


# 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 31日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 熊本大学  
職名 准教授  
氏名 関根 良博 

## 【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書(本紙)  
添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書  
添付書類: 助成金を充当した経費の領収書  
領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

④

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

光刺激で制御が可能な非鉛強誘電材料の創出

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年4月～2026年3月

(3)本研究の目的

強誘電材料は、外部電場によって反転可能な自発分極を示す材料であり、メモリ、キャパシタ、圧電素子、センサーなどの電子デバイスに広く利用されている。特に、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)に代表される鉛系無機酸化物は優れた誘電・圧電特性を示すことから、現在も高性能強誘電材料として重要な位置を占めている。一方で、鉛は環境負荷や人体への影響が懸念される元素であり、持続可能な材料開発の観点から、鉛を含まない新しい強誘電・極性材料の創出が強く求められている。

このような背景のもと、近年では、無機酸化物に代わる候補として、分子性材料や金属錯体を基盤とする極性材料が注目されている。分子性材料は、構成元素、分子構造、酸化還元特性、スピン状態、分子配列を化学的に設計できるため、従来の無機強誘電体とは異なる機構に基づく分極制御が期待できる。特に金属錯体は、金属イオンと配位子の組み合わせにより電子状態を精密に制御でき、温度、光、圧力、化学刺激などの外部刺激に応じて電子移動やスピン状態変化を示す。このような動的電子状態を極性構造と結び付けることができれば、電子移動を起源とする新しい強誘電・極性機能の発現が期待される。

本研究では、光刺激により電子状態を制御可能な非鉛強誘電材料の創出を最終目標とし、金属イオン間電子移動を示す CoFe 二核錯体に着目した。CoFe 二核錯体では、Co イオンと Fe イオンの間で電子移動が生じることにより、電荷分布だけでなくスピン状態も変化するため、電子状態、磁気特性、結晶構造が関連した多機能性材料への展開が期待できる。しかし、電子移動により生じる分子内双極子が結晶中で互いに打ち消し合うと、巨視的な極性機能は発現しない。そのため、電子移動方向を結晶中で一方向に揃える分子配列制御が重要となる。

そこで本研究では、キラル分子、キラルカルボン酸、および水素結合ネットワークを利用して CoFe 二核錯体の配列を制御し、電子移動と極性構造が関連したキラル・極性結晶を創出することを目的とした。具体的には、CoFe 二核錯体とキラル分子との共結晶化を検討し、水素結合を介した分子集積構造を構築するとともに、単結晶 X 線構造解析、磁気測定、分光測定、光照射実験を組み合わせることで、温度および光刺激に伴う金属イオン間電子移動とスピン状態変化を明らかにすることを目指した。これにより、汎用元素を用いた非鉛極性材料の設計指針を確立し、将来的な光応答性強誘電材料や光入力型分子デバイスの創出につながる基礎学理を構築することを目的とした。

## (4) 本研究の概要

本研究では、電子ドナー・アクセプター性を有する CoFe 二核錯体を基盤として、キラル分子との水素結合および共結晶化を利用した結晶構造制御を検討した。その結果、水素結合により一次元鎖を形成する CoFe 二核錯体のキラル結晶を創出することに成功した。この結晶は温度変化に伴う電荷移動相転移を示し、単結晶 X 線構造解析および磁気測定から、金属イオン間電子移動に伴ってスピン状態が変化することを明らかにした。さらに、高温相における混合原子価間電荷移動遷移に対応する波長の光を照射することで、光誘起電子移動が生じることを見出した。加えて、複数のキラルカルボン酸との共結晶化を検討し、新たなキラルカルボン酸からなる水素結合集積体を有する極性結晶を見出した。これらの成果は、光刺激に応答する非鉛極性・強誘電性分子材料の設計に向けた重要な基盤知見である。

## (5) 本研究の内容及び成果

## 1. CoFe 二核錯体の結晶化とキラル結晶の創出

CoFe 二核錯体を用い、キラル分子との水素結合形成を利用した結晶化条件の探索を行った。溶媒、濃度、結晶化温度、キラルカルボン酸の種類を検討した結果、水素結合により CoFe 二核錯体が一次元鎖状に集積したキラル結晶を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析により、CoFe 二核錯体とキラル分子が規則的に配列し、結晶全体として不斉な集積構造を形成していることを確認した。

