

新規光制御型微粒子の作製と評価

**Design and Characterization of Novel
Photocontrollable Nanoparticles**

平成 18 年度

田口 実

目次

第1章 研究目的及び各章の概要.....	1
1. 研究背景.....	2
2. 研究目的.....	5
3. 光制御型磁性材料の開発のための手法.....	7
4. 各章の概要.....	10
5. 測定装置及び方法.....	28
第2章 両親媒性スピロピランを複合した酸化鉄微粒子の光磁気特性制御.....	30
1. 序.....	31
2. 実験.....	32
3. 結果及び考察.....	34
4. 結論.....	50
第3章 両親媒性アゾベンゼンを複合したプルシアンブルー微粒子の光磁化制御.....	52
1. 序.....	53
2. 実験.....	56
3. 結果及び考察.....	60
4. 結論.....	72
第4章 CdS 微粒子を修飾したプルシアンブルー微粒子の光磁化制御.....	75
1. 序.....	76
2. 実験.....	79
3. 結果及び考察.....	83
4. 結論.....	101

第5章 新規コバルト-鉄シアノ架橋錯体微粒子の光誘起磁気特性の評価.....	102
1. 序.....	103
2. 実験.....	105
3. 結果及び考察.....	107
4. 結論.....	123
第6章 総括.....	124
1. 総括.....	125
2. 今後の展開.....	128
引用文献.....	131
研究業績.....	139
謝辞.....	144

第 1 章

研究目的及び各章の概要

1. 研究背景

現代社会は電子デバイスを中心とした“エレクトロニクス”の時代であり、また、材料の観点からはエレクトロニクスを支える“シリコン”が主役の時代であるといえる。こうした電子デバイスを中心に、より高速な情報伝達、あるいはより高密度な記録などを目指した技術がたゆみなく進歩し、現在の社会が作り上げられた。しかし 21 世紀を迎えた今日、様々な点でその限界が明らかになりつつある。すなわち、より高速、高密度のデバイスをつくっていくためにはこれまでの技術の延長線上では、もはや不可能であり新しい観点からの研究開発や技術体系の整備が必要となっているのである。このような状況の中で注目されているのが“光”である。光は電子を用いた技術に比べ、高速性、並列処理能力に優れており、格段に速いスイッチング、記録などが可能となると考えられている。21 世紀が光の時代であると謳われているのはこのためである。そして、光の時代の到来に向け、物質のもつ様々な機能、例えば、磁気特性、伝導性、色調などを光で自由にスイッチさせることのできる新しい物質、新しい技術を開発する研究が盛んに行われている¹⁻⁵。特に磁気特性を光で制御できる材料は、光制御型磁性材料と呼ばれ、情報記録という観点より、近年盛んに研究が進められている¹⁻⁴。

今日までに開発されている光制御型磁性材料は、有機ラジカルや金属錯体を骨格とした分子磁性体である⁶⁻²³。具体的には、プルシアンブルー (PB) を基本構造とした光誘起磁化^{9-12,17} 及び光磁極反転¹³⁻¹⁶、有機ラジカルによる光誘起磁化¹⁸⁻¹⁹、Fe (II) 及び Fe (III) 錯体による光誘起スピン転移²⁰⁻²¹、Co 錯体の光誘起原子価異性²²⁻²³ が報告されている。そして、光制御型磁性材料の開発のために今日までに提案されている設計指針は、エネルギー的にほぼ等しい二つの状態を持つ物質を設計するということである。すなわち、最安定状態とそれとは別の準安定状態とを有することである。しかし、一般的に物質の特性がスイッチする時、電子状態だけでなく、構造も変化もすることは普通である。構造変化が大きすぎると物質が密に詰まった固体中では立体障害のために光照射による状態のスイッチが起こらない。従ってスピロピランやアゾベンゼンといったフォトクロミック分子は光異

性化による大きな構造変化を伴い、その立体障害から結晶状態で光異性化反応を起こさない。まとめると、エネルギー的にほぼ等しい二つの状態を有することを前提として、さらに固体中で構造変化が大きくないという条件を満たす必要がある。事実、上記に取り上げた分子磁性体を基本骨格とした光制御型磁性材料は、こうした条件を満たしている。しかし、このように光制御型磁性材料の開発のための設計指針が提案されているにもかかわらず、依然として報告例がそれほど多くない理由は、材料設計が困難であることや一方で、その設計には少なからず限界があることが推測される。一方で、これらの報告されている化合物は、低温における磁化スイッチや、変化効率が小さいといった機能性に関する課題もある。すなわち、開発のための設計指針の条件を満たすことは当然のこととし、従来の分子磁性体を基本骨格とした設計ではなく、新規なアプローチによる材料設計が必要である。そして、その一つのアプローチとして、有機-無機複合をはじめとした、異なる機能性物質を組み合わせた複合材料が提案されている²⁴⁻³²。しかし、当研究室²⁴⁻³⁰の他 Yu³¹⁻³²らによって研究が進められている程度のため報告例が少ない。

有機フォトクロミック分子と無機磁性体との複合による光制御型磁性材料の開発は、栄長らによってはじめて提案された²⁴。具体的には、有機フォトクロミック分子であるアゾベンゼンと分子磁性体であるプルシアンブルー (PB) を複合し、アゾベンゼンの光異性化によって PB の磁気特性を制御している。具体的な光磁化制御のメカニズムは、アゾベンゼン基の光異性化に伴う双極子モーメントと PB との静電的な相互作用による磁化制御であると提示された。すなわち、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントが磁性体の磁気特性を制御しうることをはじめて提示した。しかし、はじめての報告ということもあり、提示された材料設計や光磁化制御のメカニズムの詳細については、それほど強く支持できないこともある。また材料設計の観点より、複合された PB は結晶の大きいバルク状態であるなど、改善の余地が充分にあることを示していた。

このような研究背景であるが、少なくとも有機フォトクロミック分子と磁性体を複合することで、その磁気特性を制御できることが示唆されたので、今後は、その磁気特性の変

化率といった複合材料の光機能性の向上が期待された。すなわち、有機フォトクロミック分子と磁性体との複合や新規なアプローチなど、材料設計の改善による機能性の向上が特に重要な課題となってきた。

2. 研究目的

2-1. 有機フォトクロミック分子と磁性体微粒子の複合

有機フォトクロミック分子と磁性体との複合法を用いて、従来のシステムを改善し機能性の向上を図ると同時に、材料設計の提示や確立、光磁化スイッチといった磁化制御のメカニズムの詳細な解明を試みる。また、従来のシステムとの相違点は、特に磁性体の微粒子化に着目し、微粒子を中心とした新規有機-無機複合微粒子を開発することである。すなわち、提案されていた従来のシステムを改善し、一般的な概念化を試みることである。

報告されている複合材料では、磁性体が結晶の大きいバルク状態であった。そして、提示されている光磁性制御のメカニズムは、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントと磁性体との静電的な相互作用である。複合させた磁性体が比較的大きいバルク結晶であったため、アゾベンゼン基の光異性化による双極子モーメントと磁性体との相互作用が小さくなってしまったと考えられた。そこで、本研究では、材料設計の改善として、磁性体のナノ（微）粒子化に着目した。これは、有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントの効果を最大限に利用するためである。一般的に、微粒子は表面効果や量子サイズ効果によって、原子、分子、バルク結晶とは異なる化学・物理的性質を有し、高密度記録媒体、高表面積触媒、ドラッグデリバリーといった次世代の高性能ナノ材料を実現するにあたり、合成から物性、理論まで幅広く研究されている³³。特に微粒子化における最も大きな特徴は、体積に対する表面積の増大であり、その表面状態によってその物性が左右されることである。すなわち、その表面の状態が変わるような外部刺激を与えられれば、その物性を制御できることが予測された。つまり、本研究の場合、複合させた有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントと磁性体微粒子とのこれまでのシステムにはない、大きな相互作用を期待した。

2-2. 新規光制御型磁性微粒子の創製

新規なアプローチとして有機配位子や界面活性剤による微粒子形成のための反応場に着

目し、その反応場を利用した新規光制御型磁性微粒子や新規機能性微粒子の創製をしていく。すなわち、この反応場を用いるとバルク結晶では実現できない反応が進行することが期待される。具体的に、光伝導性半導体微粒子と磁性体微粒子の複合や、その反応場の特異な配位環境を利用した新規光機能性微粒子の創製である。そして、その反応場が、光制御型磁性材料の設計のための有効な手段であることを提示すると同時に、新規光磁化制御のメカニズムの提案をする。

3. 光制御型磁性材料の開発のための手法

提示されている光制御型磁性材料の設計指針は、エネルギー的にはほぼ等しい二つの状態を有すること、固体中で構造変化が大きくないこと、という二つの条件を満たす必要がある。そして、それらの条件を同時に満たす材料が分子磁性体であった。本研究では、その材料を開発するために有機-無機複合をはじめ、異なる機能性を有した物質同士を組み合わせる複合法を提案している。複合法の利点は、複合する分子や化合物のいずれかが光による双安定性を有していればよい。言い換えれば、複合するそれぞれの物質が以上の条件を補いあえばよいことである。例えば、有機フォトクロミック分子と磁性体との複合において、有機フォトクロミック分子がエネルギー的にはほぼ等しい二つの状態（光異性化による双極子モーメントや占有体積といった物理化学的な性質）を有することは自明である³⁴⁻³⁵。一方で、磁性体は、特に光や熱で変化しなければ、分子磁性体、酸化物、金属といった様々な磁性体の複合が可能である。また、有機フォトクロミック分子は、大きな構造変化を起こすが、それに関しては、複合材料中で光異性化するような材料設計をすればよい。以上のことから、この複合法は光制御型磁性材料を開発するに当たり柔軟性及び有効性があることを示唆している。

しかし、単純に混合するだけで新しい化合物や材料が開発できるわけでは無く、適当な工夫をしなければならない。例えば、磁性体などがバルク結晶（サイズの大きな粒子）であったり、有機分子が官能基や反応部位がなかったりすれば、複合が成されないというのは容易に想像がつく。つまり、扱う分子や化合物が複合されるように、あらかじめ機能性部位を化合物や分子に修飾したり、両親媒性有機分子の自己集積能を利用したりするといった工夫が必要である。そこで、複合する際に、本研究では特に二つの点に着目した。一つは、両親媒能や官能基（金属に配位できる）を付与した有機フォトクロミック分子の設計で、もう一つは両親媒性有機分子による自己集合体（カチオン性界面活性剤からなる逆ミセル）を鋳型とした磁性体や光伝導性半導体の微粒子化である。有機フォトクロミック分子に両親媒性部位を修飾する理由は、その分子自体に自己集積能を付与するためである。

