

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) Theoretical prediction of a phase transition

Phase transition materials are attractive from the viewpoints of basic science as well as practical applications. For example, optical phase transition materials are used for optical recording media. If a phase transition in condensed matter could be predicted or designed prior to synthesizing, the development of phase transition materials will be accelerated. We propose a logical strategy for designing a phase transition accompanying a thermal hysteresis loop. Combining first-principles phonon mode calculations and statistical thermodynamic calculations considering elastic interactions predicts a charge-transfer phase transition between the A–B and A⁺–B[−] phases. As an example, we demonstrate the charge-transfer phase transition on rubidium manganese hexacyanoferrate. The predicted phase transition temperature and the thermal hysteresis loop agree well with the experimental results. This approach will contribute to the rapid development of yet undiscovered phase transition materials.

Can phase transition material be designed?

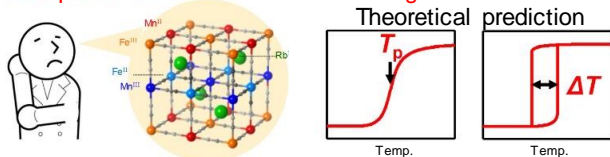


Fig. 1 Theoretical prediction of phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate.

1.(1)-1) *Scientific Reports*, **8**, 63 (2018).

(2) Achieving white light emission and increased anisotropic energy barrier by transition metal substitution in dinuclear Dy^{III}(4-pyridone) [M^{III}(CN)₆]^{3−} (M = Co, Rh) molecules

Magneto-photoluminescent materials based on dinuclear cyanido-bridged Dy^{III}Co^{III} and Dy^{III}Rh^{III} molecules were prepared. Photoluminescence study on both compounds revealed the multi-colored emission, and the emission color can vary from yellow to greenish blue, which is tuned by the UV excitation wavelengths. More excitingly, in the Dy^{III}Rh^{III} analogue, the intriguing white light emission was achieved at room temperature. AC magnetic measurement revealed the Dy^{III}-centered slow magnetic relaxation behaviors under zero dc field. Moreover, the thermal anisotropic energy barrier in the Dy^{III}Rh^{III} analogue is obviously higher than that of Dy^{III}Co^{III}, which results from the steric effect of the larger Rh^{III} ion onto the coordination geometry of Dy^{III} complex. This work shows that the replacement of Co^{III} with heavier Rh^{III} leads to modification of the photoluminescent properties towards sensitized white light emission, and significant enhancement of Dy^{III} magnetic anisotropy.

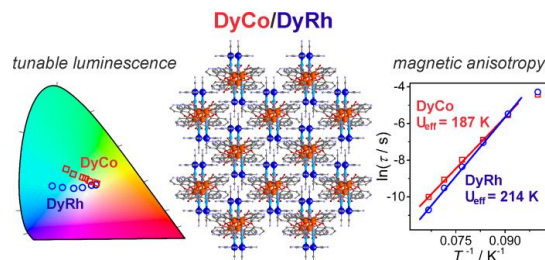


Fig. 2 Modulation of photoluminescent and magnetic properties by Co(III) replacement in the Dy-Co/Rh molecular materials.

1.(1)-2) *J. Mater. Chem. C*, **6**, 473–481 (2018).

(3) TbCo and Tb_{0.5}Dy_{0.5}Co layered cyanido-bridged frameworks for construction of colorimetric and ratiometric luminescent thermometers

Polycyanidometallates combined with lanthanide(III) complexes were employed for the first time in the preparation of functional coordination networks working as photoluminescent molecular thermometers. Temperature sensing is realized by the change in the emission colour, as well as by the modulated ratio between intensities of Dy(III) and Tb(III) emission components.

1.(1)-7) *J. Mater. Chem. C*, **6**, 8372–8384 (2018).

(4) Direct observation of chemical conversion from Fe₃O₄ to ε-Fe₂O₃ by a nano-size wet process

ε-iron oxide (ε-Fe₂O₃) has drawn attention from the viewpoints of high-density magnetic recording and high-frequency millimeter wave absorption. We reported that ε-Fe₂O₃ could be obtained from Fe₃O₄ using a nanosize wet process. First-principles calculations suggest that Fe₃O₄ nanocrystals between 8 nm and 43 nm transform directly to ε-Fe₂O₃. Due to the strict size condition, the chemical conversion from Fe₃O₄ to ε-Fe₂O₃ is the first to be observed by a wet process.

