

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708008

研究課題名(和文) 双安定性を利用した新規機能性相転移物質の開発

研究課題名(英文) Development of novel functional phase transition material by controlling bistable property

研究代表者

所 裕子(TOKORO, Hiroko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：50500534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では物質が有する双安定特性を制御することにより、先進的な物性や機能性を開発することを目的とした。まず、温度誘起の電荷移動型相転移を示すRbMnFeプルシアンブルー類似体に着目し、異種金属ドーピングが相転移発現温度に影響を及ぼすことを明らかにした。また、この物質が示す電場誘起相転移前後のラマンスペクトルについて理論的解釈を進めるとともに、同物質において第二高調波の光スイッチングを観測した。さらに、室温で双安定性を有する金属酸化物を対象に理論計算を行い、準安定相と安定相の間のエネルギー障壁を外場で制御出来ることを示し、高効率な外場応答型変換物質の合理的設計に向けた重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The objectives of this research is to develop advanced physical properties and functionalities by controlling a bistable property. First, we focused on RbMnFe Prussian blue analogue, which shows a temperature-induced charge-transfer phase transition, and studied a metal doping effect on its phase transition temperature. Then, theoretical interpretation for the Raman spectra before and after the electric-field-induced phase transition of this material was investigated. Furthermore, the optical switching of the intensity of second harmonic light was successfully observed in this material. Theoretical calculations were performed on metal oxides having bistability at room temperature. The result indicated that the energy barrier between the metastable and stable phases can be controlled by applying the external field. This research gives us an important knowledge for the design of a high efficient external-field-response switching material.

研究分野：固体物性科学

キーワード：固体物性 機能性材料 双安定性

1. 研究開始当初の背景

物質科学分野の重要な研究課題の一つに、高機能・高性能な物質の開発が挙げられる。例えば温度や光、圧力や電場などの外部刺激によって、磁気物性や電気物性、光学物性などが変化する外場応答型変換物質の開発は、統計力学および固体物性学などの基礎学問と、応用工学などの産業技術とが融合した先端的テーマであり、国内外で盛んに研究が行われている。このような背景の中、報告者は、物質が有する双安定性に着目し、理論的知見と実験的経験をベースに、特異な熱的相転移現象や光誘起相転移現象を見出し報告してきた。本研究では、これまでに培ってきた学術的知見を活かし、物質の双安定特性に着目し、先端的な物性や機能を開拓していくことを目指した。

2. 研究の目的

本研究では双安定性物質に着目し、物質が有する双安定特性を制御することにより、先端的な物性や機能性を開拓していくことを目的とした。研究対象物質としては金属錯体や金属酸化物に着目し、学術的にも応用的な観点からも社会に貢献できる物質開発を行っていくことを目指した。

3. 研究の方法

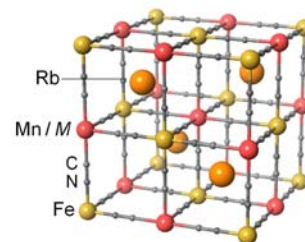
本研究では、対象物質として金属錯体や金属酸化物を想定し、物質の双安定特性を制御することにより、先端的な物性や機能性を開拓していくことを目指した。具体的には、物質の化学的組成や格子欠陥量および結合様式などを調整することで双安定特性を制御した物質を合成し、物性測定を行うことで機能性の開拓を目指した。金属錯体を対象とした研究では新現象および新機能性を提案するための理想的な物質系という位置づけで開発を行い、研究により得た知見を金属酸化物へと展開して発展させていくことを念頭におき、研究を推進することとした。

