

SPring-8 NEWS

112

2023.6

研究成果トピックス

二酸化炭素が磁石のスイッチになる世界初の物質を開発 —SPring-8で解明されたON-OFFのメカニズム—



SPring-8 NEWS アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


二酸化炭素が磁石のスイッチになる世界初の物質を開発 —SPRING-8で解明されたON-OFFのメカニズム—

分子を組み立てて、 新しい磁石を作る

物質の性質は、その物質を構成する原子の種類によって決まります。しかし中には、原子の種類は同じなのに結合の状態が異なるせいで、性質が大きく変わってしまう物質も存在します。ダイヤモンドとグラファイト（黒鉛）は、この例としてよく知られています。どちらも炭素原子が結合してできている物質ですが、無色透明の硬い鉱物であるダイヤモンドと、鉛筆の芯にも使われる黒くて柔らかいグラファイトでは、全く性質が違います。

東北大学金属材料研究所の宮坂等^{ひとし}さんは、このように、原子の結合状態や結晶の形の変化によって物質の性質が変わることを利用して、この世になかった新たな物質を生み出す研究をしています。

「私が研究対象としているのは金属錯体と呼ばれる物質です。金属錯体は、金属イオンと有機物などが結合した物質で、さまざまな構造を取ることができる、いわば『柔らかい』分子です。各原子の性質や、配置を考えながら分子を組み上げていくことができるので、プラモデルを作るような面白さがあります」

特に宮坂さんはMOF (Metal-Organic Framework: 金属 - 有機構造体) と呼ばれる結晶性の多孔質材料に注目しています。MOFは内部にナノサイズの空間を持ったジャングルジムのような構造をしており、その空間に別の物質を「ゲスト」として取り込むことができます（図1）。

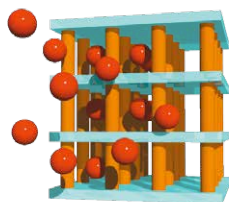


図1 MOFの模式図。図は、柱状層構造であり、金属イオンと有機物で作られた水色の二次元層を茶色の有機物が結合した構造。赤い玉は「ゲスト」分子。

MOFは空間にさまざまな「ゲスト」を取り込むことができ、吸着剤として利用できます。また、空間の大きさや格子の性質によって取り込まれる分子が決まるため、目的の分子だけを選択的に取り込む

MOFを設計することもできます。さらに、特定の分子を吸着させることで、MOFの性質を変えることもできます。

宮坂さんは、MOFの柔軟な構造や性質を利用して、これまでにない新しい磁石を作りたいことを思いました。磁石は私たちの生活に欠かせない材料です。家電製品やスマートフォン、自動車、医療機器などは磁石なしでは機能することができません。これらの私たちが知る「一般的な磁石」は、磁石としての性質が変わらないことが前提です。それに対して、宮坂さんが目指したのは、磁石のON-OFFを「ゲスト」によって人工的に切り替えられる物質でした。すなわち、「変わる磁石」です。これまでにない「変わる磁石」が誕生すれば、新たな技術の可能性が広がり、私たちの生活はますます便利になるかもしれません。

磁石の力は、電子の回転運動によって発生します。電子は自転のようなイメージで、上向きか下向きか2つの状態のどちらかの方向性を持った運動をしています。このような運動のことを「スピン」といいます。

上向きスピンと下向きスピンはお互いに磁力を打ち消し合い、どちらかの向きが多くて打ち消す相手がいない場合に、磁性が発生します。また、層状の化合物の場合、層内で電子スピンの揃っても、層と層の間でスピンの向きが逆向きになっていると、磁力が打ち消されて磁石にはなりません。さらにスピンの向きは温度によっても変わります。電子スピンの三次元的に揃って磁石になる温度を「相転移温度（キュリー温度）」といいます。それよりも高い温度では、スピンの向きがバラバラになり、磁石にはなりません。

「このように磁石の性質は周りとの相互作用や温度によって変化します。図1の柱状層構造のMOFの場合、層間の磁気的な相互作用がカギになります。層間に入るゲスト分子を吸着したり脱離したりすることで、層と層の間の磁気的相互作用を変えることができます。ゲスト分子の出し入れによって磁石の性質が変化するMOFを作れば、ON-OFFの制御ができるMOF磁石が誕生します」

