

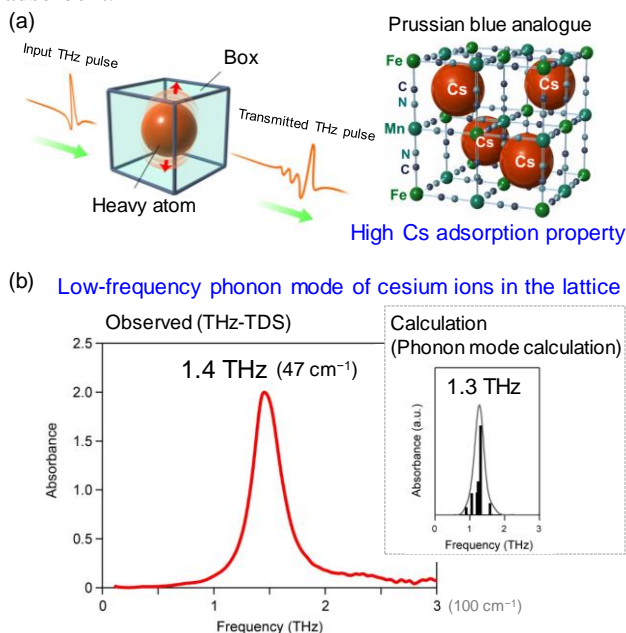
# SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) Development of non-contact detection method of cesium ion using terahertz light

Based on a new concept that a heavy atom trapped in a box would vibrate slowly (Fig. 1a), we conducted terahertz spectroscopy and phonon mode calculations for a cyanido-bridged manganese-iron complex encapsulating cesium ions, and revealed that the trapped cesium ions have a very low-frequency vibrational mode which can be detected by terahertz light.

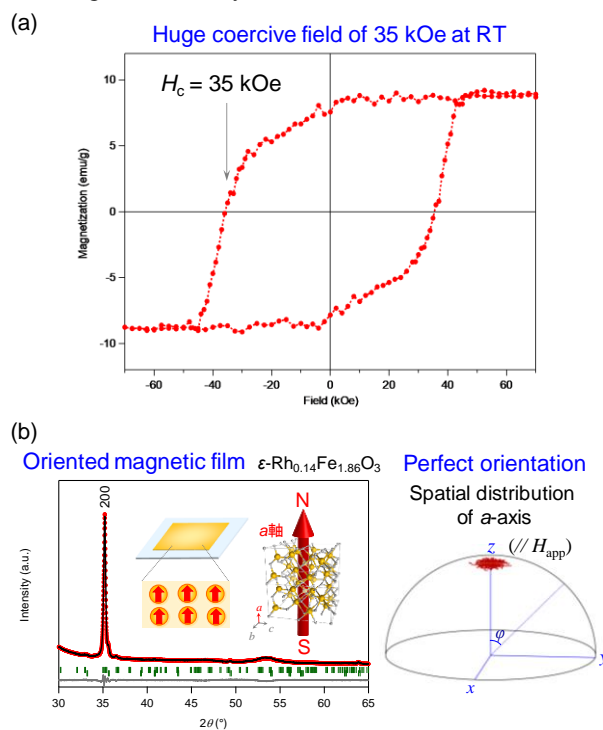
The cyanido-bridged manganese-iron complex,  $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ , has a three-dimensional network structure with the cesium ions trapped inside the cubic lattices (Fig. 1a). First-principles phonon mode calculation for this material predicts that cesium ions should have a very low-frequency vibrational mode of 1.3 THz. In fact, we observed an absorption at a very low-frequency of 1.4 THz by terahertz time-domain spectroscopy measurements (Fig. 1b). Furthermore, this characteristic THz absorption band, originating from cesium ions trapped in the cubic lattices of cyanido-bridged manganese-iron complexes, can be applied for a novel method to detect radioactive cesium ions using terahertz light, a non-contact detection approach in hazardous environments. Furthermore, the cyanido-bridged manganese iron complex has a saturated Cs adsorption capability of  $511 \pm 55$  mg/g, which exceeds the value of Prussian blue, a well-known cesium adsorbent.



