

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Photo-induced magnetization in cyano-bridged copper-molybdenum complex”

Single crystal- and film-types of a three-dimensional cyano-bridged Cu-Mo bimetallic assembly, $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, were electrochemically prepared. When the compound was irradiated with 450-500 nm light at 5 K, a spontaneous magnetization with a Curie temperature of 23 K was observed. In this photoinduced magnetization, ferromagnetic ordering between Mo^{V} ($S = 1/2$) and Cu^{II} ($S = 1/2$) was produced by exciting the intervalence transfer band between molybdenum and copper.

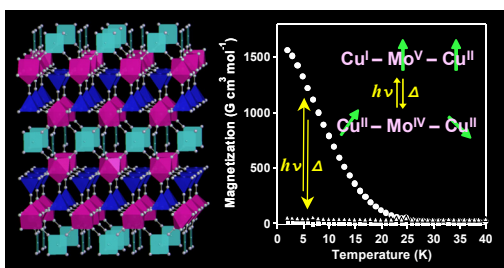


Fig. 1 Crystal structure and photo-induced magnetization in $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3864 (2005).

(2) “Spin-crossover in a $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ferromagnet”

A spin-crossover phenomenon in a cesium iron hexacyanochromate, which is a Prussian blue analog, was observed. This compound exhibited a thermal phase transition with transition temperatures of 211 K and 238 K due to a spin-crossover on Fe^{II} sites. This spin-crossover phase transition is accompanied by a lattice contraction of 0.38 Å, but maintains a face-centered cubic (fcc) structure. The LT phase showed a spontaneous magnetization with a magnetic ordering temperature of 9 K and the saturation magnetization at 2 K was $3.3 \mu_{\text{B}}$. This is the first observation of Fe^{II} spin-crossover in a series of Prussian blue analogs.

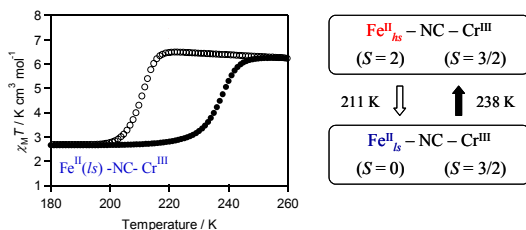


Fig. 2 Temperature dependence of $\chi_{\text{M}}T - T$ plots of $\text{CsFeCr}(\text{CN})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$.

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8590 (2005).

(3) “Nonlinear magneto-optical effects caused by piezoelectric ferromagnetism in Prussian blue analogues”

In $\text{AM}_A[\text{M}_B(\text{CN})_6]$ -type Prussian blue analogs, the M_A ion coordinates to six cyanonitrogen, and the A ion is located in the interstitial site of the lattice. It is noteworthy that the position of the A ion in this type of crystal produces a rotoinversion operator. Hence, the crystal structure is noncentrosymmetric and SHG active. In this work, we observed SHG and MSHG with $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The temperature dependence of the SH intensity showed that the SH intensity was nearly constant between 295 and 55 K, but the SH intensity increased below 55 K and the intensity at 5 K was 1.9 times larger than the intensity at 295 K. This temperature dependence corresponds to the temperature dependence of magnetization of this system (Co^{II} : $S = 3/2$; Cr^{III} : $S = 3/2$), which is a ferromagnet with a T_{C} of 46 K.

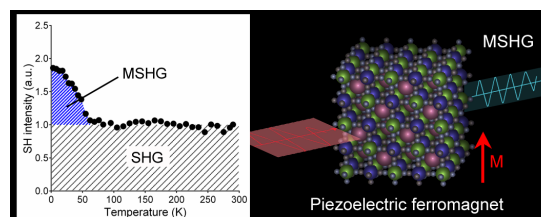


Fig. 3 Temperature dependence of the SH intensity generated from $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and schematic illustration of SHG.

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).

(4) “Magnetization-induced third harmonic generation (MTHG) in a Bi,Al:YIG ”

The magnetization-induced third harmonic generation (MTHG) was observed with a $\text{Y}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{3.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{12}$ (Bi,Al:YIG) magnetic film. Applying a longitudinal external magnetic field rotated the polarization plane of the TH wave. The TH rotation angle was 4.1° at 2.67 eV (incoming wave: 0.89 eV) in a magnetic field of 1.0 kOe. Based on the symmetry analysis, the TH rotation was understood by an apparition of a magnetic term of $\chi_{yxx}(\mathbf{M})$ in a third-order nonlinear optical susceptibility. The estimated susceptibility at 2.9 eV was 6×10^{-13} esu.

1.(1)-7) *J. Appl. Phys.*, **97**, 013906 (2005).

1.(1)-13) *J. Opt. Soc. Am. B*, **22**, 196 (2005).