まず、宮坂さんは層状のMOFを想定し、層の間に分子を取り込むことで磁気の状態（磁気相）が変わるパターンを4つ考えました（図2 a-d）。

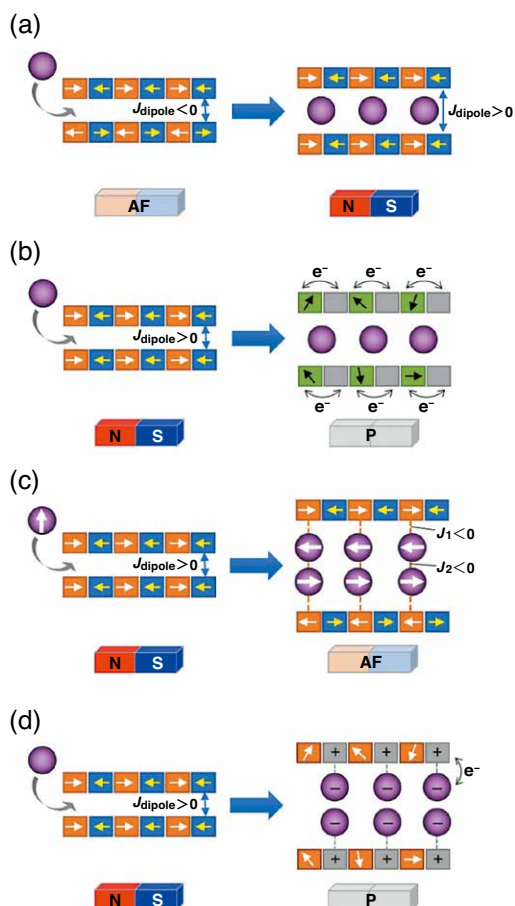


図2 層状MOFの磁気相が変化する4つのパターンの模式図。層の上下の矢印の向きが揃っていると磁石の性質を持つ。

J_{dipole} : 層間の相互作用。層間のスピンを反平行 (反強磁性的相互作用)、もしくは平行 (強磁性的相互作用) にする。前者の場合は、AF (反強磁性体) になり、後者の場合、「磁石」 (強磁性体) になる。

AF (反強磁性体): 近隣の原子の持つスピン (この場合、層間のスピン) が打ち消しあうように配列するため、全体としては磁石にならない性質。

P (常磁性): 個々の原子のスピンの方向が揃っていないので、全体としては磁石にならない性質。

(a) 層の間に分子が入ることによって層間距離が広がって層同士の相互作用が変わり、磁石になる

(b) 間に入った分子の影響で層内の電子の移動が起きて、磁力が失われる

(c) MOFの間に入った分子のスピンの影響で全体の磁力が打ち消される

(d) ゲスト分子とMOF分子の間で電子移動が起きて、磁石ではなくなる

このような変化を起こすMOFを作るために、宮坂さんは原子の性質や結合によって生じる電子や磁気の状態を考えながら分子を設計し、実験室でいくつもの層状のMOF物質を作りました。そして、2022年までに(b)~(d)の開発に成功し、2023年には(a)の開発にも成功したのです。

最後に実現できた(a)について、宮坂さんは次のように意義を語ります。

「(a)は、これまで作ってきたMOF磁石の中で、最も単純な機構です。また、層間に入れる分子も特殊なものではなく、二酸化炭素という身近な材料を利用できるため、応用範囲が広がります。さらに(a)

は電子の移動を伴わずに磁気相を変化させることができることもポイントです。電子が移動することで磁気相が変化する(b)や(d)の機構は、緻密な分子設計が必要で、特殊な物質にしか応用ができません。しかし、層間距離が広がることで磁気層が変わる(a)の仕組みは、中に取り込む分子の大きさに応じてMOFの構造を設計するだけでよいので、応用できる可能性は高いと考えられます」

