

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月11日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（S）

研究期間：2008～2012

課題番号：20675001

研究課題名（和文） 多次元的相転移物質における次世代光スピン科学現象の創成

研究課題名（英文） Study of photo-spin science on the next-generation with multiple phase transition materials

研究代表者

大越 慎一（OHKOSHI SHIN-ICHI）

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：10280801

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、複数の相転移現象が多次元的に絡み合った新物質の創成および次世代光スピン科学現象の発現を目的として研究を推進し、光スピン相転移現象、キラル強磁性錯体における磁化誘起第二高調波発生の観測、電場誘起構造相転移現象などを錯体系で観測すると共に、イプシロン型 - 酸化鉄のサブテラヘルツ帯における電磁波吸収、鉄-ロジウム薄膜における表面磁化誘起第二高調波発生の光スイッチングなどを達成した。

研究成果の概要（英文）： This project was promoted with the objective to create new materials where several phase transition phenomena entwine in a multidimensional way and to discover next-generation optical spin science phenomena. We have achieved optical spin phase transition phenomenon and observation of magnetization-induced second harmonic generation in a chiral ferromagnetic complex, as well as electromagnetic wave absorption in the subterahertz region with epsilon-iron oxide and optical-switching of magnetization-induced second harmonic generation on an iron-rhodium thin film surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2009年度	24,300,000	7,290,000	31,590,000
2010年度	14,600,000	4,380,000	18,980,000
2011年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2012年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
総計	81,200,000	24,360,000	105,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：相転移・スピン化学・磁性・誘電性・光物性・ナノ微粒子・強磁性体・非線形光学

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、分子設計の概念を活かして、新規機能性を有する磁性錯体を数多く合成し、その発現機構の研究を行ってきた。また、高い保磁力を示す酸化鉄ナノ磁性体の合成に関する研究を行ってきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、複数の相転移現象（強磁性、強誘電、スピン転移、電荷移動、金属-絶縁体転移、磁化再配列など）が多次元的に絡み合った新物質を化学的に合成し、新規な相転移

現象の創出を目指すとともに、次世代光スピン科学現象の創成を目的とした。

## 3. 研究の方法

研究目的を達成するため、次の3つの課題にグループ分けし、研究を遂行した。(1)多次元的相転移物質の化学的合成並びに光スピン科学現象の創出、(2)新しい磁化誘起非線形光学現象の創出、(3)サブテラヘルツ磁気分光学の創成。また、海外および国内研究者との共同研究により、研究を推進した。

#### 4. 研究成果

(1) 多次元的相転移物質の化学的合成並びに光スピン科学現象の創出

##### ①光誘起相崩壊を示すヘキサシアノ錯体

RbMnFe シアノ錯体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は、温度を変化させることにより高温相（立方晶:  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ ）と低温相（正方晶:  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ ）間で、電荷移動とヤーン・テラー効果に基づいた温度ヒステリシスを伴う電荷移動型相転移現象を示す。この RbMnFe シアノ錯体系 ( $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) を対象として理論計算を行い、相転移熱力学パラメータを変化させると、系統的に相転移物性を制御できることを見出した。さらに、熱力学パラメータに特異な条件を課すと、温度を変化させても相転移が起こらないケースがあることを理論的に予測し、実際に  $\text{Rb}_{0.43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.43$ ) を合成し、双安定物質であるにも関わらず温度変化で相転移しない物質を合理的に作り出すことに成功した。このような物質では、光によってのみ現れる特殊な光誘起相が存在すると考え、この物質に青色光を照射したところ、潜在的に存在していた隠れた安定相に光誘起相転移させることに成功した。このような新しい光誘起相転移のメカニズムを見出し、光誘起相崩壊と名付けて提案した。

[*Appl. Phys. Lett.* (2008), *Phys. Rev. B* (2008).]

この他、RbMnFe シアノ錯体に関しては、近接場光誘起の電荷移動相転移の発生、マイクロ SQUID による単一粒子の磁気挙動の解明、分光エリプソメトリーによる相転移挙動の観察、時間分解赤外分光法による光磁気ダイナミクスの観測についても成果を得た。

[*Appl. Phys. B* (2010), *J. Appl. Phys.* (2011), *Dalton Trans.* (2011), *Phys. Rev. B* (2012).]

