

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18205018

研究課題名（和文） 高機能をもつ光制御型強磁性体の創製

研究課題名（英文） Design of Photo-controllable Ferromagnetic Materials

研究代表者

栄長 泰明 (EINAGA YASUAKI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：00322066

研究成果の概要：光応答性分子を利用した光制御できる磁性体の創製を行った。初めに、磁性体への光応答性分子の相互作用に注目し、実験的、理論的アプローチの両方からその基礎物理化学について明らかにした。一方、その知見をふまえて材料創製にフィードバックすることにより、室温強磁性にて巨大保磁力をもち、かつ異方性を示す高性能光スイッチング磁性材料の創製に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	32,200,000	9,660,000	41,860,000
2007年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	39,800,000	11,940,000	51,740,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的性質

## 1. 研究開始当初の背景

光制御できる磁性材料が期待されていたが、その実現は極低温域でのみの現象として報告されていた。本研究では、光応答性分子による化学修飾にて磁性体界面での電子状態変化を誘起し、光により磁性を制御できる新しいタイプの材料創製を行った。その界面における物理化学やメカニズムは必ずしも明らかではなく、本研究にてその基礎的知見を得ることとそれをふまえた最高性能の光スイッチング磁性材料の創製を行う必要があった。

## 2. 研究の目的

はじめに、磁性体への光応答性分子の相互作用に注目し、実験と理論的アプローチの両方から、その基礎物理化学について明らかにし、詳細に理解する。その一方で、その知見をふまえて、材料創製にフィードバックすることにより、最も高性能を示す光スイッチング磁性材料を創製することを目的とする。基礎物性が明らかになることで、精密に設計が設計できる指針が確立し、室温にて強磁性体の磁化率を光照射により可逆にスイッチングできる、しかも安定性の高い材料が創製されることが達成すべき目標である。

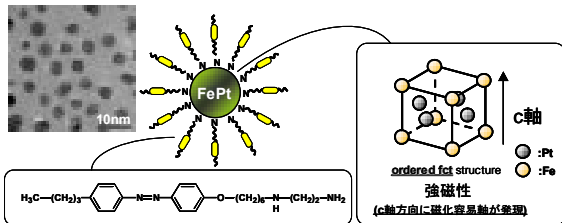
### 3. 研究の方法

材料の基礎評価として、磁性の詳細な測定のみならず、吸収スペクトル、IR スペクトル等による詳細な物性測定に加え、放射光を用いた電子状態の考察を行い、それぞれの光制御性について基礎的な検討を行う。そのためのシステムとして、Au-S 界面に発現する強磁性を利用した系に注目し、微粒子、薄膜のそれぞれについて光応答性分子が磁性体界面に与える電子的、磁氣的な影響に関する検討を行う。さらには、全く新しい手法を用いて、光磁気記録材料としての応用に耐える性能の光磁性材料の創製を目指す。すなわち、FePt ナノ粒子の高機能化とともに、垂直磁気異方性をもつ新システムの構築を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 室温強磁性体の磁性光制御

本研究開始前には、酸化鉄微粒子を用いた室温における磁性光スイッチングに成功していた (Angew. Chem. Int. Ed., 2004) もの、室温では強磁性を示していなかった。そこで、室温にて強磁性を示しつつ光制御が可能なシステム構築のため、FePt 微粒子に注目した。L<sub>1</sub>0 構造を有する FePt 強磁性微粒子は通常は高温におけるプロセスで合成するが、Tetraethylene glycol (TEG) 中 300°C 以下において、Fe(acac)<sub>3</sub> と Pt(acac)<sub>2</sub> をポリオール還元することでも合成できる。そこで、この FePt ナノ粒子にアゾベンゼン配位子と n-octylamine を等量で混合し、TEG 及び toluene の二層系において攪拌することで、アゾベンゼン配位子及び n-octylamine が FePt 表面に配位した、複合ナノ粒子を toluene 層に抽出分離した。この複合ナノ粒子 (図 1) は室温にて強磁性的特性を示し、さらにアゾベンゼンの光異性化に伴い、紫外光の照射による磁化の増大、可視光の照射による磁化の減少が観測され、室温において光照射による磁化の可逆的なスイッチングに成功した。