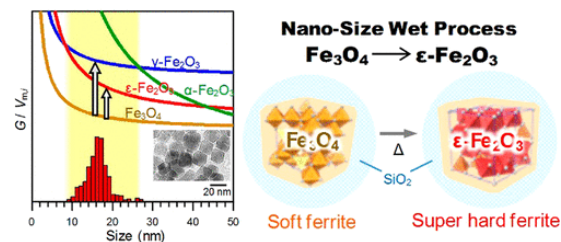


Fig. 3 Direct transformation from Fe₃O₄ to ε-Fe₂O₃ by a nano-size wet process.

1.(1)-3) *Chem. Mater.*, **30**, 2888–2894 (2018).

(5) Synthesis and magnetic properties of Ru-substituted ε-iron oxide

A series of metal-substituted ε-iron oxides, ε-Ru_xFe_{2-x}O₃, is synthesized. The coercive field (H_c) increases from 17.7 kOe ($x = 0$) to 20.3 kOe ($x = 0.014$). The 15% increase of the H_c value is attributed to the single ion anisotropy of Ru^{III}.

1.(1)-5) *Chem. Eur. J.*, **24**, 11880–11884 (2018).

研究ハイライト

(1) 相転移の理論予測

相転移材料は、基礎科学や実用化の観点から魅力的である。例えば、光相転移材料は光記録媒体に使用されている。もし、固体材料の相転移を予測または設計できれば、相転移物質の開発が加速できる。本研究では、温度ヒステリシスループを伴う相転移を設計するための論理的な戦略を報告した。第一原理フォノンモード計算と弾性相互作用を考慮した統計熱力学計算を組み合わせることで、A-B相とA⁺-B⁻相の間の電荷移動相転移が予測できることを明らかにした。例として、ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体の電荷移動相転移の検討を行った。その結果、予測される相転移温度と温度ヒステリシスループは、実験結果とよく一致していた。本研究で提案した物質開発のアプローチは、まだ発見されていない相転移材料の迅速な開発に貢献すると期待される。

相転移材料は設計できるのか？

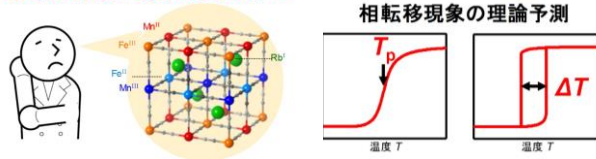


図 1 ルビジウム-マンガン-鉄シアノ錯体における相転移の理論的予測

1.(1)-1) *Scientific Reports*, **8**, 63 (2018).

(2) 二核 Dy^{III}(4-pyridone) [M^{III}(CN)₆]³⁻金属錯体(M = Co, Rh)の遷移金属置換による白色発光の実現および異方性エネルギー障壁の増大

磁性と発光が共存する二核シアノ架橋型金属錯体、Dy^{III}Co^{III}およびDy^{III}Rh^{III}を合成した。発光特性を評価したところ、UV励起波長によって発光色が黄色から緑がかった青まで変化する多色発光性を示すことがわかった。更に、Dy^{III}Rh^{III}類似体は室温において白色発光を示した。交流磁化率測定により、ゼロ磁場下においてDy^{III}中心に由来する遅い磁化緩和挙動が観測された。また、Dy^{III}Rh^{III}類似体の異方性エネルギー障壁がDy^{III}Co^{III}よりも高いことも分かった。これは、Dy^{III}錯体の配位構造における重いRh^{III}イオンの立体効果に起因している。本研究により、Co^{III}をより重原子のRh^{III}で置換すると、発光特性が白色発光に変化し、Dy^{III}の磁気異方性が大幅に向上することが示された。

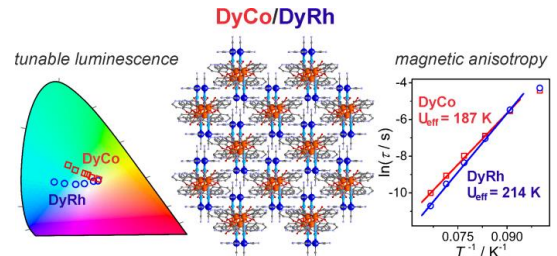


Fig. 2 二核 Dy^{III}(4-pyridone)[M^{III}(CN)₆]³⁻金属錯体におけるCo(III)置換による発光特性および磁気特性の変化。

1.(1)-2) *J. Mater. Chem. C*, **6**, 473-481 (2018).