**Fig. 1** (a) Schematic illustration and crystal structure of  $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ . (b) THz spectrum (left) and calculated absorption spectrum from phonon mode calculation (right) of  $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ .  
1.(1)-1 *Scientific Reports*, **7**, 8088 (2017).

### (2) Magnetic film using Rh-substituted $\epsilon$ -iron oxide exhibiting the largest coercive field in the history of ferrites

Ferrite magnets are used for various purposes due to their chemical and thermal stability. However, their magnetic coercive force is low, and further improvement is desired. In this work, rhodium-substituted epsilon iron oxide ( $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ) nanoparticles were dispersed in a resin, and magnetic films were fabricated by magnetic field orientation. The coercive field ( $H_c$ ) reached 35 kOe at 300 K (Fig. 2a). Conventional hard ferrite magnets, such as barium ferrite, show low-temperature demagnetization below 233 K. However, the developed rhodium-substituted  $\epsilon$ -iron oxide magnetic film exhibits a large coercive field of 45 kOe even at 200 K. XRD pattern of the magnetic film of Rh-substituted  $\epsilon$ -iron oxide showed a strong reflection at  $35.2^\circ$ , corresponding to the 200 direction. Lotgering factor  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ), which indicates the orientation degree of the crystals, was a very high value of 0.96. This means that the  $a$ -axes of the  $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$  nanoparticles are almost perfectly oriented in the direction perpendicular to the film (Fig. 2b). The observed large coercive field is attributed to the orbital angular momentum on the Rh ion originating from the strong Fe–O–Rh hybridization.



**Fig. 2** (a) XRD pattern of  $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$  magnetic oriented film (left). Inset shows the schematic illustration of the film and the crystal structure. Crystal orientation distribution in the oriented film (right). (b) Magnetic hysteresis loop of the oriented film at room temperature.  
1.(1)-2 *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13268–13271 (2017).

研究ハイライト

(1) テラヘルツ光を用いた非接触セシウムイオン検出法の開発

重い原子をある大きさの箱に閉じ込めるとゆっくりと振動するのではないかと着想し (図 1a)、シアノ架橋マンガーン鉄錯体の立方体状の箱の中にセシウムイオンを閉じ込め、箱の中のセシウムイオンの振動モードをテラヘルツ分光およびフォノンモード計算から明らかにした。セシウムイオン内包シアノ架橋マンガーン鉄錯体  $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$  は、立方格子が連なった3次元ネットワーク構造を有し、その立方格子中の空間にセシウムイオンが捕捉されている (図 1a)。第一原理フォノンモード計算より、この立方体空間に閉じ込められたセシウムイオンは 1.3 THz の非常に低い低周波数の振動モードを有することを予測し、実際に、テラヘルツ時間領域分光測定により、1.4 THz という非常に低い周波領域の吸収を観測した (図 1b)。このテラヘルツ吸収は、シアノ架橋マンガーン鉄錯体の立方体状の箱に閉じ込められたセシウムイオンに特有のものであるため、テラヘルツ光を用いた新しいセシウムイオン検出法として利用できると考えられ、特に、危険な環境でセシウムイオンを非接触検出する手段として有望である。さらに、今回開発したシアノ架橋マンガーン鉄錯体は、セシウムイオンの飽和吸着量が  $511 \pm 55$  mg/g であり、セシウム吸着材として知られているプルシアンブルーよりも多くのセシウムイオンを吸着できる材料である。

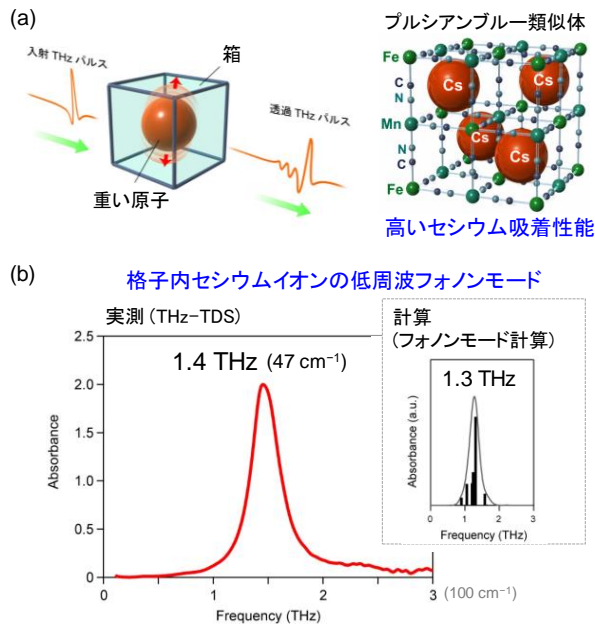


図 1 (a) 概念図および  $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$  結晶構造。(b) THz スペクトルとフォノンモード計算。  
1.(1)-1) *Scientific Reports*, **7**, 8088 (2017).

