

物性化学研究室

Solid State Physical Chemistry

光・電磁波に応答する新物質や環境・エネルギー問題を解決する新物質の創成

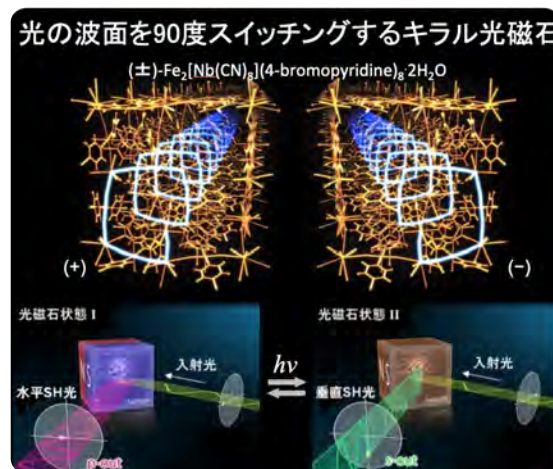
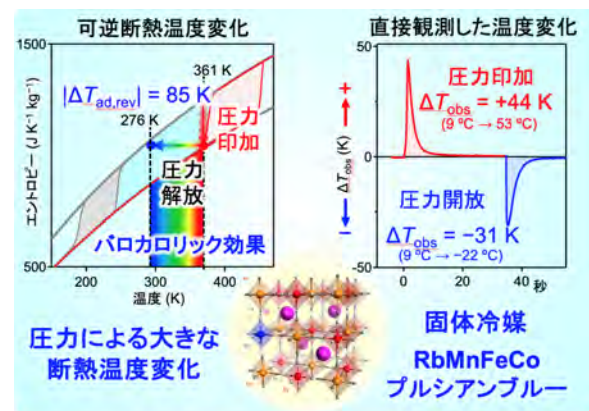
本研究室では、磁気化学を基盤として、光と電磁波に応答する新物質の創製を目的とした研究を行っています。金属錯体から金属酸化物まで様々な物質を研究対象とし、化学的合成手法を駆使した新規物質創製を行っています。光・電磁波と磁気の相関現象という観点からは、光磁性および非線形磁気光学に関して研究を推進しています。また、ナノサイズ合成によって、鉄やチタンといったありふれた元素から、高周波ミリ波吸収を示すイプシロン型-酸化鉄や、室温で光誘起金属-半導体転移を起こすラムダ型-酸化チタンを創出すると共に、長期的に熱エネルギーを保存できる蓄熱セラミックスという新概念を提案しています。ビッグデータ、IoT、再生可能エネルギーに貢献する技術応用を視野に入れ、環境に配慮した研究に取り組んでいます。

分子設計に基づく新規磁性体の合成と新規磁気物性の創出

金属錯体に着目し、分子設計に基づく新規磁気物性創出の研究を進めている。金属錯体は、有機配位子を用いた結晶構造の最適化や、磁気化学に基づいた金属イオンの適切な選択が可能であり、設計性に優れている利点を有する。我々は、シアノ架橋型金属錯体を用いて、ゼロ次元ハイスピンクラスターから一次元、二次元、三次元構造をした磁性体を合理的に合成している。また、金属錯体の柔軟性、金属イオンまわりの配位構造の多様性に注目すれば、光・熱・圧力などの物理的刺激、および湿度・分子吸着・ガス吸着などの化学的刺激に応答する機能性磁性体の設計が可能となる。例えば、温度により磁化が二回反転する磁性体、負の保磁力を示す磁性体、湿度応答型磁性体、溶媒蒸気に応答するポーラス磁性体など、これまでに金属、金属酸化物では見出されていない新規な磁気特性を示す磁性体の合成に成功した。また、強誘電-強磁性金属錯体や強磁性-イオン伝導性金属錯体も報告してきた。さらに、圧力を印加したり開放したりすることで、温度が上昇および下降する効果を示すシアノ架橋型金属錯体を合成し、固相-固相転移冷媒の熱量効果の中で世界最大の可逆的断熱温度変化を示すことを見出した。高効率の固体冷媒の実現が期待されている。