そして、両親媒能があれば他の異なる両親媒性有機分子（親水性部位が同一あるいは似通った分子）間への挿入（分子間への可溶化）が期待される³⁶⁻³⁸。一方で、磁性体や光伝導性半導体を微細化や微粒子化することにより、体積に対する表面積が増える。そして、この微粒子表面が、特にその微粒子の物性を左右することが今日まで明らかである。すなわち、磁性体微粒子や光伝導性半導体も例外なく、その表面状態が、磁気特性や伝導性を左右する。これらの微粒子化に伴う特性や新規な現象を期待し、本研究では材料設計の観点においても微粒子化に着目した。また、固体中で有機フォトクロミック分子の光異性化反応を進行させるための材料設計は、固体高分子膜などをマトリックスとして利用すること、また、両親媒性有機分子間への可溶化効果（フォトクロミック分子以外の両親媒性分子がマトリックスとして働く。）などを利用することである。これら複合する分子や化合物を工夫することによって新たに付与された特性を利用して複合を試みた。

ここで、簡単に有機-無機複合法について説明する。

有機-無機複合

“有機”の構造的フレキシビリティと“無機”の豊富な電子授受能、互いの長所を引き出せるという点より有機-無機複合材料の開発が光磁性材料以外の新規な材料の創製のために近年盛んに行われている³⁶⁻⁸⁰。それは、有機あるいは無機物質が単独にもつ機能では実現できなかった新しい特性をもつ可能性が期待され、粒子レベルから分子レベルまで、あらゆる階層で検討できるためである。加えて、ナノレベルでの複合化はマイクロレベルのそれとは異なる構造構築や物性発現が期待できるため盛んに研究が進められている。特に、ナノスケールでの磁気特性、伝導特性が着目され、そのサイズ制御をいかにするかに努力がなされている。これに対して有機分子はそれ自身がナノスケールであり、機能の発現も分子単位である。さらに、分子内の電子状態あるいは構造を光などで変化させれば様々な機能性を有する材料への応用が可能である。具体的に、ミセル、二分子膜、単分子膜といった自己集合体の表面が無機微粒子形成や配向結晶化に³⁹⁻⁶⁹、二分子膜キャストフィルムのラメラ構造の層間が二次元性状の有機高分子や無機高分子の合成に⁷⁰⁻⁷⁴、加えて、有機高分

子（分子内の官能基）を用いた無機微粒子の合成など⁷⁵⁻⁸⁰、それらの機能を有効に用いた研究が盛んである。以上のように、有機-無機複合法は新規機能性物質の創製には大変有効であると示唆される。

4. 各章の概要

4-1. 第2章 両親媒性スピロピランを複合した酸化鉄微粒子の光磁気特性制御

代表的有機フォトクロミック分子であるスピロピラン（両親媒性スピロピラン：SP1822）と室温にて強磁性である酸化鉄（ Fe_3O_4 ）微粒子を組み合わせ、新規複合材料を作製し、その光機能性を評価した²⁶⁻²⁷。光制御型磁性材料の開発のための設計指針から、このシステムでは、有機フォトクロミック分子である SP1822 が、光によってエネルギー的に異なる二つの状態を有する。一方で、 Fe_3O_4 微粒子は、光によって異なる別の状態に変化することは無い。すなわち、このシステムでは、SP1822 が設計指針の一つの条件を満たしており、 Fe_3O_4 微粒子は磁気特性を担っている。

はじめに SP1822 の光異性化が及ぼす体積効果を考慮し、高分子マトリックス（PVA : poly vinyl alcohol）を使用したシステムを作製した²⁶。また、PVA も同様に光によって、異なる別の状態に変化することは無い。続いて、詳細な光磁化増大のメカニズムを考察するために、PVA を除去した簡素化されたシステムを作製した²⁷。

この複合材料は、SP1822 から形成されたベシクル中に Fe_3O_4 微粒子を閉じ込めた構造をしている（Figure 1-1）。この複合材料へ室温において紫外光照射すると、その磁化は増大し

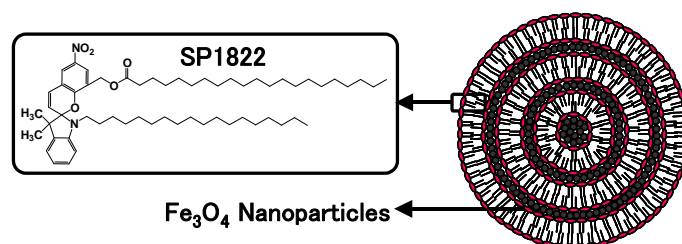


Figure 1-1. Schematic illustration for magnetic vesicles of SP1822 containing Fe_3O_4 nanoparticles.

た。この光磁化増大のメカニズムは、二つの効果が考えられる。一つは、光照射による SP1822 が形成する J 会合から誘起される双極子モーメントと Fe_3O_4 微粒子表面鉄イオン間の静電的な相互作用により、 Fe_3O_4 微粒子表面の異方性が変化したことである。他方は、光照射により SP1822 が J 会合体を形成し、その J 会合に誘起され、SP1822 ベシクルが形状変化を起こし、結果内部の Fe_3O_4 微粒子の形状変化に伴う（形状）磁気異方性が変化したことである。

すなわち、この結果は、光制御型磁性材料の創製のために提示した材料設計や予測した光磁化制御のメカニズムの可能性を支持するものである。しかし、そのような効果によって、光磁化増大には成功したが、磁化の光スイッチ（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有機フォトクロミック分子であるアゾベンゼンと分子磁体であるプルシアンブルー（PB）を組み合わせ、新しいシステムを構築した。以下に本章で扱ったスピロピラン及び酸化鉄について説明する。

スピロピラン

スピロピラン類は、種類の豊富な事や光感受性が比較的高い事から、アゾベンゼンとともに代表的な有機フォトクロミック化合物である^{34-35, 81-85}。この化合物は非銀塩感光材料、調光材料あるいは光メモリー材料への応用の可能性を持つことから盛んに研究が進められている。スピロピランには、二つの構造異性体が存在し、それぞれスピロ（SP : spiro）型（無色閉環体）とフォトメロシヤニン（PMC : photomerocyanine）型（着色閉環体）と呼ばれている（Figure 1-2）。有機フォトクロミック反応は、光による化合物の互変異性化反応で

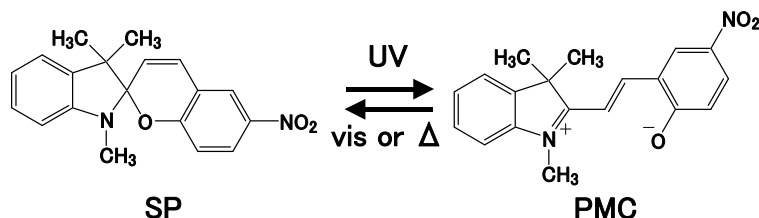


Figure 1-2. Reactant and product structures of the photochromic reaction for spiropyran (SP1).

あるが、純粹に光のみで起こる例は少なく、多くの場合は熱でも進行する。前者を P タイプ、後者を T タイプと呼んで区別されている。T タイプの場合、正及び逆フォトクロミック反応があり、それぞれ消色型及び発色型が熱力学的に安定な場合に相当する。スピロピラン類は T タイプに属し、無極性媒体中では SP 型が安定であり、一方で極性の媒体中では PMC 型の安定性が増す。これらの状態は媒体の極性に依存し、無極性媒体中では SP 型が、極性媒体中では PMC 型が安定である。また、光照射により無極性または極性を持つ分子に構造異性化する。従ってそれぞれ SP 型は無極性であり、PMC 型は極性分子である。本研究で使用した SP1822 もまた同様の光異性化を示すが、LB（Langmuir-Blodgett）膜中⁸¹⁻⁸²、ベ

シクル中⁸³⁻⁸⁴、液晶中⁸⁵といった特殊な環境場においてのみ、紫外光照射に伴って PMC 型から J 会合体 (J-aggregate) へと異性化することがすでに知られている (Figure 1-3)。ここで、J 会合体について簡単に説明する。

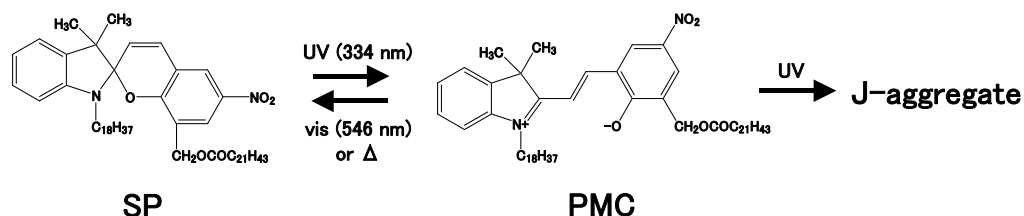


Figure 1-3. Reactant and product structures of the photochromic reaction for SP1822.

すでに述べたように、スピロピラン類はフォトクロミック反応によって結合のヘテロ開裂を起こし、両性イオン構造になって着色する。この着色体はメロシアニン色素と類似の構造をしているため、それらの色素などで見られるような会合体を形成する場合がある。そして、色素の会合体には、双極子モーメントに平行な相互作用を有するスタック構造 (head to tail) をとる J 会合体と双極子モーメントと垂直な方向の相互作用を有するスタック構造 (side by side) をとる H 会合体がある (Figure 1-4a)。それらの会合体は、単分子と比較し、エネルギー状態が異なり一般的には J 会合体が安定化する。このエネルギー状態は、会合による相互作用からもわかる。スピロピランのようなフォトクロミック化合物の場合、通常の色素の会合体とは異なり、少なくとも無色体、着色体、会合体の 3 成分が関与する為、会合体形成過程は複雑になる。これまでスピロピランの会合に関する報告例では、溶液中あるいは単純なポリマーマトリックス中で会合体が見出された例は少なく、LB 膜やベシクルなどの特別な環境を必要とする場合が多い。

LB 膜中における J 会合現象や光挙動について説明する⁸¹⁻⁸²。スピロピランの LB 膜での会合現象は、疎水性であるアルキル鎖が二本 (SP1822) あるいは一本のスピロピランにおいて初めて見出された (実際の報告では、オクタデカン (HC18) や界面活性剤との混合膜である)。この LB 膜は、累積直後は無色体 (SP 型) で、紫外光照射によって着色体 (PMC 型) に変化し、生成した PMC は暗所では従来のスピロピランと比較して、その半減期は伸びているものの数時間で自然に SP 型に戻る。すなわち、通常のフォトクロミック

反応しか示さないが、35～40℃で紫外線照射を行うと、長波長側に新たに鋭敏な吸収 ($\lambda_{\max}=618\text{nm}$ 、半値幅 25nm) を示す (Figure 1-4b)。このスペクトルは、PMC と比較して吸収極大が長波長シフトしていることと蛍光のストークスシフトが小さいことから、J 会合体であると結論付けられた。また、このような J 会合現象は、界面活性剤（二本鎖アルキルアンモニウム塩）から形成されるベシクル中へアルキル鎖を二本持つスピロピラン (SP1822) を挿入したシステムにおいても観測されている (Figure 1-4c) ⁸³⁻⁸⁴。