(3) TbCo および Tb_{0.5}Dy_{0.5}Co 層状シアノ架橋フレームワークからなる発光色および発光強度比を利用した温度計の構築

発光を利用した温度計として機能するネットワーク錯体を、希土類イオンとシアノ金属酸イオンを組み合わせた系として初めて構築した。本錯体を用いると、発光色の変化と、Dy(III)およびTb(III)の発光の強度比によって温度を感知することが可能である。

1.(1)-7) *J. Mater. Chem. C*, **6**, 473-481 (2018).

(4) ナノサイズ湿式合成による Fe₃O₄ から ε-Fe₂O₃ への化学的変換の直接観察

高密度磁気記録と高周波ミリ波吸収の観点から、イプシロン酸化鉄(ε-Fe₂O₃)が注目されている。本研究ではナノサイズの湿式プロセスを使用して、Fe₃O₄からε-Fe₂O₃が得られることを見出した。第一原理計算も8 nmから43 nmのサイズのFe₃O₄ナノ結晶が直接ε-Fe₂O₃に相変態することを示していた。粒径に厳しい条件があるために、このようなFe₃O₄からε-Fe₂O₃への化学変換が湿式プロセスで観察されるのは初めてである。

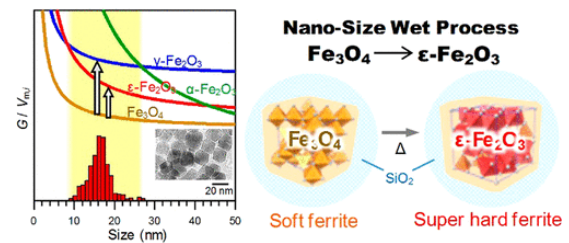


Fig. 3 The direct transformation from Fe₃O₄ to ε-Fe₂O₃ by a nano-size wet process.

1.(1)-3) *Chem. Mater.*, **30**, 2888-2894 (2018).

(5) Ru置換型ε-Fe₂O₃の合成と磁気特性

本研究では新しい金属置換型ε-Fe₂O₃であるε-Ru_xFe_{2-x}O₃を合成した。保磁力はRu置換に伴い、17.7 kOe (x = 0)から20.3 kOe (x = 0.014)へと増大した。この15%の保磁力の増大はRu^{III}の大きな一イオン異方性によるものである。