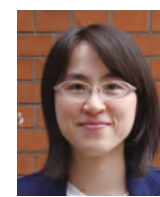
光と磁気の相関による新規磁性現象・機能性の創出

金属錯体強磁性体の特長の一つは、様々な色相を示す点にある。これは可視部の吸収に起因しているため、可視光による電子状態の制御、さらには磁気特性の制御の可能性を示している。このような観点から、金属錯体を用いて、多くの光磁性体を合成している。すでに光により常磁性と強磁性が可逆的にスイッチングする光誘起磁化現象や、光により磁極が反転する光誘起磁極反転現象、最近では光スピクロスオーバーに基づく強磁性発現や第二高調波の偏光面の90度光スイッチングなどの新規現象を見出している。また、磁性体により光を制御することも可能である。我々は、非線形磁気光学効果に着眼し、これまでに、バルク磁性体で二例目となる磁化誘起第二高調波発生の観測や、キラル構造を持った強磁性体において初の磁化誘起第二高調波発生の報告、また、強磁性体で初の磁化誘起第三高調波発生の観測に成功している。



教授 大越 慎一
Shin-ichi Ohkoshi
1995年:東北大学大学院理学系研究科博士課程修了(博士(理学))
神奈川科学技術アカデミー研究員、
東京大学先端科学技術研究センター助手、講師、助教授、
東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助教授を経て、
2006年より現職
研究室 :化学東館0106号室
E-MAIL :ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4331
FAX :03-3812-1896

助教 吉清 まりえ
Marie Yoshikiyo
研究室 :化学東館0108号室
E-MAIL :m-yoshikiyo@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4332



准教授 生井 飛鳥
Asuka Namai
2014年東京大学大学院理学系研究科
博士課程修了(博士(理学))
東京大学大学院理学系研究科
化学専攻特任助教、助教を経て、
2019年より現職。
研究室 :化学東館0105
E-MAIL :asuka@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4333

助教 オラフ ステファンチュク
Olaf Stefanczyk
研究室 :化学東館0114号室
E-MAIL :olaf@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4419

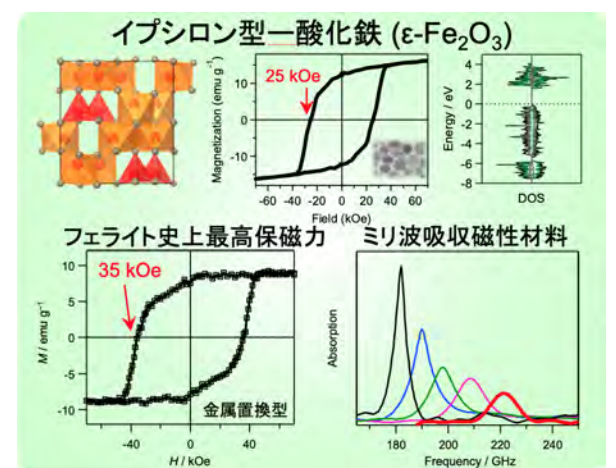
助教 中林 耕二
Koji Nakabayashi
研究室 :化学東館0107号室
E-MAIL :knakabayashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4637

助教 井元 健太
Kenta Imoto
研究室 :化学東館0108号室
E-MAIL :imoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4332

特認助教 ジェシカ マクドゥーガル
Jessica MacDougall
研究室 :化学東館0114号室
E-MAIL :jessica_macdougall@chem.s.u-tokyo.ac.jp
TEL :03-5841-4419