4. 研究成果

(1) 温度誘起相転移の制御

本研究では、温度を変化させると電荷移動型相転移を示す金属錯体である RbMnFe プルシアンブルー類似体に注目し、異種金属ドープが相転移特性に及ぼす影響を調べた。RbMnFe プルシアンブルー類似体は、室温では Mn(II)-Fe(III) の状態をとるが、温度を下げると Mn-Fe 間で電荷移動が起こり、Mn(III)-Fe(II) の状態を取る。前者を高温相、後者を低温相と呼ぶ。高温相は温度を下げると 230 K 付近 (T_1) で低温相に転移するが、低温相の温度を上げて高温相に転移するのは 300 K 付近 (T_2) であり、温度ヒステリシス ($\Delta T = T_2 - T_1 = 70$ K) が発現する。これまでに、RbMnFe プルシアンブルー類似体の Rb 含有量および格子欠陥量を制御すると、 T_1 、 T_2 、 ΔT を同時に変化させ得ることを報告している。

これは Rb 含有量および格子欠陥量を制御することで、熱力学的パラメータである転移エンタルピーを制御した結果、発現する現象と理解できる。今回、RbMnFe プルシアンブルー類似体の Mn 位置に異種金属として Cr をドープした Rb_xMn_{1-x}Fe プルシアンブルー類似体 ($M = Cr$) (図 1) を新しく合成し、その相転移挙動を調べた結果、Cr をドープすると、 ΔT はほぼ変化せずに T_1 と T_2 が変化するという相転移挙動が観測された。このように、Rb 含有量および格子欠陥量を変化させた場合と異なる相転移挙動を観測した。一つの相転移物質系において、Rb 含有量や格子欠陥量、金属ドープ効果により異なる相転移変化挙動が発現することはたいへん珍しく、貴重な例である。今後さらに詳細な検討を進め、熱力学的解析を行い、熱力学的パラメータと相転移変化挙動の相関について明らかにしていく予定である。

図1 RbM_xMn_{1-x}Fe錯体の結晶構造。

RbMnFe プルシアンブルー類似体が示す温度ヒステリシス温度領域における外場相転移は非常に興味深い課題の一つである。これまでに、電場を印加した場合、電場印加前のラマンスペクトルでは 2161 cm⁻¹ および 2170 cm⁻¹ にピークが観測されるが、電場印加後は、これらの代わりに 2094 cm⁻¹ および 2114 cm⁻¹ にピークが現われるという現象が観測されている。本研究では格子振動理論計算を実施してラマンスペクトルを理論的に算出し、この電場誘起現象の解明を目指した。その結果、高温相の電子状態および構造で行った計算では、2211 cm⁻¹ および 2220 cm⁻¹ にピークが存在するという結果が得られ、電場印加前のスペクトルと形状および強度もよく一致したスペクトルが得られた。一方、低温相の電子状態および構造で計算した結果では、2127 cm⁻¹ と 2148 cm⁻¹ および 2207 cm⁻¹ に弱いピークが存在するという結果が得られ、電場印加後の実測のラマンスペクトルと良い一致を示した。これらの結果より、電場印加前後のラマンスペクトルは、高温相と低温相にもとづくものと裏付けることができた。RbMnFe プルシアンブルー類似体のように大きなネットワーク構造をもつ金属錯体における格子振動によるラマンスペクトル計算を実施した例は珍しく、また、実験的に観測したラマンスペクトルに対して、振動子強度まで一致するような結果が得られたのは学術的にも貴重な成果である。

上記以外にも、RbMnFe プルシアンブルー類似体における非線形光学効果を観測した。具体的には、温度誘起相転移の温度領域において光照射を行い、光誘起電荷移動相転移を引

