

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

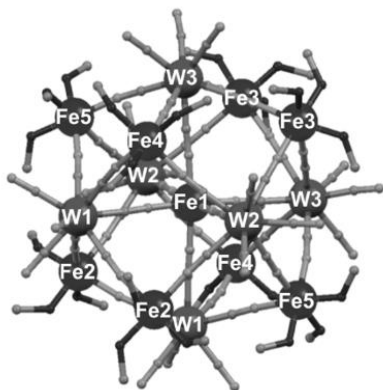
Annual Research Highlights

(1) “Mixed-valence cluster showing charge transfer phase transition with reversed thermal hysteresis loop”

We have synthesized a cyanido-bridged metal cluster $\text{Fe}_9[\text{W}(\text{CN})_8]_6$ (**Fe₉W₆**) composed of octacyanotungstates and iron ions, and revealed a charge transfer phase transition with a reversed thermal hysteresis loop.

The green block crystals were obtained. The single-crystal X-ray structural analysis shows a spherical cluster containing nine Fe and six W (Fig. 1). Differential scanning calorimetry (DSC) indicated a first order phase transition around 200 K. ^{57}Fe Mössbauer effect spectra reveal the valence electronic states at high temperature phase and low temperature phase, that is, $(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}})_7(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{W}^{\text{IV}})_2(\text{W}^{\text{V}})_4$ and $(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}})_3(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}})_6(\text{W}^{\text{IV}})_6$, respectively. This charge transfer phase transition was also confirmed by temperature dependences of magnetic susceptibility (χ) and IR spectrum. In the room temperature IR spectrum, the peaks at 2187 and 2164 cm^{-1} were observed, while the band in the range of 2160–2080 cm^{-1} dominated. This result suggests the change of the valence state from W^{V} to W^{IV} accompanied with the decrease of temperature. In addition, the temperature-dependent magnetic susceptibility shows the change of the χ value with a reversed thermal hysteresis loop, corresponding to the charge transfer.

(a)



(b)

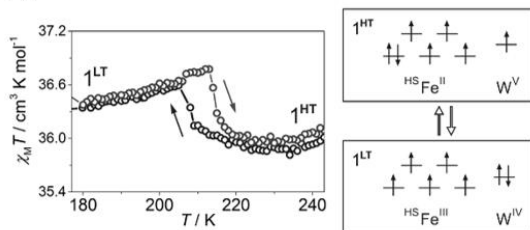


Fig. 1 (a) Molecular structure of **Fe₉W₆**, (b) temperature-dependent magnetic susceptibility (left) and the change of the valence electronic state (right). **1^{LT}** and **1^{HT}** represent the low temperature phase and high temperature phase of **Fe₉W₆**, respectively.

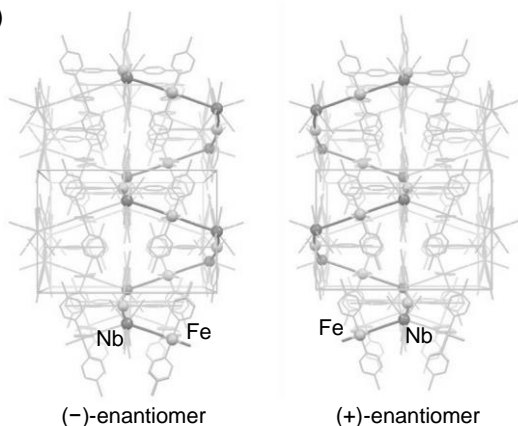
1.(1)-2) *Chem. Commun.*, **50**, 3484 (2014)

(2) Chiral photomagnet capable of 90-degree optical switching wave front of second-harmonic light

Chiral-structured cyanido-bridged metal assembly of $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](4\text{-bromopyridine})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**FeNb**) has been synthesized, and 90-degree optical switching the wave front of second-harmonic light was realized.

FeNb has a three-dimensional structure composed of Fe and Nb bridged by cyanides, and the crystal structure shows the chiral space group of $I4_122$ at room temperature (Fig. 2a). In the compound, the magnetization can be reversibly changed by alternative photo irradiations of 473 nm and 785 nm lights. The change of magnetization enables the 90-degree optical switching of the polarization plane of second-harmonic light. This is a new phenomenon combining chirality and magnetic property.