1.(1)-5) *Chem. Eur. J.*, **24**, 11880-11884 (2018).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Tokoro, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Chiba, R. Fujiwara, and S. Ohkoshi, "Theoretical prediction of a charge-transfer phase transition", *Scientific Reports*, **8**, 63 (2018).
- 2) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Achieving white light emission and increased anisotropic energy barrier by transition metal substitution in dinuclear Dy^{III}(4-pyridone)[M^{III}(CN)₆]³⁻ (M = Co, Rh) molecules", *J. Mater. Chem. C*, **6**, 473-481 (2018). (Highlighted as Back Cover Picture)
- 3) H. Tokoro, W. Tarora, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, "Direct observation of chemical conversion from Fe₃O₄ to ε-Fe₂O₃ by a nano-size wet process", *Chem. Mater.*, **30**, 2888–2894 (2018).
- 4) A. M. Majcher, P. Dąbczyński, M. M. Marzec, M. Ceglarska, J. Rysz, A. Bernasik, S. Ohkoshi, O. Stefańczyk, "Between single ion magnets and macromolecules: polymer/transition metal-based semi-solid solution", *Chem. Sci.*, **9**, 7277–7286 (2018).
- 5) M. Reczynski, B. Nowicka, C. Nather, M. Koziel, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Dehydration-triggered charge transfer and high proton conductivity in (H₃O)[Ni^{III}(cyclam)][M^{II}(CN)₆] (M = Ru, Os) cyanide-bridged chains", *Inorg. Chem.*, **57**, 13415–13422 (2018).
- 6) A. Namai and S. Ohkoshi, "Crystal structure and magnetic properties of ε-Ru_xFe_{2-x}O₃ nanosize hard ferrite", *Chem. Eur. J.*, **24**, 11880–11884 (2018). (Highlighted as Frontispiece)
- 7) K. Kumar, S. Chorazy, K. Nakabayashi, H. Sato, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "TbCo and Tb_{0.5}Dy_{0.5}Co layered cyanido-bridged frameworks for construction of colorimetric and ratiometric luminescent thermometers", *J. Mater. Chem. C*, **6**, 8372-8384 (2018). (Highlighted as Back Cover Picture)
- 8) S. Chorazy, A. Małgorzata Majcher, M. Koziel, J. Kobylarczyk, S. Ohkoshi, R. Podgajny, "Tuning of high spin ground state and slow magnetic relaxation within trimetallic cyanide-bridged {Ni^{II}_xCo^{II}_{9-x}[W^V(CN)₈]₆} and {Mn^{II}_xCo^{II}_{9-x}[W^V(CN)₈]₆} clusters", *Chem. Eur. J.*, **24**, 15533–15542 (2018).
- 9) S. Chorazy, T. Charytanowicz, J. Wang, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Hybrid organic-inorganic connectivity of Nd^{III}(pyrazine-N,N'-dioxide)[Co^{III}(CN)₆]³⁻ coordination chains for creating near-infrared emissive Nd(III) showing field-induced slow magnetic relaxation", *Dalton Trans.*, **47**, 7870–7874 (2018). (Highlighted as Back Cover Picture)
- 10) M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, S. Anan, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, "Highly-oriented magnetic film composed of Ga-substituted ε-iron oxide and angle dependence of the magnetic hysteresis loop", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 847–851 (2018). (Highlighted as Cover Picture, Very Important Paper and Author Profile)
- 11) O. Stefańczyk, A. M. Majcher, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "Chiral Ln^{III}(tetramethylurea)-[W^V(CN)₈] coordination chains showing slow magnetic relaxation", *Cryst. Growth Des.*, **18**, 1848–1856 (2018).
- 12) M. Komine, K. Imoto, Y. Miyamoto, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "Magnetization induced second harmonic generation on pentacyanonitrosylmolybdate-based piezoelectric ferromagnet", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1367–1370 (2018). (Highlighted as Cover Picture and Very Important Paper)
- 13) S. Chorazy, J. Zakrzewski, J. Wang, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Incorporation of hexacyanidoferrate(III) ions in photoluminescent Eu(3-pyridone)[Co_{1-x}Fe_x(CN)₆] chains exhibiting tunable visible light absorption and emission properties", *CrystEngComm*, **20**, 5695–5706 (2018).
- 14) S. Chorazy, M. Rams, M. Wyczesany, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Antiferromagnetic exchange and long-range magnetic ordering in the supramolecular networks constructed of hexacyanido-bridged Ln^{III}(3-pyridone)-Cr^{III} (Ln = Gd, Tb) chains", *CrystEngComm*, **20**, 1271–1281 (2018).
- 15) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, R. Yamada, M. Takemura, N. Ozaki, K. Tomono, K. Imoto, K. Nakabayashi, H. Tokoro, T. Taguchi, K. Okamoto, T. Ogino, and M. Komine, "Vanadium pentacyanonitrosylmolybdate-based magnet exhibiting a high magnetic ordering temperature of 200 K", *Inorg. Chem. Commun.*, **91**, 20–23 (2018).
- 16) T. Ohno, K. Nakabayashi, K. Imoto, M. Komine, S. Chorazy and S. Ohkoshi, "Chiral cyanido-bridged Mn-Nb

magnets including halogen-bonds", *CrystEngComm*, **20**, 7236–7241 (2018). (Highlighted as Back Cover Picture)

- 17) Y. Jiang, A. Takahashi, T. Kawamoto, M. Asai, N. Zhang, Z. Lei, Z. Zhang, K. Kojima, K. Imoto, K. Nakagawa, S. Ohkoshi, and T. Nakamura, "High performance sorption and desorption behaviours at high working temperatures of ammonia gas in cobalt-substituted Prussian blue analogue", *Chem. Comm.*, **54**, 11961–11964 (2018).
- 18) S. Zerdane, M. Cammarata, L. Balducci, R. Bertoni, L. Catala, S. Mazerat, T. Mallah, M. N. Pedersen, M. Wulff, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and E. Collet, "Probing transient photoinduced charge-transfer in Prussian Blue Analogues with time-resolved XANES and optical spectroscopy", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 272–277 (2018).
- 19) A. Ould-Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and E. Freysz, "Second harmonic and terahertz generation in a Prussian-blue-analog", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 378–384 (2018).
- 20) Y. Zhen, K. Inoue, Z. Wang, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, W. Hu, Y. Guo, K. Harano, and E. Nakamura, "Acid-responsive conductive nanofiber of tetrabenzoporphyrin made by solution processing", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 62–65 (2018).