この J 会合体の暗中之における半減期は、従来のスピロピランと比較して約 10^4 倍と著しく安定となる。そして、この J 会合体の特徴をいかした、波長多重記録が提案されている。

酸化鉄

磁性体として使用した酸化鉄は、フェリ磁性体（フェライト）であり、高周波用磁心や磁石あるいは磁気記録材料として今日において重要な役割を果たしている ⁸⁶。その構造及び磁気特性は、スピネル型構造 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) をとり、酸素分子を介した Fe^{3+} イオンの超交換相互作用によって磁気特性を発現する ⁸⁶⁻⁹⁰。この磁気特性は、結晶異方性 ⁸⁶⁻⁸⁹ や形状異方性

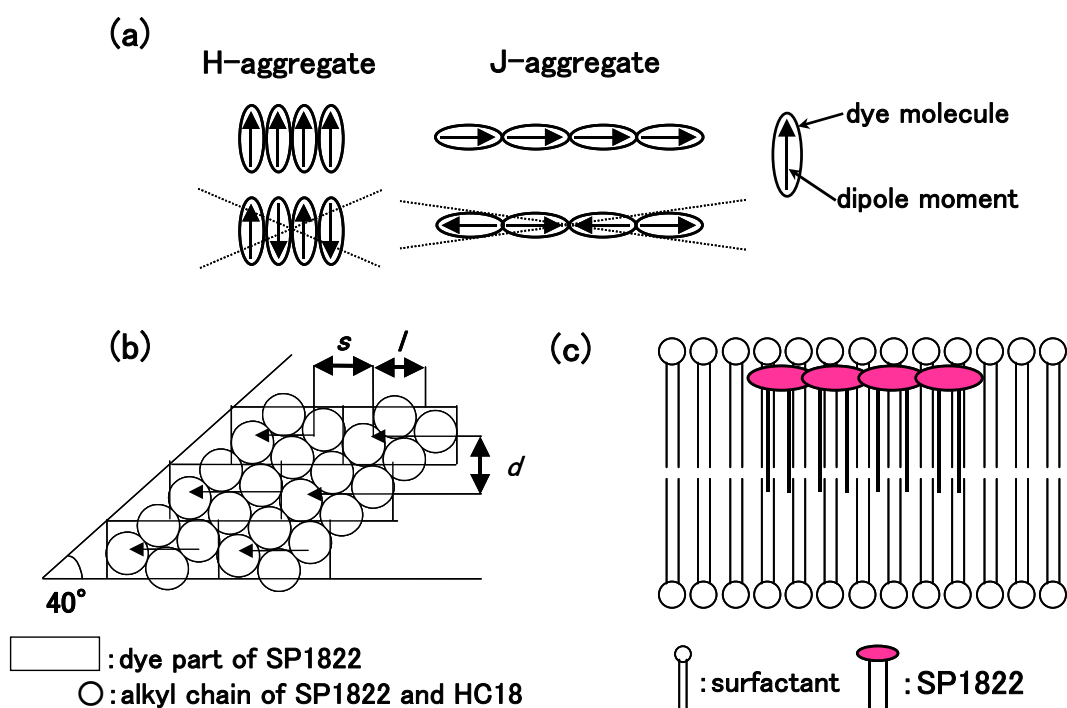


Figure 1-4. Schematic illustration for (a) dye aggregates (H and J-aggregates), (b) J-aggregate in LB film (s: diameter of matrix molecules, l: length of dipole moment, d: width of dye molecule), and (c) J-aggregate in the vesicle.

86-87, 90) によって変化する。また、 Fe_2O_3 を主成分とする複合酸化物の中にはかなり大きい自発磁化と高いキュリー点を示す実用性の高いフェリ磁性体が多く含まれている。近年ではこれらフェライトの微細化が注目され、その磁気特性をはじめとした物性が研究されている⁴⁵⁻⁵²。微細化や微粒子化に伴うその磁気特性は、異なる配位子で表面修飾した場合、特に表面状態に依存する。そして、その磁気異方性⁴⁵⁻⁴⁷やブロッキング温度⁴⁸⁻⁵⁰が検討されている。

4-2. 第3章 両親媒性アゾベンゼンを複合したプルシアンブルー微粒子の光磁化制御

はじめに、アゾベンゼンと PB を組み合わせた理由を示す。第2章で使用した SP1822 は会合体を形成し、光で磁化を制御するための根本であるフォトクロミック反応が不可逆になったために、磁気特性が可逆に制御できなくなったと考えられる。また、SP1822 以外の両親媒性スピロピランも LB 膜などの特殊な環境において会合体を形成しうることから可逆性を求めた場合には、スピロピランはあまり有効でないといえる。また、一般的にスピロピランは光異性化反応過程において、SP 型と PMC 型との間に別の複数の中間体があることが知られている。それゆえに、光異性化反応は複雑化し、さらには光異性化反応が何度も繰り返せないといった問題がある。また、光制御型磁性材料の開発のための設計指針の観点より、会合体や中間体の存在は、異なる状態が多数存在し、それぞれがエネルギー的に非等価な状態であることも、光磁化スイッチが不可逆になった要因とも考えられる。従って、これらの理由から、会合体を形成せず、可逆な光異性化を何度も繰り返し、且つ両親媒能を有する有機フォトクロミック分子が必要であり、その要求を満足するものが本章で用いた両親媒性アゾベンゼン ($\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$) である。一方で、分子磁性体である PB を使用した理由は、化学的手法 (液層法) で且つ穏和な条件下 (水溶液中) で容易に合成ができる (第2章で扱った酸化鉄は、反応試薬として強アルカリ (NaOH) を用いる。)。水中で容易に合成できることから、界面活性剤による逆ミセルを鋳型として容易にナノスケールの粒子も作製できる。また、PB は分光法 (UV-vis 吸収、IR スペクトル) によってその

物性の評価ができる。従って有機フォトクロミック分子と磁性体との相互作用を観察することで、光磁化変化のメカニズムが考察しやすくなる。また、分子磁性材料である PB の磁気特性は、酸化鉄や他の磁性体と比較し、その相互作用を考察しやすい (PB 項で磁気特性について説明する。)。さらに当研究室において両親媒性アゾベンゼンと PB を複合した本研究とは異なるシステムがある²⁴⁻²⁵ ため、それらの研究結果と、メカニズムの考察や磁化変化率の比較ができる。これらの理由から複合を試みた。

光制御型磁性材料の開発のための設計指針から、このシステムでは、有機フォトクロミック分子である $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ が光によってエネルギー的にほぼ等しい異なる二つの状態を有する。一方で、PB 微粒子は、光によって異なる別の状態に変化することは無い。すなわち、本システムにおいては、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ が設計指針の一つの条件を満たし、PB 微粒子は磁気特性を担っている。

$C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ と 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 (Figure 1-5)。この複合材料は $<5\text{nm}$ の微粒子であることが TEM より確認でき、光照射に伴うこの

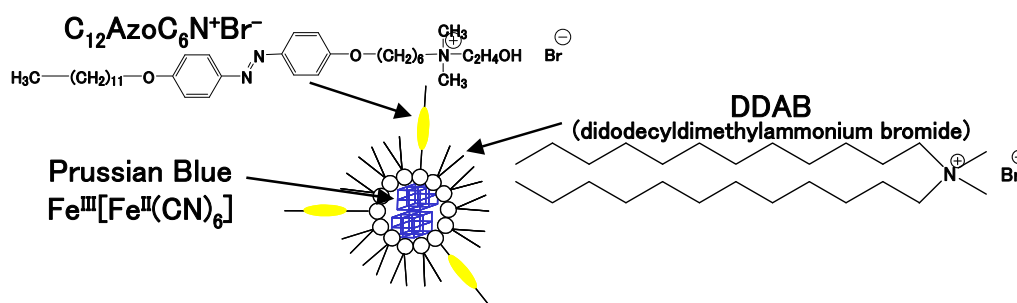


Figure 1-5. Schematic illustration for photoswitchable magnetic nanoparticles of PB with $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$.

複合材料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²⁹。これは $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ 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が PB の特に表面鉄イオンの電子状態へ影響を及ぼしたことで磁化の可逆な制御に成功した。すなわち、アゾベンゼン基の光異性化によって、PB 微粒子の磁気異方性が変化したことによって磁化が制御されたと考えられる。本章もまた、光制御型磁性材料の創製のために提示した材料設計や予測した光磁化制御のメカニズムを支持するものである。

本システムでは、カチオン性界面活性剤（DDAB : didodecyldimethylammonium bromide）から形成される逆ミセルに着目し、その界面活性剤分子間への可溶化効果によって $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を複合することができた。逆ミセル法を用いた微粒子合成は、アニオン性界面活性剤（Aerosol OT : sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate）を用いるのが一般的であり、当初は AOT 分子を用いて PB 微粒子を合成、さらにアニオン性の両親媒性アゾベンゼン（親水部位がカルボン酸）も合成し、複合させようと試みたが、沈殿や分離が起これ、複合が進行しなかった。また、異なる条件で試みたが、再現性が得られなかった。さらに、両親媒性ではないが、メチルオレンジやエチルオレンジといった AOT 分子と同様の官能基（スルホン酸）を有するアゾベンゼン誘導体において可溶化効果を検討したが、AOT 分子間へは挿入されなかった。このような実験結果から、DDAB から形成される逆ミセル法を適用した。

本研究では、その磁化変化率は 0.5% と極めて小さいものであった。また当研究室で今日までに開発された材料の磁化制御効率は最大でも 10% である²⁸。すなわち、本システムが不十分であるにせよ、また、それよりもより精密に設計したシステムにせよ、有機フォトクロミック分子が磁性体の磁化変化に及ぼす影響には限界があると感じられた。具体的に、有機フォトクロミック分子の光異性化の効果では、磁性体の磁気特性を大きく変えられないということである。また、有機フォトクロミック分子を複合したシステムでは、光異性化のための体積効果を考慮した（体積変化に伴う空間スペース）設計をしなければならないといった問題もある。加えて、磁性体微粒子間の相互作用を考慮していない。すなわち、有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントが磁性体微粒子へ直接相互作用をしているのではなく、近接の微粒子間の磁場が変化し、微粒子間の相互作用によって磁気特性が変化していることが考えられる。そこで、有機フォトクロミック分子の光異性化が及ぼす双極子モーメントの変化による磁性体微粒子の静電場が変化することなく且つ光異性化による体積効果を考慮しないシステムに着目した。加えて、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

きるシステムを検討し、光伝導性半導体である CdS と分子磁性体である PB の複合を試みた。すなわち、このシステムは、光制御型磁性材料の創製のための新たな材料設計と光磁化制御のメカニズムを提案している。光磁化制御のメカニズムは、これまでの有機フォトクロミック分子と磁性体との静電的な相互作用による効果ではなく、光伝導性半導体による光誘起電子移動によって磁性イオンを酸化還元し、その磁気特性を制御するという新しいメカニズムである。

以下に本章で扱ったアゾベンゼン及び PB について説明する。また、本章から着目している逆ミセル法についても説明する。

アゾベンゼン

アゾベンゼン及びその誘導体もスピロピラン類と同様に T タイプであるため、熱異性化も存在する^{35-36, 91-94}。アゾベンゼンは、紫外光によってアゾ基がトランス (*trans*) 体からシス (*cis*) 体へ、可視光及び熱によって *cis* 体から *trans* 体へ光異性化反応を起こす (Figure 1-6)。

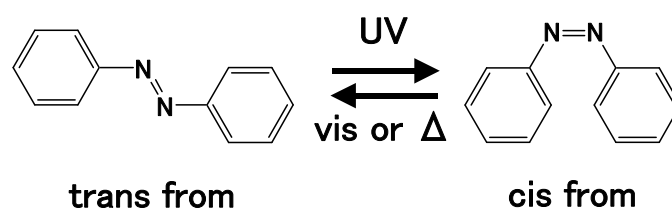


Figure 1-6. Reactant and product structures of the photochromic reaction for azobenzene.

この可逆的な異性化により立体構造が変化するとともに、UV-vis 吸収スペクトルの吸収極大波長が変化する³⁵⁻³⁶。UV-vis 吸収スペクトルでは、2つの主要な吸収 (S_0 (基底状態) $\rightarrow S_1$ (励起状態)、 $S_0 \rightarrow S_2$ (励起状態)) が観測される。 $S_0 \rightarrow S_1$ は対称禁制である $n-\pi^*$ 遷移で吸収極大は 440nm に現れる。 $S_0 \rightarrow S_2$ は対称許容である $\pi-\pi^*$ 遷移で吸収極大は 320nm に現れる (それぞれの吸収極大波長は、アゾベンゼン誘導体によって若干異なる)。また、*trans* 体から *cis* 体及びその逆への光異性化には二つの機構が考えられている。二つの光異性化のメカニズムは、二つの電子励起状態が働くことによって観測される。可視光により同一分子上における一つの窒素原子の反転作用によって引き起こされる S_1 ($n-\pi^*$) 励起状態 (*cis to trans*)、紫外光により窒素二重結合 (アゾ基) が回転することによって引き起こされる S_2 ($\pi-\pi^*$) 励

起状態 (*trans to cis*) がある。加えて、熱による異性化 (*cis to trans*) は反転作用によるものである⁹¹⁻⁹²。また、ヘキサン中における *cis* 体から *trans* 体への異性化の量子収率が 0.20~0.27 に対し、*trans* 体から *cis* 体へのそれは 0.09~0.12 である。これは、トランス体のほうが安定に存在するというを示している。

アゾベンゼン基の光異性化は、構造 (*trans to cis*) 変化だけではなく、種々の物理化学的性質も変化する。単純に、置換基のないアゾベンゼンに限定すれば、*trans* 体から *cis* 体への光異性化により、双極子モーメントが約 0D から 3D へと変化し⁹³、さらに体積 (異性化する際に動くスペース) も大きくなることが知られている⁹⁴。

アゾベンゼンはスピロピラン類と比較し光異性化による耐久性が良い点や容易に合成ができる点で、今日まで多くの誘導体が設計及び合成されているが、必ずしもフォトクロミック特性を示すわけではない³³⁻³⁴。設計されている誘導体の中で、分子内に電子供与基や電子吸引基が含まれている場合がそれである。光異性化にはアゾ基の電子励起が関与しており、上記の官能基によって分子内で電子が共役する場合は、光異性化に大きな影響を及ぼすことが容易に想像できる。すなわち、アゾベンゼン誘導体の分子設計は、電子供与基や電子吸引基を分子内に導入しても、それらの官能基による分子内の電子共役が起こらないようにすることが重要である。

プルシアンブルー (PB) 及びその類似体

PB は、3 (2) 価の鉄イオンを含む水溶液とフェロシアン化 (フェリシアン化) イオンを含む水溶液と混合すると直ちに生成する濃青色の沈殿 (コロイド状態) である。その結晶構造は Keggin により提案され、格子定数約 10Å ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}=1.92\text{\AA}$ 、 $\text{C-N}=1.13\text{\AA}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}=2.03\text{\AA}$) の面心立方格子 (fcc : face centered cubic) であり、格子点には交互に 2 価の鉄イオンと 3 価の鉄イオンが存在し、シアノ基 (CN) がその間を架橋している (Figure 1-7)⁹⁵⁻⁹⁷。配位子場の強さより、CN 基の C 側に面する鉄イオンは 2 価低スピン ($\text{Fe}^{\text{II-LS}}$) であり、N 側に面するものは 3 価高スピン ($\text{Fe}^{\text{III-HS}}$) である。全体の電荷中心を保つために、一単位格子中 4 個のカリウムイオン (K^+) が 8 個のサブ格子中の 4 個を占める。

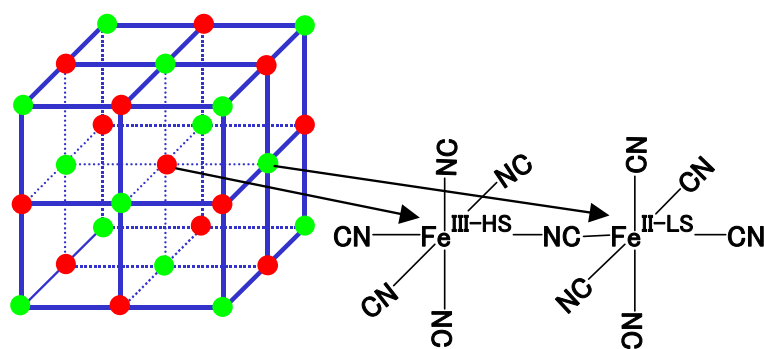


Figure 1-7 Structure of Prussian blue (PB).

PB はその名が示すように、濃青色の固体である。この青色をした PB は青色顔料としてインクや塗料などに使用されている。この PB の UV-vis 吸収スペクトル及び、その青色に起因する電子遷移は Robin と Day によりコロイド溶液を対象に測定され議論された⁹⁷。700nm 近傍に出現する吸収帯が青色の原因であり、この吸収は鉄イオン間電荷移動吸収 (IVCT : intervalence charge transfer) 帯と帰属された。すなわち、PB を $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ と単純化すると、700nm の吸収帯は次のような、 Fe^{II} から Fe^{III} への電荷移動によるものである。Robin と Day による相互作用の程度に応じた分類では、PB はクラス II に属し、鉄イオン間 (Fe^{II} と Fe^{III}) には弱い相互作用があり、また基底状態での電子構造は 95%以上局在化している⁹⁷。続いて配位子場理論による PB の分子気道図 (基底状態が $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ 電子配置) から定量的な検討をすると、CN 配位子軌道を中央の列に、 Fe^{II} と Fe^{III} のイオンの軌道をそれぞれ右と左に示した (Figure 1-8a)⁹⁷。どちらの鉄イオンでも、3d 軌道が 3 重縮退の低エネルギー軌道 t_{2g} と、2 重縮退の高エネルギー軌道 e_g に分裂する。簡単な分子の磁気的性質の研究から、CN 基が C 側で配位した金属の $t_{2g}e_g$ 分裂は非常に大きく、 Fe^{II} イオンの 6 個の 3d 電子はすべて t_{2g} 軌道に入り、閉殻反磁性配置をとることがわかる。PB の磁化率の測定は、鉄イオン 2 個につき 5 個の不対電子があることを示すので、N 側に配位した鉄イオンの軌道分裂は十分小さく、フントの規則による高スピン配置が優勢である。PB の青色は矢印 1 の遷移による (Figure 1-8b)。これは非局在化の程度、 C_1 と C_2 (PB の基底状態と第 2 番目のエネルギー状態 (励起状態) における波動関数は $[\varphi=C_1 \text{ (III) }_N \text{ (II) }_C + C_2 \text{ (II) }_N \text{ (III) }_C]$ と $[\varphi'=C_1 \text{ (III) }_C \text{ (II) }_N + C_2 \text{ (II) }_C \text{ (III) }_N]$ である。PB のこの励起状態は、基底状態の C 側の

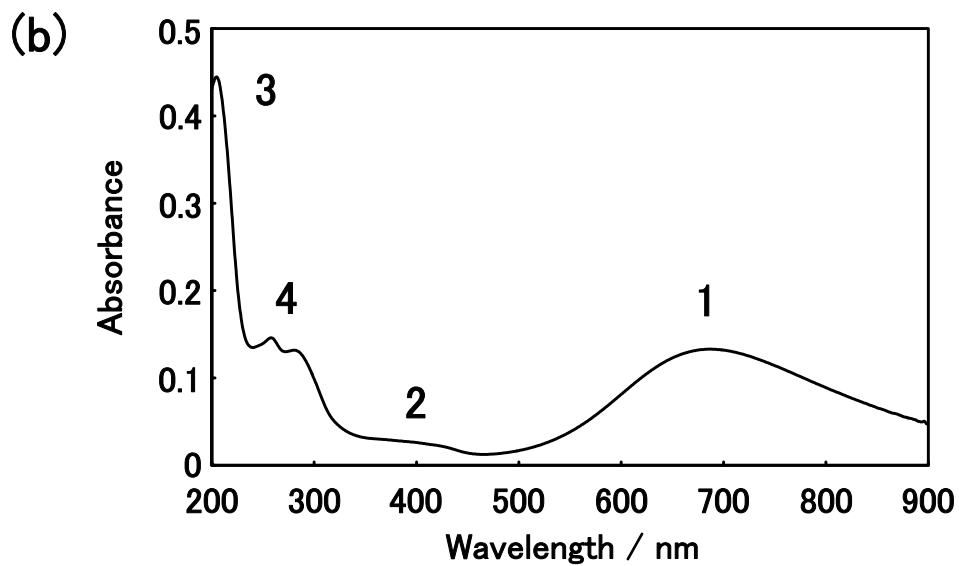
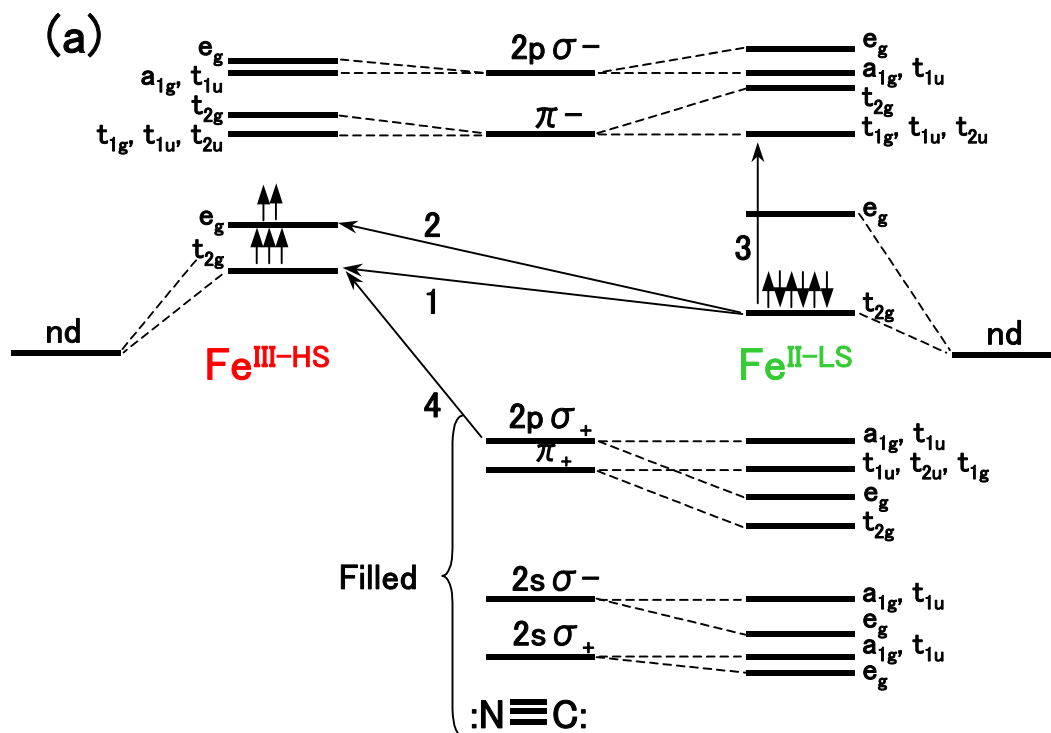


Figure 1-8. (a) A molecular orbital scheme for class II PB. The symmetry labels on any column of levels are appropriate only to the molecule listed at foot of that column, and the transitions labeled 1, 2, 3, and 4 correspond to the bands of (b) labeled in the same way. (b) The optical absorption spectrum of PB as a colloidal dispersion in water.

3d⁶鉄イオンから N 側の 3d⁵鉄イオンへ電子が移動したものである。事実 PB の青色は $\phi \rightarrow \phi'$ の遷移結果である。) の比に依存する強度を持ち、対称性から許容の遷移である。矢印 2 の遷移も電子の行き先の窒素に囲まれた鉄の軌道が励起軌道 e_g であることを除けば、遷移 1 と同じ種類である。遷移 2 は対称性から禁制であるが、遷移 1 とのエネルギー差は容易に見積もられる。このエネルギー差は、Fe^{III-HS} イオンの t_{2g} 軌道から e_g 軌道へ電子を上げるのに必要なエネルギーに相当する。遷移 3 はフェロシアンイオンに見られる強い構成イオンの吸収である。遷移 4 は配位子から Fe^{III} イオンへの電荷移動遷移である。PB の UV-vis 吸収スペクトルを見ると、700nm に中心をもつ遷移 1 があり、400nm に遷移 2 が現れている。遷移 3 は予想された位置に強い吸収として現れ、250nm の吸収は遷移 4 に相当する。実験的に求めたこの遷移の振動子強度から、C₁²=0.99、C₂²=0.01 を決めることができ、このように光学的電子は基底状態の 99%の時間を炭素で囲まれた鉄イオン上で過ごし、窒素で囲まれた鉄イオン上には 1%の時間しかないことになり、クラス II の帰属に一致する。また、PB の構造を変えないように化学還元すると鉄イオンはすべて 2 価状態になり、もはや混合原子価ではなくなるため無色になる。

PB は格子定数が約 10 Å の fcc 構造をとり、鉄イオンを CN 基で介している。また、鉄イオンだけを見ると NaCl 型構造になる。どちらの鉄イオンも八面体構造のために、3d 軌道が 3 重縮退の低エネルギー軌道 t_{2g} と、2 重縮退の高エネルギー軌道 e_g に分裂する (Figure 1-8a)。PB 及びその類似体の磁気特性は CN 基 (非磁性原子) を介して、間接的な相互作用が働く結果生ずる磁気スピン間の結合による超交換相互作用の効果によるものである⁹⁸⁻⁹⁹。PB は、鉄イオン 2 個につき 5 個の未対電子があるが、これは窒素側に配位した鉄イオンの高スピン配置によるものである。すなわち、Fe²⁺イオンは低スピン構造 (t_{2g}⁶e_g⁰) をとるため、磁性を担うのは Fe³⁺イオンの高スピン構造 (t_{2g}³e_g²) だけになる。すなわち、バルク PB では、磁性 (Fe³⁺) イオン間の距離が約 10 Å になってしまうため磁氣的相互作用が非常に小さく、結果的に T_c も約 5.5K と非常に低い値を示す。

PB 及びその構成金属やそれらの組み合わせを変えた場合の PB 類似体の磁気特性を決定

するスピン源は、遷移金属イオンの d 電子軌道となっており、CN 基を介した超交換相互作用によりその磁気特性が決定される。イオン間の距離が約 5 Å 程度と酸化物に比べると長距離になるために、その最近接のイオン間の相互作用のみを考えればよく、また結晶構造から各イオンは直行した配置となっており、その相互作用を考察するのが比較的容易である。従って、PB を基本とした分子設計は、機能性をもたせた分子材料を合成するのに最適な方法の一つであるといえる。そして、今日までに金属の種類やその組み合わせを変えることによって光誘起磁化^{9-12,17}、光磁極反転¹³⁻¹⁶、高温強磁性¹⁰⁰といった機能を発現する類似体が多く報告されている。一方で、PB 及びその類似体の界面活性剤（逆ミセル法）⁵⁴⁻⁶⁰、高分子⁷⁷⁻⁷⁸、フェリチン⁷⁹などによる微粒子化がおこなわれ、その物性評価も盛んに研究されている。また、PB はエレクトロクロミック材料としても注目され、表示材料への応用が期待されている¹⁰¹⁻¹⁰²。

逆ミセル法

一般的にナノ粒子を合成する方法として逆ミセル法がある³⁶⁻³⁸。逆ミセルとは、親油性溶媒に少量の水（親水性溶媒）と界面活性剤を添加して、水滴の周囲に形成される界面活性剤の球状集合体のことであり、マイクロエマルジョンとも呼ばれる。このシステムでは、油層中の分散水プールが化学反応場として動作することでナノ粒子が合成される。また、滴下する水の量によって、分散水プールのサイズが制御でき、そのサイズに伴った粒径ができる。さらに、マイクロエマルジョンの安定性（分散時間）は非常に高く、合成されたナノ粒子は容易に単離することが可能であるといったことも頻繁に用いられる理由である。近年では、この手法によって金属クラスター⁴²⁻⁴⁴、金属酸化物⁴⁵⁻⁴⁶、金属フッ化物⁵³、金属錯体⁵⁴⁻⁶⁰、半導体^{41,61-68}、りん光体⁶⁹など様々な微粒子が報告されている。すなわち、様々な微粒子の合成は、この逆ミセルをマイクロ反応場としてイオン反応、酸化還元反応、加水分解反応などの化学反応が利用できるという汎用性を示し、新しい反応場として期待されている。

4-3. 第4章 CdS 微粒子を修飾したプルシアンブルー微粒子の光磁化制御

前項で述べたように、有機フォトクロミック分子が磁性体の磁化変化に及ぼす影響には限界があると感じられた。そこで、光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。すなわち、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントの変化によるものではなく、磁性体そのものを全く異なる物質にすれば、より劇的な変化を見込めると考えた。本章において提案したシステムは、光では変化しないが、温度（サーモクロミック特性）、圧力（ピエゾクロミック特性）、電気（エレクトロクロミック特性）といった条件で異なる状態を有する物質と光応答性の物質を組み合わせた。具体的には、光伝導性半導体である CdS とエレクトロクロミック特性を有し、且つ分子磁性体である PB の複合を試みた。すなわち、電気によって異なる状態を有する PB と光伝導性を有する CdS を複合し、CdS の光誘起電子によって PB の電子状態を変化し、その磁気特性の制御を試みた。

はじめに、PB と CdS を用いた理由を説明する。PB を用いた理由は、4-2 項で述べたように、容易に微粒子合成でき、その磁気特性や光磁化変化のメカニズムを考察しやすい。そして、本システムでは、特に重要な要素であるエレクトロクロミック特性を有していることである。一方で CdS は、これまでと同様の手法により微粒子合成でき、最も基礎的な光伝導性半導体であるためである。光制御型磁性材料の開発のための設計指針から、このシステムでは光伝導性半導体である CdS 微粒子は、光によって電荷分離状態を起こすため異なる状態を取っているといえる。一方で、磁性体である PB 微粒子は、光によってエネルギー的に異なる状態を示すことは無いが、電気（電子）によって異なる状態を示す。すなわち、本システムでは PB 微粒子及び CdS 微粒子が設計指針の一つの条件（異なるエネルギー状態）を満たし、さらに大きな構造変化を伴わない。これは、分子磁性体を基本骨格としている光制御型磁性材料の設計指針の条件と一致している。また、磁気特性は PB 微粒子が担っている。

第3章と同様の手法により DDAB から形成される逆ミセル法により CdS 微粒子及び PB

微粒子を合成し、さらにその逆ミセルのマイクロ反応場を利用して微粒子同士を複合することで新規光制御型磁性材料を作製した (Figure 1-9)。この複合材料の光照射に伴う磁化変化

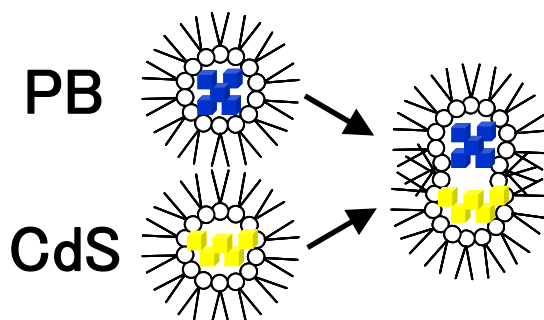


Figure 1-9. Schematic illustration for photocontrolled magnetization of CdS-modified PB nanoparticles.

を測定した結果、磁化は紫外光により減少し、ヒステリシスは消失した³⁰。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 微粒子はまた元の状態へと酸化し、磁気特性は回復した。すなわち、磁化の光 On/Off スイッチに成功した。この光磁化制御のメカニズムは、CdS 微粒子からの光励起電子が磁性 (Fe^{III}) イオンへ移動することによって、そのイオンを還元し、そして磁気特性を制御しているということから、予測した光磁化制御のメカニズムを示している。

本章では、この逆ミセルのマイクロ反応場に着目し複合したが、マイクロ反応場は微粒子合成に利用されているため、この概念は新規なものではない。新規な点は、別々に合成した微粒子をさらにこのマイクロ反応場を用いて、磁性体微粒子と半導体微粒子を複合させた点である。そして、光で磁気特性や色調を変化させた報告は、未だかつて報告がない。従って、これらの結果は、新規な光制御型磁性材料の創製のための材料設計と、光磁化制御のメカニズムの提案をしている。

以下に本章で扱った CdS について説明する。

CdS

量子サイズ効果を有する半導体微粒子は、単結晶あるいは大きな粒子などのバルク半導

体と分子の遷移領域に位置し、いずれとも異なった特性を示すことから様々な分野で注目されている材料である¹⁰³⁻¹⁰⁹。なかでも、半導体微粒子を光触媒・光増感剤として用いることにより、光エネルギーを化学及び電気エネルギーへ変換する研究が盛んに行われている。半導体微粒子のエネルギー（バンド）ギャップは粒径減少とともに増大し、粒子中に光生成した電子の還元力及び正孔の酸化力は大きくなる。この様な半導体微粒子を光触媒などに用いると、粒径の大きいバルク半導体ではエネルギー的に不可能であった反応でも進行させられる。

*n*型半導体である CdS は、最も基本的且つ技術的に重要な材料の 1 つである^{41,63-68}。そして今日まで、CdS の微粒子からバルクサイズの間それぞれの特性も多く報告されている。そして、微粒子では量子サイズ効果、非線形性の光学特性、不規則な蛍光が現れるといった特徴が観測されている。

4-4. 第5章 新規コバルト-鉄シアノ架橋錯体微粒子の光誘起磁気特性の評価

前章までは磁性体微粒子と有機フォトクロミック分子や光伝導性半導体微粒子を複合し新規光制御型磁性微粒子を開発してきた。これらの材料は、特に光応答性の化合物を磁性体微粒子へ複合することで光によるその磁気特性の制御を実現した。一方で、複合するにあたり特にカチオン性逆ミセルのマイクロ反応場に着目し利用してきた。この反応場を利用すると有機フォトクロミック分子を複合できるだけでなく機能性微粒子同士の複合にも有効であることが示された。一方で、この反応場は、以上の複合材料設計に有効だけでなく、特異な配位環境場をも提供することが知られている¹¹⁰⁻¹¹¹。本章では、この特異な配位環境場に着目し新規光機能性微粒子の創製を試みた。

本章では、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場が提供する特異な配位環境場を利用して新規コバルト-鉄 (CoFe) シアノ架橋錯体の微粒子化を試み、その光機能性を検討した。本章における CoFe シアノ架橋錯体微粒子は、従来報告されているコバルト-鉄プルシアンブルー (CoFePB)⁹⁻¹² と異なる点は、カチオン性逆ミセルの特異な配位環境場を利用し、Co^{II}

イオンの立体配置を四面体型に制御して（従来の CoFePB は八面体 Co^{2+} イオン (H_2O 配位子) 錯体と八面体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を原料としている。この合成法が一般的であり PB の項でも述べられている。) 合成されている。

この化合物の光照射に伴う磁気特性を評価したところ、可視光照射によって僅かながらスピン転移を示し、磁化の増加が確認された。この化合物の光誘起磁化のメカニズムは、表面と内部の金属イオンの価数や立体配置が異なることから複雑である。現在のところ、基本的な光誘起磁化のメカニズムは、従来の CoFePB と同様であると考えている。しかし、このカチオン性逆ミセルの特異な反応場を利用した新規微粒子の創製は、新たな材料の創製に利用できることを示したといえる。

コバルト-鉄PB (CoFePB)

CoFePB ($\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$) は、光誘起磁化現象を示し、1996 年に佐藤らによって、初めて発見された⁹。その光誘起磁化現象は $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ から $\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{Fe}^{\text{II-LS}}(t_2g^6e_g^0, S=0)-\text{CN}-\text{Co}^{\text{III-LS}}(t_2g^6e_g^0, S=0))$ への電荷移動吸収帯 (Intervallence Charge Transfer : IVCT バンド) を励起すると、電子移動が誘起されその状態が 150K 以下で保持される。このとき生成する $\text{Fe}^{\text{III-LS}}-\text{CN}-\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_2g^5e_g^0, S=1/2)-\text{CN}-\text{Co}^{\text{II-HS}}(t_2g^5e_g^2, S=3/2))$ の構造を有する準安定状態は 26K で磁気相転移を示し磁石としての性質を示す (Figure 1-10)。また、Verdaguer らは格子間へ K イオンだけでなく Rb、Cs といったアルカリ金属を挿入した場合の物性評価し¹¹²、橋本らは Na イオンを挿入して光誘起磁化効果を報告している¹²。さらに、佐藤らの実験¹¹ 及び川本らの計算結果¹¹³ より CoFe シアノ架橋錯体のスピン特性は配位子場の強さに依存することを指摘している。今日ではまた、電気的、光学的、磁氣的と言った多重機能性材料としても注目されている¹¹⁴。また、近年では、逆ミセル法などによる CoFePB 微粒子合成され、物性評価が盛んに行われている⁵⁵⁻⁵⁹。一方で、光機能性を付与した複合材料としても検討されている¹¹⁵⁻¹¹⁶。

カチオン性逆ミセル

4-2 項では、一般的な逆ミセル法を説明したが、ここでは特にカチオン性逆ミセルのミ

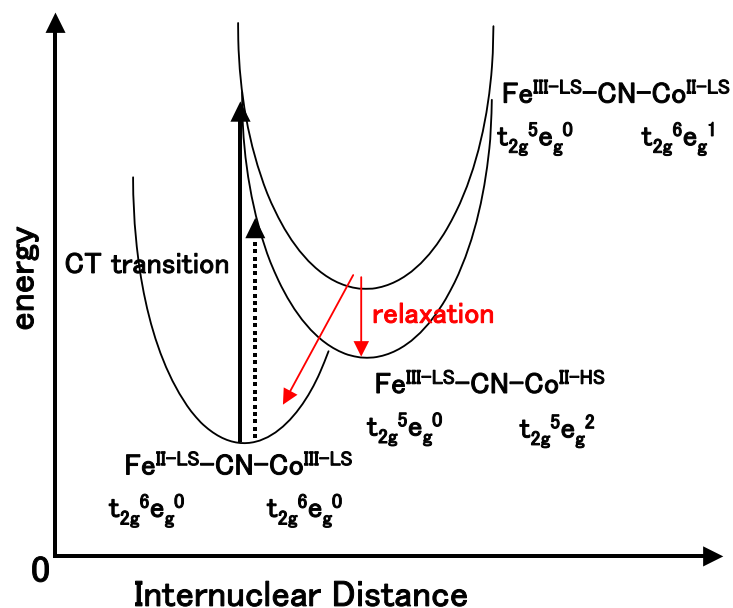


Figure 1-10. Potential energy diagram of electronic charge-transfer states for $\text{Rb}_{0.86}\text{Co}_{1.25}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$.

クロ反応場を説明する。すでに述べたように、逆ミセルの反応場は、様々な化学反応を進行させることが可能なため、微粒子合成に有効である。一方で、この反応場は、加えられた水が制限された環境（マイクロ反応場）において特異な配位環境を提供し、バルクでは不安定な化学種を安定化させることもできるので、配位化学や金属イオン触媒といった分野において注目されている。特に、この反応場において d^7 電子を持つ遷移金属のコバルト (Co^{II}) イオンが、サーモクロミック特性を見出すことが報告されている¹¹⁰⁻¹¹¹。これは、カチオン性逆ミセル内における温度の変化によって、配位子 (H_2O) の吸脱着がおり、容易に八面体から四面体へと立体配置を変えるためである¹¹⁷。すなわち、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場は Co^{II} イオンの配位環境を制御することが出来ることを示している。また AOT 分子からなるアニオン性分子から形成される逆ミセル内では Co^{II} イオンの立体配置の制御は出来ない。これは、界面活性剤の対イオンが Na^+ イオンかハロゲン (Cl^- や Br^-) イオンかの違いによる。すなわち Co^{II} イオンへ配位できるかどうかで、立体配置が制御される。

5. 測定装置及び方法

- 紫外-可視吸収分光測定装置 (UV-visible absorption spectroscopy、V-560、JASCO) を使用し、室温及び低温 (9K) において光照射前後の吸収帯の観測をおこなった。
- フーリエ変換赤外分光測定装置 (FT-IR : Fourier Transform Infrared、FT/IR-660 Plus、JASCO) を使用し、室温及び低温 (9K) において光照射前後の物性評価をおこなった。また、SnO₂ 基板上の PB 薄膜の測定には反射測定装置 (RF-81S 型) を使用した。
- ⁵⁷Fe Mössbauer 分光測定装置 (model 222 (⁵⁷Co/Rh 線源)、Topologic Systems) を利用して鉄の電子状態を観測した。
- 極低温装置 (クライオスタット) (Nagase Electronic Equipments Service Co., Ltd.) を使用して低温 (9K) にし、UV-vis 吸収、IR、⁵⁷Fe Mössbauer 分光測定をおこなった。また、測定の際に同時に光照射ができるように改造されている。
- 蛍光測定装置 (Fluorecence spectroscopy、FP-6500、JASCO) によって室温において蛍光特性を観測した。
- 環境制御型走査型電子顕微鏡 (ESEM : Environmental Scanning Electron Microscope、XL30、NIKONIntec.) によって材料の形状の評価をおこなった。
- エネルギー分散型 X 線分析 (EDX : Energy dispersive X-ray analysis) (ESEM 付属) によって材料の元素分析を行った。
- 電界放射形透過型電子顕微鏡 (FE-TEM : Field Emission Transmission Electron Microscope、TECNAI F20、Philips) によって材料の形状の評価及び格子像を観察した。
- 超伝導量子干渉素子 (SQUID : Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer、MPMS-5S、Quantum Design) を使用し磁気特性を評価した。また、光を照射しながら磁気特性を測定できるように改造されている。
- 超高圧 Hg 紫外光源 (SP-7 SPOT CURE、USHIO) 可視吸収フィルターを使用 ($\lambda_{\max}=360\text{nm}$) して紫外光を照射した ($1.0\text{mW}/\text{cm}^2$)。
- Xe 可視光源 (XFL-300、Yamashita Denso) 紫外吸収フィルターを使用 ($\lambda_{\max}=400\text{-}700\text{nm}$)

して可視光を照射した ($1.0\text{mW}/\text{cm}^2$)。

- 粉末 X 線回折装置 (XRD : X-ray diffraction、D8 ADVANCE、Bruker AXS) を使用して構造解析をおこなった。
- 蛍光 X 線分析顕微鏡 (XRF : X-ray fluorescence analysis、XGT-2000、HORIBA) を使用して元素分析をおこなった。
- 光電子分光装置 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy、JPS-9000MC、JEOL) 構成元素の結合エネルギーを観測した。
- ポテンショガルバノスタット (HSV-100、HOKUTO DENKO) を使用して SnO_2 ガラス電極上に PB 薄膜を作製した。そして、そのエレクトロクロミック特性を観察した。
- 超音波照射機 (VCX-750、Sonic and Materials) を使用した。
- 遠心分離機 (H-103N、KOKUSAN) を使用した。

第2章

両親媒性スピロピランを複合した
酸化鉄微粒子の光磁気特性制御

**Photoconrollable Magnetic Vesicle of
Amphiphilic Spiropyran Containing Iron Oxide Nanoparticles**

1. 序

室温で強磁性体である酸化鉄微粒子と代表的なフォトクロミック分子で且つ両親媒性である SP1822 を複合した (Figure 2-1)。一般に、スピロピラン類は、種類の豊富な事や光感

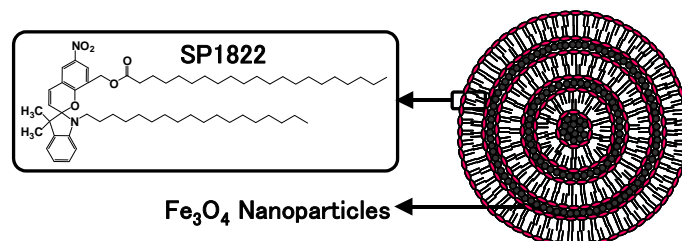


Figure 2-1. Schematic illustration for compound 1 and 2.

受性が比較的高い事から、アゾベンゼンとともに代表的なフォトクロミック化合物として注目されている³⁴⁻³⁵。本研究で使用した SP1822 は、LB (Langmuir-Blodgett) 膜中⁸¹⁻⁸²、ベシクル中⁸³⁻⁸⁴、液晶中⁸⁵といった特殊な環境場においてのみ、紫外光照射に伴って PMC 型から J 会合体 (J-aggregate) へと異性化することがすでに知られている (Figure 1-3)。一方で、磁性体として使用した酸化鉄 (微粒子) はフェリ磁性体 (フェライト) であり、高周波用磁心や磁石あるいは磁気記録材料として今日において重要な役割を果たしている⁸⁶⁻⁹⁰。

本章では、はじめに、SP1822 の光異性化に伴う体積変化を考慮し、高分子 (PVA : polyvinylalcohol) マトリックス中に分散させたシステムを試みた。その結果、PVA 薄膜中において SP1822 はベシクルを形成し、そのベシクル内部へ酸化鉄微粒子を複合することに成功した。また、光照射に伴う磁気特性は、紫外光照射によってその磁化は増大した。しかし、PVA をマトリックスとして用いたため、複合材料のシステムが複雑化し、光制御のメカニズムの考察も困難となった。具体的には、PVA の分子配向や熱相転移といった化学的及び物理的な特性が、この複合システムに影響を及ぼすことを考慮していないことである。そこで、PVA の役割及び光磁化増大のメカニズムを詳細に検討するために、PVA を除いた同様のシステムを構築し、検討を行った。その結果、紫外光照射により磁化の増大が観測された。

2. 実験

2-1. PVA マトリックス中における SP1822 と酸化鉄 (Fe_3O_4) 微粒子の複合

SP1822(1',2'-Dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-octadecyl-8-docosanoyloxymethylspiro[2H]-1-benzopyran-2,2'-[2H]indol)は林原生物化学研究所から、塩化第一鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 塩化第二鉄六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、25%アンモニア水 (NH_4OH)、46~50%塩化ポリジアリルジメチルアンモニウム (PDDA : polydiaryldimethylammonium chloride) 溶液、ポリビニルアルコール (PVA : polyvinylalcohol、重合度 900~1100、完全けん化型) は和光からそれぞれ購入した。

SP1822 (0.018g) を水 (20ml) に加え、超音波分散させた (1mM)。一方、 Fe_3O_4 微粒子は論文に従って次のように合成した⁸⁰。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.40g) と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.09g) を窒素雰囲気下で水 (5.0ml) に溶解した。これら混合水溶液を 25% NH_4OH 水 (25ml) にゆっくり滴下した。 NH_4OH 中に加えると直ちに黒色沈殿物が生じ、酸化鉄を作製することができた。この溶液を遠心分離させ上澄み液は除き、新たに NH_4OH (30ml) を加えた。一方で、PDDA (5.0g) を NH_4OH (20ml) に溶解した。この PDDA/ NH_4OH 水溶液へ合成した酸化鉄/ NH_4OH 水溶液をゆっくり滴下し、超音波分散させた。これは Fe_3O_4 微粒子の表面が PDDA により被覆されており、水中に分散されている。

複合薄膜は SP1822 分散水溶液 (0.2ml) と PVA (5%wt) 水溶液 (2.0ml) を混合、攪拌した。そして、この水溶液へ合成した Fe_3O_4 /PDDA 水溶液 (0.1ml) を滴下し、攪拌した。この混合溶液をキャストし複合膜を作製した。以下、この PVA をマトリックスとした複合材料を化合物 **1** (Compound 1) とする。

2-2. SP1822 と Fe_3O_4 微粒子の複合

磁性流体である Fe_3O_4 微粒子水溶液 (Cat. No : P-0801) はフェローテックから購入した。購入した Fe_3O_4 微粒子の平均粒径は 10nm である。

SP1822 (0.018g) を水 (20ml) に加え、超音波分散させた (1mM)。 Fe_3O_4 微粒子水溶液

(0.5ml) を水 (50ml) で希釈した。希釈した Fe_3O_4 水溶液 (0.1ml) と SP1822 分散水溶液 (0.2ml) を混合、攪拌した。この複合水溶液を基板へキャストし固体複合薄膜を作製した。以下、この複合材料を化合物 **2** (Compound 2) とする。

それぞれ作製した **1** 及び **2** の複合様式を説明する。**1** において合成した Fe_3O_4 微粒子は、高分子 (PDDA) 被覆をしており、親水性を示す。この親水性の効果と SP1822 ベシクルの特に親水性部位との相互作用によって Fe_3O_4 微粒子が SP1822 ベシクル中へ挿入されていると考えられる (Figure 2-2a)。一方で、**2** においては、購入した Fe_3O_4 微粒子のため詳しい組成は不明であるが、一般的な水溶性磁性流体の作製法を参考にすると、その表面は、二分子膜で被覆されている¹¹⁸⁻¹¹⁹。すなわち、一層目は、微粒子と化学修飾され、疎水性部位を外側へ向け、二層目はその疎水性部位と相互作用するように界面活性剤が吸着した二分子膜で被覆されている (Figure 2-2b)。模式図では、比較的隙間がありベシクル中に分散している様子を示したが、実際は隙間無く凝集した状態でベシクル内部へ挿入されていると考えられる。

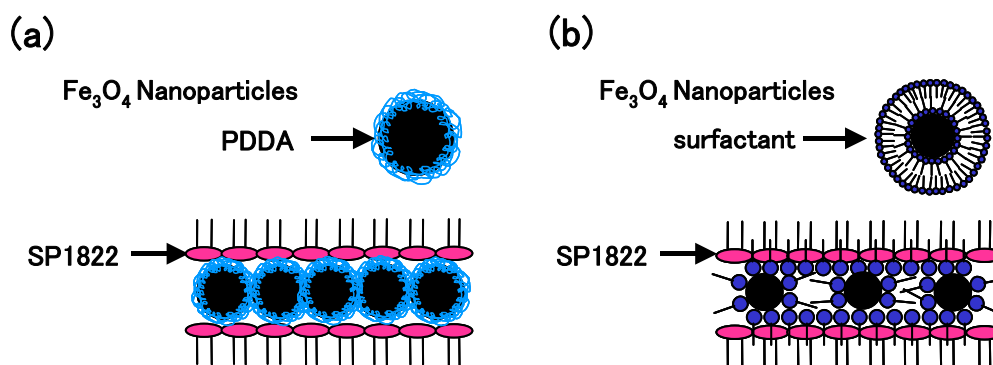


Figure 2-2. Schematic illustration of the interaction between SP1822 and Fe_3O_4 nanoparticles for (a) compound 1 and (b) compound 2.

3. 結果及び考察

3-1. 光照射前後における UV-vis 吸収スペクトル及び SEM 観察

1 の UV-vis 吸収スペクトルを室温にて測定したところ、光照射前は可視領域にはほとんど吸収を示さず、紫外領域である 340nm に吸収を示した (Figure 2-3)。この吸収はスピロピロ

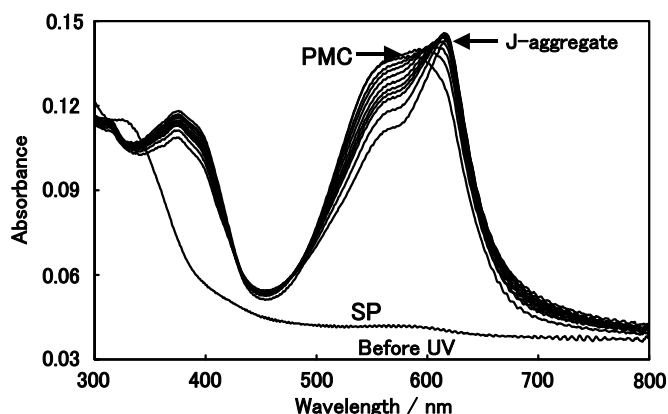


Figure 2-3. Absorption spectra for 1 with UV light illumination. The spectra were recorded during the illumination from t = 0 min to t = 180 min at room temperature.

