

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18994

研究課題名（和文）高い磁気力を等方的に得られる3次元ナノ構造磁性体の開発

研究課題名（英文）Development of 3D nanostructured magnetic materials that can obtain high isotropic magnetic force

研究代表者

桑折 道済（Kohri, Michinari）

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80512376

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：磁性体をナノスケールで配列した「ナノ構造磁性体」は、その構造に起因した新規な磁性や機能を示す。我々は、新たなソフト磁性体の開発に向け、ランタノイド元素の中で最も高い磁性を示すホルミウムに着目した研究を行なっている。本研究では、ホルミウムを中心金属として、-ジケトン型配位子3分子と水1分子が配位した7配位型のホルミウム錯体が、室温で自発的にミセルキュービック液晶を形成することを見出した。放射光X線散乱測定を主とする実験的な検討に加え、MD計算による計算科学的な手法も含めて包括的に検討することで、3つのホルミウム錯体が1つの超分子球を形成し、それらがBCC構造を形成することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究期間においては、ホルミウムの配列構造を3次元的に制御し、どの方向からも等方的に高い磁気力を発揮できる磁性材料の創出に成功し、その詳細な内部構造の知見も得た。本プロセスは、自己組織化的に元素を3次元空間上に等方的に配置し階層構造を形成できる特徴がある。本手法の利点は、ホルミウム以外のランタノイド元素を用いてもBCC構造が形成されることである。ランタノイド元素は、元素の種類に応じて特性が異なり、磁性のみならず発光特性を有する材料作製へと展開可能である。今後、BCC構造以外のミセルキュービック液晶相の発現や、特異な階層構造に起因する機能創発が期待される。

研究成果の概要（英文）："Nanostructured magnetic materials," in which magnetic materials are arranged on a nanoscale, exhibit new magnetic properties and functions due to their structure. We have focused on holmium, which shows high magnetism among lanthanide elements, to develop new soft magnetic materials. This study found that a seven-coordinate lanthanide complex with holmium as the central metal, three -diketone-type ligands, and one water molecule forms a micellar cubic liquid crystal at room temperature. In addition to experimental investigations, mainly based on synchrotron X-ray scattering measurements, the structure was analyzed in detail, including computational methods based on MD calculations. As a result, it was found that the three holmium complexes form a single supramolecular sphere, which spontaneously assembles to form a BCC structure.

研究分野：高分子材料

キーワード：ランタニド錯体 ホルミウム 超分子球アレイ ミセルキュービック液晶 磁性材料 7配位型錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

磁性体をナノスケールで配列した「ナノ構造磁性体」は、その構造に起因した新規な磁性や機能を示す。磁性体を1次元的に高度に配向することで高い磁気力が得られ、2次元的にナノ構造磁性体を構築すると、磁気力に異方性を付与できる。さらに、構造の次元を3次元へと拡張することができれば、あらゆる方向に高い磁気力を得ることが可能となり、次世代磁気デバイスの開発に大きく貢献できる。等方的な3次元ナノ構造磁性体の作製法として、ブロック共重合体の自己組織化により形成された微細構造をテンプレートとして磁性体を配列する手法などが提案されているが、多段階で複雑なプロセスであることが課題である。

我々は、新たなナノ構造磁性体の開発に向け、ランタノイド元素の中で最も高い磁性を示す「ホルミウム (Ho) : 元素番号 67」に着目した独自の観点からの研究を展開している。これまでに、3価の Ho とポリアクリル酸からなる3次元高分子ネットワークが、室温でネオジム磁石に応答する極めて珍しい現象を見出した[1-4]。ディスク状分子は一般的に1次元カラムナリ液晶を形成するが、分子構造の修飾により簡便なプロセスで分子が3次元に等方的に集積したキュービック液晶が形成されることがある。Ho などの磁性を有する元素を複合した分子により、キュービック液晶を構築することができれば、等方的な3次元ナノ構造磁性体を得られると想定される。

