

平成 19 年 2 月 13 日

氏名 縫田 知宏



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	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 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	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)

1. $(\text{Fe}^{\text{II}}_{0.31}\text{Cr}^{\text{II}}_{0.69})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 強磁性薄膜における MSHG

本グループでは、強磁性集積型金属錯体における MSHG (磁化誘起第二高調波発生) 初観測として、 $(\text{Fe}^{\text{II}}_{0.31}\text{Cr}^{\text{II}}_{0.69})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 強磁性薄膜において、磁化により SHG (第二高調波) の偏光面が回転することを報告している。本研究では、この回転角の入射光波長依存性の検討を行った。実験は、磁気相転移温度 ($T_c = 190 \text{ K}$) 以下である 10 K 、外部磁場 1 T で行った。その結果、回転角変化は SH 光が 500 nm のとき最大となった (図 1)。本薄膜は、この波長領域に $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ の IT (intervalence transfer) バンドが存在する (図 1)。また本系では、テンソル解析により、SHG の結晶成分と磁化成分は直交していることがわかっており (図 1 挿図)、回転角の増大には磁化成分が寄与していると思われる。また楕円率についても同様の測定を行い、これらの測定値と解析解より、非線形感受率の結晶成分に対する磁化成分の大きさの比を求めたところ、その値は IT バンド付近でピークを持ち、大きさは 2.4% であった。これらの結果より、大きな回転角変化は、IT バンドによって磁化誘起成分が強く発現したためであると現在考えている。このように、MSHG 活性な系に IT バンドを導入することは、MSHG をエンハンスする手法として有効であるといえる。

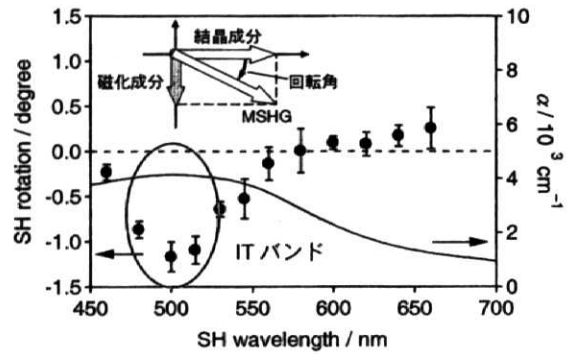


図 1 錯体 1 薄膜の SH 光回転角の波長依存性と吸収係数。挿図は MSHG 模式図。

このように、MSHG 活性な系に IT バンドを導入することは、MSHG をエンハンスする手法として有効であるといえる。

2. 焦電性集積型金属錯体における第二高調波発生

本グループで合成された新規集積型金属錯体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ は、空間群 $Fdd2$ に属し、自発電気分極を持つ焦電体である。このような結晶からは、SHG が期待されるので、 1064 nm の Nd:YAG レーザーを照射し、 532 nm の出射光の検出を行った。その結果、 532 nm 単色の SH 光が観測され、その SH 活性は、 KH_2PO_4 (KDP) の 12% という強い値を示した (図 2)。またこの錯体は、 150°C まで重量変化を示さず、また長時間のレーザー照射においても出射光の減少が観測されない、安定性に優れた SHG 材料であることがわかった。

さらに、別の新規焦電性集積型金属錯体 $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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。

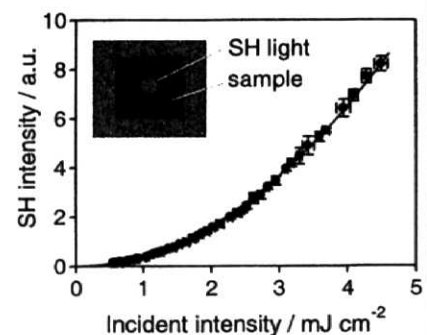


図 2 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ における SH 光強度の入射光強度依存性 (295 K)。実線は 2 次関数。

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, **T. Nuida**, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“Crystal Structure and Nonlinear Optical Effect of a Pyroelectric Crystal Composed of a Cyano-Bridged Cu-Mo Assembly”

Cryst. Growth Des., 6, pp1736-1737 (2006).

非線形光学効果に関する測定・解析

(2) **T. Nuida**, T. Hozumi, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“Nonlinear magneto-optical effects and photomagnetism of electrochemical synthesized molecule-based magnet”

J. Solid State Electrochem. in press.

(総説) 非線形磁気光学効果の項目に関する測定・解析

(3) W. Kosaka, **T. Nuida**, K. Hashimoto and S. Ohkoshi

“Crystal structure, magnetic property, and second harmonic generation of a three-dimensional pyroelectric cyano-bridged Mn-Mo complex”

Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.

非線形光学効果に関する測定・解析

氏 名 綾田 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) ○**T. Nuida**, S. Saito, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
“Magnetization-induced second harmonic generation in rubidium manganese hexacyanoferrate”
International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo, Japan (August, 2006, poster)
- (2) ○**綾田知宏**、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、広島大学東千田キャンパス(9月, 2006年, 招待講演).
- (3) ○**綾田知宏**、松田智行、所裕子、寶角敏也、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”
日本物理学会1006年秋季大会、千葉大学西千葉キャンパス(10月, 2006年, 口頭).
- (4) ○**T. Nuida**, S. Saito, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
“Second harmonic generation caused by the charge-transfer phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate”
Phase transition and Dynamics properties of Spin Transition Materials, Tokyo, Japan (November, 2006, poster)