

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$: an advanced nanomagnets exhibiting millimeter-wave absorption

In this work, aluminum-substituted epsilon-phase iron oxides, $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.66$) were chemically synthesized as nano-sized particles. These materials absorbed millimeter-wave from 94 GHz ($x = 0.66$) to 182 GHz ($x = 0$) at room temperature (Fig. 1(a),(b)), whose resonance frequencies were the highest among magnetic materials. These absorptions are due to the natural resonance achieved by the large magnetic anisotropies in this series. (Fig. 1(c)). This series of new materials have strong potential in industrial applications of millimeter-wave absorbers, and millimeter-wave devices such as millimeter-wave isolator (Fig. 1d).

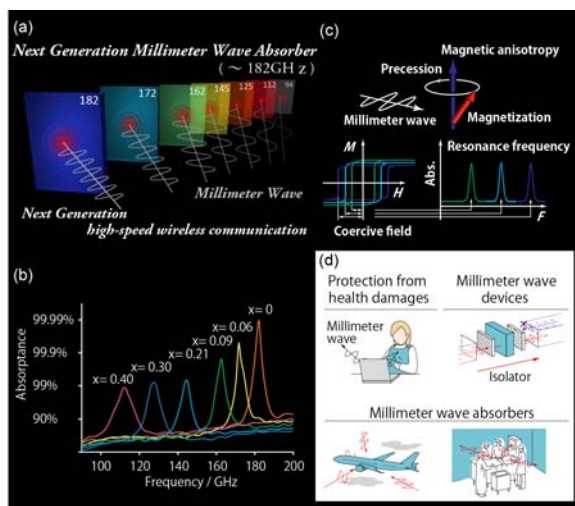


Fig. 1. (a) Schematic illustration of millimeter-wave absorption in $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.66$). (b) Absorption vs. frequency in $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$. (c) Schematic illustration of natural resonance due to the gyromagnetic effect. (d) Potential application of millimeter-wave absorber for next-generation fast wireless communication.

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1170-1173 (2009); this topic was also adopted in BBC radio, newspaper, and scientific magazines such as 4.-1), 9), and 11) — 16).

(2) Magnetization-induced second harmonic generation in molecule-based magnets

Magnetization-induced second harmonic generation (MSHG) was observed in the single crystal form of chiral ferromagnet, $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$ (Fig. 2(a)). At room temperature, strong second harmonic generation (SHG) was observed. Below Curie

temperature (T_C), SH intensity was increased and the change of the polarization of the second harmonic light along with the inversion of magnetic direction with an angular shift of 13.1° (Fig. 2(b),(c)) was observed. Above T_C , the space group of the compound is $P6_3$, which is SHG active. Below T_C , the magnetic space becomes $P2'_1$, due to the magnetic ordering. Since the magnetic term of the SHG tensor changes its sign along to the magnetization, the angular shift occurred. This is the first observation of MSHG from a chiral magnet.

We were also observed MSHG from pyroelectric-ferromagnet, $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

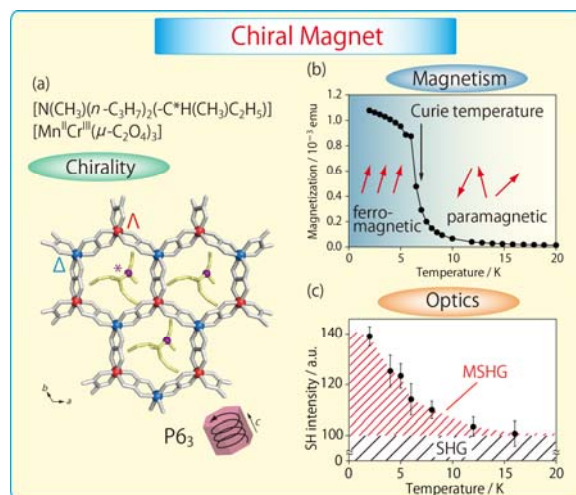


Fig. 2. The chiral magnet $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$: structure (a), magnetization vs. temperature (10 Oe) (b), and temperature dependence of SH intensity (c).