き起こし、光照射前後の第二高調波発生を観測することにより、第二高調波強度の光スイッチング現象というたいへん希少な現象を観測し報告した。

(2) 双安定状態の理論的予測

本研究では、室温で双安定状態を有する金属酸化物に着目し、その双安定性の起源である準安定相と安定相の間に存在するエネルギー障壁を外部刺激により消失させることで、準安定相と安定相の間の相転移を引き起こすことが本質的に可能かどうか検討を行った。具体的には、室温で双安定状態を有するチタン酸化物である五酸化三チタンを対象に、熱力学量や混合エントロピー、相互作用定数を考慮した相転移の平均場理論モデル式を用いて、示差走査熱量計測定などで実験的に得られた熱力学量をベースに、室温におけるギブス自由エネルギーを算出した。準安定相および安定相の存在率とギブス自由エネルギーの関係を調べて可視化し、物質の双安定状態を明らかにした。その結果、この物質では、室温常圧下では準安定相と安定相の間に 12.9 J mol^{-1} のエネルギー障壁が存在するが、室温で外部圧力を印加していくと、60 MPa 程度でエネルギー障壁が消失し、準安定相から安定相への転移が理論的に発現し得ることが明らかになった(図 2)。そして実際に、物質を合成して圧力印加実験を行うと、圧力 60 MPa で準安定相から安定相への相転移が観測され、理論的な予測を実証することができた。この外場応答型変換物質の開発に関する研究は国内外で高い評価を受け、国際的に高いレベルの学術雑誌に掲載されるとともに新聞など多数のメディアで成果が紹介された。本研究で報告したユニークな物質開発アプローチは、高効率な外場応答型変換物質を合理的に設計開発していく上で極めて有意義な手法と考えられる。

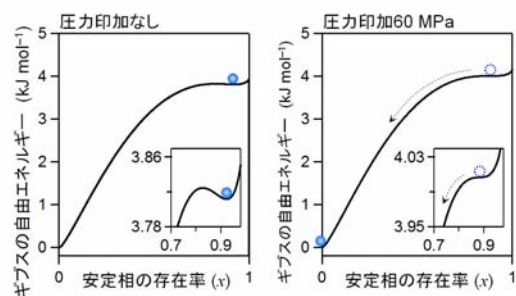


図2 室温におけるギブス自由エネルギー。圧力印加なしの場合(左)と圧力印加60 MPaの場合(右)。右下挿入図は拡大図。

(3) 磁気相転移材料の応用研究

磁性酸化物材料であるイプシロン型三酸化二鉄の高い保磁力に注目し、強い外部磁場存在下でも有用な磁気力顕微鏡探針としての活用の可能性を検討した。既存のハードディスクを非磁性シリコン探針を用いて観察すると、磁気力顕微鏡像としては何もシグナルを得られなかったが、非磁性シリコン探針の先

端部にイプシロン型三酸化二鉄磁性材料を接着した探針を作製し、これを用いて観察すると、ハードディスクの磁気シグナルが観測され、磁気力顕微鏡像を得ることが出来た。イプシロン型三酸化二鉄にはナノサイズでも高い保磁力を有するという特徴があるため、磁気力顕微鏡像として十分な分解能が期待できる。この結果は、磁気力顕微鏡用探針開発分野における具体的な進展成果であり、磁気力顕微鏡メーカーと共同でプレスリリースも行い産業界からも注目されている。

(4) 成果の公表と今後の展望

多種多様な機能性を示す RbMnFe ヘキサシアノ錯体について、これまでに報告してきた種々の機能性をまとめ、総説として公表した。電荷移動型相転移、隠れた準安定相、負熱膨張特性、光誘起相崩壊、光磁性、第二高調波発生、磁化誘起第二高調波発生、強誘電強磁性など、多種多様な機能性とその発生メカニズムを紹介し、RbMnFe ヘキサシアノ錯体の新現象モデル物質としての優位性を示すとともに、このような複数の機能性を有する物質を開発するためにベースとなる学術的知見を提供した(図 3)。また、湿度やアルコール蒸気など、いわゆる化学的外部刺激により磁性が変化する金属錯体磁性材料について、これまでに報告してきた物質や現象を整理してまとめ、総説として公表した。物質中に導入された水やアルコールが金属イオンに配位して配位形態を変化させ、物質の磁気秩序にまで影響を及ぼすメカニズムについて詳細に説明するとともに、今後の刺激応答型物質の開発についての方向性を示した。