2. 研究の目的

本研究では、デバイス駆動温度である室温でキュービック液晶を形成する Ho を中心金属とする錯体構造を探索し、自己組織化による一段階プロセスで、Ho が等方的に配列した3次元ナノ構造磁性体の構築を目指した。磁性体である Ho の配列構造を3次元的に制御することで、どの方向からも等方的に高い磁気力を発揮できる磁性材料を創出する、新たな概念を確立することを目標とした。

3. 研究の方法

剛直な β -ジケトン骨格を有する配位子に、柔軟なアルコキシ鎖を導入した配位子 **C8** を合成し、配位子と Ho を錯形成させることで Ho 錯体 **HoC8** を作製した。**HoC8** の構造は、偏光顕微鏡 (POM) 観察、IR 測定、熱物性測定、各種 X 線測定 (X 線散乱 (SAXS)、X 線吸収微細構造解析 (XAFS)、X 線全散乱 PDF 解析)、ならびに分子動力学 (MD) 計算により評価した。また Ho 錯体の配位形態や集合構造の詳細な予測のために、側鎖を持たない結晶性の Ho 錯体 (**HoC0**) を作製し、単結晶 X 線構造解析 (SCXRD) を行った。Ho 由来の磁気特性は、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) 測定により行った。

4. 研究成果

室温を含む様々な温度域での **HoC8** の POM 観察では、いずれも暗視野な画像が得られた。XRD ならびに SAXS 測定によって得られたパターンは空間群 $Im\bar{3}m$ に帰属され、**HoC8** は光学的に等方的なキュービック相を、自己組織化的に形成することがわかった (図 1)。錯体の配位形態を予測するために **HoC0** の単結晶を作製し、SCXRD 測定を行ったところ、3つの2座配位子と1つの水分子が配位した七配位錯体であることがわかった[5]。**HoC0** と **HoC8** の XAFS 測定によって解析した Ho の配位数はいずれも7で、**HoC8** も **HoC0** と同様の七配位錯体構造を形成していることが示唆された。SAXS 測定によって得られた格子定数と、実測密度の値から算出した格子内の錯体数は6個であり、3つの **HoC8** からなる球状集合体が体心立方 (BCC) 構造を形成して、ミセルキュービック液晶相が発現したと考えられる (図 1)。X 線全散乱 PDF 解析により Ho 周辺の元素間距離の算出を行ったところ、室温から 150 度までは Ho 錯体周りの環境が保持されており、七配位錯体構造を維持した状態で、室温を含む幅広い範囲でミセルキュービック液晶相を形成することがわかった (図 2)。

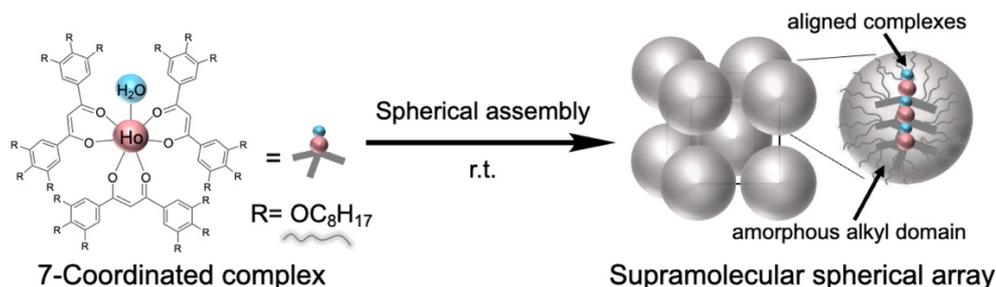


図 1 七配位型 Ho 錯体の自己集積による室温でのミセルキュービック液晶相の作製

作製した材料の機能性評価として、Ho を錯体の中心金属にしたことによる磁気特性の調査を行った。シャーレに入れた水の上に **HoC8** を浮かべ、シャーレの下からネオジム磁石を近づけると **HoC8** は磁石に反応して素早く反応して移動した。SQUID 測定によって得られた質量磁化を縦軸、磁場を横軸としてプロットすると、原点を通る直線状のグラフが得られ、**HoC8** は常磁性を示すことが分かった (図 3)。

