

令和 4 年 5 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21226

研究課題名（和文）磁気液晶効果とラジカル三重項対機構を利用した光磁気効果の実現

研究課題名（英文）Photomagnetic Effects Induced by Magneto-LC effects and Radical-Triplet Pair Mechanism

研究代表者

内田 幸明（Uchida, Yoshiaki）

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60559558

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）：本研究では、当初の予定通り、三重項励起色素を導入したニトロキシドラジカル（NR）液晶の設計・合成を行い、ラジカル-三重項対機構（RTPM）による効率的なスピン注入が起こることを確かめた。さらに、イオン部位を有するNR液晶であるNRイオン液晶と、サイボタクチックネマチック相を示すNR液晶の設計・合成を行った。今後、これらの化合物の類縁体の探索により、室温付近において液晶相を示すNRイオン液晶の合成し、スピン注入とスピンホール効果測定によって、スピン拡散機構の解明が可能になると期待される。加えて、本研究では、薬物送達システムに利用可能な光応答性液晶マイクロカプセルの作製にも初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では光照射にตอบสนองして磁化が発生する金属を含まない液晶の合成に成功した。これはこれまでに報告例のない材料である。今後、以下の三つの観点で飛躍的にこの材料の応用が発展する可能性がある。まず、有機化合物の生体適合性を活かして薬物送達システムや磁気流体光学等に広く応用されると予想される。次に、フォトリック構造を持つ液晶に磁気秩序を誘起することで、強い磁気光学効果を示し、純有機磁性体で構成された低環境負荷・生体適合性の磁気光学素子となるはずである。また、強誘電性NR液晶の磁気秩序化に成功すれば高速・低消費電力の電気磁気効果を示す電子素子へと発展することが期待される。

研究成果の概要（英文）：As originally planned, we have designed and synthesized nitroxide radical (NR) liquid crystals with a triplet excitation dye moiety and confirmed that efficient spin injection occurs by the radical-triplet pair mechanism (RTPM). Furthermore, we designed and synthesized NR ionic liquid crystals and NR liquid crystals that exhibit a cybotactic nematic phase. Modifying these molecular structures will make it possible to synthesize NR ionic liquid crystals showing a liquid crystalline phase around room temperature. Spin injection into these liquid crystals and spin Hall effect measurements will enable us to elucidate the spin diffusion mechanism. In addition, we have successfully prepared photo-responsive liquid crystal microcapsules that can be used in drug delivery systems for the first time.

研究分野：有機材料化学

キーワード：液晶 有機ラジカル ラジカル-三重項対機構 光磁気効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 非金属元素をスピン源とする常磁性有機化合物は古くから知られており、強磁性転移を示す結晶性化合物が初めて合成されてから研究が活発化した。依然として強磁性転移点は極低温に限られている。

(2) 非金属強磁性体の磁気秩序の起源は、局在電子同士の直接交換相互作用 (Heisenberg 型相互作用) と、伝導電子を介した局在スピンの間接的な交換相互作用 (RKKY 相互作用) に分類されてきた。研究代表者は非金属化合物であるニトロキシドラジカル (NR) が 400 K 付近の液晶状態において、強磁性転移に必要な相互作用の 1/6 程度 (~60 K) に達する磁気液晶効果を発見した。磁気液晶効果は、上記の二つの相互作用のどちらでも説明できなかった。

(3) NR のスピン偏極の寿命 ($\tau_{\text{spin}} \sim 1 \mu\text{s}$) は、金属イオンと比べて非常に長い ($10^3 \sim 10^4$ 倍)。これは、電子スピン間の交換相互作用によって生じたスピン偏極の緩和時間である。研究代表者は、分子動力学 (MD) シミュレーションによって求めた液晶内の分子間接触の寿命 ($\tau_{\text{LC}} \sim 0.1 \text{ ns}$) から、スピン偏極の緩和までの接触回数を 10^4 回程度と見積もった。通常の三次元格子の配位数 ($z = 6$) と比較して非常に大きな配位数を生み出すと考えることで、磁気液晶効果の再現に成功した [*J. Phys. Chem. B* **124**, 6175 (2020)]。

(4) 上述の理論では、分子運動によって配位数が増幅されて大きな磁化率を生み出すと考えられる。研究代表者は、分子運動の効果があることを実験的にも確認している [*J. Phys. Chem. B* **122**, 7409 (2018)]。

(5) NR 液晶に直接スピン注入できれば、磁気液晶効果によって液晶中にスピン偏極が蓄積されるはずである。実際、応募者は室温で液晶相を示す NR 液晶の合成を行い、この NR 液晶の薄膜上に形成した鉄の薄層からスピン注入が起こることを、光電子顕微鏡 (PEEM) を用いて確認している [論文投稿中]。