世界でここだけにしかない 手製の実験装置

気体分子の出入りによってMOFの磁気的性質が変わる物質を作るためには、温度を変化させながら気体を加えたり取り除いたりできる環境で、磁性やその他の分光測定ができる装置が必要です。このような一連の実験ができるのは「世界でもうちの研究室だけではないか」と宮坂さんは話します。

研究室を見せてもらうと、あちこちに気体を運ぶための管が張りめぐらされていました。気体の圧力や温度などを精密に制御して、試料の磁気などの物理特性を、気体の存在下で測定することができるようになっています (図3、図4)。これらの実験装置は宮坂さんのグループが自ら作りあげたため、他には存在しないのです。



図3 気体を通しながら磁気測定ができる装置



図4 さまざまな気体を用いて実験できる

宮坂さんはこれらの実験装置を用いて、新たに作った(a)の磁石の性質を調べました。圧力を一定にして二酸化炭素を満たした実験装置の中で温度を下げていくと、(a)の層の間に二酸化炭素分子が取り込まれます。圧力を大きくすればするほど、二酸

化炭素は多く取り込まれますが、低圧の1 kPaでは磁気相の変化は起きません。しかし、二酸化炭素導入圧を大気圧と同じ100 kPaにすると、磁石ONの状態に変化させられることがわかりました(図5)。また、磁石の性質を失う相転移温度は、 -197°C (76 K)であることもわかりました。

ただし、これだけの実験装置を組み上げていても、SPring-8の存在なしでは自分たちの研究は成り立たないと宮坂さんは強調します。

「新しい分子の開発は、作って終わりというだけではダメです。機能が生まれる仕組みを調べるために、構造を正確に知る必要があります。MOFは、大きな結晶にならずに粉状になってしまうことが多く、研究室にある装置では詳しい構造を知ることはできません。SPring-8の強い放射光を使うことで、ごく微量の粉末結晶でも構造解析をすることができるのです」

今回、宮坂さんの研究で用いられたのは、粉末回折用のビームラインBL02B2です。研究室で作った(a)に二酸化炭素を徐々に吸着させて、構造を解析します。その結果、二酸化炭素導入圧が10 kPa ~ 20 kPa の付近を境に、層の間の距離が大きく変化することがわかりました。

「これまでの我々の研究では、層間距離10.6 Åを境に磁気的性質が反転することがわかっていました。この物質における、二酸化炭素が入っていない空の状態のとき、この物質の層間距離は10.37 Å ですが、二酸化炭素が入ると10.84 Å に広がるのがSPring-8で確かめられ、これまでの経験則に合致する結果となりました」

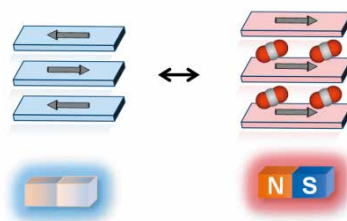


図5 層の間に二酸化炭素が入って層間距離が広がり磁石になる

これらの成果は、2023年に『Chemical Science』誌に発表されました。

宮坂さんの研究は、今後はどのような方向に進んでいくのでしょうか。

「今後の展開として、まずは、今より高温でON-OFFを切り替えられるMOF磁石を作りたいです。今回開発した磁石が使用できる場所は、約 -197°C 以下の超低温環境に限られています。しかし、室温で磁気相を変化させられる化合物を作ることができれば、さらに応用範囲は広がります」

他にも宮坂さんは、二重三重に情報を変換できる化合物の開発にも取り組んでいるそうです。

「今回開発した化合物は、二酸化炭素という化学的な情報を、磁力という物理的な情報に変換する材料です。さらにそこに光や電場のような物理的な入力を組み合わせることで、ON-OFFだけでない複雑な反応を引き起こすことができれば、高機能なセンサーの開発など、将来的な発展が期待できます」

ものづくりが好きだと話す宮坂さんのアイデアはまだまだ尽きることを知らないようです。近い将来、宮坂さんの研究室から新しく生まれた物質が、私たちの生活を変えていくのかもしれません。