1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16838-16843 (2009); 1.(1)-15) *CrystEngComm*, **11**, 2051- 2053 (2009).

(3) Vanadium octacyanoniobate-based magnet with a high Curie temperature

Octacyanometalate-based magnets have received much attention. Octacyanometalates $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$, etc.). Up to date, several octacyanoniobate-based magnets have been reported. In this work, we prepared a three-dimensional vanadium octacyanoniobate-based magnet, $\text{K}_{0.10}\text{V}^{\text{II}}_{0.54}\text{V}^{\text{III}}_{1.24}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_3(\text{SO}_4)_{0.45}\cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$. This compound exhibits ferrimagnetism with a T_C of 138 K, which is the highest among 4d and 5d metal-based complexes.

1.(1)-8) *Inorg. Chem.*, **48**, 4604-4606 (2009).

研究ハイライト

(1) 磁性体中で最も高い周波数のミリ波を吸収するイプシロン型 - アルミニウム酸化鉄

本研究室では、イプシロン型-酸化鉄を単相として合成することに初めて成功している。今回、鉄イオンの一部をアルミニウムで置換したイプシロン型-アルミニウム酸化鉄 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.66$) を、化学的手法を用いて合成することに成功した。この一連の物質のミリ波吸収測定を行った結果、室温で、ミリ波吸収ピークが置換量に応じて 94 GHz ($x=0.66$) から 182 GHz ($x=0$) まで観測された (図 1a,b)。これらの周波数は磁性材料の中で最も高い周波数であった。このミリ波吸収は、イプシロン型 - アルミニウム酸化鉄磁性体がかつ高い保磁力により、高い周波数領域にジャイロ磁気効果による電磁波吸収 (自然共鳴) が起こったことに起因している (図 1c)。イプシロン型 - アルミニウム酸化鉄は、長期間に渡って安定であり、電磁波干渉抑制材料やミ新規ミリ波用電子デバイスへの応用が期待される (図 1d)。

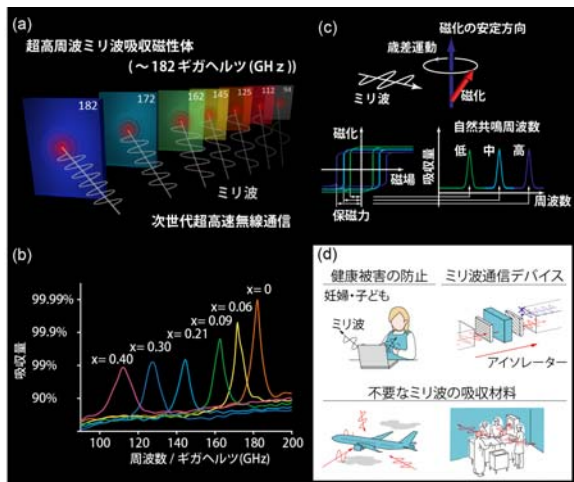


図 1. (a) 置換量に応じて異なる周波数のミリ波を吸収するイプシロン型-アルミニウム酸化鉄の模式図。(b) $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.66$) のミリ波吸収特性。(c) ジャイロ磁気効果による自然共鳴の模式図。(d) 次世代高速無線通信におけるミリ波吸収磁性体の期待される用途。

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1170-1173 (2009); また、4.-1), 9), 11) — 16)にあるように、英国 BBC ラジオおよび国内外の新聞、雑誌に掲載された。

(2) 集積型金属錯体強磁性体における磁化誘起第二高調波発生の観測

磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) は、反転対称を持たない磁性体から観測可能で、電気双極子-磁気双極子-電磁波の三者が密接に関連した現象として学術・応用両面から注目を浴びている。今

