であり、SHG 不活性であるといえる。また、錯体 **2** においても、磁化による SH 強度の増大、および温度誘起相転移に伴う SH 強度変化を観測した(図 2)。錯体 **2** は、ヒステリシスを伴った温度誘起相転移によって、低温相(空間群 $I\bar{4}m2$) から高温相(空間群 $F\bar{4}3m$)へと転移するが、この相転移によって、SH 強度が最大 5 倍となった。

このように、AM[M'(CN)₆]型プルシアンブルー類似体は反転対称性の破れから圧電性を有しており、圧電性と強磁性の相互作用といった興味深い現象が観測可能な物質群であるといえる。

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

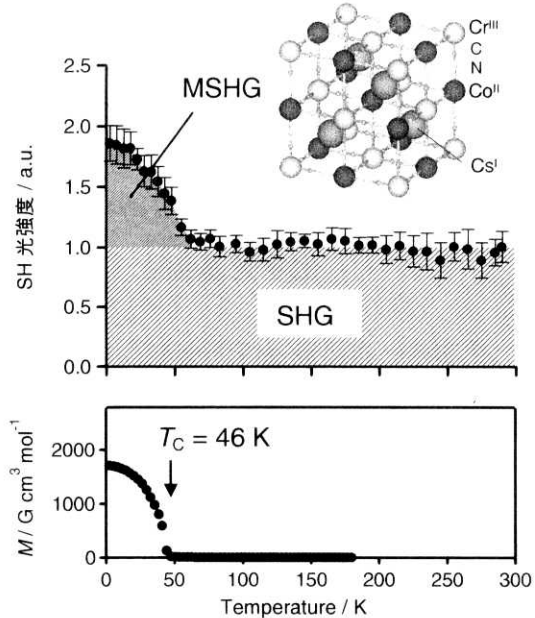


図 1: 錯体 **1** の構造 (a)、SH 光強度の温度依存性 (b)、温度-磁化曲線(外部磁場 10 G) (c)

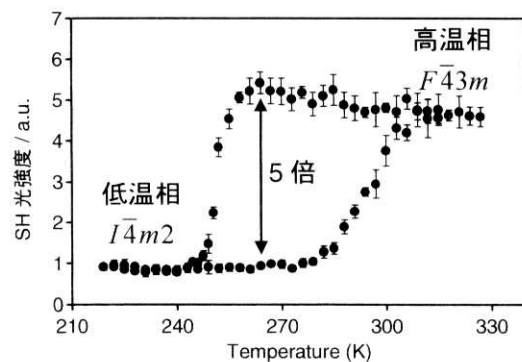


図 2: 錯体 **2** の SH 光強度温度依存性

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

(1) S. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, and K. Hashimoto

“ The observation of dielectric constant in a thermal phase transition compound by spectroscopic ellipsometry ”

J. Mater. Chem., 15, 3291-3295 (2005).

測定、データ解析

(2) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“ Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F43m-type Prussian Blue Analogues ”

J. Am. Chem. Soc., 127, 11604-11605 (2005).

試料合成、測定、データ解析

(3) T. Nuida, T. Hozumi, W. Kosaka, S. Sakurai, S. Ikeda, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“ Colored magnetic films composed of cyano-bridged metal assemblies and magneto-optical functionalities ”

Polyhedron, 24 2901-2905 (2005).

(総説) 実験、構成

氏 名 織田 知宏

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

(1) 織田 知宏、松田 智行、所 裕子、橋本 和仁、大越 慎一
圧電性強磁性プルシアブルー類似体 $AM_A[M_B(CN)_6]$ における非線形磁気光学効果
第 55 回錯体化学討論会 (朱鷺メッセ、新潟)
2005 年 9 月 23 日

(2) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
The linear- and nonlinear-dielectric resonances in rubidium manganese hexacyanoferrate
Pacifichem2005 (Honolulu, Hawaii, USA)
2005 年 12 月 19 日

(2) 織田 知宏、松田 智行、所 裕子、竇角 敏也、橋本 和仁、大越 慎一
圧電性-強磁性体シアノ金属錯体における磁化誘起第二高調波発生
日本化学会第 86 春季年会 (日本大学工学部船橋キャンパス、千葉)
2006 年 3 月 29 日