(2) フェライト史上、最高の保磁力を有するロジウム置換型  $\epsilon$  酸化鉄磁性フィルム

フェライト磁石はその化学的・熱的安定性から様々な用途で使用されているが、保磁力が小さく、その向上が望まれている。本研究では、ロジウム置換型イプシロン酸化鉄 ( $\epsilon$ - $\text{Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ ) ナノ微粒子を樹脂に分散し、磁場配向させた磁性フィルムを作製し、300 K で 35 kOe というフェライト磁石の中で最大の保磁力( $H_c$ )を達成した (図 2)。バリウムフェライトなどの従来のハードフェライト磁石は、233 K 以下の温度で保磁力が低減する低温減磁が起こるが、今回開発したロジウム置換型  $\epsilon$  酸化鉄磁性フィルムは、200 K においても 45 kOe という大きな保磁力を有している。ロジウム置換型  $\epsilon$  酸化鉄磁性フィルムの XRD パターンは、 $35.2^\circ$  に 200 方向の強い反射を示し、結晶の配向度を表す Lotgering 因子  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ) は 0.96 と非常に高い値であった。これは、 $\epsilon$ - $\text{Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$  ナノ微粒子の  $a$  軸がフィルムに垂直な方向にほぼ完全配向していることを意味している (図 2a)。今回観測された大きな保磁力は、強い Fe-O-Rh の混成に由来するロジウムイオンの軌道角運動量に起因していると考えられる。