Column コラム

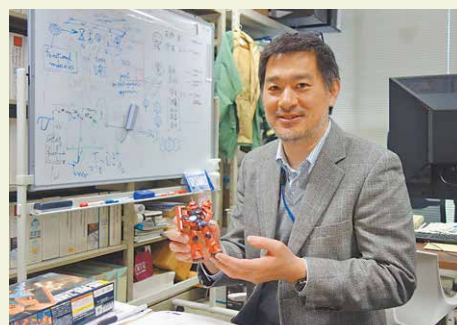
宮坂さんは、大学生のときに授業で行った錯体化学の実験に魅了されて、今の研究分野を選びました。

「学生用の簡単な実験でしたが、2つの物質を混ぜて劇的に色が変わったのが面白いなと思い、『なぜこんなことが起こるのか』と教授室まで聞きに行きました。そうしたら、電子の移動や構造の変化など、錯体化学の知識で全部説明できることがわかって、感動しました。そこから錯体化学一筋です」

子どもの頃からプラモデル作りが好きだった宮坂さんは、今もプラモデルを作るような気持ちで研究をしていると話します。

「毎日プラモデルを作って遊んでいる大人はあまり褒められないと思いますが、研究者ならそれを仕事にできます。子どものときに楽しくて夢中になったことを大人になっても続けて、おまけにお給料もいただけるなんて、研究者という職業は素晴らしい。そんなことをよく学生さんにも話していますね」

研究者に欠かせない好奇心と情熱は、子どものように楽しむ気持ちから生まれるのかもしれません。宮坂さんは、次はどんな物質を生み出すのでしょうか。今後の活躍も楽しみです。



利用者のみなさまへ

BL02B2のガス雰囲気下粉末X線回折実験

“研究成果・トピックス”で紹介された二酸化炭素ガス吸着条件下での粉末X線回折実験は、ビームラインBL02B2にて行われました。BL02B2は、12～37 keV領域の高エネルギー放射光X線を利用した粉末X線回折測定用ビームラインです。本ビームラインでは、粉末試料の定性分析から、結晶構造、結晶子サイズ、結晶性物質のその場粉末X線回折計測や、物性に関する電子密度レベルの解析など、材料・物性研究に至る幅広い分野を対象としています。自動・その場粉末回折装置（図1）には、多連装の1次元半導体検出器、大面積2次元検出器とサンプルチェンジャーが搭載されており、窒素/ヘリウムガス吹付低温・高温装置を利用することにより自動測定では30～1100 Kまでの温度条件で高精度な粉末X線回折データを取得可能です。1次元半導体検出器を利用した場合、迅速な粉末X線回折実験やマルチスケール（数時間～秒オーダー）の時間分解測定が可能であり、さらに、自動機器切替装置のおかげで、ガス・溶媒吸着条件、ガス雰囲気制御下での実験や、電気炉や高温ステージ、近赤外加熱炉を利用することにより最大1970 Kの高温実験など、多彩に試料環境を変化させたその場粉末X線回折実験が可能なデザインになっています。

今回紹介された研究では、ビームラインに常設されているリモートガスハンドリングシステムを介して、粉末X線回折測定を行っています。ガス雰囲気下での粉末X線回折実験では、通常の測定と同様に、ガラスキャピラリーに数ミリ程度の長さの粉末試料を充填し、ビームライン保有のガス試料セルに取り付けて測定を行います。ガス試料セルは、ステンレス製のガスラインを介してリモートガスハンドリングシステムと接続されています。最近では、ガラスキャピラリーを連続回転させながら測定することが可能となっており、ガス雰囲気下の粉末X線回折実験においても、より均一なデバイリングを得ることが可能となっています。ガス圧力は、絶対圧で1 Pa～100 kPa（大気圧）程度まで、プログラムにより自動で制御が可能であり、粉末X線回折測定と連動してコントロールすることが可能です。また、 10^{-5} Pa以下の真空度に排気することも可能です。ガス雰囲気下での試料温度については、窒素/ヘリウムガス吹付低温・高温装置や電気炉、高温チャンバーと組み合わせることにより、30～1500 K程度までの制御が可能です。このため、実験室でしばしば行われている物質・材料のガスや溶媒蒸気などの吸着量を測定したデータと対応した粉末X線回折測定が、今回の実験のようにできます。今回行われた実験では、ガラスキャピラリー内を真空排気した後、窒素ガス吹付低温装置を用いて、試料を195 Kまで冷却し、二酸化炭素ガスを1 kPaから段階的に100 kPaまで圧力を変化させながらその場粉末X線回折実験（図2）を行いました。二酸化炭素ガスの圧力が10 kPa～20 kPa付近を境に粉末X線回折データが変化することを観測し、そしてそれらの測定データに対して解析を行うことにより、分子性多孔性材料の細孔内に二酸化炭素分子が吸着していることが明らかになりました。