加えて、高い磁気相転移を示す VMo ヘキサシアノ錯体 ( $T_C = 110$  K) および VNb オクタシアノ錯体 ( $T_C = 138$  K)、次元クロスオーバーを示す CuW オクタシアノ錯体も報告している。 [*Inorg. Chem.* (2009), *Inorg. Chem.* (2010), *Inorg. Chem.*, (2012).]

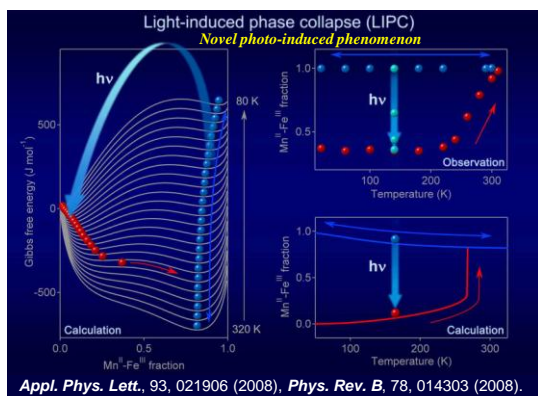
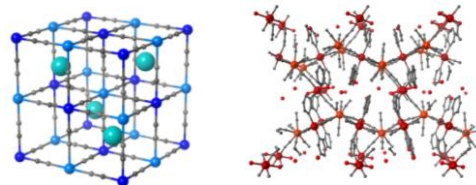


図 1. 光誘起相崩壊を示す RbMnFe シアノ錯体。

##### ②光磁性錯体

光磁気効果を示す CuMo オクタシアノ錯体および CoW オクタシアノ錯体を報告した。2次元構造体である CuMo オクタシアノ錯体  $[\text{Cu}(\text{cyclam})_2][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) は弱い反強磁性相互作用が働く常磁性体であるが、低温で 410 nm 光を照射すると強磁性相互作用が働く状態へ変化した。また、658 nm 光を照射すると光照射前の状態へと戻った。これは、Cu-Mo 間の可逆的な電荷移動に基づく現象と考えられる。また、この錯体では室温における光電荷移動相転移現象も報告している。 [*Chem. Mater.* (2008), 朝日新聞, 東京新聞, 中日新聞, 日経産業新聞, 化学工業日報, 日刊工業新聞 (2008.5.15) に掲載.]



$\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$   
*J. Am. Chem. Soc.* (2010), *Nature Asia Materials* "Highlights"  
 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrim})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
*J. Am. Chem. Soc.* (2009), *Nature Chemistry* "News & Views"  
 図 2. 多次元的相転移を示すシアノ架橋型金属錯体。

##### ③多次元的相転移物質の化学的合成

$\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyridyl-CH}_2\text{OH})_8 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$  を合成し、この錯体がスピントロスオーバー現象を示し、かつ 12 K で強磁性転移するフェリ磁性体であることを見出した。さらに、 $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyridyl-CH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を合成し、サイト間相互作用が負に働く ( $\gamma < 0$ ) という、極めて珍しいタイプのスピントロスオーバー現象を観測した。その他、 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-CHNOH-C}_5\text{H}_4\text{N})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を新規に合成している。 [*Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), *J. Phys. Chem. C* (2009), *Nature Chemistry* (2011), *Acc. Chem. Res.* (2012).]

ヘキサシアノ金属錯体である  $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  において、室温で高いプロトン伝導性を見出した。また、キュリー温度以下において、プロトン伝導と強磁性の相関現象を初めて観測し、この現象を"スピニオニクス"と名付けて報告した。 [*J. Am. Chem. Soc.* (2010), (*Nature Asia Materials* "Research Highlights")]

電荷移動型相転移現象を示す RbMnFe ヘキサシアノ錯体  $\text{Rb}_{0.8}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  および CoW オクタシアノ錯体  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を合成し、これらの錯体が室温付近で電場誘起の電荷移動型現象を示すことを見出した。この電場誘起相転移前後では光学スペクトル、誘電率、磁化率の変化が見られ、室温付近で電場誘起相転移を示す初めての金属錯体として報告した。