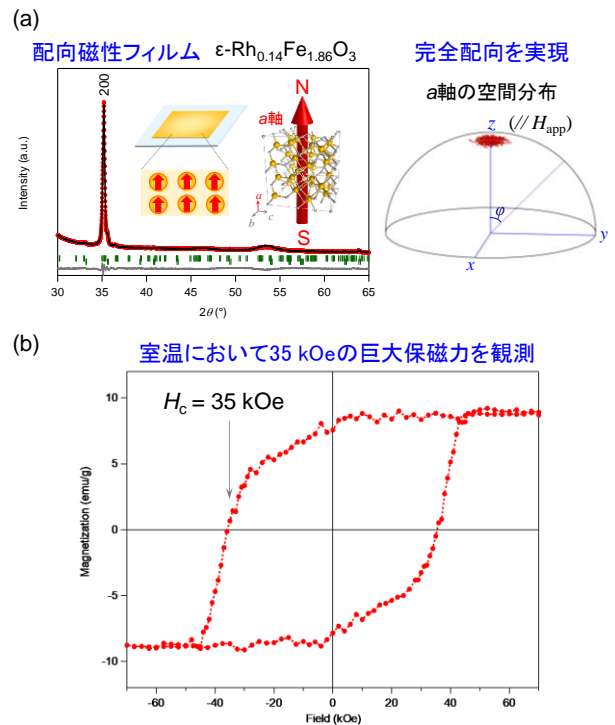


図 2 (a)  $\epsilon$ - $\text{Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$  磁場配向フィルムの XRD パターン、配向フィルム模式図と結晶構造 (挿図)、結晶配向分布。(b) 磁気ヒステリシスループ。  
1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13268–13271 (2017).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, K. Chiba, R. Fujiwara, and H. Tokoro, "Cesium detection by terahertz light", *Scientific Reports*, **7**, 8088 (2017).
- 2) S. Ohkoshi, K. Imoto, A. Namai, S. Anan, M. Yoshikiyo, and H. Tokoro, "Large coercive field of 45 kOe on oriented magnetic film composed of metal-substituted  $\epsilon$ -iron oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13268–13271 (2017).
- 3) K. Kobayashi, M. Taguchi, M. Kobata, K. Tanaka, H. Tokoro, H. Daimon, T. Okane, H. Yamagami, E. Ikenaga, and S. Ohkoshi, "Electronic structure and correlation in  $\beta$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **95**, 085133/1–7 (2017).
- 4) S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, Y. Umetsu, M. Komine, R. Fujiwara, H. Tokoro, K. Chiba, T. Soejima, A. Namai, Y. Miyamoto, T. Nasu, "Phonon mode calculation, Far- and Mid-infrared, and Raman spectra of  $\epsilon$ -Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 5812–5819 (2017).
- 5) M. Reczyński, S. Chorazy, B. Nowicka, B. Sieklucka and S. Ohkoshi, "Dehydration of octacyanido-bridged Ni<sup>II</sup>-W<sup>IV</sup> framework towards negative thermal expansion and magneto-colorimetric switching", *Inorg. Chem.*, **56**, 179–185 (2017).
- 6) S. Chorazy, K. Kumar, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Fine Tuning of Multicolored Photoluminescence in Crystalline Magnetic Materials Constructed of Trimetallic Eu<sub>x</sub>Tb<sub>1-x</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] Cyanido-Bridged Chains", *Inorg. Chem.*, **56**, 5239–5252 (2017).
- 7) K. Nakabayashi, S. Chorazy, M. Komine, Y. Miyamoto, D. Takahashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Magnetic Lotus Root Based on a Cyanido-Bridged Co-W Metal Assembly", *Cryst. Growth Des.*, **17**, 4511–4515 (2017).
- 8) S. Chorazy, M. Rams, J. Wang, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Octahedral Yb(III) complexes embedded in [Co<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]-bridged coordination chains: combining sensitized near-infrared fluorescence with slow magnetic relaxation", *Dalton Trans.*, **46**, 13668–13672 (2017). (Highlighted at Inside Cover Picture)
- 9) S. Chorazy, J. J. Stanek, J. Kobylarczyk, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, and R. Podgajny, "Modulation of Fe<sup>II</sup> spin crossover effect in the nanosized {Fe<sub>9</sub>[M(CN)<sub>8</sub>]<sub>6</sub>} (M = Re, W) clusters by facial coordination of tridentate polyamine ligand", *Dalton Trans.*, **46**, 8027–8036 (2017).
- 10) T. Nasu, M. Yoshikiyo, H. Tokoro, A. Namai, and S. Ohkoshi, "First-principles calculations and optical absorption spectrum of a light-colored aluminum-substituted  $\epsilon$ -iron oxide magnet", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 531–534 (2017). (Highlighted at Cover Picture and Cover Profile)
- 11) M. Komine, S. Chorazy, K. Imoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "SHG-active Ln<sup>III</sup>-[Mo<sup>I</sup>(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sup>3-</sup> (Ln = Gd, Eu) magnetic coordination chains: a new route towards non-centrosymmetric molecule-based magnets", *Cryst. Eng. Comm.*, **19**, 18–22 (2017). (Highlighted at Back Cover Picture)
- 12) M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, and S. Ohkoshi, "Magnetic glass-film based on single-nanosize  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles", *AIP Advances*, **7**, 056218 (2017).
- 13) K. Imoto, S. Takano, and S. Ohkoshi, "Metal-substitution effect in a cyanido-bridged three-dimensional spin-crossover system", *Inorganics*, **5**, 63 (2017).
- 14) F. Hakoe, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, "Dielectric and optical constants of  $\lambda$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> film measured by spectroscopic ellipsometry", *Mater. Lett.*, **188**, 8–12 (2017).
- 15) P. M. Burrezo, N.-T. Lin, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, E. M. Calzado, P. G. Boj, M. A. Díaz García, C. Franco, C. Rovira, J. Veciana, M. Moos, C. Lambert, J. T. López Navarrete, H. Tsuji, E. Nakamura, J. Casado, "Bis(Aminoaryl) Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s Expand the Limits of Electronic Couplings", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2898–2902 (2017).
- 16) C. Ohde, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and H. Nishihara, "Supramolecular 2D Network Mediated

via Sulfur's  $\sigma$ -holes in a Conducting Molecular Crystal: Effects of its rigidity on Physical Properties and Structural Transition", *Cryst. Growth Des.*, **17**, 2203–2210 (2017).