BL02B2では、このようなガス雰囲気制御下で試料環境を変化させながら計測を行うその場粉末X線回折実験が多く行われており、最近では、2022年に開発されたBL13XUにおける高分解能粉末X線回折装置においても同様のシステムが展開されており、ガス雰囲気制御下でのミリ秒～秒オーダーの時間分解粉末X線回折実験が盛んに行われています。

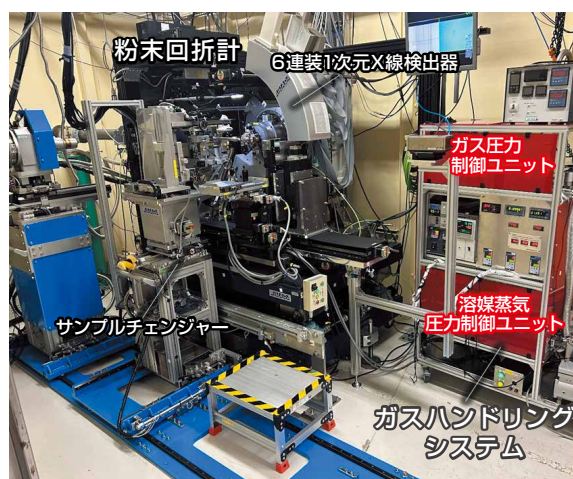


図1 BL02B2の自動・その場粉末回折装置

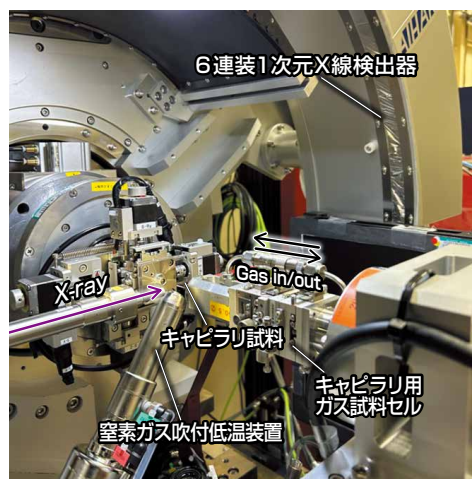


図2 ガス雰囲気下粉末X線回折実験セットアップの様子

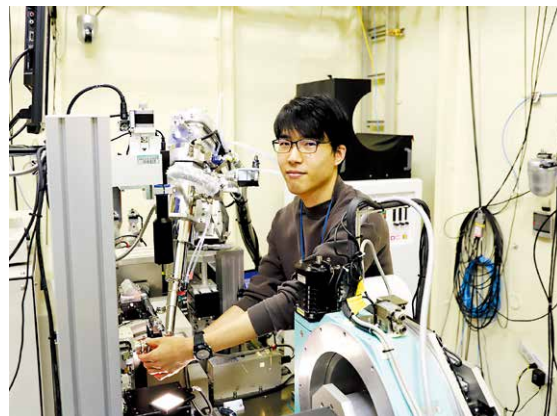
第28回：名古屋大学大学院 工学研究科 応用物理学専攻

澤研究室 原 武史さん

今回は名古屋大学大学院 工学研究科 博士課程2年次の原さんです。原さんはSPring-8の「大学院生提案型課題（長期型）」を活用し、SPring-8で研究を続けています。

Q. 現在の研究されてるテーマについて教えてください。

A. 放射光X線回折を用いて、物質の性質を決める結晶中の電子の振る舞いを直接観測することが研究テーマです。通常のX線回折では、物質中の原子の種類と配置状態を明らかにすることで古くから利用されてきました。この常識を覆す形で、我々の研究グループでは、SPring-8の世界最高性能のX線を用いた超精密なX線回折実験と、独自の解析手法によって、物質の性質に直接関係する“価電子雲の形”※を明らかにすることに成功しました。この手法を発展させることで、今まで謎とされてきた現象の解明や、新たな物質開発の指針へ繋がるのが期待されます。



BL02B1の実験ステーション内にて原さん

Q. なぜ理系を志し、どのような経緯で現在の研究テーマにたどり着いたのですか。

A. 昔から自然科学だけでなく、小説・映画など広い分野に興味を尽きず、物事の原理や結末などを「知りたい」という欲求が人一倍強かったように思います。私が中学生～高校生の時に、純粋に「知りたい」というモチベーションが上手くかみ合う仕事はなんだろう」と考えたときに、研究者しか出てこなかったことを思い出します。高校の頃は「理系か文系に進む」か迷っていた時期もありましたが、当時数学や理科を勉強しているときに感じる高揚感が忘れられず、理系へ進むことを決めました。そして大学では「理論系か実験系を学ぶか」と非常に悩みましたが、「不思議な世界を直接自分の目で見るができる」この点に強く惹かれ、世界最先端計測を目指す名古屋大学の澤研究室への配属を希望しました。

Q. どのような経緯で大学院生提案型課題（長期型）に応募したのですか。

A. 現在取り組んでいる研究は、「測定手法の確立」という側面が強いものでした。このため、ビームラインスタッフと密接に連携し、施設側の設備を含めた測定・解析手法の向上について試行錯誤するため、「長期的な」研究プランを考える必要があります。このような背景から、安定してビームタイムが得られ、長いスパンに渡りビームラインスタッフと詳細な議論が可能な当課題に応募しました。

Q. これから進学を考えている高校生へ一言お願いします。

A. 「勉強は学校で良い点数を取るため、受験を突破するためにするものだ」と認識している方が多数ではないかと思います。もちろんそれらも重要ですが、大学では「自分が知りたいこと・学びたいこと」といった自主的な学びを後押ししてくれる環境が整っています。ぜひ自分が何を学びたいのか、どんなことに興味がある人間なのかについて、一度思いを巡らしてみたいかがでしょうか？

原さんは昨年、欧州の放射光・中性子に関する若手研究者を対象としたThe Röntgen-Ångström International Summer School 2022に参加し、海外の著名な先生の授業を受けたり、自分の研究を発表したりしたそうです。そして現在も参加者同士連絡を取り合っているとのこと。「自分で考え、目標を持ち、行動する」素晴らしい志と共に研究する原さんの姿がとても印象的でした。

※「価電子雲の形」とは、原子核の周囲の電子の中で一番外側にある価電子の確率分布を表わしたもので、物質の性質に密接に関係する情報を含んでいます。

【参考】

大学院生提案型課題（長期型）は将来の放射光研究を担う人材の育成を図ることを目的とし、大学院生が主体的に立案、提案、遂行することを奨励するSPring-8で行う課題です。

SPring-8大学院生提案型課題（長期型） <https://user.spring8.or.jp/?p=39388>

行事 予告

放射光を学びたいあなたに、第7回SPring-8秋の学校を開催します。

2023年9月10日（日）～13日（水）の日程で、第7回SPring-8秋の学校が開催されます。秋の学校は、次世代の放射光科学に貢献する人材の発掘と育成を目的とし、SPring-8/SACLAのユーザー団体であるSPring-8ユーザー協団体（SPRUC）が主催となつて企画されています。“SPring-8秋の学校”は“SPring-8夏の学校”とは異なり、若い学部学生から、企業研究者などまで幅広く参加対象としており、かつ講義とグループ講習は、大学3年生が十分に理解できる水準に設定され、放射線作業従事者の登録がなくても参加できる形となっています。

興味のある方は「SPring-8秋の学校」と検索してみてください。2023年7月初旬には募集開始予定です。



第6回SPring-8秋の学校における集合写真



SPring-8 NEWS

No.112 June 2023

SPring-8 Document D 2023-007

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会

発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号

TEL (0791)58-2785 FAX (0791)58-2786

E-mail: jasri-event@spring8.or.jp <http://www.spring8.or.jp/>