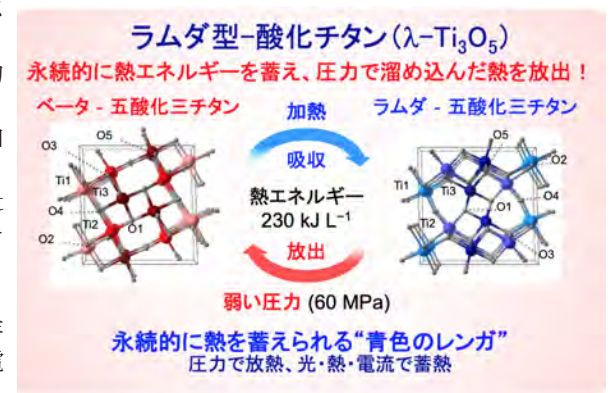
電磁波環境保全機能を持つ高機能酸化物磁性体の創出

酸化鉄に代表される金属酸化物磁性体は、その化学的安定性・絶縁性などの観点から実用材料として普及している。本研究室では、酸化物を化学的手法によりナノ微粒子として合成することで、イプシロン型-酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)という非常に稀な相を初めて単相として合成することに成功した。この ϵ -Fe₂O₃ナノ微粒子は、室温で保磁力が20キロエルステッド(kOe)を超える大きな値であり、酸化物磁性体の中で最大の保磁力を示すことを見出した。また、更なる高保磁力化に成功し、35 kOeという希土類磁石に匹敵する保磁力を示す金属置換 ϵ -Fe₂O₃ナノ磁性体の開発にも成功している。このような大きな磁気異方性により、 ϵ -Fe₂O₃は磁気秩序を保ったまま10 nm以下のシングルナノサイズまで微小化することが可能であり、7.5 nmという世界最小のハードフェライト磁石であることを発見した。さらに、金属置換 ϵ -Fe₂O₃ナノ磁性体が、磁性材料の中で最も高い周波数のミリ波を有効かつ周波数選択的に吸収することを見出した。このような特性を活かし、磁気記録材料および電磁波環境保全に役立つ電波吸収材料などへの応用研究も推進しており、一部は最薄・最軽量な高性能ミリ波吸収体などとして市場で展開している。



光誘起-相転移を示す金属酸化物の創製と、新概念“蓄熱セラミックス”の提案

白色顔料や光触媒に代表される二酸化チタン(TiO₂)のチタンイオンは、電子スピンを持たない。一方、チタンイオンの一部が還元されると、電子スピンを持ち、黒色を呈するようになる。我々はこの黒色酸化チタンに注目し、化学的手法で合成を行うことによって新規相をナノ微粒子として取り出し、ラムダ型-五酸化三チタン(λ -Ti₃O₅)と名付けた。この λ -Ti₃O₅に室温で光を当てると、金属的な性質をもつ黒色のラムダ型から半導体的な性質をもつ茶色のベータ型(β -Ti₃O₅)へと光相転移を起こし、またその逆の相転移も光照射により可能であることが判明した。室温で光可逆的に相転移を示す金属酸化物は、この物質が世界で初めてとなる。 λ -Ti₃O₅はナノ微粒子であり、しかも安全・安価な原料のみで構成されるので、レアメタルを用いない環境調和型の次世代超高密度光記録材料として期待されている。また、 λ -Ti₃O₅は、永続的に熱エネルギーを保存できるセラミックスで“蓄熱セラミックス(heat storage ceramics)”という新概念の物質である。230 kJ L⁻¹の熱エネルギーを吸収・放出することが可能で、保存した熱エネルギーを、60 MPaという弱い圧力を加えることで取り出すこともできる。さらに、電流や光によってもエネルギーを蓄熱することができ、多彩な方法で熱エネルギーの保存・放出を繰り返しできる物質である。本蓄熱セラミックスは、太陽熱発電システムや、工場での廃熱エネルギーを有効に再生利用できる新素材として期待される。



References

1. "Ultrafast and persistent photoinduced phase transition at room temperature monitored with streaming crystallography" M. Hervé, et al., *Nature Communications*, **2024**, 15, 267.
2. "Giant adiabatic temperature change and its direct measurement of a barocaloric effect in a charge-transfer solid" S. Ohkoshi, et al., *Nature Communications*, **2023**, 14, 8466.
3. "Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time resolved X-ray powder diffraction" C. Mariette, et al., *Nature Communications*, **2021**, 12, 1239.
4. "A photoswitchable polar crystal that exhibits superionic conduction" S. Ohkoshi, et al., *Nature Chemistry*, **2020**, 12, 338-344.
5. "Long-term heat-storage ceramics absorbing thermal energy from hot water" Y. Nakamura, et al., *Science Advances*, **2020**, 6, 5264.
6. "Magnetic pole flip by millimeter wave" S. Ohkoshi, et al., *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2004897.
7. "External stimulation-controllable heat-storage ceramics" H. Tokoro, et al., *Nature Communications*, **2015**, 6, 7037.
8. "90-degree optical switching of output second harmonic light in chiral photomagnet" S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro, *Nature Photonics*, **2014**, 8, 65.
9. "Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimeter wave rotation" A. Namai, et al., *Nature Communications*, **2012**, 3, 1035.
10. "Light-induced spin-crossover magnet" S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, and H. Tokoro, *Nature Chemistry*, **2011**, 3, 564.
11. "Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition" S. Ohkoshi, et al., *Nature Chemistry*, **2010**, 2, 539.
12. "Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly" S. Ohkoshi, et al., *Nature Materials*, **2004**, 3, 857.