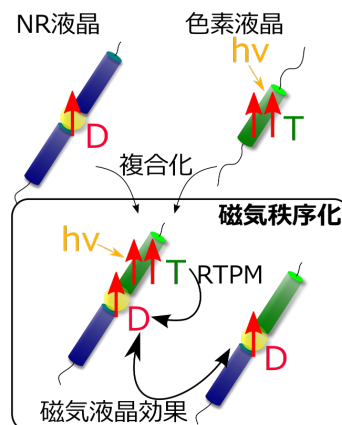
(6) 数十 mT 程度の外部磁場中で色素の光吸収によって励起三重項状態が生成すると、大きなスピン偏極が生成することが知られている。また、励起三重項のスピン偏極はラジカル三重項対機構 (RTPM) によって有機ラジカルに移すことが可能であることが報告されている [A. Kawai *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 52 (1992)]。さらに、最近、励起三重項のスピン偏極を MRI の感度向上や、量子コンピューティングの初期化に利用する研究が盛んに行われている。

2. 研究の目的

(1) 分子内での RTPM によって有機ラジカル部位へのスピン注入が可能化合物を合成する。具体的には、光励起三重項色素部位と NR 部位を併せ持ち、液晶相を発現する化合物を合成する (右図)。

(2) この化合物に光照射を行うことで、光励起三重項色素部位にスピン偏極を生成し、さらに NR 部位へのスピン注入が起こることを確かめる。

(3) 磁気秩序化に向けて、スピン注入により生じた NR 部位のスピン偏極の寿命と、その磁気液晶効果による変化を明らかにする。



3. 研究の方法

(1) 三重項励起色素から NR への RTPM によるスピン注入を測定して、偏極率が高い三重項励起色素を選ぶ。具体的には、電子常磁性共鳴 (EPR) 分光法を用いて、NR 液体に溶解した三重項励起色素からのスピン注入を確かめる。NR 液体に効率よく偏極を移す三重項励起色素を選定する。RTPM は希薄溶液中で検出された現象であり、NR 液体中では、濃厚なスピン系であるため、EPR スペクトルの微細な構造が平均化されて失われてしまう。そこで、NR 液体と三重項励起色素をともに反磁性液体に溶解してガラスセルに注入し、光照射の有無による EPR スペクトルの差として、溶液中で起こる RTPM を検出し、効率の高い色素を選定する。さらに、同様の溶液について、光照射下で EPR 分光法を用いたスピン注入を検出し、EPR スペクトルの三重項励起色素濃度依存性を測定する。

(2) NR 部位と三重項励起色素部位を併せ持ち分子内 RTPM を示す化合物を設計・合成する。(1) で選定された三重項励起色素と NR 部位を結合して、安定な化合物を得る。さらに、分子内 RTPM が起こることを、EPR 分光法を用いて確かめる。

(3) (2)で合成した分子内 RTPM を示す化合物と同じ骨格を持ち、液晶相を示す化合物を設計・合成する。NR 部位と三重項励起色素部位を有する化合物に、棒状性とコア部の剛直性、側鎖の柔軟性を付与して液晶相を発現する化合物を得る。

(4) (3)で合成した化合物に光照射を行うことで、光励起三重項色素部位にスピン偏極を生成し、さらに NR 部位へのスピン注入が起こることを、EPR 分光法を用いて確かめる。また、照射光の波長や強度に対する、スピン偏極の依存性を測定する。さらに、濃度依存性を測定することで、分子間相互作用の影響を明らかにする。

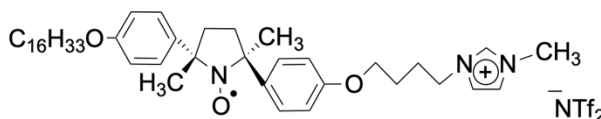
4. 研究成果

(1) NR液体と三重項励起色素をともに反磁性液体に溶解して、光照射の有無によるEPRスペクトルの差としてRTPMを測定し、効率の良い色素を選定した。その結果、NR 液体に効率よくスピン注入できる光励起三重項色素として、1,2-ジケトン類が適していることを見出した。特に、ベンジルを用いた場合に効率よく NR 液体にスピンを注入できることを確かめた。

(2) 分子内で RTPM を起こす化合物として、三重項励起色素部位を含む NR 化合物を設計し、実際に合成した。ベンジル部位と NR 部位を併せ持つ化合物について、光照射の有無による EPR スペクトルの差として RTPM を検出することに成功した。一方、この段階では液晶相を示さない化合物であったので、次の段階として、分子内で RTPM を示すと同時に、液晶相を示す化合物の候補物質の設計を行った。

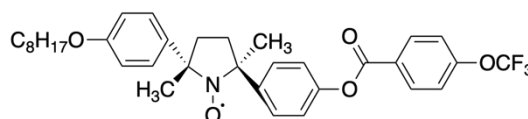
(3) (2)で得られた化合物にフェニルベンゾエート部位を導入することにより、液晶相を発現させることに成功した。また、EPR 分光測定により、分子内 RTPM を起こすことも確認した。さらに、EPR スペクトルが濃度依存性を示すことから、分子間相互作用の影響があることが示唆された。今後は、室温域において光照射による磁気秩序化を起こす液晶材料の創出に向けて、本化合物の RTPM と磁気液晶効果によるスピン偏極の緩和時間を向上して、磁気秩序化が起こる条件を探索する。

(4) 計画していた研究内容の実施を終えたため、次の段階に進んだ。室温付近における液晶中の磁気秩序の形成に必要なスピン拡散について実験的に明らかにするためイオン部



位を有する NR 液晶である NR イオン液晶の設計・合成を行った。実際に合成した NR イオン液晶(右図)は特異な磁気特性を示した [*ChemPlusChem* **87**, e202100352 (2021)]。これにはイオン伝導性が寄与していると考えられる。今後は、分子構造を最適化し、室温付近において液晶相を示す NR イオン液晶へのスピン注入とスピンホール効果測定により、スピン拡散の検出を目指す。

(5) 分子運動の効果が現れる別の例として、層構造を持つスメクチック相と持たないネマチック相の間に、層構造のクラスターを持つネマチック相が発現するサイボタクチックネマチック(Ncyb)相に着目した。Ncyb相を示す NR 液晶(右図)の設計・合成と EPR 分光測定を行い、Ncyb 相には分子の置かれた環境として二種類の環境があるにも関わらず、磁気的には均一に見えることを見出した [*J. Mater. Chem. C*, in press]。これは、磁気相互作用が起こる時間スケールと比較して、クラスター内外の分子の往来が速いため、これは液晶中でスピン拡散が起こっていることを示唆している。分子運動によって、不均一な磁気相互作用が均一な磁気特性を生み出していると言える。



(6) 本研究計画の将来展望として掲げた、有機化合物の生体適合性を生かした薬物送達システム(DDS)への応用に向けて、液晶をシェルとする W/O/W コアシェルエマルジョン(液晶マイクロカプセル)に関する研究を進めている。光照射によって液晶シェルの構造が変化して破裂する、光応答性液晶カプセルの作製に成功した [*Adv. Photonics Res.* **2**, 2000079 (2021)]。

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshiaki Uchida, T. Sakaguchi, S. Oki, S. Shimono, J. Y. Park, M. Sugiyama, S. Sato, E. Zaytseva, D. G. Mazhukin, Rui Tamura	4. 巻 87
2. 論文標題 Magnetically Manipulable Ionic Liquid Crystals Incorporating Neutral Radical Moiety	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202100352
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cplu.202100352	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 該当する

1. 著者名 Yoshiaki Uchida, Takuya Akita, Kazuki Hanada, Daichi Kiyohara, Norikazu Nishiyama	4. 巻 -
2. 論文標題 Molecular Clustering Behaviour in Cybotactic Nematic Phase of Spin-labelled Liquid Crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2tc00626j	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 Yosuke Iwai, Takatoshi Maeda, Yoshiaki Uchida, Fumito Araoka, Norikazu Nishiyama	4. 巻 2
2. 論文標題 Controlled Release of Photoresponsive Nematic Liquid Crystalline Microcapsules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Adv. Photonics Res.	6. 最初と最後の頁 2000079/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adpr.202000079	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 内田幸明
2. 発表標題 分子の動きが目で見える「液晶」の仕組み
3. 学会等名 学問発見講座（大阪府立茨木高等学校）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内田幸明, 渡辺豪, 秋田拓也, 西山憲和
2. 発表標題 液晶における分子形状分布
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshiaki Uchida
2. 発表標題 Immobilization, Reorientation and Migration of Cholesteric Shells for Photonic Applications
3. 学会等名 OLC2021 - The 19th Optics of Liquid Crystal (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内田幸明
2. 発表標題 XMCD-PEEMによる液晶観察 微弱な磁気相互作用のイメージング
3. 学会等名 第五回量子ビームによる表面界面の光機能探究研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田幸明, 渡辺豪, 秋田拓也, 西山憲和
2. 発表標題 分子運動による磁気相互作用の増幅
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshiaki Uchida
2. 発表標題 Propagation of Intermolecular Interactions in Liquid Crystals
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」令和2年度 領域研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田幸明
2. 発表標題 機能性液晶の探索に向けたトポロジー手法
3. 学会等名 九州大学IMI 共同利用・短期共同研究 公開講演会「機能性液晶の探索に向けたトポロジー手法」(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>光を当てると中身が飛び出すカプセル http://blog2013uchida.japanprize.jp/2021/03/blog-post.html</p>

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			
ロシア連邦	Russian Academy of Sciences			