(a)



(b)

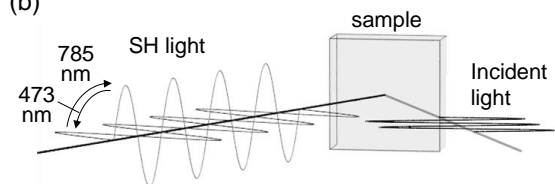


Fig. 2 (a) Crystal structure of (+) and (-) enantiomers of **FeNb**, (b) schematic illustration of the 90-degree optical switching of the polarization plane of second-harmonic light.

1.(1)-1) *Nature Photonics*, **8**, 65–71 (2014)

(2) Metal-substituted epsilon-ferrite showing high-frequency millimeter wave absorption

Metal-substituted epsilon-ferrite ($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) nanoparticles have been prepared and their magnetic and electromagnetic wave absorption properties were revealed. In $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, the coercive field of H_c at 300 K is decreased by the metal substitution, $H_c = 21.9$ kOe ($x = 0$), 12.2 kOe ($x = 0.04$), 11.6 kOe ($x = 0.09$), 7.8 kOe ($x = 0.13$), and 5.9 kOe ($x = 0.18$). As a result, the resonance frequency showing millimeter wave absorption is also decreased. This is due to the decrease of magnetic anisotropy by the site-selective substitution from magnetic Fe^{3+} ($S = 5/2$) to diamagnetic In^{3+} ($S = 0$).

1.(1)-8) *J. Appl. Phys.*, **115**, 172613/1–5 (2014).

研究ハイライト

(1) 逆熱ヒステリシスループを伴った電荷移動相転移を示す混合原子価シアノ架橋型金属クラスター

オクタシアノタングステン酸イオンおよび鉄イオンからなるシアノ架橋型金属クラスター $\text{Fe}_9[\text{W}(\text{CN})_8]_6$ (**Fe₉W₆**) を合成し、電荷移動相転移を示すことを明らかにした。

Fe₉W₆ は、緑色ブロック状結晶として得られ、単結晶 X 線構造解析より、その構造は Fe が 9 個、W が 6 個からなる球状のクラスターであることが明らかになった (図 1 a)。示差熱熱量分析においては、200 K 付近において 1 次相転移が観測され、また、 ^{57}Fe メスバウアー分光より、高温相では $(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}})_7(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{W}^{\text{IV}})_2(\text{W}^{\text{V}})_4$ の電荷状態、低温相では $(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}})_3(^{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}})_6(\text{W}^{\text{IV}})_6$ の電荷状態であることが確認された。この電荷移動に伴う相転移は、磁化率温度変化、IR スペクトルの温度依存性の結果からも支持された。IR スペクトルにおいては、室温では 2187, 2164 cm^{-1} に W^{V} に由来するピークが観測され、140 K では W^{IV} に由来する 2160-2080 cm^{-1} のピークが支配的になることから、 W^{V} から W^{IV} への変化が確認された。磁化率の温度変化においては、上述の電荷移動により、逆熱ヒステリシスループが観測された (図 1 b)。

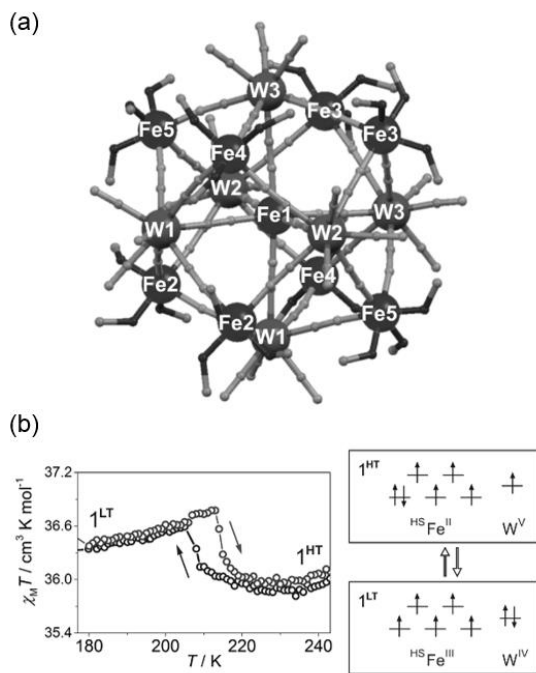


図 1 (a) **Fe₉W₆** の分子構造, (b) 温度依存性磁化率 (左), および価電子状態の変化 (右)。1^{LT} および 1^{HT} は、低温および高温相の **Fe₉W₆** を表す。

1.(1)-2) *Chem. Commun.*, **50**, 3484-3487 (2014)