[*J. Am. Chem. Soc.* (2009), (*Nature Chemistry* "News & Views")]

光磁気効果を示す  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  において、強誘電性を観測した。これは、ポーリング現象によって生じた電気分極が、水素結合やシアノ基の3次元ネットワーク構造によって保持されたアモルファス強誘電体であると考えている。その他、超イオン伝導性を示すキラル磁性錯体、強磁性と強誘電性が共存するオキサレート錯体などを報告した。[*Inorg. Chem.* (2008), *J. Am. Chem. Soc.* (2011), *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012)]

(2) 新しい磁化誘起非線形光学現象の創出

$\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](\text{pyrazine}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を合成した。この錯体は  $b$  軸方向に電気分極を持つ焦電体であり、かつ、 $T_C$  が 48 K で  $a$  軸方向に磁気異方性を持つフェリ磁性体であった。1064nm 入射 -532nm 出射の第二高調波 (Second harmonic generation: SHG) の温度依存性を測定したところ、90 K 以下で徐々に増加し、50 K 以下で急激な増加を示した。この変化は磁化の温度変化とよい一致を示し、磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) であることが判明した。[*CrystEngComm* (2009)]

キラル構造を持った強磁性体に着目し、 $[\text{N}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)][\text{MnCr}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_3]$  において、MSHG の観察を行った。六角形板状単結晶試料を用い、1064nm 入射 -532nm 出射の第二高調波の偏光面を測定したところ、 $T_C$  以上では外部磁場を反転させてもこの偏光面は変化しなかったが、 $T_C$  以下では外部磁場の反転によって  $13.1^\circ$  の巨大な偏光面の回転現象が観測された。この錯体は、 $T_C$  以上では空間群  $P6_3$  に属し、 $T_C$  以下で磁気空間群  $P2_1$  に変化するために MSHG 活性となり、偏光面の回転が起こったと考えられる。テンソル解析から、非線形感受率テンソルの磁性項は、結晶項の 15% もの大きさを持つことが明らかとなった。キラル強磁性体における MSHG の観測はこれが初めてである。また、強磁性転移温度 43 K のキラル強磁性体  $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{urea})_2]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8]\}_n$  の合成にも成功し、MSHG を観測した。この系で観測され

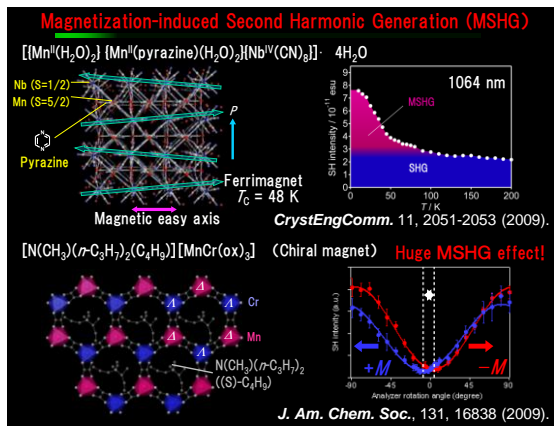


図 3. 磁性金属錯体における非線形磁気光学効果。

た MSHG と SHG の比は分子磁性体の中で最大であった。[*J. Am. Chem. Soc.* (2009), *Chem. Mater.* (2011)]

$\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$  薄膜において、表面磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) の光スイッチングに成功した。また、磁化方向と誘起される非線形感受率テンソルの関係を考察し、その表面 MSHG の光スイッチングメカニズムを明らかにした。 $\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$  薄膜表面では反転対称性の破れにより  $C_{\infty v}$  で表わされる対称性 (点群  $\infty mm$ ) を持ち、面外に電気分極が存在し、SHG 活性である。また、 $\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$  は、400 K 付近で磁気相転移を示し、293 K では反強磁性相であり磁化は持たないが、463 K では強磁性相となり磁化を持つようになるため、非線形感受率テンソルの磁性項が発現する。光照射による大きな SH 回転角の変化は、 $\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$  が瞬間的に加熱され、反強磁性相から強磁性相へ転移することに起因していると結論付けられた。[*J. Appl. Phys.* (2011)]