#### (2) Au-S 光機能化界面電子状態の考察

アゾ化合物にて表面修飾した AZ-Au 微粒子の磁化曲線は 300 K においても明瞭な履歴曲

線を示し、室温強磁性の発現を確認した。この強磁性発現は、Au から S への電子移動に伴う Au 5d ホール数の増加によるスピンの誘起と、Au の持つ高い軌道角運動量による、スピン-軌道相互作用により説明されることが、XANES 測定、XMCD 測定より直接明らかとなった (図 2)。また、紫外可視吸収スペクトルよ

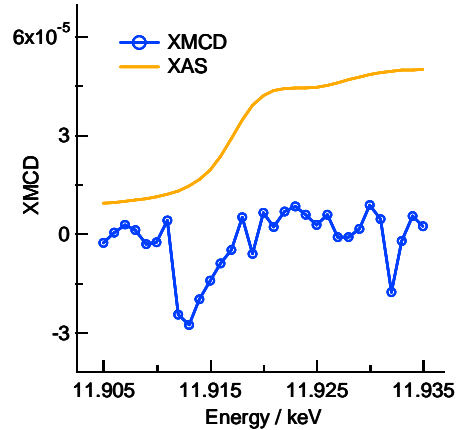


図2 Au L3 吸収端の XAS と XMCD スペクトル

り固体状態においても AZ-Au NPs の可逆的な光異性化が確認され、これに伴い AZ-Au 微粒子の飽和磁化状態 (5 K, 5 T) における磁化は可逆的な光スイッチングを示した (図 3)。この時、ボーア磁子数は trans 体において 0.038  $\mu$ B/atom, cis 体において 0.029  $\mu$ B/atom と見積もられ、Au 5d ホールは cis 体において 0.009 e/atom 分の減少が示唆される。つまり、cis 体においては Au  $\rightarrow$  AZ 電子移動を打ち消す働き、つまり AZ  $\rightarrow$  Au 電子移動が起こっていることが推察される。

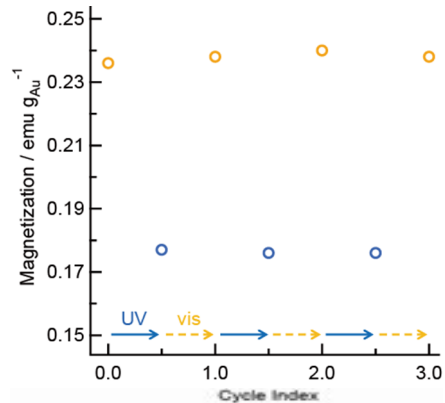


図3 300 K における飽和磁化の光スイッチング (紫外光・可視光の交互照射)

この現象は AZ 配位子の双極子モーメントの共同効果によって作られる仕事関数の変化によって説明できる。SAM 膜表面における仕事関数の変化  $\Delta\phi$  と分子双極子モーメントの Z 成分  $\mu \cos\theta$  の間には、 $\Delta\phi = \mu N \cos\theta / \epsilon\epsilon_0$  で表される関係が成り立つ。cis 体 AZ は高い正の  $\mu \cos\theta$  を持って

おり、仕事関数は trans 体とは符号が反転し、高い正の値を取るようになる。つまり、基板外部で安定化していた電子は、基板内に移動することで安定化することを意味している。これをナノ粒子表面に適用すれば、cis 体における AZ→Au 電子移動は矛盾無く説明できる。この結果、5d ホール数は減少し、磁化の減少が観測されたものと考えられる。

### (3) 垂直磁気異方性をもつ強磁性 FePt ナノ粒子集積膜の創製

磁気記録媒体への応用という観点では、実用化に耐える巨大な保磁力の実現、さらにその二次構造の制御、すなわち磁気モーメントの配向を制御した集積が必要不可欠である。ここでは、「外部磁場アシストによる交互積層法」という新戦略により、巨大垂直磁気異方性及び光応答性を有する FePt ナノ粒子集積膜の創製を実現した。外部磁場印加条件下における交互積層法により、水溶性 FePt ナノ粒子とフォトクロミック分子であるアゾベンゼン高分子電解質の交互積層膜を作製したところ、out-of-plane 方向の磁化曲線は in-plane 方向と比較し格段に大きな角型履歴曲線を示し (図 3)、極めて垂直磁気異方性の高い集積膜の生成が示された。