物性化学研究室

研究ハイライト

(1) オクタシアノ CuMo 錯体の光誘起磁化

混合原子価錯体($\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の単結晶及び薄膜を電気化学的に合成した。結晶構造は、Cu と Mo がシアノ基により架橋された3次元構造をしている。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、照射後ヒステリシスループ($H_C = 300 \text{ G}$)を示した。この光誘起磁化現象は、照射により $\text{Mo}^{\text{IV}} (S=0)$ から $\text{Cu}^{\text{II}} (S=1/2)$ へ電子移動がおり、生成した $\text{Mo}^{\text{V}} (S=1/2)$ と電子を受けとっていない $\text{Cu}^{\text{II}} (S=1/2)$ の間で強磁性的な相互作用が働いたためであると考えられる。

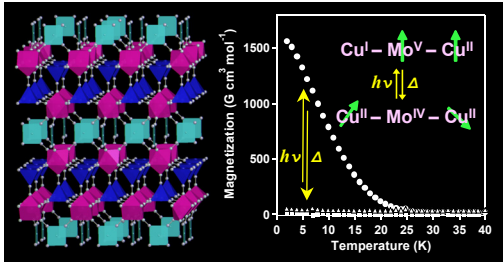


図1 $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造および光誘起磁化

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3864 (2005).

(2) CsFeCr 強磁性錯体におけるスピントロクロオーバー現象

プルシアンブルー型構造の $\text{CsFeCr}(\text{CN})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 錯体において Fe^{II} サイトでのスピントロクロオーバーを観測した。磁化率の測定より、本錯体は27 Kの温度ヒステリシスを伴う相転移現象を示し、転移温度は、高温相から低温相が211 Kで、低温相から高温相では238 Kであった。IRスペクトルの温度変化測定からは転移温度付近で $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}(\text{hs})$ の吸収ピークが $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}(\text{ls})$ に変化することが確認された。XRDの温度変化測定では高温相から低温相への転移に伴い、fcc構造を保ったまま格子定数が10.708 Åから10.330 Åへと変化した。本錯体の低温相は、9 K以下で自発磁化を示し、2 Kでの

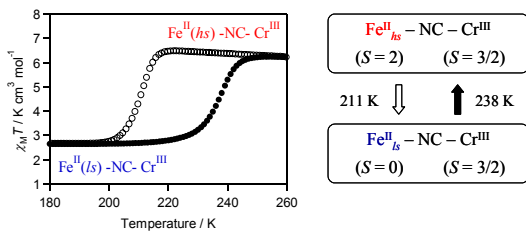


図2 $\text{CsFeCr}(\text{CN})_6 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の磁化率の温度依存性

飽和磁化の値が $3.3 \mu_B$ のフェロ磁性体であった。プルシアンブルー類似体における Fe^{II} のスピントロクロオーバーは本例が初めてである。

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8590 (2005).

(3) 圧電性強磁性プルシアンブルー類似体における非線形磁気光学効果

$\text{AM}_A[\text{M}_B(\text{CN})_6]$ 型プルシアンブルー類似体では、 M_A イオンは6つのシアノ窒素に結合しており、またAイオンは格子間に位置している。この結晶においてAイオンの位置は回反操作を生み出す。従って、結晶構造は反転対称性が破れており、SHG活性であることが期待される。 $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ のSH光強度の温度依存性を測定した結果、SH光強度は、295 Kから55 K付近までは変化しなかったが、55 K以下ではSH光強度が急激に増大し、3 Kでは295 Kの1.9倍となった。この強度変化は、強磁性体 $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ($T_C = 46 \text{ K}$)の磁化温度曲線の変化とほぼ一致しており、MSHGが観測されていることが示唆された。

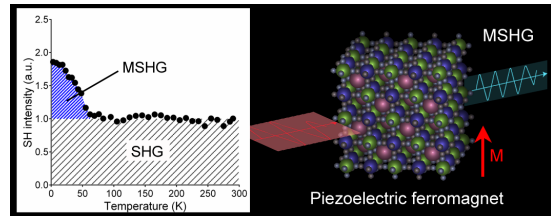


図3 $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ におけるSH強度の温度依存性およびSHGの模式図。

1.(1)-3) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).

(4) 磁性ガーネットの磁化誘起第三高調波発生(MTHG)

磁化誘起第三高調波発生(MTHG)に注目し、実験的に検出を試みた。透過配置で第三高調波発生の磁場依存性を観察するため、材料としてビスマス-イットリウム鉄ガーネット薄膜を用いた。作製したビスマス-イットリウム鉄ガーネット薄膜の測定を行った結果、出射THG信号の偏光面が、外部磁場に依存して回転することを確認した。磁化によって $\chi_{\text{xxxx}}(\mathbf{M})$ が大きく変化し、飽和磁化状態では $6 \times 10^{-13} \text{ esu}$ の非線形感受率が発生することを見出した。

1.(1)-7) *J. Appl. Phys.*, **97**, 013906 (2005).

