

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 松田 智行



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18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	まつだ ともゆき 松田 智行	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	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	工学系研究科応用化学専攻 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)

電子状態に双安定性を有する材料では、光によって状態間をスイッチングすることができる可能性があるため、光に応答する磁性材料を設計する上で双安定性を付与することが非常に重要であると考えられる。そのような観点から、当研究室ではプルシアンブルー類似体を用いて研究を行っており、その中で $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体が 75 K の温度ヒステリシスを伴った電荷移動相転移現象を示すことを見出している。本研究では、ルビジウムイオンの代わりにセシウムイオンを用いた $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 錯体の合成を行い、その熱および光誘起による電荷移動相転移現象について検討を行った。合成した $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 錯体のうち代表的な試料の組成を表 1 に示す。2 - 4 では、Cs イオン含有量が 1 を超えており、図 1 に示すような構造の錯体を得られたと考えられる。錯体 1 は磁化率の温度依存性において相転移現象を示さなかったが、XRD の温度依存性を詳細に検討したところ、300 K から 20 K の温度領域で格子定数が変化しない、ゼロ熱膨張という興味深い現象を示すことを見出した。一方、2 - 4 では磁化率の温度依存性に温度ヒステリシスを伴う相転移現象を示した(表 1)。IR スペクトルの温度依存性により、この相転移現象は高温相における $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ と低温相における $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ との間の電荷移動型相転移現象であることがわかった。また、XRD パターンの温度依存性を測定した結果、立方晶系のまま格子定数は低温相の方が小さくなる変化を示した。極低温における磁気特性の測定の結果、低温相は自発磁化を示し、キュリー温度(T_c) が 5.6 K (2), 5.0 K (3), 4.3 K (4)である強磁性体であった。そこで、最も T_c の高い、錯体 2 の光磁性現象について検討を行った。 T_c 以下の 3 K において、532 nm のレーザーを照射したところ自発磁化が消失し、光照射後 150 K で熱処理をすることで、元の状態に戻った(図 2)。光照射後の電子状態について、IR スペクトルによって検討を行ったところ、低温相における $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ から $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}$ の電子状態へ変化したことから、光磁性現象は電荷移動により発現していることが分かった。以上のように、 $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 錯体は、熱および光によって電子状態を制御することができる材料であることがわかった。

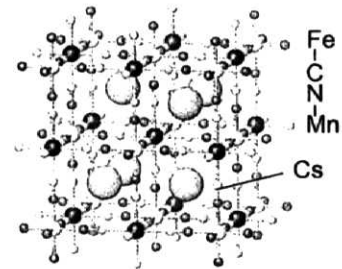


図 1 $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 錯体の構造の模式図

表 1 合成した錯体の組成および $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$

錯体	組成式	$T_{1/2\downarrow}$ / K	$T_{1/2\uparrow}$ / K
1	$\text{Cs}^{1.94}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.21}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.70} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	-	-
2	$\text{Cs}^{1.51}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.51}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.49}$	175	233
3	$\text{Cs}^{1.57}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.57}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.43}$	190	231
4	$\text{Cs}^{1.78}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.78}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.22}$	207	225

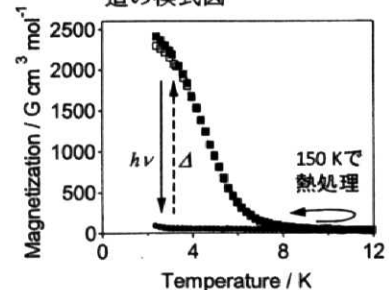


図 2 錯体 2 における光磁性

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) T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi

“Charge-transfer phase transition and zero thermal expansion in caesium manganese hexacyanoferrates”

Dalton Trans., 2006, 5046-5050.

試料の合成、測定、データ解析

- (2) T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi

“Photo-induced charge transfer phase transition in cesium manganese hexacyanoferrate”

J. Appl. Phys., in press.

試料の合成、測定、データ解析

- (3) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto

“Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism in a Rubidium Manganese Hexacyanoferrate”

Angew. Chem. Int. Ed., in press.

測定、データ解析

- (4) H. Tokoro, T. Matsuda, S. Miyashita, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“Crystal Structures of Photo-induced Phase and Rapidly-cooled Phase in $\text{Rb}_{0.73}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.91} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue Analog”

J. Phys. Soc. Jpn., 2006, 75, 085004.

データ解析

氏 名 松田 智行

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) 松田智行、所裕子、橋本和仁、大越慎一

「セシウムマンガン鉄プルシアンブルー類似体における相転移とゼロ熱膨張現象」

第56回 錯体化学討論会 (広島大学)

2006/9/21.

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

“Thermal phase transition and zero thermal expansion in cesium manganese hexacyanoferrates”

PDSTM 2006 (The University of Tokyo)

2006/11/2.

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

“Photo-induced charge transfer phase transition in magnetic material of cesium manganese hexacyanoferrate”

MMM 2007, Baltimore (U.S.A.)

2007/1/9.