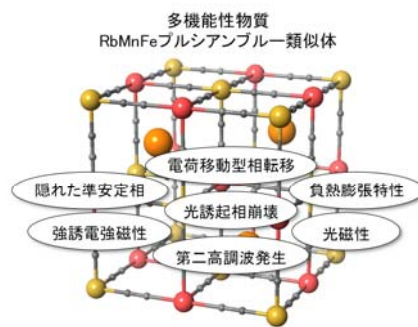


図3 RbMnFeプルシアンブルー類似体における多機能物性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① Highly oriented magnetic film composed of Ga-substituted ϵ -iron oxide and the angular dependence of the magnetic hysteresis loops, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Eur. J. Inorg. Chem., 7, 847-851 (2018). 査読有
- ② Second harmonic and terahertz generation in a Prussian-blue-analog,

- A. Ould-Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3-4, 378-384 (2018). 査読有
- ③ Large coercive field of 45 kOe in a magnetic film based on metal-substituted ϵ -iron oxide, S. Ohkoshi, K. Imoto, A. Namai, S. Anan, M. Yoshikiyo, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 13268-13271 (2017). 査読有
- ④ First-principles calculations and optical absorption spectrum of a light-colored Al-substituted epsilon iron oxide magnet, T. Nasu, M. Yoshikiyo, H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 531-534 (2017). 査読有
- ⑤ Room-temperature photo-induced drastic color change in a cyanide-bridged Co-W bimetal assembly, Y. Miyamoto, N. Ozaki, Y. Umetsu, H. Tokoro, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 45, 19249-19256 (2016). 査読有
- ⑥ Mesoscopic bar magnet based on ϵ -Fe₂O₃ hard ferrites, S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa, H. Tokoro, *Scientific Reports*, 6, 27212/1-10 (2016). 査読有
- ⑦ The solvent effect on the structural and magnetic features of bidentate ligand-capped {Co(II)₉[W(V)(CN)₈]₆} single-molecule magnets, S. Chorazy, A. Hoczek, M. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, B. Siekluckaa, R. Podgajny, *CrystEngComm*, 18, 1495-1504 (2016). 査読有
- ⑧ Rubidium Manganese Hexacyanoferrate Solid Solutions: Towards Hidden Phases, J.F. Létard, G. Chastanet, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Current Inorganic Chemistry*, 6, 34-39 (2016). 査読有
- ⑨ External stimulation-controllable heat-storage ceramics, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nature Communications*, 6, 7037 (2015). 査読有
- ⑩ Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical transparency and nonlinear optical-magnetolectric effect, S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro, *Scientific Reports*, 5, 14414/1-9 (2015). 査読有
- ⑪ Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features, O. Malina, J. Tuček, P. Jakubec, J. Kašík, I. Medřík, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, R. Zbořil, *RSC Adv.*, 5, 49719-49727 (2015). 査読有
- ⑫ Zeta-Fe₂O₃ - A new stable polymorph in iron(III) oxide family, J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil, *Scientific Reports*, 5, 15091/1-11 (2015). 査読有
- ⑬ Structural phase transition between γ -Ti₃O₅ and δ -Ti₃O₅ by breaking of one-dimensionally conducting pathway, K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umetsu, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.*, 15, 653-657 (2015). 査読有
- ⑭ Multifunctional material: bistable metal-cyanide polymer of rubidium manganese hexacyanoferrate, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 227-239 (2015). 査読有
- ⑮ Water and alcohol vapor sensitivity and calorimetric study on magnetic octacyano-bridged bimetallic assemblies, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Current Inorganic Chemistry*, 4, 100-109 (2014). 査読有
- ⑯ Ultrafast dynamics of photoinduced semiconductor-to-metal transition in the optical switching nano-oxide Ti₃O₅, A. Asahara, H. Watanabe, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Suemoto, *Phys. Rev. B*, 8, 014303/1-7 (2014). 査読有
- ⑰ Atypical Stoichiometry for a 3D Bimetallic Oxalate-Based Long-range Ordered Magnet Exhibiting High Proton Conductivity, C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Train, *Chem. Commun.*, 50, 5629-5632 (2014). 査読有
- ⑱ Single-shot time resolved study of the photo-reversible phase transition induced in flakes of Ti₃O₅ nanoparticles at room temperature, A. Ould-Hamouda, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.*, 608, 106-112 (2014). 査読有
- [学会発表] (計 34 件)
- ① 福井 純平, 太郎良 和香, 大越 慎一, 所 裕子, ゴルゲル法によるロッド型イブシロン酸化鉄の形状制御、日本化学会第 98 春季年会、2018
- ② 永田 伊織, 奈須 義総, 大越 慎一, 所 裕子, 七酸化四チタン(Ti₄O₇)の形状制御と相転移物性の関係、第 7 回 CSJ 化学フ