1.(1)-13) *J. Opt. Soc. Am. B*, **22**, 196 (2005).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "The electrochemical synthesis, crystal structure, and photomagnetic properties of a three-dimensional cyano-bridged copper-molybdenum complex", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3864-3869 (2005).
- 2) W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Observation of spin crossover transition in a cesium iron hexacyanochromate", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8590-8591 (2005).
- 3) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Nonlinear magneto-optical effects caused by piezoelectric ferromagnetism in $F\bar{4}3m$ -type Prussian blue analogues", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604-11605 (2005).
- 4) X. D. Ma, T. Yokoyama, T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Electronic state and local structures of photomagnetic CuMo cyanides studied by x-ray-absorption spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **72**, 094107/1-094107/6 (2005).
- 5) T. Yamauchi, A. Nakamura, Y. Moritomo, T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Spectroscopic investigation of the dynamical behavior of the photoinduced phase transition of $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Phys. Rev. B*, **72**, 214425/1-214425/6 (2005).
- 6) S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, and K. Hashimoto, "The addition effect of alkaline earth ions in the chemical synthesis of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystal exhibiting a huge coercive field", *J. Appl. Phys.*, **97**, 10K312/1-10K312/3 (2005).
- 7) J. Shimura, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Quantitative evaluation of nonlinear optical susceptibilities for magnetization-induced third harmonic generation", *J. Appl. Phys.*, **97**, 013906/1-013906/5 (2005).
- 8) H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Optical switching between bistable phases in rubidium manganese hexacyanoferrate at room temperature", *J. Appl. Phys.*, **97**, 10M508/1-10M508/3 (2005).
- 9) 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).
- 10) J. Jin, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Formation of spherical and rod-shaped $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals with large coercive field", *J. Mater. Chem.*, **15**, 1067-1071 (2005).
- 11) S. Ikeda, T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "The cyano-bridged gadolinium(III)-tungstate(V) bimetallic assembly having a one-dimensional structure", *Dalton Trans.*, 2120-2123 (2005).
- 12) S. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, and K. Hashimoto, "A surprisingly large thermal hysteresis loop in a reversible phase transition of a rubidium manganese hexacyanoferrate", *Chem. Mater.*, **17**, 81-84 (2005).
- 13) S. Ohkoshi, J. Shimura, K. Ikeda, and K. Hashimoto, "Magnetization-induced second harmonic generation and third harmonic generation in transparent magnetic films", *J. Opt. Soc. Am. B*, **22**, 196-203 (2005).
- 14) S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Reorientation phenomenon in the magnetic phase of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 1946-1949 (2005).
- 15) W. Kosaka, T. Ishihara, H. Yashiro, Y. Taniguchi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, "Synthesis of ferromagnetic CsCuCr Prussian blue analogue with a tetragonal structure", *Chem. Lett.*, **34**, 1278-1279 (2005).
- 16) 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).
- 17) F. Varret, K. Boukheddaden, E. Codjovi, I. Maurin, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto,

“Light-induced thermal hysteresis and intensity thresholds in molecular switchable solids, by mean-field macroscopic master equation approach: Discussion of the experimental data obtained for Co-Fe Prussian Blue Analogues”, *Polyhedron*, **24**, 2857-2863 (2005).

- 18) S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, “Magnetic and Mössbauer investigation of the photo-magnetic Prussian Blue analogue $\text{Na}_{0.32}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.74}\cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$: cooperative relaxation of the thermally quenched state”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8251-8256 (2005).
- 19) H. Irie, H. Saito, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, “Enhanced ferroelectric properties of nitrogen-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films”, *Adv. Mater.*, **17**, 491-494 (2005).

2. 総説・解説

- 1) S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto, “Temperature- and photo-induced phase transition in rubidium manganese-hexacyanoferrates”, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1830-1840 (2005).
- 2) 大越慎一：「湿度センシティブな磁性材料」, *機能材料*, **25**, 47-52 (2005).

3. 著書

- 1) K. Inoue, S. Ohkoshi, and H. Imai: “Chiral molecule-based magnets” in “Magnetism; Molecule to Materials V” edited by J. S. Miller and M. Drillon (Wiley-VCH, 2005), pp.41-70.

4. その他

- 1) S&T Today 1月号 「トピックス：湿度変化で磁性が変わる新材料を合成」
- 2) The Japan Journal, April vol. 1, No. 12 “The Humidity-Responsive Magnet”
- 3) 化学と工業, **58**(2), 138 (2005). "ニュースから" 「湿度で磁化強度が変化する材料」
- 4) ポピュラーサイエンス誌, **6**, 97 (2005) 「未来を変える人々：空想が世界を動かす」
- 5) MSJ 技術情報 第6号 「 γ -酸化鉄ナノロッドの大きな保磁力」
- 6) 藤田誠、河野正規、吉沢道人、中林耕二、大越慎一 「ラジカル分子を内包している金属錯体」
2004年3月9日出願、日本、特開 2005-255545