

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出  
平成22年度採択研究代表者

H25 年度  
実績報告

大越慎一

東京大学大学院理学系研究科  
教授

磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成

## §1. 研究実施体制

(1) 「大越」グループ

- ① 研究代表者： 大越慎一（東京大学大学院理学系研究科、教授）
- ② 研究項目

1. 磁性金属錯体に関する研究

- (i) 新規光磁性金属錯体のボトムアップ合成
- (ii) 磁気物性と分子構造との相関
- (iii) 新規機能性の探索と高性能化

2. 磁性金属酸化物に関する研究

- (i) 新規磁性酸化物の設計とボトムアップ合成
- (ii) 磁気物性とナノ構造の相関
- (iii) 新規機能性の探索と高性能化

## § 2. 研究実施の概要

### 研究のねらい

本研究では、磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成に関する研究を推進している。目的としては、スピン化学および相転移現象に着目し、金属錯体磁性体の高次構造を制御することで、新規光磁性材料の創製や、優れた磁気特性などの新規機能性を有する磁性錯体材料の創製を目指すと共に、これらの磁気機能性に関して分子構造やナノ構造といった観点から現象の本質に迫る。また、磁性酸化物としてはイプシロン酸化鉄( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )ナノ微粒子をベースとし高性能金属酸化物ナノ微粒子の創製、次世代高密度磁気記録材料や電磁波吸収体等への展開を狙っている。

### 研究の概要

本課題で 2011 年に達成した世界初の光スピנקロスオーバー強磁性 (Nature Chemistry 2011)をベースに、光スピנקロスオーバー強磁性現象と結晶構造の新規な相関現象の観測を目指して、キラリティを導入した種々の新規光磁性体の合成を推進した。第 2 高調波発生を測定した結果、出射光が水平偏光(0 度)と垂直偏光(90 度)の間で光スイッチングする現象の観測に初めて成功した(Nature Photonics 2014)。また、磁性金属酸化物に関する研究として、高保磁力および超高周波ミリ波吸収を示すロジウム置換型イプシロン-酸化鉄ナノ磁性体(Nature Communications 2012)について、簡便なゾルゲル法による合成を検討し、ミリ波吸収周波数の世界記録を 222 GHz に更新することができ、ミリ波通信技術において重要視されている「大気の窓」(35, 94, 140, 220 GHz)をすべて制覇した。このような高い周波数のミリ波を吸収・制御できる材料は、イプシロン-酸化鉄のみである。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報

1. A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, "The synthesis of rhodium substituted  $\epsilon$ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance", *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, No. 34, pp. 5200-5206, 2013. (DOI: 10.1039/C3TC30805G)
2. M. Maruyama, K. Imoto, M. Konig, D. M. Guldi, S. Ohkoshi, E. Nakamura, and Y. Matsuo, "Selective Synthesis of  $\text{Co}_8\text{S}_{15}$  Cluster in Bowl-Shaped Template of the Pentaaryl[60]fullerene Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, No. 30, pp. 10914-10917, 2013. (DOI: 10.1021/ja405045t)
3. R. Fukaya, A. Asahara, S. Ishige, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, "Probing of local structures of thermal and photoinduced phases in rubidium manganese hexacyanoferrate by resonant Raman spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, vol. 139, No. 8, pp. 084303/1-7, 2013. (DOI: 10.1063/1.4818809)
4. K. Imoto, K. Nakagawa, H. Miyahara, and S. Ohkoshi, "Super-Ionic Conductive Magnet Based on a Cyano-Bridged Mn-Nb Bimetal Assembly", *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, No. 11, pp. 4673-4677, 2013. (DOI: 10.1021/cg400390b)
5. K. Komori-Orisaku, K. Imoto, Y. Koide, S. Ohkoshi, "Mixed-Valence Cobalt (II/III)-Octacyanotungstate (IV/V) Ferromagnet", *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, No. 12, pp. 5267-5271, 2013. (DOI: 10.1021/cg401011d)
6. S. Chorazy, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Supramolecular chains and coordination nano-wires constructed of high-spin  $\text{Co}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$  clusters and 4,4'-bpdo linkers", *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, No. 7, pp. 3036-3045, 2013. (DOI: 10.1021/cg400448x)
7. N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nagasawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, and M. Tada, "Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS", *Phys. Chem. Chem. Phys.* vol. 15, No. 43, pp. 18827-18834, 2013. (DOI: 10.1039/C3CP52578C)
8. Y. Umetsu, H. Tokoro, N. Ozaki, and S. Ohkoshi, "Room-temperature thermally induced relaxation effect in a two-dimensional cyano-bridged Cu-Mo bimetal assembly and thermodynamic analysis of the relaxation process", *AIP Advances*, vol. 3, No. 4, pp. 042133/1-6, 2013. (DOI: 10.1063/1.4802970)
9. J. D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "Multilayered networks built from polyoxometalates and cyanometalates", *Polyhedron*, vol. 66, pp. 116-122, 2013. (DOI: 10.1016/j.poly.2013.03.004)

10. 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*, vol. 8, No. 1, pp. 65-71, 2014. (DOI: 10.1038/nphoton.2013.310)
11. 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.*, vol. 50, No. 26, pp. 3484-3487, 2014. (DOI: 10.1039/C3CC48029A)
12. 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.*, in press.
13. 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.*, in press. (DOI: 10.1039/c3nj01656k)
14. C. Maxim, S. Ferlay, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Train, “Atypical Stoichiometry for a 3D Bimetallic Oxalate-Based Long-range Ordered Magnet Exhibiting High Proton Conductivity”, *Chem. Commun.*, in press.

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	5	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	7	件
----	----	---	---