回、キラル構造を有する強磁性集積型金属錯体 $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$

(図 2a) において磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) の観測を行った。室温において、第二高調波発生 (SHG) を確認し、また、磁気転移温度 (T_C) 以下で、SHG 強度の増加 (図 2b,c) および、磁化の反転による 13.1° の第二高調波の偏光面変化を観測した。この錯体は、キュリー温度 (T_C) 以上では SHG 活性な空間群 $P6_3$ に属し、 T_C 以下では、MSHG 活性な磁気空間群 $P2'_1$ に変化するため、MSHG が観測されたと考えられる。キラル構造を持つ強磁性体からの MSHG 観測は今回が初である。

また、集積型焦電性強磁性錯体 $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\} \{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2\} \{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ においても MSHG の観測に成功している。

1.(1)-4) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16838-16843 (2009);

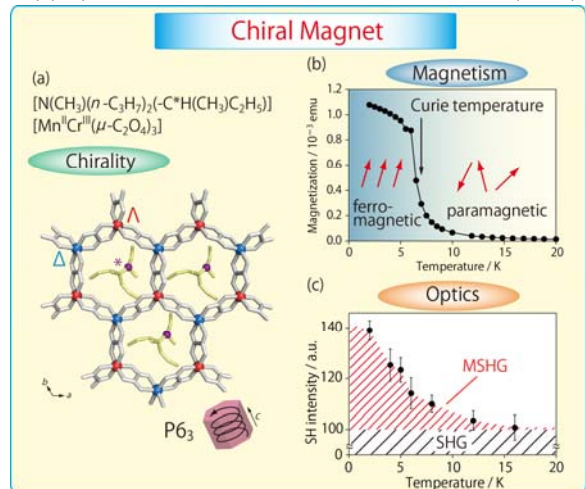


図 2. キラル強磁性体 $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$ の構造(a)、磁場中冷却曲線(10 Oe) (b)、および第二高調波強度の温度依存性(c)。

1.(1)-15) *CrystEngComm*, **11**, 2051- 2053 (2009).

(3) 高い磁気相転移温度を示す 8 配位型シアノ架橋型金属錯体磁性体の合成

これまで、Mo や W を用いた 8 配位型シアノ架橋型金属錯体磁性体は数多く報告されているが、Nb を用いた物質の報告例は非常に少なかった。今回、新規集積型金属錯体 $\text{K}_{0.10}\text{V}^{\text{II}}_{0.54}\text{V}^{\text{III}}_{1.24}[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_3(\text{SO}_4)_{0.45} \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ を合成し、 $T_C = 138\text{ K}$ のフェリ磁性体であることを見出した。この T_C は、4d・5d 金属をベースとした磁性錯体では最高の値である。

1.(1)-8) *Inorg. Chem.*, **48**, 4604-4606 (2009).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) “Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed wireless communication”
A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi
J. Am. Chem. Soc., **131**, 1170-1173 (2009).
- 2) “Electric-field-induced charge-transfer phase transition: a promising approach toward electrically switchable devices”
T. Mahfoud, G. Molnar, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, and A. Bousseksou
J. Am. Chem. Soc., **131**, 15049-15054 (2009).
- 3) “First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)”
S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
J. Am. Chem. Soc., **131**, 18299-18303 (2009).
- 4) “Large magnetization-induced second harmonic generation in an enantiopure chiral magnet”
C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, and S. Ohkoshi
J. Am. Chem. Soc., **131**, 16838-16843 (2009).
- 5) “Spin crossover by encapsulation”
K. Ono, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Kato, Y. Tsunobuchi, S. Ohkoshi and M. Fujita
J. Am. Chem. Soc., **131**, 2782-2783 (2009).
- 6) “The origin of ferromagnetism in ε -Fe₂O₃ and ε -Ga_xFe_{2-x}O₃ nanomagnets”
S. Ohkoshi, A. Namai, and S. Sakurai
J. Phys. Chem. C., **113**, 11235-11238 (2009).
- 7) “Extremely gradual spin-crossover phenomenon in cyano-bridged Fe-Mo bimetallic assembly”
W. Kosaka, H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
J. Phys. Chem. C., **113**, 15751-15755 (2009).
- 8) “Vanadium octacyanoniobate-based magnet with a Curie temperature of 138 K”
W. Kosaka, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, and S. Ohkoshi
Inorg. Chem., **48**, 4604-4606 (2009).
- 9) “Monometallic lanthanoid assembly showing ferromagnetism with a Curie temperature of 11 K”
K. Nakabayashi and S. Ohkoshi
Inorg. Chem., **48** 8647-8649 (2009).
- 10) “Evidence for complex multistability in photomagnetic cobalt hexacyanoferrates from combined magnetic and synchrotron x-ray diffraction measurements”
I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
Phys. Rev. B, **79**, 064420/1-4 (2009).
- 11) “Photoinduced charge-transfer process in rubidium manganese hexacyanoferrate”
R. Fukaya, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto
J. Chem. Phys., **131**, 154505/1-9 (2009).
- 12) “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of ε -Ga^{III}_xFe^{III}_{2-x}O₃ nanorods”
A. Namai, S. Sakurai, and S. Ohkoshi
J. Appl. Phys., **105**, 07B516/1-3 (2009).
- 13) “Photoreversible switching of magnetic coupling in a two-dimensional copper octacyanomolybdate”
H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
Chem. Lett., **38**, 338-339 (2009).

