



固体熱力学に立脚した機能性相転移物質の創成

Development of Functional Phase Transition Materials Based on Solid State Thermodynamics

大越慎一氏は、固体相転移に注目し、化学熱力学、磁気化学、光化学、錯体化学などの化学的基礎知識を基盤とするとともに自身の斬新な設計概念に基づき、新規な磁性金属錯体、高性能磁性酸化物、高周波ミリ波吸収体、光相転移金属酸化物、蓄熱セラミックスなど、従来にはなかった新現象・新物質を世界に先駆けて発見・開発し、物質科学の分野において顕著な業績を挙げた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 光および電磁波と関連する強磁性相転移金属錯体の創成

光誘起相転移および光磁性物質の開発を目指し、シアノ架橋型磁性金属錯体を舞台にゼロ次元ハイスピンクラスターから一次元、二次元、三次元構造磁性体を数百種類にわたり合理的に合成してきた。Fe₂[Nb(CN)₆]₄(4-ピリジンアルドキシム)₈錯体において、光誘起スピントロニックオーバー強磁性現象を世界に先駆けて実現した。また、世界で初めて“キラル光磁性体”を合成し、“第二高調波光の偏光面の90度光スイッチング”という磁気光学現象を観測するとともに、磁極(NとS)の光反転にも注目し、“光磁極反転現象”を初めて観測した。さらに、オクタシアノ金属錯体のCo[W(CN)₆]₂系錯体においては、現存する光磁性体としては最も高い磁気相転移温度と保磁力を示す物質を開発した。一方、テラヘルツ光によるフォノン観測に着眼し、プルシアンブルー骨格中でCs⁺イオンが極めて低い周波数で振動することを明らかにするとともに、テラヘルツ光によるCs検出法を開発した。

2. 熱的および化学的刺激に応答する強磁性相転移錯体の創成

固体統計熱力学計算を用いて物質設計するという手法に基づき、自作プログラムを駆使することで、プルシアンブルー類似体において、フェロ磁性とフェリ磁性が理想的に混合できることを理論・実験の両面から証明した。また、温度変化で磁極の方向が二回入れ替わる現象(二重補償点)を示す磁性物質を世界で初めて発見した。従来、補償点は1つしか存在しないと考えられていたが、それを覆す成果であった。また、五配位から八配位のシアノ金属錯体を集積化することで様々な磁気構造をもつ磁性体を合成し、アルコール蒸気応答磁性体などの興味深い磁性物質を提案した。特に、大越氏により合成された湿度に応じて磁気特性が変化する湿度応答型磁性体(モイスチャーセンシティブな磁石)は世界で初めての例である。

3. 強誘電-強磁性およびイオン伝導性-強磁性金属錯体の創成

電荷移動型相転移を示すCo[W(CN)₆]₂(ピリミジン)錯体において、外部電場印加により構造相転移を誘起することに成功するとともに、金属錯体として初めての強誘電-強磁性も実現した。また、透明カラー磁性膜の電気化学的作製を行うとともに、焦電性および圧電性を有する磁性錯体を合成し、“磁化誘起第二高調波発生(MSHG)”の観測

にも成功した。一方、V[Cr(CN)₆]₂系においては、室温で超イオン伝導性を示す強磁性体を発見し、超イオン伝導性と強磁性の相関現象“スピノイオニクス”を観測することに初めて成功した。

4. 巨大保磁力および高周波ミリ波吸収を示すイプシロン型-酸化鉄(ε-Fe₂O₃)の発見とミリ波材料学の提唱

イプシロン型-酸化鉄(ε-Fe₂O₃)の単相を世界で初めて合成し、この単相が室温でフェライト磁石史上最大の保磁力を示すことを発見した。また、金属置換型イプシロン酸化鉄では、37 kOeまで保磁力を更新している。ε-Fe₂O₃は7.5 nmまで強磁性秩序を有する世界最小ハードフェライト磁石であることを明らかにし、高密度磁気記録テープへの実用化研究にも展開している。さらに、ε-Fe₂O₃とその金属置換体が、磁性体最高のミリ波吸収周波数(35~222 GHz)を示すことを発見した。従来、ミリ波を吸収する物質は知られておらず、この発見に基づき、大越氏は新たに“ミリ波材料学”という学問を提唱している。ε-Fe₂O₃はミリ波吸収体としての応用が期待されており、多数の企業と共同開発を進めている。ε-Fe₂O₃は、ビッグデータ・IoT時代に貢献する新素材として注目されており、英国BBC放送での紹介をはじめ、英国立ロンドン科学博物館(サイエンスミュージアム ロンドン)にも特別展示されるなど、社会的にも高い評価を受けている。

5. 光誘起および圧力誘起相転移を示すラムダ型-五酸化三チタン(λ-Ti₃O₅)の発見と蓄熱セラミックスの提唱

化学的なナノ粒子合成により、新種の酸化チタン(ラムダ型-五酸化三チタン:λ-Ti₃O₅)を発見した。このλ-Ti₃O₅は金属的性質を有する物質で、光誘起金属-半導体転移を示すことを発見した。室温で光誘起相転移を示す金属酸化物は、このλ-Ti₃O₅が世界で初めての例である。また、ある結晶形状のλ-Ti₃O₅が、弱い圧力印加により相転移することを見いだした。圧力で誘起された相は、水の融解熱の70%に相当する大きな熱エネルギーを吸収してλ-Ti₃O₅に回復し、蓄えた熱エネルギーを永続的に保存することも発見した。この知見に基づき大越氏は、外部刺激を与えたときのみ熱エネルギーを放出する酸化物“蓄熱セラミックス”という新概念を提唱している。この蓄熱セラミックスは、工場での廃熱エネルギーの再生利用や自動車のエネルギー効率の改善に貢献する新素材として産業界でも期待されている。

以上のように、大越氏は独創的着想に基づき数多くの革新的な物質開発を行ってきた。その顕著な研究成果は物質科学分野に新しい視座を与えるものであり、世界的に非常に高い学術的評価を得るとともに、産業界からも大きな期待が寄せられている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。