(2) 光の波面を 90 度スイッチングする新しい光磁気効果を示すキラル光磁石

キラル構造を有するシアノ架橋型金属集積体 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](4\text{-bromopyridine})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**FeNb**) を合成し、物質から出射される第二高調波の波面の 90° 光スイッチングに初めて成功した。**FeNb** は、Fe と Nb がシアノ基で架橋された 3 次元構造を有し、結晶構造はキラルな空間群 $I4_122$ であった (図 2 a)。本化合物は、波長 473 nm と波長 785 nm の光の交互照射により可逆的に磁化の大きさが変化し、この磁化の変化に伴い、出射される第二高調波の波面を 90° スwitchングできることが明らかになった (図 2 b)。これは、キラリティと磁気特性が融合した新しい現象である。

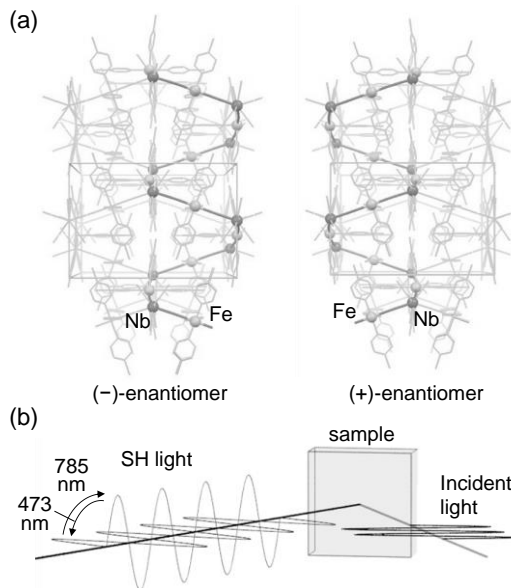


図 2 (a) **FeNb** の (+) 体および (-) 体の結晶構造, (b) 第二高調波の波面の 90° 光スイッチングの概略図。

1.(1)-1) *Nature Photonics*, **8**, 65-71 (2014)

(2) 高周波ミリ波吸収を示す金属置換イプシロン酸化鉄

金属置換イプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) ナノ微粒子を合成し、磁気特性と電磁波吸収特性を明らかにした。 $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、金属置換量の増大に伴い、300 K における保磁力 H_c が、 $H_c = 21.9 \text{ kOe}$ ($x = 0$), 12.2 kOe ($x = 0.04$), 11.6 kOe ($x = 0.09$), 7.8 kOe ($x = 0.13$), 5.9 kOe ($x = 0.18$) と減少した。また、ミリ波吸収の共鳴周波数も 182 GHz から 110 GHz へと減少した。これは、スピンをもつ Fe^{3+} ($S = 5/2$) がサイト選択的に非磁性の In^{3+} ($S = 0$) で置換されることで磁気異方性が減少し、それに伴って共鳴周波数が低下したことに起因する。

1.(1)-8) *J. Appl. Phys.*, **115**, 172613/1-5 (2014).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, "90-degree optical switching of output second harmonic light in chiral photomagnet", *Nature Photonics*, **8**, 65–71 (2014).
(Nature Photonics highlighted at Cover Picture and Nature Photonics "interview")
- 2) S. Chorazy, R. Podgajny, W. Nogaś, W. Nitek, M. Kozieł, M. Rams, E. Juszyńska, J. Żukrowski, C. Kapusta, K. Nakabayashi, T. Fujimoto, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Charge transfer phase transition with reversed thermal hysteresis loop in the mixed-valence $\text{Fe}_9[\text{W}(\text{CN})_8]_6 \cdot x\text{MeOH}$ cluster", *Chem. Commun.*, **50**, 3484–3487 (2014).
- 3) C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and C. Train, "Atypical stoichiometry for a 3D bimetallic oxalate-based long-range ordered magnet exhibiting high proton conductivity", *Chem. Commun.*, **50**, 5629–5632 (2014).
- 4) S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Green to red luminescence switchable by excitation light in cyanido-bridged $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{V}}$ ferromagnet", *Chem. Mater.*, **26**, 4072–4075 (2014).
- 5) K. Nakabayashi, S. Chorazy, D. Takahashi, T. Kinoshita, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, "Cesium cyano-bridged $\text{Co}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{V}}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ and W) layered frameworks exhibiting high thermal durability and metamagnetism", *Cryst. Growth Des.*, **14**, 6093–6100 (2014).
- 6) A. Asahara, H. Watanabe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, "Ultrafast dynamics of photoinduced semiconductor-to-metal transition in optical switching nano-oxide Ti_3O_5 ", *Phys. Rev. B*, **90**, 014303/1–7 (2014).
- 7) S. Chorazy, K. Nakabayashi, M. Arczynski, R. Pełka, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Multifunctionality in bimetallic $\text{Ln}^{\text{III}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3^-$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}$) coordination helices: optical activity, luminescence and magnetic coupling", *Chem. Eur. J.*, **20**, 7144–7159 (2014).
- 8) M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, "High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spherical nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, **115**, 172613/1–5 (2014).
- 9) N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, and S. Ohkoshi, "Humidity dependency of the thermal phase transition of a cyano bridged Co-W bimetal assembly", *New J. Chem.*, **38**, 1950–1954 (2014).
- 10) L. Chao, M. N. Afsar, and S. Ohkoshi, "Millimeter wave ferromagnetic resonance in gallium-substituted ϵ -iron oxide", *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A510/1–3 (2014).
- 11) A. Ould-Hamouda, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and E. Freysz, "Single-shot time resolved study of the photo-reversible phase transition induced in flakes of Ti_3O_5 nanoparticles at room temperature", *Chem. Phys. Lett.*, **608**, 106–112 (2014).
- 12) H. Watanabe, S. Ishige, A. Asahara, H. Tokoro, S. Ohkoshi and T. Suemoto, "Domain growth and aggregation dynamics in photo-induced phase transition phenomena", *J. Lumin.*, **152**, 108–111 (2014).
- 13) T. Nasu, H. Tokoro, K. Tanaka, F. Hakoe, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Sol-gel synthesis of nanosized $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ crystals", *Mater. Sci. Eng.*, **54**, 012008/1–8 (2014).
- 14) A. I. Dmitriev, O. V. Koplak, A. Namai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. B. Morgunov, "Spin-reorientation transition in $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ nanowires", *Phys. Solid Stat.*, **56**, 1735–1738 (2014).
- 15) Y. Tsunobuchi, S. Kaneko, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "Poly[[diaqua-deca- μ_2 -cyanido- $\kappa^{20}\text{C}:\text{N}$ -hexacyanido- $\kappa^6\text{C}$ -bis- μ_2 -(5-methylpyrimidine- $\kappa^2\text{N}:\text{N}$)-bis(5-methylpyrimidine- κN)-tricopper(II)ditungstate(V)] dihydrate]", *Acta Cryst. E*, **70**, m47–m48 (2014).

2. 総説・解説

- 1) 大越 慎一、井元 健太、「光磁石」
CSJ カレントレビュー16「スピン化学が拓く分子磁性の新展開」、化学同人、第 10 章(2014).
- 2) 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一、「巨大保磁力および超高周波電磁波吸収を示すイプシロン型酸化鉄」
セラミックス誌, 日本セラミックス協会, 第 49 巻, 434–439 (2014).
- 3) M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi, "ε-iron oxide exhibiting high-frequency millimeter wave absorption",
J. Jpn. Soc. Powder Metall., **61**, S280–S284, (2014).
- 4) H. Tokoro, and S. Ohkoshi, "Water and alcohol vapor sensitivity and calorimetric study on magnetic octacyano-bridged bimetallic assemblies",
Current Inorg. Chem., **4**, 100–109, (2014).
(Highlighted at the Cover Picture and Editor's Choice)

3. 著書

4. その他

(1) 受賞、評価記事

- 1) 第 31 回井上學術賞、大越慎一、平成 27 年 2 月.
- 2) 第 46 回市村學術賞、大越慎一、平成 26 年 12 月.
- 3) 日刊工業新聞(2014 年 7 月 28 日)「大容量データ伝送守る 鉄さびから電磁波吸収材」

(2) 特許

<出願(移行)特許>

- 1) 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」、2014 年 4 月 24 日、国際出願 PCT/JP2014061585
- 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」、2014 年 6 月 18 日、日本、特願 2014-124948
- 3) 大越慎一ら、「蓄放熱材および蓄放熱システム」、2014 年 10 月 6 日、国際出願 PCT/JP2015/076667
- 4) 大越慎一ら、「電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体」、2014 年 4 月 21 日、中国、201410163400.4
- 5) 大越慎一ら、「磁性合金粒子が担持された磁性材料及び該磁性材料の製造方法」、2014 年 7 月 17 日、日本、特願 2014-146773
- 6) 大越慎一ら、「電磁波吸収体及び膜形成用ペースト」、2014 年 12 月 3 日、日本、特願 2014-146773