- 14) “Three-dimensional nickel(II) heptacyanomolybdate(III)-based magnet”
K. Tomono, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, W. Kosaka, T. Matsuda, and S. Ohkoshi
Chem. Lett., **38**, 810-811 (2009).
- 15) “Magnetization-induced second harmonic generation in a three dimensional manganese octacyanonitrate-based pyroelectric ferrimagnet”
Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, T. Nuida, and S. Ohkoshi
CrystEngComm, **11**, 2051-2053 (2009).
- 16) “Pressure-induced octahedral rotation in RbMn[Fe(CN)₆]”
X. Liu, Y. Moritomo, T. Matsuda, H. Kamioka, H. Tokoro, and S. Ohkoshi
J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 013602/1-4 (2009).
- 17) “Charge transfer processes in cyano-bridged transition metals”
H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, and S. Ohkoshi
Phys. Stat. Sol. C, **6**, 116-119 (2009).
- 18) “Dynamics of the charge transferred states relevant to magnetic phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate”
T. Suemoto, K. Ohki, R. Fukaya, M. Nakajima, H. Tokoro, and S. Ohkoshi
J. Luminescence, **129**, 1775-1778 (2009).
- 19) “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a copper(II) octacyanotungstate (V)-based magnet containing two types of organic ligands”
S. Kaneko, Y. Tsunobuchi, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi
Polyhedron, **28**, 1893-1897 (2009).
- 20) “High temperature superconductor micro-SQUID magnetometer for molecular-based magnet”
K. Takeda, H. tokoro, F. Hakoe, A. Yamaguchi, H. Mori, H. Ishimoto, T. Nakamura, S. Kuriki, and S. Ohkoshi
Polyhedron, **28**, 1746-1749 (2009).
- 21) “Tetrapotassium heptacyanidomolybdate(III) dihydrate”
K. Nakabayashi, K. Tomono, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, and S. Ohkoshi
Acta Cryst. E, **65**, i79-i80 (2009).
- 22) “Photoinduced dynamics of Prussian blue type cyanide”
Y. Moritomo, T. Nakagawa, Y. Fukuyama, N. Yasuda, H. Oosawa, J. E. Kim, H. Kamioka, K. Kato, Y. Tanaka, S. Kimura, F. Nakada, S. Ohkoshi, H. Tanaka, and M. Takata
J. Phys., **148**, 012028 (2009).
- 23) “Observation of X-ray-induced phase transition of cesium manganese hexacyanoferrate”
K. Ishiji, M. Deguchi, N. Nakajima, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Iwazumi
J. Phys., **148**, 012046 (2009).