- エスタ、2017
- ③ H. Tokoro, Phonon mode study of bistable metal-cyanide polymer of rubidium manganese hexacyanoferrate, ICMM 2016 Satellite Meeting: New Magnetic Functionalities on Molecular Based Magnets, 2016
 - ④ I. Nagata, T. Nasu, S. Ohkoshi, H. Tokoro, Phase transition property of Ti_4O_7 depended on the particle size, Interdisciplinary Workshop on Science and Patents, 2016
 - ⑤ R. Fujwara, Y. Umeta, T. Matsunaga, Y. Miyamoto, S. Ohkoshi, H. Tokoro, Study of phonon-modes in Mn-Fe hexacyanide bimetal assembly, Interdisciplinary Workshop on Science and Patents, 2016
 - ⑥ H. Tokoro, Negative thermal expansion behavior in rubidium manganese hexacyanoferrate, Multiscale phenomena in molecular matter, 2015
 - ⑦ 所 裕子, キラル光磁性体における第二高調波偏光面角度の 90 度光スイッチング、2015 年日本物理学会秋季大会、2015
 - ⑧ 所 裕子, 相転移特性を利用した機能性材料、第 25 回日本 MRS 年次大会、2015
 - ⑨ H. Tokoro, S. Ohkoshi, Study of phonon modes in negative thermal expansion material of rubidium manganese hexacyanoferrate, International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, 2015
 - ⑩ H. Tokoro, Anomalous thermal expansion behavior in Prussian blue analogs, 45th World Chemistry Congress, 2015
 - ⑪ H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, Reversible photomagnetic effect on FeNb-octacyano bimetal assembly, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015
 - ⑫ 松永 拓也, 中川 幸祐, 宮本 靖人, 大越 慎一, 所 裕子, MnCr ヘキサシアノ磁性錯体における結晶構造の温度依存性、錯体化学第 65 回討論会、2015
 - ⑬ T. Matsunaga, K. Nakagawa, Y. Miyamoto, S. Ohkoshi, H. Tokoro, Temperature dependence of crystal volume of manganese hexacyanochromate, 日本化学会第 96 春季年会、2015
 - ⑭ 所 裕子, 中川 幸祐, 大越 慎一, CuMo オクタシアノ錯体の光誘起相における二段階緩和現象、日本物理学会第 70 回年次大会、2015
 - ⑮ H. Tokoro, Negative-thermal expansion behavior in charge-transfer-induced phase transition material, rubidium manganese hexacyanoferrate, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials, 2014
 - ⑯ H. Tokoro, Unique functionalities on a