HoC0 の単結晶データをもとに開発した Ho の力場[5]を用いて、MD 計算により **HoC8** からなるミセルキュービック液晶相の構造妥当性を評価した。3 つの **HoC8** が配列した構造体 (超分子球) を $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセル内に BCC 型に平行に配置し、平衡状態になるまで計算した。その結果、時間の経過とともに **HoC8** からなる超分子球の構造が球形から楕円形状に徐々に変化した。また、空間の空隙を埋めるように、超分子球同士が並進運動を行っている様子が観測された (図 4)。一方で、超分子球の重心位置は BCC 構造から変化せずに保たれていた。超分子球内の Ho 間距離は、PDF 解析で実測した値 (6.39 Å) と MD 計算で算出された値 (6.25 Å) でほぼ一致し、構造の妥当性が確かめられた。

以上より、3 つの **HoC8** からなる超分子球が、等方的な構造を有するミセルキュービック液晶相を室温で自発的に形成することを見出した[6]。今後、構造形成のメカニズム解明、中心金属の種類や側鎖構造の異なる配位子を用いた錯体の解析による BCC 構造以外のミセルキュービック液晶相の発現を検討予定である。本材料は、磁性を有する元素が 3 次元空間上に等方的に配置された階層構造を有する。また、Ho 以外のランタニド元素を用いても BCC 構造が形成されることがすでに分かっており、磁性のみならず発光特性を有する材料を得ることもできる。今後、特異な階層構造に起因する機能創発が期待される。

XAFS 測定は九州シンクロトロン光研究センター (BL15: 課題番号 2110123F) で、SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー (BL10C: 課題番号 2022G574) で、X 線全散乱 PDF 解析は SPring-8 (BL04B2: 課題番号 2022B1228) にて、それぞれ実施した。

【参考文献】 [1] *Macromolecules*, 2018, 51, 6740, [2] *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 2, 1800, [3] *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 2, 2170, [4] *ChemNanoMat*, 2022, 8, e202200078, [5] *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 11897, [6] *Adv. Sci.*, 2024, 20, 202309226.