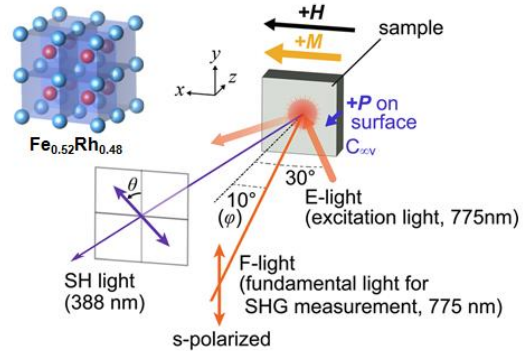


図 4.  $\text{Fe}_{0.52}\text{Rh}_{0.48}$  薄膜における MSHG。

(3) サブテラヘルツ磁気分光学の創成

本研究課題では、イプシロン型 - 酸化鉄ナノ磁性体の鉄イオンの一部を、アルミニウムイオン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した。この物質は斜方晶構造をもち、結晶内の 4 つの鉄イオンサイトのうち、アルミニウムイオンが主に四配位サイ

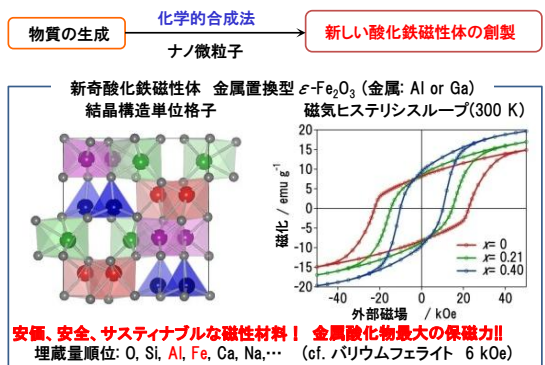


図 5. 新規金属酸化物磁性体  $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$



トを占有していた。磁気特性を測定したところ、アルミニウム置換量により磁気特性が連続的に変化し、300 Kにおける保磁力( $H_c$ )は $x$ の減少に伴い 10.2 kOe ( $x = 0.40$ )から 22.5 kOe ( $x = 0$ )へと増加した。

このような保磁力の大きな絶縁性磁性材料では、サブテラヘルツ領域においてジャイロ磁気効果による磁気光学効果が期待されたので、テラヘルツ分光法を用いた観測を行った。その結果、室温でサブテラヘルツ領域に電磁波吸収が観測され、その吸収ピーク周波数は $x$ の減少に伴い 94 GHz ( $x = 0.66$ )から 182 GHz ( $x = 0$ )まで高くなっていた。また、自由空間準光学分光法を用いた磁気分光測定を試み、サブテラヘルツ領域に電磁波吸収を観測した。スペクトル解析により、吸収周波数近傍に透磁率が分散を持つことを見出し、観測されたサブテラヘルツ波吸収現象が磁性損失によることを明らかにした。観測された電磁波吸収メカニズムは、次のように考えられる。強磁性体に電磁波を照射すると、磁化の歳差運動が誘起され、電磁波が吸収される。無磁場下で起こるこの電磁波吸収現象を「自然共鳴」と呼ばれる。観測された自然共鳴周波数は磁性材料の中で最も高い周波数であった。自然共鳴周波数は保磁力が大きいほど高くなるため、高保磁力を有する本材料において共鳴周波数がサブテラヘルツ領域に達したと考えられる。

イプシロン型 - アルミニウム酸化鉄は、金属酸化物であるため長期間に渡って安定である。また、アルミニウム酸化鉄は電磁波干

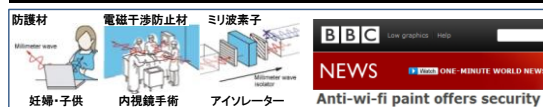
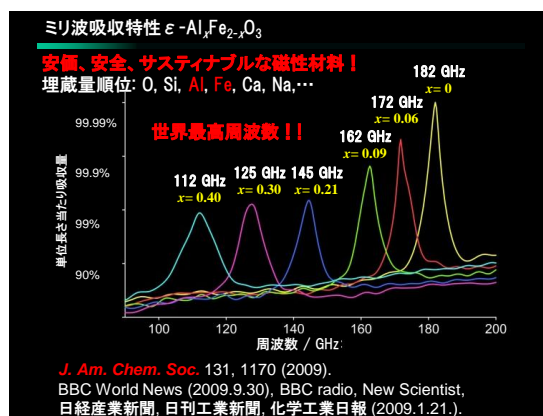
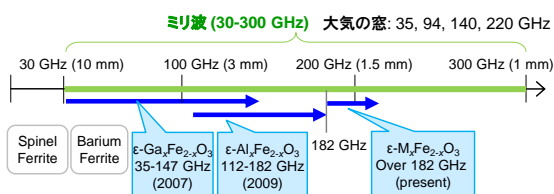


図 6. サブテラヘルツ波吸収を示す  $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  とその応用展開。

渉抑制材料として、医療室やオフィスの壁への塗布のほか、車、電車、飛行機の胴体への塗布、また、その選択的な共鳴周波数を用いてミリ波発信機を安定化させるアイソレーターやサーキュレーターなどの新規ミリ波用電子デバイスへの応用が期待される。

[*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009). この成果は英 **BBC News** 並びに **BBC ラジオ** で取り上げられた。また、**New Scientist**、日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報(2009.1.21)に掲載された]

さらに、ジャイロ磁気効果による磁化の歳差運動により、サブテラヘルツ波回転特性を示すことが期待されるため、テラヘルツ分光法を用いて、透過波の偏光特性を調べたところ、バルク磁化の方向に依存する偏光面の回転が観測された。従来のファラデー回転は電気双極子遷移によるものであるのに対し、今回観測した磁気光学効果は磁気双極子によるものであり、サブテラヘルツ領域における新しい磁気光学効果を見出したと言える。現在では、200 GHz 超のサブテラヘルツ領域まで共鳴周波数を上げることに成功している。

[*J. Am. Chem. Soc.* (2009), *Opt. Express* (2010), *Chem. Mater.* (2010), *Appl. Phys. Lett.* (2011).]

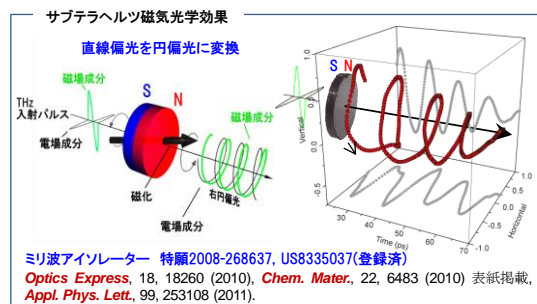


図 7. サブテラヘルツ磁気光学効果

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 59 件のうち 14 件)

- "Photomagnetism in cyano-bridged bimetal assemblies"  
S. Ohkoshi and H. Tokoro  
*Acc. Chem. Res.*, 45, 1749 (2012).  
DOI: 10.1021/ar300068k (査読有)
- "Conjunction of Chirality and Slow Magnetic Relaxation in the Supramolecular Network Constructed of Crossed Cyano-Bridged  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$  Molecular Chains"  
S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, S. Ohkoshi  
*J. Am. Chem. Soc.*, 134, 16151 (2012).  
DOI: 10.1021/ja307520k (査読有)

- (3) "Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets"  
E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dhkil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, [S. Ohkoshi](#), M. Verdager  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8356 (2012).  
DOI: 10.1002/anie.201202848 (査読有)
- (4) "Light-induced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly"  
N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, [S. Ohkoshi](#)  
*Adv. Funct. Mater.*, 20, 2089 (2012).  
DOI: 10.1002/adfm.201290061 (査読有)  
[Back Cover Picture]
- (5) "Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer"  
H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, [S. Ohkoshi](#)  
*Chem. Mater.*, 24, 1324 (2012).  
DOI: 10.1021/cm203762k (査読有)
- (6) "Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs"  
H. Tokoro and [S. Ohkoshi](#)  
*Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011).  
[Hot Article]  
DOI: 10.1039/C0DT01829E (査読有)
- (7) "Light-induced spin-crossover magnet"  
[S. Ohkoshi](#), K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro  
*Nature Chemistry*, 3, 564 (2011).  
DOI: 10.1038/NCHEM.1067 (査読有)
- (8) " $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magneto-electric coupling"  
J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, [S. Ohkoshi](#)  
*Chem. Mater.*, 22, 6483 (2010).  
DOI: 10.1021/cm101967h (査読有)  
[Cover Picture]
- (9) "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, [S. Ohkoshi](#)  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009).  
DOI: 10.1021/ja807943v (査読有)  
[New Scientist, BBC NEWS, BBC Radio]
- (10) "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, A. Bousseksou  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15049 (2009).  
DOI: 10.1021/ja9055855 (査読有)  
[Nature Chemistry "News & Views"]
- (11) "First observation of phase transformation of all four Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases ( $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)"  
S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, [S. Ohkoshi](#)  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299 (2009).  
DOI: 10.1021/ja9046069 (査読有)
- (12) "Large magnetization-induced second harmonic generation in an enantiopure chiral magnet"  
C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, [S. Ohkoshi](#)  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16838 (2009).  
DOI: 10.1021/ja9061568 (査読有)
- (13) "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, [S. Ohkoshi](#)  
*Phys. Rev. B*, 79, 064420 (2009).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.064420 (査読有)
- (14) "Preparation of the nanowire form of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal and a study of the formation process", S. Sakurai, K. Tomita, H. Yashiro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi  
*J. Phys. Chem. C*, 112, 20212 (2008).  
DOI: 10.1021/jp806336f (査読有)  
[学会発表] (計 188 件)  
基調・招待講演 38 件のうち 13 件を記載
- (1) [S. Ohkoshi](#), Novel optical functionalities on metal oxide nanomaterials, The collaborative conference on crystal growth, December 13, 2012, Orlando, USA.
- (2) [S. Ohkoshi](#), "Novel optical functionalities in cyano-bridged bimetal assemblies and metal oxide-based nanomaterials", International school & symposium on molecular materials & devices, September 27, 2012, Durham, UK.
- (3) [S. Ohkoshi](#), "Novel optical functionalities on cyano-bridged bimetal assemblies and metal oxide nanomaterials", Collaborative conference on materials research, June 25, 2012, Seoul, Korea.
- (4) [S. Ohkoshi](#), "Photoresponsive inorganic materials", 4th International Conference "Smart Materials, Structures and Systems", June 13, 2012 Montecatini Terme, Italy.
- (5) [S. Ohkoshi](#), "New phase-induced phase transition phenomena on cyano-bridged bimetal assemblies and metal oxide-based nanomaterials", PDSTM2012, May 22, 2012 Versailles, France.
- (6) [S. Ohkoshi](#), "Novel functionalities on metal complex material and metal oxide-based nanomaterial", International symposium on advanced complex inorganic nanomaterials, September 13, 2011, Namur, Belgium.
- (7) [S. Ohkoshi](#), "Novel photo-induced phase transition materials", France-Japan coordination chemistry symposium, June 30, 2011, Rennes, France.
- (8) [S. Ohkoshi](#), "Functional Molecule-Based Magnets", Pacificchem 2010 Congress, December 19, 2010, Hawaii, USA.

- (9) S. Ohkoshi, "Novel magnetic functionalities on cyano-bridged metal assemblies", The 12th international conference on molecule-based magnets, October 8-11, 2010, Beijing, China.
- (10) S. Ohkoshi, "Ferroelectric-ferromagnetism and photomagnetism in cyano-bridged metal assemblies" The 2nd Asian conference on coordination chemistry, November 1-4, 2009, Nanjing, China.
- (11) S. Ohkoshi, "Photomagnetism and ferroelectric-ferromagnetism in cyano-bridged metal assemblies", European conference on molecular magnetism 2009, October 4-7, 2009, Wroclw, Poland.
- (12) S. Ohkoshi, "New magnetic functionalities in molecule-based and metal oxide-based magnets", Invited lecture, June 17, 2008, Versailles University, France.
- (13) S. Ohkoshi, "New magnetic functionalities in cyano-bridged metallic assemblies", CIM2 conference, June 16, 2008, University of Paris 6, France.

〔図書〕(計 26 件のうち 8 件を記載)

- (1) "光磁性体", 所裕子, 大越慎一, 固体物理, 1月号, 15.アグネ技術センター(表紙掲載)
- (2) "光スイッチング磁石", 所裕子, 井元健太, 大越慎一, 工業材料, 60, 17 (2012). 日刊工業出版プロダクション
- (3) "新規な高機能を発現する金属酸化物微粒子", 大越慎一, Newton 3月号, 32, 4 (2012). ニュートンプレス
- (4) "イプシロン型 - 酸化鉄磁性体の高周波ミリ波吸収", 大越慎一, 生井飛鳥, 機能材料, 31, 27 (2011). シーエムシー出版
- (5) "High-frequency millimeter wave absorber composed of a new series of iron oxide nanomagnets", A. Namai, S. Ohkoshi, Advanced trends in wireless communication, Intech, 25 (2010). InTech
- (6) "光磁性", 大越慎一, 光科学研究の最前線 2, 175 (2009). ミュージアム図書
- (7) "外場応答磁性体", 大越慎一, 配位空間の化学 - 最新技術と応用 -, 148 (2009). シーエムシー出版
- (8) "無限磁性錯体", 大越慎一, 錯体化学会選書 5 超分子金属錯体, 279 (2009). 三共出版
- (9) "高速無線通信向け電磁波吸収磁性材料の開発", 大越慎一, 月刊EMC, 258, 45 (2009). 科学技術出版
- (10) "磁気機能", 大越慎一, 所裕子, ナノ空間材料の創製と応用, 128 (2009). フロンティア出版
- (11) "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", 大越慎一, 縫田知宏, 所裕子, マテリアル・インテグレーション, vol22, 3月号 (2009). ティー・アイ・シー
- (12) "光磁性現象と非線形磁気光学現象", 大越慎一, 錯体化学会選書 3 金属錯体の現代物性化学, 268 (2008). 三共出版

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 23 件のうち 5 件を記載)
- (1) "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"  
大越慎一, 他 6 名, 国外  
米国特願 13/499172, 22 年 9 月 30 日出願.
- (2) "磁性薄膜の製造方法、磁性薄膜及び磁性体"  
大越慎一, 他 3 名, 国外  
米国特願 13/378730, 22 年 6 月 24 日出願.
- (3) "ミリ波帯非可逆素子"  
大越慎一, 他 1 名, 国外  
米国特許 8335037, 20 年 10 月 17 日出願.
- (4) "磁性材スラリー、その磁性材スラリーの製造方法、磁性材薄膜及び磁性体"  
大越慎一, 他 2 名, 国内  
特許第 05102154 号, 20 年 10 月 17 日出願.
- (5) "磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体"  
大越慎一, 他 4 名, 国外  
欧州特願 8764894.5, 20 年 5 月 30 日出願.

○取得状況(計 4 件)

- (1) "ミリ波帯非可逆素子"  
大越慎一, 他 1 名, 国外  
米国特許 US 8335037, 24 年 12 月 8 日取得.
- (2) "磁性材スラリー、その磁性材スラリーの製造方法、磁性材薄膜及び磁性体"  
大越慎一, 他 2 名, 国内  
特許第 05102154 号, 20 年 10 月 5 日取得.
- (3) "磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体"  
大越慎一, 他 4 名, 国外  
中国特許 200880018234.1, 24 年 7 月 4 日取得.
- (4) "電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体"  
大越慎一, 他 5 名, 国外  
米国特許 US 8072365, 23 年 12 月 6 日取得.

〔その他〕

アウトリーチ活動(計 6 件のうち 1 件を記載)  
第 18 回東京大学理学部公開講演会 2010 年 11 月 7 日、東京大学安田講堂、600 人。



研究室ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大越 慎一 (OHKOSHI SHIN-ICHI)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：10280801