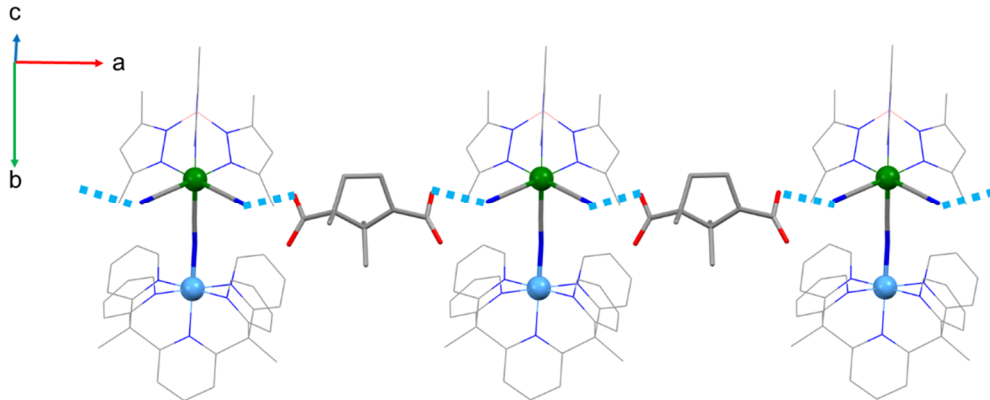


図. [CoFe]二核錯体の水素結合集積化による一次元鎖錯体の結晶構造.

## 2. 電荷移動相転移とスピン状態変化の解明

得られたキラル結晶について、温度可変単結晶 X 線構造解析および磁気測定を行った。その結果、本結晶が温度変化に伴う電荷移動相転移を示すことを明らかにした。構造解析から、相転移に伴って Co および Fe 周辺の結合距離・配位環境が変化することが確認され、金属イオン間の電子移動が示唆された。さらに、磁気測定により、電子移動に連動してスピン状態が変化することを明らかにした。これにより、結晶構造、電子状態、スピン状態が協奏的に変化する CoFe 二核錯体結晶であることが実証された。

## 3. 光照射による電子移動の誘起

高温相において観測される混合原子価間電荷移動遷移に対応する波長の光を照射し、光応答性を調べた。その結果、光照射により金属イオン間電子移動が誘起されることを明らかにした。この結果は、熱だけでなく光刺激によっても CoFe 二核錯体の電子状態を制御できることを示しており、当初計画で目指した光刺激応答性極性材料の創出に向けた重要な成果である。

## 4. キラルカルボン酸との共結晶化による新規極性結晶の発見

さらに、複数のキラルカルボン酸を用いて CoFe 二核錯体との共結晶化を検討した。その過程で、新たなキラルカルボン酸からなる水素結合集積体を有する極性結晶を見出した。この結晶では、キラルカルボン酸が水素結合ネットワークを形成し、結晶全体の極性構造形成に寄与していると考えられる。これは、キラル分子の選択と水素結合設計により、電子移動性金属錯体の配列および極性構造を制御できる可能性を示す成果である。

## 5. 当初計画に対する到達点

本研究により、キラル分子を用いた CoFe 二核錯体の結晶配列制御、電荷移動相転移、電子移動に伴うスピン状態変化、光誘起電子移動を確認することができた。これらは、申請時に掲げた「キラル配位子・対イオンを用いた電子移動方向の制御」および「異方的電子移動に関する光誘起相転移の解明」に対応する成果である。一方で、強誘電ヒステリシスや光誘起分極反転の直接観測については、今後、誘電測定、SHG 測定、光照射下構造解析を組み合わせて検証する必要がある。

## (6) 本研究の考察

本研究で得られた最も重要な知見は、キラル分子および水素結合ネットワークを利用することで、CoFe 二核錯体の結晶配列を制御し、電荷移動相転移を示すキラル結晶を創出できた点である。単結晶 X 線構造解析と磁気測定を組み合わせることで、金属イオン間電子移動がスピン状態変化と密接に連動していることが明らかとなり、電子状態、結晶構造、磁気特性が相関した分子性材料であることを示した。これは、従来の無機強誘電材料とは異なり、分子設計により電子状態と極性構造を同時に制御する新しい材料設計に向けた基礎的成果である。

また、高温相の混合原子価間電荷移動遷移に対応する光照射により電子移動を誘起できたことは、光刺激による電子状態制御が可能であることを示している。これは、申請時に目指した光刺激応答性極性材料の開発に直接つながる成果であり、今後、誘電応答や SHG 応答と組み合わせることで、光誘起分極変化や光応答性強誘電材料への展開が期待される。

一方で、現段階では、強誘電ヒステリシスや光誘起分極反転の直接的な実証には至っていない。そのため今後は、得られた極性結晶およびキラル CoFe 二核錯体結晶を対象として、誘電率測定、P-E ヒステリシス測定、SHG 測定、光照射下構造解析を進める必要がある。特に、今回見出したキラルカルボン酸由来の水素結合集積体を有する極性結晶は、分子配列と極性機能を相関づける新たな候補物質であり、非鉛強誘電・光応答性分子材料の設計指針を発展させる上で重要である。

④

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当なし

(8)本研究の成果の公表先

本研究成果の一部については、現在、学術論文として投稿準備中である。また、錯体化学、分子性材料、分子磁性に関する国内外の学会において発表予定である。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。