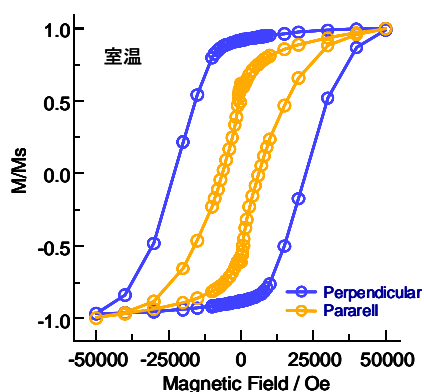


図4 巨大保磁力かつ磁気異方性を示す FePt ナノ粒子

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, "Reversible Photo-tuning of Large Anisotropic Magnetization at the Interface between a Self-assembled Photochromic Monolayer and Gold.", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 865-870 (2009). 査読有
2. M. Suda, Y. Einaga, "Sequential Assembly of Photo-tunable Ferromagnetic Ultrathin-films with Perpendicular Magnetic Anisotropy.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1754-1757 (2009). 査読有
3. M. Suda, N. Kameyama, M. Suzuki, N. Kawamura, Y. Einaga, "Reversible Photo-tuning of ex-nihilo Ferromagnetism Appeared at Au-S Interfaces at Room Temperature.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 160-163 (2008). 査読有
4. Y. Nagaoka, S. Shiratori, Y. Einaga, "Photo-Control of Adhesion Properties by Detachment of the Outermost Layer in Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films of Preyssler-Type Polyoxometalate and Polyethyleneimine.", *Chem. Mater.*, 20, 4004-4010 (2008). 査読有
5. M. Suda, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Reversible Photo-switching of Ferromagnetic FePt Nanoparticles at Room Temperature", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5538-5543 (2007). 査読有
6. T. Mitsuoka, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "<sup>57</sup>Fe Mossbauer, UV-visible, and FT-IR Study on Photoinduced Spin Transition of FeII-Triazole Complex", *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 8, 1-3 (2007). 査読有
7. T. Yamamoto, Y. Umemura, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Photochromism induced magnetization changes in prussian blue ultrathin films fabricated into the Langmuir-Blodgett films composed of an amphiphilic azobenzene and deoxyribonucleic acid", *Thin Solid Films*, 515, 5476-5483 (2007). 査読有
8. M. Suda, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Reversible Photo-switching of Ferromagnetic FePt Nanoparticles at Room Temperature", *J. Am. Chem.*

- Soc ., 129, 5538-5543 (2007). 査読有
9. Y. Einaga, "Photo-switching magnetic materials", J. Photochem. Photobio. C , 7, 69-88 (2006). 査読有
  10. T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi, Y. Einaga, "Photomodulation of a Chiral Nematic Liquid Crystal by the Use of a Photoresponsive Ruthenium(III) Complex. ", Chem. Mater. , 18, 3442-3447 (2006). 査読有
  11. M. Taguchi, I. Yagi, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Photo-controlled Magnetization of CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc ., 128, 10978-10982 (2006). 査読有

[学会発表] (計 6 件)

1. 須田理行・鈴木基寛・河村直己・栄長泰明「フォトクロミック分子を利用した Au-S 界面における光磁気効果のデザイン」光化学討論会、大阪、2008 年 9 月 11 日
2. Masayuki Suda, Yasuaki Einaga, "Reversible Photo-tuning of Ferromagnetism Appeared at Au-S Interfaces.", ISOP (International Symposium on Photochromism), Canada, Oct.7, 2007.
3. 須田理行・鈴木基寛・河村直己・栄長泰明「Au-S 結合界面に発現する強磁性と界面電荷移動に基づく光制御」光化学討論会、長野、2007 年 9 月 28 日
4. Yasuaki Einaga, Masayuki Suda, Tomokazu Iyoda, "Reversible Photo-switching of Ferromagnetic FePt Nanoparticles at Room Temperature.", 10th International Conference on Molecule-based Magnets, Aug.14, 2006, Victoria, Canada.
5. Takashi Yamamoto, Naoki Saso, Yasushi Umemura, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda, Yasuaki Einaga, "Photocontrollable Magnetic Ultrathin Films Consisting of Azobenzene and Polyoxometalate.", 10th International Conference on Molecule-based Magnets, Aug.14, 2006, Victoria, Canada.
6. Minori Taguchi, Ichizo Yagi, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda, Yasuaki Einaga, "Photocontrollable CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles.", 10th International Conference on Molecule-based Magnets, Aug.14, 2006, Victoria, Canada.

[その他]

日本経済新聞掲載「慶大が新ナノ粒子」2007 年 1 月 19 日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

栄長 泰明 (EINAGA YASUAKI)  
慶應義塾大学・理工学部・准教授  
研究者番号：00322066

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし