

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “A ferrimagnet with a continuous spin-crossover phenomenon”

A spin-crossover from $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=2)\text{-Nb}^{\text{IV}}(S=1/2)$ - $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=2)$ (high-temperature phase) to $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}(S=0)$ - $\text{Nb}^{\text{IV}}(S=1/2)\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=2)$ (low-temperature phase), in which half of the $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ centers transit to $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}$, occurs in $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$ (3-py= 3-pyridyl) with decreasing temperature. The low-temperature phase shows ferrimagnetism with a Curie temperature of 12 K owing to an antiferromagnetic interaction between the remaining $\text{Fe}^{\text{II}}(S=2)$ and the $\text{Nb}^{\text{IV}}(S=1/2)$ centers.

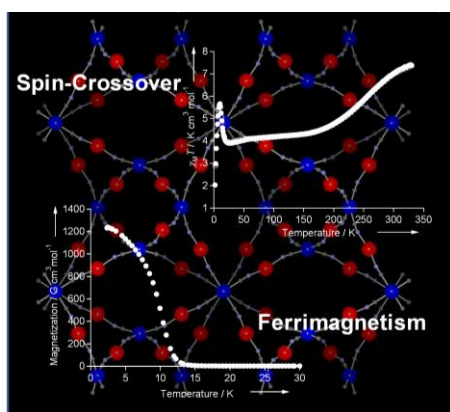


Fig. 1 Crystal structure and magnetic properties representing the spin-crossover (inset above) and the ferrimagnetism (inset below) of $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$.

1.(1)-1) *Angew.Chem. Int. Ed.*, 47, 6885 (2008).

(2) “A high-performance photo-reversible magnet”

A high-performance photo-reversible magnet has been developed. The prepared material, $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has the three-dimensional crystal structure composed of Co and W ions. When this material was irradiated by 840 nm light, the non-magnetic (paramagnetic) phase was changed to the magnetic (ferromagnetic) phase. This photo-generated magnetic phase showed a Curie temperature of 40 K and magnetic coercive field of 12 kOe (kilo Oersted). These values are the highest values in photo-magnets reported so far. In addition, when 532 nm light was irradiated to the photo-generated magnetic phase, the reverse change, i.e., from the magnetic phase to the non-magnetic phase, was observed. This material is a high-performance photo-reversible magnet for an optical magnetic memory device on next generation.

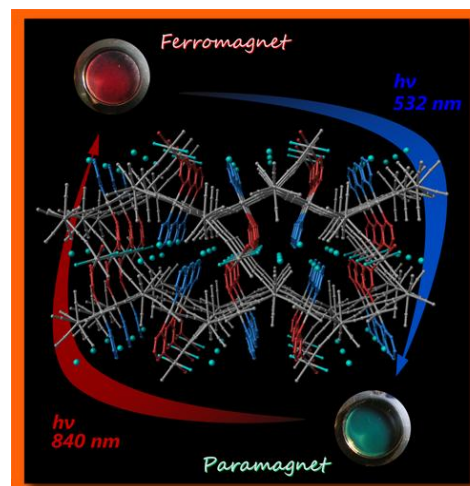


Fig. 2 Crystal structure and colors of the high-temperature and the low-temperature phases of $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.(1)-3) *Chem. Mater.*, 20, 3048 (2008).
(highlighted at the Cover picture)

(3) “Ferroelectricity in paramagnetic metal assembly”

A ferroelectricity in a copper octacyanomolybdate-based paramagnet, $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}^{\text{II}}: S=1/2, \text{Mo}^{\text{IV}}: S=0$) has been observed. This compound has a freezing point for the fixation of hydrogen bonding at 150 K. Around this temperature, an enhancement in the ferroelectricity and an increase in the dielectric constant are observed. The ferroelectricity of this system is classified into amorphous ferroelectrics, i.e., the electric poling effect induces an electric polarization, maintained by the structural local-disorder of hydrogen bonding and the 3-dimensional CN network.

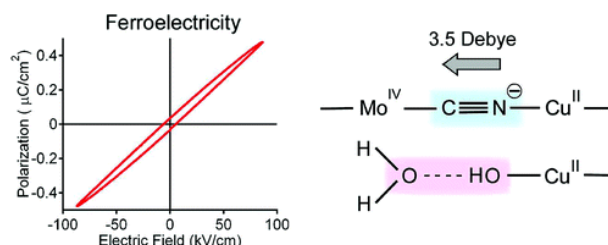


Fig. 3 Ferroelectricity in $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (left) and schematic illustration of electric polarization induced by the electric poling effect (right).

1.(1)-7) *Inorg. Chem.*, 47, 10810 (2008).

研究ハイライト

(1) 緩やかなスピנקロスオーバー現象を示すフェリ磁性体

鉄イオンとニオブイオンとがシアノ架橋された $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$ (3-py=3-pyridyl) を合成し、この物質が、冷却に伴って、全ての Fe^{II} が高スピン状態にある $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(\text{S}=2)\text{-Nb}^{\text{IV}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(\text{S}=2)$ (高温相) から、半分の Fe^{II} が低スピン状態に転移した $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{ls}}(\text{S}=0)\text{-Nb}^{\text{IV}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}(\text{S}=2)$ (低温相) への、緩やかなスピנקロスオーバー現象を示す磁性体であることを見出した。また、この物質は低温相において、高スピンの $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ と Nb^{IV} との間の反強磁性的相互作用により 12 K で強磁性転移するフェリ磁性体であることを示した。

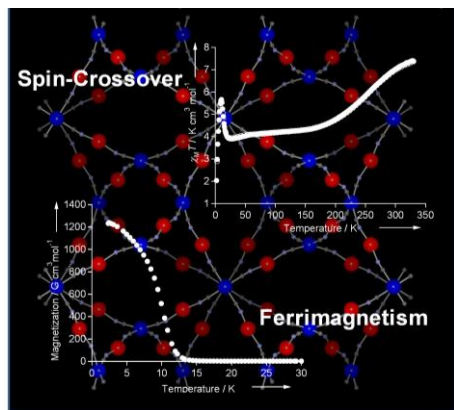


Fig. 1 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造と、スピנקロスオーバー現象 (上挿図) およびフェリ磁性転移 (下挿図) を示す磁気データ。

1.(1)-1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6885 (2008).

(2) 光で ON-OFF する磁石の開発

コバルトイオンとタングステンイオンがシアノ基で架橋した 3 次元構造体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{ピリミジン})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ において、2 種類の波長の光により磁石と非磁石の状態間を可逆的にスイッチングする光磁性現象を見出した。この物質は、840 nm の光を照射すると、色相が青色から赤色へと変化すると共に、磁石としての性質を示すようになる。一方、この光誘起磁石に 532 nm の光を照射すると磁化が消失し、元の状態に戻る。この現象は、光を照射することにより、コバルトとタングステンの間で、可逆的に電子移動が起こり、磁石状態と非磁石状態間を行き来する点にある。誘起された光強磁性相の磁気相転移温度 (40 K) および保磁力 (12 kOe) は、これまでに報告されて

いる光磁石の中で最も優れた値であり、特に保磁力は極めて高い値である。

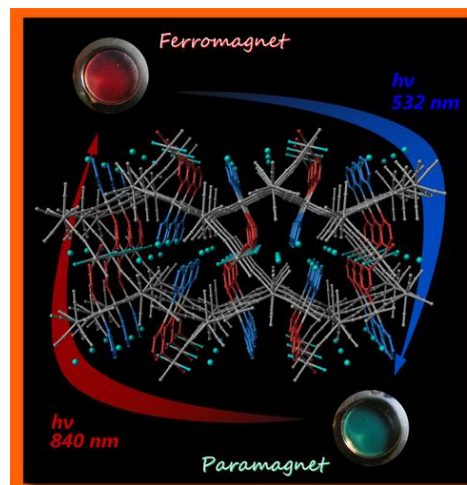


Fig. 2 CoW オクタシアノ錯体の結晶構造と高温相と低温相の色彩。

1.(1)-3) *Chem. Mater.*, 20, 3048 (2008).

(表紙に掲載)

(3) 強誘電性を示す金属錯体磁性体

常磁性体 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ において強誘電性を見出した。この物質は 150 K 付近で水素結合の凍結が見られ、強誘電性が増加した。この物質はアモルファス構造を持つことから、ポーリング現象によって生じた電気分極が、水素結合やシアノ基の 3 次元ネットワーク構造によって保持され、強誘電性が発現したと考えられる。通常、無機結晶の強誘電体は変位型か秩序-無秩序型に分類されるが、この物質は高分子において見られるアモルファス型の強誘電体であることが示された。

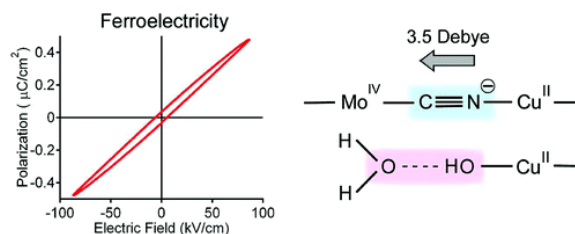


Fig. 3 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の強誘電性 (左図) とポーリング現象によって生じた電気分極の概念図 (右図)。

1.(1)-7) *Inorg. Chem.*, 47, 10910 (2008).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) "Observation of an Fe(II) spin-crossover in an iron octacyanonitrate-based magnet"
M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, and S. Ohkoshi
Angew. Chem. Int. Ed., 47, 6885-6887 (2008).
- 2) "Phase collapse caused by blue-light irradiation in a cyanobridged coordination polymer"
H. Tokoro and S. Ohkoshi
Appl. Phys. Lett., 93, 021906/1-3 (2008).
- 3) "Crystal structure, charge-transfer-induced spin transition, and photoreversible magnetism in a cyano-bridged cobalt-tungstate bimetallic assembly"
S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, and H. Tokoro
Chem. Mater., 20, 3048-3054 (2008). (highlighted at the Cover picture)
- 4) "Visible-light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate"
H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. Loutete-Dangui, K. Boukheddaden, and S. Ohkoshi
Chem. Mater., 20, 423-428 (2008).
- 5) "Continuous change of second-order nonlinear optical activity in a cyano-bridged coordination polymer"
S. Ohkoshi, T. Matsuda, S. Saito, T. Nuida, and H. Tokoro
J. Phys. Chem. C, 112, 13095-13098 (2008).
- 6) "Preparation of the nanowire form of ϵ -Fe₂O₃ single crystal and a study of the formation process"
S. Sakurai, K. Tomita, H. Yashiro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
J. Phys. Chem. C, 112, 20212-20216 (2008).
- 7) "Observation of Ferroelectricity in a Copper Octacyanomolybdate-based Paramagnet"
K. Nakagawa, H. Tokoro, and S. Ohkoshi
Inorg. Chem., 47, 10810-10812 (2008).
- 8) "Pressure-temperature phase diagram for charge-transfer transition in Cs[Co(3-CNpy)₂][W(CN)₈]"
J. E. Kim, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, and S. Ohkoshi
Phys. Rev. B, 77, 012101/1-4 (2008).
- 9) "Dynamics of charge-transfer pairs in the cyano-bridged Co²⁺-Fe³⁺ transition-metal compound"
H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, and S. Ohkoshi
Phys. Rev. B, 77, 180301(R)/1-4 (2008).
- 10) "Spectroscopic ellipsometry investigations of the thermally induced first-order transition of RbMn[Fe(CN)₆]"
E. D. Loutete-Dangui, E. Codjovi, H. Tokoro, P. R. Dahoo, S. Ohkoshi, and K. Boukheddaden
Phys. Rev. B, 78, 014303/1-9 (2008).
- 11) "Fabrication of a high temperature superconductor micro-superconducting-quantum-interference-device magnetometer for magnetic hysteresis measurements"
K. Takeda, H. Mori, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. Nakamura, S. Kuriki, T. Hozumi, and S. Ohkoshi
J. Appl. Phys., 103, 07E911/1-3 (2008).
- 12) "High temperature superconductor micro-superconducting-quantum-interference-device magnetometer for magnetization measurement of a microscale magnet"
K. Takeda, H. Mori, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. Nakamura, S. Kuriki, T. Hozumi, and S. Ohkoshi
Rev. Sci. Instrum., 79, 033909/1-7 (2008).
- 13) "3D coordination metal-organic frameworks of octacyanomolybdate bridging between Cu₄ magnetic units"

- Z. X Wang, X. L. Li, H. Tokoro, B. L. Liu, P. Zhang, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Y. Song, and X. Z. Yo
Dalton Trans., 2103-2106 (2008).
- 14) “Large coercive field in magnetic-field oriented ϵ -Fe₂O₃ nanorods”
S. Sakurai, J. Shimoyama, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
Chem. Phys. Lett., 458, 333-336 (2008).
- 15) “Charge-transfer dynamics in cyano-bridged M_A-Fe system (M_A = Mn, Fe and Co)”
H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, and S. Ohkoshi
J. Phys. Soc. Jpn., 77, 093710 (2008).
- 16) “Three-dimensional manganese octacyanonitrate-based pyroelectric ferrimagnet”
W. Kosaka, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
Bull. Chem. Soc. Jpn., 81, 992-994 (2008).
- 17) “Poly[[hexa- μ -cyanido-manganese(II)iron(III)] pentahydrate]”
T. Matsuda, H. Tokoro, M. Shiro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
Acta Cryst. E, 64, i11-i12 (2008).
- 18) “Three-Dimensional bimetallic octacyanidometalates M^{IV}{(μ-CN)₄MnII(H₂O)₂}₂ · 4H₂O]_n (M = Nb, Mo, W)
synthesis, single-crystal x-ray diffraction and magnetism”
M. Herrera, P. Franz, R. Podgajny, M. Pilkington, M. Biner, Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, R. Garde,
Y. Dromzee, M. Julve, Sieclucka, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, and M. Verdager
Compt. Rend. Chim., 1192-1199 (2008).
- 19) “Poly[diuaquapenta- μ -cyanido-tricyanido-bis(4-cyanopyridine)-di- μ -pyrimidine-tricopper(II) ditungstate(IV)
dihydrate]”
S. Kaneko, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi
Acta Cryst. E, 64, m1442-m1443 (2008).

2. 総説・解説

- 1) “金属錯体がつくり出す新しい磁性体”
現代化学, 2008年2月号, 51. (表紙掲載)
- 2) “100GHz 帯域ミリ波吸収磁性材料の開発”
未来材料, 8, 18 (2008).
- 3) “高性能ミリ波吸収磁性材料”
セラミックス, 43(2), 147 (2008).
- 4) “磁気化学を基盤とした新規磁気物性の創出に関する研究”
電子スピンスイエンズ学会誌, 6, 177 (2008).
- 5) “光の照射によって ON-OFF する磁石の開発”
科研費 NEWS, 2, 6 (2008).

3. 著書

- 1) “光磁性現象と非線形磁気光学現象”
錯体化学会選書 3 金属錯体の現代物性化学, 三共出版, 268-277 (2008).

4. その他

[新聞・雑誌掲載]

- 1) 科学新聞 2008.1.11 (6面) “日本学術振興会賞受賞(大越)”に関する記事
- 2) 産経新聞 2008.2.18 (9面) “学術奨励賞 5人決まる”
- 3) 日刊工業新聞 2008.2.13 (24面) “日本学士院、今年度学術奨励賞に大越教授ら 5人”
- 4) 朝日新聞 2008.2.13 (33面) “日本学士院学術奨励賞”に関する記事

- 5) 読売新聞 2008.2.13 (37 面) “第 4 回学士院学術奨励賞に 5 人”
- 6) 科学新聞 2008.2.22 (8 面) “磁気化学の大越慎一氏ら 若手 5 氏に学士院学術奨励賞”
- 7) 朝日新聞 2008.3.17 (31 面) “探求人 大越慎一 化学の視点で電子に挑む”
- 8) 教育学術新聞 2008.2.27 (4 面) “日本学士院学術奨励賞” に関する記事
- 9) 化学工業日報 2008.5.8 (5 面) “酸化鉄系ナノ磁性材料”
- 10) 日経産業新聞 2008.5.8 (11 面) “コバルト系化合物 レーザー光で磁石に 東大”
- 11) 化学工業日報 2008.5.8 (1 面) “最高性能の光誘起磁石 東大”
- 12) 日刊工業新聞 2008.5.15 (21 面) “東大 光スイッチング磁石 レーザー波長で制御”
- 13) 朝日新聞 2008.5.19 (9 面) “光スイッチング磁石”
- 14) 東京新聞 2008.5.20 (21 面) “光で磁石をオンオフ”
- 15) 中日新聞 2008.5.20 (10 面) “光で磁石をオンオフ”
- 16) 東大新聞 2008.6.10 (1 面) “大越教授 光で自在に磁気切り替え”
- 17) 日本学士院ニュースレター 2008.4.14 (6 面) “第 4 回日本学士院学術奨励賞”
- 18) 日本科学未来館 deep science 6 月号に記事が掲載される。
- 19) 子供の科学 7 月号 p.6 “最高の光磁石を開発”
- 20) 週刊新潮 7 月 3 日号 “掲示板／大越慎一 東京大学大学院教授”
- 21) JSPS Quarterly 24 号 “Dr. Shin-ichi Ohkoshi / Design and demonstration of new magnetic properties based on magneto chemistry”

[特許]

- 1) 大越慎一, 他 5 名, 欧州特許出願 07740945.6
- 2) 大越慎一, 他 5 名, 中国特許出願 200780011259.4
- 3) 大越慎一, 他 4 名, 国際出願 PCT/JP2008/59976
- 4) 大越慎一, 他 2 名, 特願 2008-21918
- 5) 大越慎一, 他 2 名, 特願 2008-39418
- 6) 大越慎一, 他 2 名, 特願 2008-048876
- 7) 大越慎一, 他 4 名, 特願 2008-222345
- 8) 大越慎一, 他 2 名, 特願 2008-225121
- 9) 大越慎一, 他 1 名, 特願 2008-268637
- 10) 大越慎一, 他 4 名, 特願 2008-309378
- 11) 大越慎一, 他 5 名, 特願 2008-330752