2. 総説・解説

- 1) 大越 慎一、生井飛鳥、吉清まりえ、「イプシロン酸化鉄の合成と磁気記録への応用ーありふれた元素からなる新機能酸化物材料ー」, 電子情報通信学会技術研究報告, **118**, 1-6 (2018).

3. 著書

- 1) 大越 慎一、生井飛鳥、「磁性材料の最新開発磁性と各種応用技術」, 技術情報協会, 45-48 (2018).
- 2) 大越 慎一、生井飛鳥、「ミリ波応用技術ーアンテナ・回路・基板・材料ー」, S&T 出版, 225-230 (2018).
- 3) 大越 慎一、生井飛鳥、「高周波対応部材の開発動向と5G、ミリ波レーダーへの応用」, 技術情報協会, 45-48 (2018).

4. その他

(1) 受賞、評価記事

- 1) フランス・レンヌ市から表彰、大越慎一、平成 30 年 6 月 12 日.
- 2) 電波新聞 2018.12.11 (4 面) 大越教授 2018BM シンポジウムでの講演に関する記事
- 3) 大越教授 フランス・レンヌ市からの表彰に関する記事
- 4) 科学新聞 2018.3.16 (10 面) “イプシロン酸化鉄を用いた高密度磁気テープ記録方式”
- 5) 日経産業新聞 2018.1.25 (5 面) “結晶構造 計算で予測 東大など、蓄熱材料の発掘効率化”
- 6) 化学工業日報 2018.1.15 (1 面) “東大ー筑波大 固体物質の相転移現象を計算科学で予測”
- 7) 科学新聞 2018.1.26 (4 面) “相転移物質の理論予測 コンピューターで可能に”
- 8) 日経新聞電子版 2018.1.11 “東大と筑波大、固体物質での相転移現象がコンピューター計算で理論的に予測可能であることを発見”

(2) 特許

<登録特許>

- 1) 大越慎一ら、「磁性薄膜の製造方法、磁性薄膜及び磁性体」、2018 年 2 月 6 日登録、米国、9886978
- 2) 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」、2018 年 11 月 14 日登録、独国、2484638
- 3) 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」、2018 年 11 月 14 日登録、仏国、2484638
- 4) 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」、2018 年 11 月 14

日登録、英国、2484638

- 5) 大越慎一ら、「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ、光情報記録媒体及び電荷蓄積型メモリ」、2018年2月26日登録、韓国、101834583
- 6) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粉およびその製造方法」、2018年11月6日登録、中国、ZL201580031492.3
- 7) 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」、2018年3月13日登録、米国、9916922
- 8) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粉およびその製造方法」、2018年10月16日登録、米国、10099941
- 9) 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」、2018年5月18日登録、日本、特許第6337963号
- 10) 大越慎一ら、「車両の蓄熱放熱システム」、2018年8月23日登録、独国、102017109005
- 11) 大越慎一ら、「車両の蓄熱放熱システム」、2018年11月2日登録、日本、特許第6426658号

<出願(移行)特許>

- 12) 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」、2018年9月27日出願、欧州、EP18197222.5
- 13) 大越慎一ら、「蓄放熱材および蓄放熱システム」、2018年10月16日出願、米国、US16/161502
- 14) 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」、2018年3月22日出願、国際出願 PCT/JP2018/011548
- 15) 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」、2018年3月22日出願、日本、特願 2019-507002
- 16) 大越慎一ら、「電波吸収体」、2018年6月25日出願、国際出願 PCT/JP2018/023949
- 17) 大越慎一ら、「複合磁性体の製造方法および複合磁性体ならびにそれを用いた磁性塗料および磁性部品」、2018年2月20日出願、日本、特願 2018-028091
- 18) 大越慎一ら、「記録方法、記録装置、再生方法、再生装置、及び、高速応答素子」、2018年3月29日出願、日本、特願 2018-065699
- 19) 大越慎一ら、「記録方法、記録装置、再生方法、再生装置、及び、高速応答素子」、2018年12月5日出願、国際出願 PCT/JP2018/044691
- 20) 大越慎一ら、「磁性材料およびその製造方法、並びに電磁波吸収用シート」、2018年2月15日出願、日本、特願 2018-025399
- 21) 大越慎一ら、「鉄系酸化物磁性粉およびその製造方法」、2018年3月29日出願、日本、特願 2018-064856
- 22) 大越慎一ら、「電波吸収積層フィルム、その製造方法、及びそれを含む素子」、2018年6月6日出願、日本、特願 2018-108946