

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	田 口 実
主 論 文 題 目 :				
新規光制御型微粒子の作製と評価				
(内容の要旨)				
<p>光の時代の到来に向け、物質のもつ様々な機能を光で制御できる新しい物質や技術を開発する研究が盛んに行われている。特に磁気特性を光制御できる材料は、情報記録という観点より非常に注目されている。しかし、今日までに開発されている磁気的光スイッチング特性を有する固体材料は、開発のための基本的な設計指針が困難であり、まだ明らかにされていないため報告例は少ない。従ってあらゆる手法が試みられ、光制御型磁性材料の開発が進められている。当研究室では、光磁性制御へのアプローチとして、有機-無機複合法に着目し、両親媒性フォトクロミック物質と磁性体の複合を検討している。特に、本研究では、磁性体の微粒子化に着目し、光応答性化合物と磁性体微粒子の複合を試み、磁化変化率の向上を目指した。本研究における独創的な点は、逆ミセルのマイクロ反応場を微粒子形成に利用し、さらに、その反応場を異なる機能性無機微粒子同士のナノスケールにおける複合反応場としたり、新規機能性微粒子創製のための反応場としたりした点である。すなわち、逆ミセルのマイクロ反応場を利用して、新規な光応答性微粒子の創製を検討した。本論文の構成を以下に示す。</p> <p>第1章では、光制御型磁性材料に対する研究状況、その材料開発の意義、本論文の目的、実現するための原理や手法、各章の概要及び各章で扱ったそれぞれの化合物について示した。</p> <p>第2章では、フォトクロミック分子であり且つ両親媒性を付与されたスピロピラン (SP1822) へ酸化鉄 (Fe_3O_4) 微粒子を複合し、その光機能性を評価した。その結果、SP1822 から形成されたベシクル中に Fe_3O_4 微粒子を閉じ込めることに成功した。この複合材料へ紫外光を照射すると、SP1822 の光誘起起会合により複合材料の磁化が増大した。この光磁化増大のメカニズムは、SP1822 の双極子モーメントの変化による Fe_3O_4 微粒子との静電的な相互作用である。しかし、磁化の可逆な制御には至らなかったため、磁化の可逆な制御を実現するために複合するフォトクロミック分子と磁性体微粒子の組み合わせを変え、新しいシステムを構築した。</p> <p>第3章では、フォトクロミック分子である (両親媒性) アゾベンゼン ($\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$) と分子磁性体であるプルシアンブルー (PB) を逆ミセル法によって複合し、光応答性 PB 微粒子を作製した。光照射に伴うこの複合微粒子の磁化変化を評価したところ、紫外光で増加、可視光で減少し、可逆的な磁化スイッチを示した。これは $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ におけるアゾベンゼン基の光異性化に伴う双極子モーメントの変化によって PB 微粒子の特に表面電荷に影響を及ぼしたことで磁化の可逆な制御に成功したと考えられた。しかし、その磁化変化率は0.5%と極めて小さいことから有機物の双極子モーメントなどの変化には限界があると示唆された。そこで、磁化の光スイッチング効率を向上させるために、磁性体を構成する磁性イオンを光で直接、酸化及び還元できるシステムに着目した。</p> <p>第4章では、CdS 微粒子と PB 微粒子を逆ミセルのマイクロ反応場を利用して複合し、新規光制御型磁性微粒子を作製した。この複合微粒子の光照射に伴う磁化変化を測定した結果、磁化は紫外光により減少し、さらにヒステリシスは消失した。これらの磁気特性の変化は、紫外光照射による CdS 微粒子の励起電子が PB 微粒子へ移動することによって PB 微粒子の鉄イオンが還元され、電荷状態が変化 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ から $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$) し、PB 微粒子の磁化が変化したと考えられる。さらに、熱処理によって還元された PB 微粒子は、元の状態へと酸化し、磁気特性は回復した。以上のように磁化の光 On/Off スwitchには成功した。</p> <p>第5章では、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場において、コバルト (Co^{2+}) イオンの立体配置が制御されることに着目し、新規コバルト-鉄シアノ架橋錯体微粒子を合成し、その光誘起磁気特性の評価をおこなった。この新規化合物の光照射に伴う磁気特性を測定したところ、可視光照射によってスピン転移を示すとともに、磁化の増加が確認された。この新規化合物は、逆ミセルの特異な反応場による四面体 Co^{2+} イオンのために粒子全体の構造が異なることが予測された。そしてこの光誘起磁化現象は、最表面における Fe と Co 間の電子遷移であると考えられた。この化合物は、バルクでは実現できないユニークな構造をしていることが確認され、光機能性も示された。</p>				