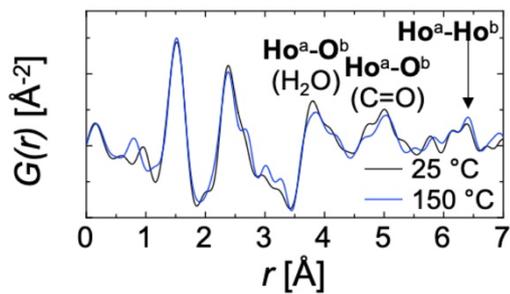


図 2 **HoC8** の PDF 解析結果

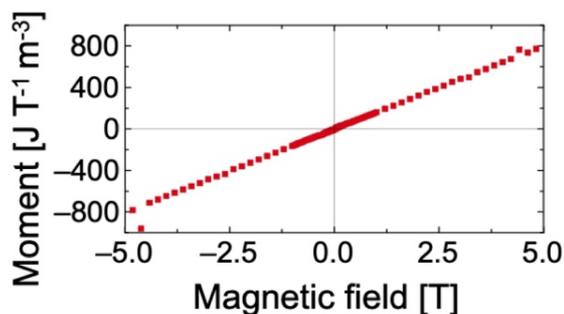


図 3 **HoC8** の SQUID 測定結果

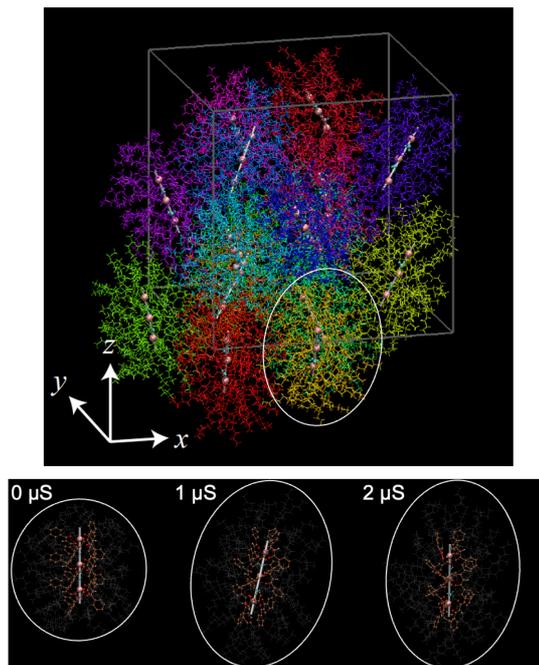


図 4 **HoC8** からなるミセルキュービック液晶の MD シミュレーション結果と超分子球の時間による形状変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ohkubo Takahiro, Komiyama Nao, Masu Hyuma, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 62
2. 論文標題 Molecular Dynamics Studies of the Ho(III) Aqua-tris(dibenzoylmethane) Complex: Role of Water Dynamics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11897 ~ 11909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c01277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komiyama Nao, Ohkubo Takahiro, Maeda Yoshiki, Saeki Yuya, Ichikuni Nobuyuki, Masu Hyuma, Kanoh Hirofumi, Ohara Koji, Takahashi Ryunosuke, Wadati Hiroki, Takagi Hideaki, Miwa Yohei, Kutsumizu Shoichi, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 20
2. 論文標題 Magnetic Supramolecular Spherical Arrays: Direct Formation of Micellar Cubic Mesophase by Lanthanide Metallomesogens with 7 Coordination Geometry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 202309226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202309226	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Yuta, Kohaku Kotona, Komiyama Nao, Ujiie Kazuya, Masu Hyuma, Kojima Takashi, Wadati Hiroki, Kanoh Hirofumi, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 8
2. 論文標題 Colorless Magnetic Colloidal Particles Based on an Amorphous Metal Organic Framework Using Holmium as the Metal Species.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 e202200078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202200078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前田芳紀・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド二核錯体からなるカラムナー液晶相の発現および磁性評価
3. 学会等名 第24回液晶化学研究会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 峯卓也・小見山夏緒・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 気液界面を利用するホルミウム錯体からなる自立液晶フィルムの作製
3. 学会等名 第24回液晶化学研究会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 桑折道済・小見山夏緒・大窪貴洋・一國伸之・尾原幸治・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希
2. 発表標題 七配位ランタノイド錯体による室温でのミセルキュービック液晶の作製
3. 学会等名 2023年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田芳紀・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム二核錯体が形成する自己組織化構造と磁気特性
3. 学会等名 2023年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 峯卓也・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体の自己組織化挙動におけるアニーリングの効果
3. 学会等名 2023年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田芳紀・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム二核錯体を基盤とするカラム状分子集合体の構築と磁気特性評価
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小見山夏緒・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 金属錯体の自己組織化による室温での立方晶液晶相の発現と磁気特性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小見山夏緒・大窪貴洋・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体からなる超分子球の作製と磁気特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田芳紀・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 二核ホルミウム錯体を基盤とする磁性分子集合体の作製
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小見山夏緒・大窪貴洋・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体からなる超分子球が形成する非連続キュービック液晶
3. 学会等名 2022年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小見山夏緒・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド錯体が形成する自己組織化構造と磁気/発光特性
3. 学会等名 2022年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小見山夏緒・大窪貴洋・加納博文・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体からなるナノサイズの粒子状集合体の周期構造の構築と物性評価
3. 学会等名 第73回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田芳紀・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム二核錯体を基盤とするカラムナー液晶の作製と磁気特性
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小見山夏緒・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム含有分子集合体の作製と磁気特性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小見山夏緒・佐伯勇哉・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体を基盤とした磁性キュービック液晶の作製
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小見山夏緒・佐伯勇哉・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体を基盤とした磁場応答性キュービック液晶の作製
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小見山夏緒・佐伯勇哉・三輪洋平・沓水祥一・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体を基盤とするキュービック液晶の作製と磁気特性
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小見山夏緒・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体の自己組織化による室温でのキュービック液晶相の発現と磁気特性
3. 学会等名 第39回高分子学会千葉地域活動若手セミナー
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

千葉大学 ソフト材料化学研究室HP
<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/toppu.html>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関