

平成 16 年 3 月 17 日

氏名 寶角 敏也 

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15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ほうずみ としや 寶角 敏也	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	
申請時点での 学 年	博士課程 2 年	
研究題目	光磁性材料の設計と創製	
指導教官の所属・氏名	応用化学専攻 橋本和仁教授	

I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Cs}_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ の混合水溶液を +500mV(vs. Ag/AgCl) で定電位電解したところ、作用極が白金線の際は白金線上に単結晶が成長し、一方導電性のネサガラス (SnO_2) の時は電極上に薄膜が生成した。単結晶構造解析および元素分析の結果、単結晶の分子式は $\text{Cs}_{1.05}^{\text{I}}\text{Cu}_{1.75}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ であり、モリブデンイオンが 5 価から 4 価に還元されていることがわかった。また、元素分析および XRD の結果より薄膜試料も単結晶と同様の組成および構造であることがわかった。 Cu^{II} イオンには 2 種類の配位形態があり、 $\text{Cu}1$ は 5 配位で 4 角錐構造であり、 $\text{Cu}2$ は平面 4 配位である。また、 Mo の配位形態はバイキャップトリゴナルプリズムで、すべてのシアノ基の窒素サイトには Cu^{II} イオンが配位している。この錯体は常磁性体であるが、5 K において 450-500 nm の光を照射することで自発磁化 ($T_c = 23 \text{ K}$) が発現し、光照射後ヒステリシスループ ($H_c = 300 \text{ G}$) を示した (図 1, 2)。また、光照射後 200 K まで昇温することにより、自発磁化は消滅し常磁性体へ戻った。照射光の波長依存性に関して検討したところ、520 nm 以下の波長の光を照射することにより磁化の増加が観測された。光誘起強磁性のメカニズムを検討するため、低温で光照射前後の IR スペクトルの測定を行った。CN 伸縮振動に注目すると、光照射前は $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}$ に帰属されるピークのみが見られ、光照射によりこのピークが減少した。CN 伸縮振動は炭素側の金属イオンの価数に大きく影響されることから、光照射により Mo^{IV} から Cu^{II} に電子移動が起こり、 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-NC-Mo}^{\text{V}}$ となったと考えられる。 Mo^{V} に配位したシアノ基の振動子強度は Mo^{IV} に配位したシアノ基の振動子強度に比べて非常に小さいことが知られており、そのため新たなピークが見られなかったと考えられる。このように光による常磁性-強磁性転移に成功した。今後は光照射前後の XRD により、光照射による構造変化についても検討する予定である。

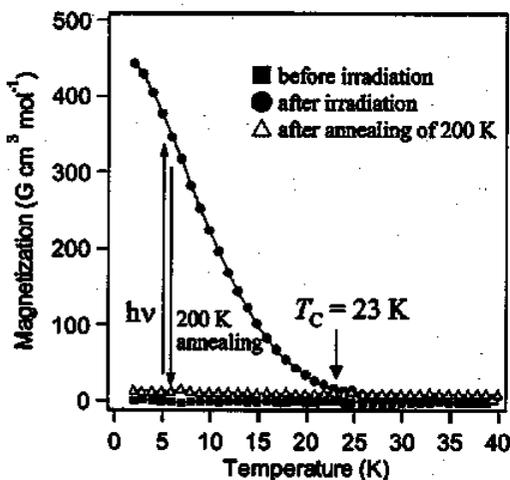


図 1. 光照射前後の磁化の温度依存性 ($H = 10 \text{ G}$)

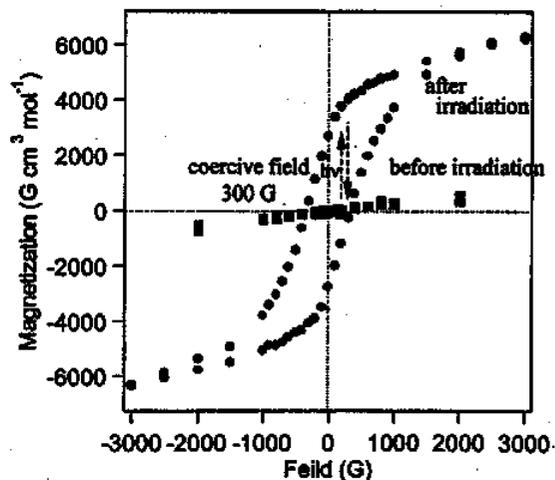


図 2. 光照射前後の磁化の磁場依存性 ($T = 2 \text{ K}$)

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) T. Hozumi, S. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto
"Cooling-rate dependent ferromagnetism in a two-dimensional cyano-bridged Sm(III)-W(V) complex"
J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 11571.
試料の合成、測定、データ解析
- (2) S. Ohkoshi, Y. Arimoto, T. Hozumi, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto
"Two-dimensional metamagnet composed of cyano-bridged Cu^{II}-W^V bimetallic assembly"
Chem. Commun., 2003, 2772.
試料の合成、測定、データ解析
- (3) S. Ohkoshi, T. Hozumi, M. Utsunomiya, M. Abe, and K. Hashimoto
"The observation of two compensation temperatures in a cobalt-manganese hexacyanochromate"
Physica B, 2003, 329, 691.
測定、データ解析
- (4) H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, T. Hozumi, and K. Hashimoto
"Magnetic specific heat of the low temperature phase of rubidium manganese hexacyanoferrate "
Chem. Phys. Lett., in press.
データ解析

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) 寶角敏也、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁

“オクタシアノ架橋型 CuMo 錯体の電解合成と光誘起磁化 “

第 53 回錯体化学討論会 (山形大)

平成 15 年 9 月 24 日

- (2) 寶角敏也、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁

“シアノ架橋型 CuMo 集積型金属錯体の電解合成と光磁性 “

2003 年電気化学秋季大会 (北海道大学)

平成 15 年 9 月 11 日

- (3) T. Hozumi, S. Ohkoshi, K. Hashimoto

“ Electrochemical synthesis and Photo-induced magnetization of a cyano-bridged
Cu(II)-Mo(IV) complex “

10th SIEMME, Beijing (China)

平成 15 年 10 月 31 日

- (4) 寶角敏也、大越慎一、有元洋一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁

“オクタシアノ架橋型 Cu-W 錯体の構造とメタ磁性 “

日本化学会第 84 春季年会 (関西学院大学)

平成 16 年 3 月 28 日