- 17) R. Takano, R. Shintani, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and K. Nozaki, "Structures and physical properties of chemically reduced diindenololes and their  $\pi$ -extended derivatives", *Organometallics*, **36**, 2646–2653 (2017).
- 18) M. Mon, J. Vallejo, J. Pasán, O. Fabelo, C. Train, M. Verdaguer, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Nakagawa, and E. Pardo, "High proton conductivity in coordination polymers: role of the acidity constant of the proton donor", *Dalton Trans*, 15130–15137 (2017).
- 19) A. Ould Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi and E. Freysz, "Large Optical Third-Order Nonlinearities in a Switchable Prussian Blue Analogue", *Opt. Mater. Express*, **7**, 444–453 (2017).

## 2. 総説・解説

- 1) 大越慎一、生井飛鳥、「イプシロン型-酸化鉄( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )からなる高周波ミリ波吸収磁性材料の開発」  
工業材料, 65, 39–43 (2017).
- 2) 大越慎一、生井飛鳥、「イプシロン型-酸化鉄の超高周波ミリ波吸収特性」  
Material stage, 17, 12–18 (2017).
- 3) 大越慎一、「黒色酸化チタンのナノ微粒子化に関する研究-熱エネルギーを保持する蓄熱セラミックスの開発-」  
NanotechJapan Bulletin, 10 (2017).
- 4) 生井飛鳥、大越慎一、「ナノフェライト新材料～イプシロン酸化鉄」  
ふえらむ, 22, 77–81 (2017).
- 5) 大越慎一、「高性能ハードフェライト磁石「 $\epsilon$ 型ナノ酸化鉄」の研究開発～産学連携でIoT社会を支える技術の一角へ～」  
NanotechJapan Bulletin, 10 (2017).

## 3. 著書

- 1) S. Ohkoshi, "", *Progress in Photon Science*, Springer, Chapter 26, 263–277 (2017).
- 2) 大越慎一、所裕子、「長期的に熱エネルギー保存できる蓄熱セラミックス」  
フォノンエンジニアリング, エヌティーエス, 第49巻, 434–439 (2017).

## 4. その他

### (1) 受賞、評価記事

- 1) 第28回向井賞、大越慎一、平成29年5月.
- 2) ナノテク2017国際展示会「ナノテク大賞 産学連携賞」、平成29年2月.
- 3) ナノテク2017国際展示会「秀でた利用6大成果賞」、平成29年2月.
- 4) 日経産業新聞 2017.9.26(8面) “フェライト磁石性能向上 東大、保磁力高く”
- 5) 科学新聞 2017.9.22(1面) “室温で史上最高の保磁力35kOe 東大・筑波大がフェライト磁石開発”
- 6) 日経新聞電子版 2017.9.11 “東大と筑波大、フェライト磁石として史上最高の保磁力実現”
- 7) 化学工業日報 2017.9.21(10面) “東大-筑波大 フェライト磁石 世界最高の保磁力実現”
- 8) 日経産業新聞 2017.9.14(8面) “テラヘルツ光でセシウム検出 東大”
- 9) 科学新聞 2017.9.8(4面) “非接触でセシウムイオン検出 テラヘルツ光用いた手法開発”
- 10) 化学工業日報 2017.8.29(6面) “東大など 遠距離でセシウム検出 テラヘルツ光を利用”
- 11) 日刊工業新聞 2017.8.25(27面) “遠距離の放射性セシウム テラヘルツ光で検出”
- 12) 日経新聞電子版 2017.8.24 “東大と筑波大 テラヘルツ光を用いた遠距離セシウム検出法を開発”
- 13) *NanotechJapan Bulletin*, vol. 10, No. 3 “黒色酸化チタンのナノ微粒子化に関する研究 ～熱エネルギーを保持する蓄熱セラミックスの開発～”

- 14) 日刊工業新聞 2017.5.30 “向井賞に大越氏”
- 15) 神奈川新聞 2017.5.30 大越教授 第28回向井賞受賞関連記事
- 16) 科学新聞 2017.3.10(8面) “高性能ハードフェライト磁石「ε型酸化鉄」の基礎研究から市場展開までを確立”
- 17) 日刊工業新聞 2017.2.17(3面) “ナノテク大賞 産学連携賞受賞”
- 18) EETimes 2017.2.17 “ナノ酸化鉄、100GHz以上のミリ波も吸収”
- 19) 化学工業日報 2017.2.13(8面) “ナノ素材事業化に力 イプシロン型-酸化鉄 ミリ波制御用期待”

## (2) 特許

### <登録特許>

- 1) 大越慎一ら、「イプシロン型酸化鉄の保磁力向上方法およびイプシロン型酸化鉄」、2017年4月25日登録、米国、9633770
- 2) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粒子粉およびその製造方法、当該酸化鉄ナノ磁性粒子粉を含む酸化鉄ナノ磁性粒子薄膜およびその製造方法」、2017年8月15日登録、中国、ZL201480023656.3
- 3) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粒子粉およびその製造方法、当該酸化鉄ナノ磁性粒子粉を含む酸化鉄ナノ磁性粒子薄膜およびその製造方法」、2017年4月28日登録、日本、特許第6133749号
- 4) 大越慎一ら、「集積型金属錯体」、2017年9月1日登録、日本、特許第6198131号
- 5) 大越慎一ら、「C<sub>60</sub>Wオクタシアノ錯体」、2017年11月17日登録、日本、特許第6241844号
- 6) 大越慎一ら、「蓄放熱材および蓄放熱システム」、2017年1月27日登録、日本、特許第6080026号
- 7) 大越慎一ら、「電磁波吸収体及び膜形成用ペースト」、2017年10月31日登録、米国、9806427

### <出願特許>

- 8) 大越慎一ら、「金属置換型酸化チタン、及び金属置換型酸化チタン焼結体の製造方法」、2017年3月16日出願、日本、特願2018-507289
- 9) 大越慎一ら、「金属置換型酸化チタン、及び金属置換型酸化チタン焼結体の製造方法」、2017年3月16日出願、米国、US 16/086956
- 10) 大越慎一ら、「金属置換型酸化チタン、及び金属置換型酸化チタン焼結体の製造方法」、2017年3月16日出願、国際出願 PCT/JP2017/010769
- 11) 大越慎一ら、「磁性体、磁性トナー、及び磁性粉末」、2017年1月19日出願、中国、CN 201780007296.1
- 12) 大越慎一ら、「磁性体、磁性トナー、及び磁性粉末」、2017年1月19日出願、欧州、EP 17741495
- 13) 大越慎一ら、「磁性体、磁性トナー、及び磁性粉末」、2017年1月19日出願、米国、US 16/070902
- 14) 大越慎一ら、「磁性体、磁性トナー、及び磁性粉末」、2017年1月19日出願、国際出願 PCT/JP2017/001782
- 15) 大越慎一ら、「磁性体、磁性トナー、及び磁性粉末」、2017年1月19日出願、日本、特願2017-562897
- 16) 大越慎一ら、「高周波アンテナ素子、及び高周波アンテナモジュール」、2017年3月24日出願、米国、US15/468623
- 17) 大越慎一ら、「高周波アンテナ素子、及び高周波アンテナモジュール」、2017年3月28日出願、韓国、KR20170039194
- 18) 大越慎一ら、「高周波アンテナ素子、及び高周波アンテナモジュール」、2017年3月29日出願、独国、DE102017205290.2
- 19) 大越慎一ら、「蓄放熱性酸化チタンを含有する樹脂組成物とそれより得られるヒートストレージ材」、2017年3月24日出願、日本、特願2017-060226
- 20) 大越慎一ら、「車両の蓄熱放熱システム」、2017年6月5日出願、米国、US 15/613566
- 21) 大越慎一ら、「車両の蓄熱放熱システム」、2017年4月27日出願、独国、DE 102017109005.3
- 22) 大越慎一ら、「電波吸収体」、2017年6月30日出願、日本、特願2017-129752
- 23) 大越慎一ら、「イプシロン型酸化鉄複合磁性体の製造方法およびイプシロン型酸化鉄複合磁性体粉末ならびにそれを用いた磁性塗料および磁性部品」、2017年12月4日出願、日本、特願2017-232875