2. 総説・解説

- 1) 大越慎一, 縫田知宏, 所裕子: 「マルチフェロイック材料における磁化誘起非線形光学効果」, マテリアル・インテグレーション, **22(3)**, 1 (2009).
- 2) 大越慎一: 「これからの化学のアイデンティティ」, 化学, **64**, 21 (2009).
- 3) 大越慎一: 「光で強磁性相転移を操る」, 化学と工業, **62** 889 (2009).
- 4) 大越慎一: 「次世代高速通信向け電磁波吸収材料の開発」, 月刊 EMC, **258**, 45, (2009).

3. 著書

- 1) 大越慎一, 所裕子: 「磁気機能」, ナノ空間材料の創製と応用, (フロンティア出版, 2009) p128.

- 2) 大越慎一：「無限磁性錯体」，錯体化学会選書 5 超分子金属錯体 (三共出版, 2009) p279.
- 3) 大越慎一：「外場応答磁性体」，配位空間の化学 -最新技術と応用- (シーエムシー出版, 2009) p148.
- 4) 大越慎一：「光磁性」，光科学研究の最前線 2 (国際文献印刷社, 2009) p175.

4. その他

[新聞・雑誌掲載]

- 1) 英国 BBC ラジオ (2009 年 9 月 29 日) 「Anti-Wifi paint」が欧州にて放送。
- 2) 河北新報 (2009 年 12 月 9 日) 「日本 IBM 科学賞、4 人決まる」
- 3) 静岡新聞 (2009 年 11 月 30 日) 「若手 4 人に IBM 科学賞」
- 4) 毎日新聞 (2009 年 11 月 24 日) 「日本 IBM 科学賞発表」
- 5) 毎日 j p (2009 年 11 月 24 日) 「日本 IBM 科学賞：受賞者 4 人を発表」
- 6) 化学工業日報 (2009 年 11 月 18 日) 「日本 IBM、IBM 科学賞の受賞者を決定」
- 7) 日刊工業新聞 (2009 年 11 月 11 日) 「日本 IBM 科学賞受賞」に関する記事
- 8) 日経産業新聞 (2009 年 11 月 11 日) 「日本 IBM 科学賞受賞」に関する記事
- 9) 英国 BBC NEWS (2009 年 9 月 30 日) 「Anti-wifi paint offers security」を皮切りに、欧州、米国を中心に海外で数百件の Web サイトに紹介記事が掲載される。
- 10) 東京大学新聞 (2009 年 7 月 28 日) 「研究室散歩@物性化学『史上初の物質を次々と』」
- 11) asahi.com (2009 年 1 月 21 日) 「東大、180 ギガ超える電磁波を吸収—高速無線通信向けの磁性材料を開発」
- 12) 日経産業新聞 (2009 年 1 月 21 日) 「『ミリ波』吸収材料 東大など開発 次世代通信に対応」
- 13) 日刊工業新聞 (2009 年 1 月 21 日) 「180 ギガ超える電磁波を吸収 高速無線通信向けの磁性材料を開発」
- 14) 化学工業日報 (2009 年 1 月 21 日) 「電磁波吸収材料 高周波ミリ波に対応 東京大学 ナノ酸化鉄を応用」
- 15) セラミックス誌 2009 年 5 月号, トピックス記事 「超高性能かつ安価な電磁波吸収材料」
- 16) New Scientist (英国一般向け科学雑誌) (2009 年 1 月 19 日) 「Cheap paint could protect against super-fast wireless」

[特許]

- 1) 大越慎一, 他 4 名, 国際出願 PCT/JP2009/69973
- 2) 大越慎一, 他 4 名, 国際出願 PCT/JP2009/62677
- 3) 大越慎一, 他 5 名, 米国特許出願 US12/225, 166
- 4) 大越慎一, 他 5 名, 欧州特許出願 07806793.1
- 5) 大越慎一, 他 5 名, 中国特許出願 200780032109.1
- 6) 大越慎一, 他 2 名, 特願 2009-149408
- 7) 大越慎一, 他 6 名, 特願 2009-228752
- 8) 大越慎一, 他 5 名, 特願 2009-268240