- charge-transfer phase transition material of rubidium manganese hexacyanoferrate, 67th Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, 2014
- ⑰ 所 裕子, 相転移を利用した機能性材料、日本化学会秋季事業第 4 回 CSJ 化学フェスタ、2014
 - ⑱ H. Tokoro, Photo-induced phase transition with magnetic change in cyano-bridged bimetallic assemblies, International Conference on Photo-Induced Phase Transitions (PIPT5), 2014
 - ⑲ 所 裕子, 井元 健太, 吉清 まりえ, 生井 飛鳥, 大越 慎一, FeNb オクタシアノ錯体における可逆光磁性現象, 日本物理学会 2014 年秋大会、2014
 - ⑳ H. Tokoro, K. Imoto, K. Nakagawa, S. Ohkoshi, Zero-thermal expansion behavior on a rubidium manganese hexacyanoferrate, Gordon Research Conferences on Conductivity & Magnetism in Molecular Materials, 2014

〔図書〕 (計 1)

- ① 所 裕子, 大越 慎一, S&T 出版、蓄熱システム 蓄熱材料の実用化技術 / 固体-固体相転移蓄熱セラミックス、2018、62-71

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

- アウトリーチ活動 (計 2 件)
- ① 所 裕子, スwitching材料の作りかた、静岡県立磐田南高等学校ミニ大学にて出張授業、2016
- 受賞関連情報 (計 7 件)
- ② 2017 年度野口遵賞 受賞、所 裕子, 相転移を利用した新機能性材料の開発
 - ③ 2017 年度慶應義塾大学矢上賞 受賞、所 裕子, 相転移が創発する新機能物性の研究
 - ④ ドイツ・イノベーション・アワード; ゴットフリード・ワグネル賞 2016 受賞、所 裕子, 双安定性を利用した圧力応答型蓄熱材料の開発
 - ⑤ 第 19 回丸文研究奨励賞 2016 受賞、所 裕子, 新しい金属錯体系および金属酸化物系相転移物質の合成と機能材料への展開
- 報道関連情報 (計 35 件)
- ⑥ 科学新聞、2016 年 7 月 15 日、ゴットフリード・ワグネル賞 2016 の授賞式を開催
 - ⑦ 日刊自動車新聞、2016 年 7 月 15 日、独イノベーション・アワード授賞式 研究者 3 人を表彰

- ⑧ 日刊産業新聞、2016年7月11日、独イノベーション・アワード/次世代研究を支援
- ⑨ 鉄鋼新聞、2016年7月11日、独商工会議所の研究表彰/筑波大・所准教授/チタン酸化物蓄熱材で
- ⑩ 化学工業新聞、2016年7月11日、第8回ドイツ・イノベーション・アワード、都内で授賞式開催
- ⑪ 静岡新聞、2016年7月8日、所准教授が最高賞 ゴットフリード・ワグネル賞省エネ蓄熱材料開発
- ⑫ 日経産業新聞、2016年7月8日、物材機構・張主任研究員ら表彰
- ⑬ 科学新聞、2015年5月29日、永続的に熱エネルギーを保存できる「蓄熱セラミックス」を発見
- ⑭ 化学工業日報、2015年5月26日、「蓄熱セラミックス」発見 熱エネルギー長時間保存可能
- ⑮ 読売新聞、2015年5月21日、長期蓄熱セラミックス発見
- ⑯ 環境新聞、2015年5月20日、永続的に熱エネルギーを保存 蓄熱セラミックスを発見
- ⑰ 建設工業新聞、2015年5月14日、蓄熱できるセラミックス発見 太陽熱発電への利用期待 東大など
- ⑱ 日経産業新聞、2015年5月13日、蓄熱できるセラミックス 東大、排熱の回収などに活用
- ⑲ 電気新聞、2015年5月13日、東大と筑波大、熱エネルギーを永続的に保存できる物質を発見
- ⑳ 化学工業日報、2015年5月13日、東大 - 筑波大、蓄熱セラミックスを発見 太陽熱発電などに利用期待

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所 裕子 (TOKORO, Hiroko)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：50500534