ランを構成するクロメン環の π - π^* 遷移に起因するものである³⁴⁻³⁵。これは、SP型では、この両環が直行しているために π 電子が共役できないことによりスピロピランを構成するそれぞれ別々の成分の吸収が現れるためである。以上の結果より、光照射前では1はSP型をしていることが示唆される。続いて、紫外領域に吸収があることから1へ紫外光照射をすると濃紫色を呈し380、580nmに強い吸収が現れた。これは光照射に伴い異性化が進行し π 電子が分子内を共役することにより可視領域に強い吸収が現れた。すなわち着色体であるPMC型に異性化したことを示している。そして、これらの吸収はそれぞれ π - π^* 、 n - π^* 、分子内CT吸収に起因するものである³⁴⁻³⁵。さらに、紫外光を照射し続けると620nmに鋭い吸収帯が出現した。この620nmの吸収はJ会合体に起因すると考えられる⁸¹⁻⁸⁵。紫外光照射後に可視光を照射した結果、PMC型に起因する吸収は可逆性を示したが、J会合体に起因する吸収は変化しなかった。その後、紫外光を照射するとSP型からPMC型への異性化を示し、光異性化は何度も繰り返された。以上のことから、固体状態では、SP型から着色体であるPMC型は可逆性を示すが、J会合体を形成すると可逆性は示さないことが確認できた。

次に、**1**の形状及び Fe_3O_4 微粒子複合化を確認するために、SEM観察及びEDXによるベシクル内部の鉄の分析を行った。その結果、光照射前ではSP1822による平均 $1\mu\text{m}$ 程度のベシクルを形成していることが確認でき、サイズから多層二分子膜であると考えられる (Figure 2-4a)。そして、ベシクル内部のEDX元素分析をしたところ、鉄の存在が確認できた (Figure 2-4b)。この結果は、ベシクル内部には Fe_3O_4 が存在していることを意味し、 Fe_3O_4 微粒子が複合されていることを示唆している。

そして、紫外光照射後のSEM観察ではベシクルの形状が球状からシリンダー状になっている様子が観察できた (Figure 2-4c)。これは、紫外光照射によりSP1822分子がSP型からPMC型への異性化を経て、さらにJ会合体を形成することによって引き起こされた分子集合体の形状変化であると示唆される。また、この形状 (シリンダー状) は紫外光照射後に可視光照射や熱処理を施しても、再び元の状態に戻らなかった。

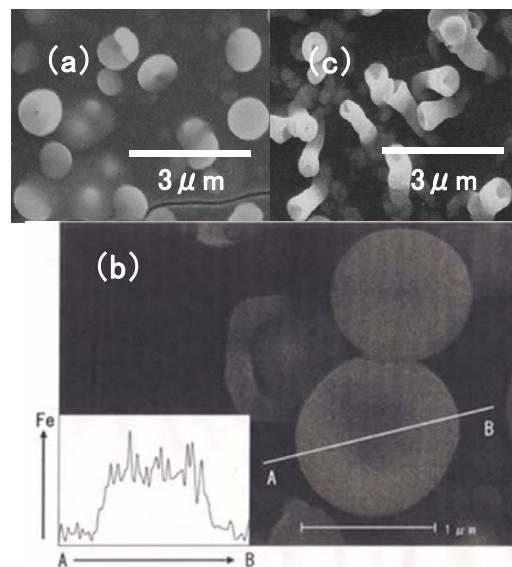


Figure 2-4. SEM images of **1**, (a) before illumination and (b) EDX analysis along the line indicated, showing the relative intensity for Fe along the line (arrow indicates increasing intensity). (c) SEM image of **1** after 60 min UV light illumination.

3-2. 光照射に伴う磁気特性制御

1の磁気特性を室温 (300K) において測定した。はじめに、磁化の磁場依存性を測定した結果、保磁力及び残留磁化がない超常磁性を示した (Figure 2-5)。これは、合成した Fe_3O_4

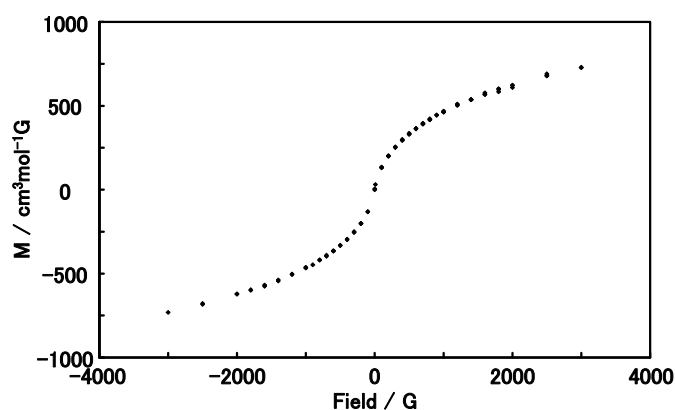


Figure 2-5. Field dependence of the magnetization for 1 at 300 K before illumination.

が微粒子であるために磁気相互作用が非常に弱くなったと考えられる。一般的に、超常磁性は強磁性体または反強磁性体の微粒子の集合体に見られる特殊な磁気特性であり、比較的弱い磁場で磁気飽和の傾向を示すにも関わらず、磁気ヒステリシスを示さないことや、磁化率は低温度でキュリーの法則に従う点が特徴である⁴⁵⁻⁵²。それは、個々の微粒子が強磁性としての磁気モーメントを束縛する磁気異方性エネルギーよりも熱的エネルギーが大きくなる高温では、普通のスピン常磁性と同様に各粒子の磁気モーメントの向きが乱雑となって全体としての磁気が打ち消され、外部からの磁場によって初めて磁化が起こるからである。1個の粒子の磁化は、その異方性エネルギー vK_u (v : 体積、 K_u : 磁気異方性定数)によって容易磁化方向の一つに向いている。この v あるいは、 K_u が小さくなると vK_u も小さくなるが、もし熱エネルギー kT よりも小さくなるようなときは、磁化は kT によって反転し、逆の容易方向に向き直ることができるようになる。十分に kT が大きければ、磁化は自由に方向を変えて全体の磁化は失われてしまう。1個1個の粒子が、常磁性体の原子磁気モーメントのように振舞うので、これを超常磁性とよぶ。しかし、それほど体積が小さくなく超常磁性にまでならなくても、熱統計的な磁化の逆転はいつまでも起こりうる。これによる緩和時間は $\tau = \tau_0 \exp(vK_u/kT)$ と与えられ、ネールの計算によれば $\tau_0 = 10^{-9}$ 秒である。実験的に観測されやすい τ として100秒をとると、 $vK_u \approx 25kT_B$ となる。この $\tau = 10^2$ 秒になる温度 T_B をブロッキング温度とよんでいる。そして体積 v や磁気異方性が変われば τ もまた変化する。すなわち、 T_B は粒径(体積)の変化や結晶及び形状変化に伴う磁気異方性などに反映され

る。この T_B を決定するためには、零磁場冷却磁化測定 (ZFC : zero field cooled) を測定すればよく、より体積や磁気異方性が大きくなれば、 T_B はより高温側へ移動する。また、 T_B はその物質あるいはシステムに依存するため、全く同じ (体積の) 試料を同じ条件で測定した場合は、常に同じ値が得られると考えられるので、誤差はないと思われる。

室温 (300K) 及び 1mT において紫外光を照射すると、磁化が $72.8\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{G}$ から $76.6\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{G}$ まで増加し、その増加率は 5% である (Figure 2-6)。一方で、可視光照射による磁化の変化は観測されなかった。従って、この磁化増大のメカニズムにはいくつかの要因が考えられる。今までの現象をおさらいすると、紫外光照射によって SP1822 は J 会合体を形成し、さらに SEM 観察によると SP1822 ベシクルの形状が変化していた。これらの結果より、この磁化の増大は、SP1822 の J 会合体に誘起され、 Fe_3O_4 微粒子が凝集し、体積が増大したことか、あるいは形状が変化したことに起因すると考えられる。すなわち、紫外光照射に伴って SP1822 分子が J 会合体を形成すると同時にベシクルの形状が変化し、 Fe_3O_4 微粒子が凝集することで体積が増したたということと、J 会合体の形成に伴う、ベシクルの形状変化によって、内部の Fe_3O_4 微粒子の形状変化が起こり、その結果、形状磁気異方性が現れたことである。また、一方で、J 会合体は双極子モーメントが平行に配列することで形成される。形成された J 会合体による強力な双極子モーメントが Fe_3O_4 微粒子の表面鉄イオンへ静電的な相互作用を誘起させたことによって、 Fe_3O_4 微粒子表面に磁気異方性が生じ磁化が増大した可能性も考えられる。この紫外光による磁化増大は、以上に述べたように体積や磁気異方性の変化が及ぼした効果であると示唆された。

この紫外光照射に伴う磁化増大のメカニズムをより詳しく考察するために、紫外光照射前後における ZFC 磁化測定を行った結果、光照射前の T_B は 68K であったのに対し、紫外光照射後では 70K であった (Figure 2-7b)。 T_B の高温側への移動は、体積変化や異方性が要因であることはすでに述べた。紫外光照射前後で系内の鉄元素の量や系全体の体積は変化しないことから、この磁化の増大は特に体積変化ではなく磁気異方性が変化したことが要因であると示唆される。さらに、ベシクルの形状が変化していることから、それに伴い内部の

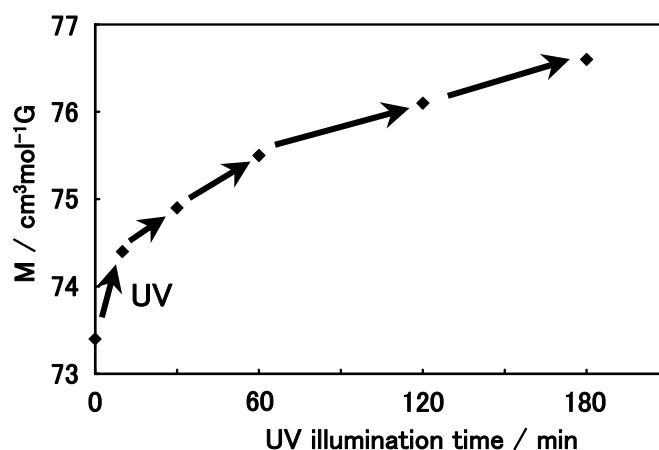


Figure 2-6. Magnetization for 1 induced by UV light illumination at 300 K with an external magnetic field of 1 mT. The magnetization was recorded during the illumination from t = 0 min to t = 180 min.

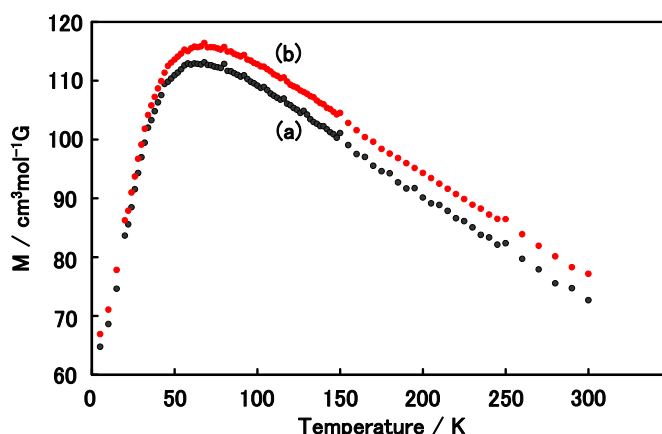


Figure 2-7. Normalized zero-field-cooled magnetization vs temperature with an external magnetic field of 0.5 mT for 1 (a: black circle) before illumination and (b: red circle) after 180 min UV light illumination.

Fe₃O₄ 微粒子の形状が変化し、その結果、形状磁気異方性が現れたと示唆される。そして、磁気特性に関わる鉄元素の状態を直接観測するために、室温における ⁵⁷Fe Mössbauer スペクトルを紫外光照射前後において測定した。その結果、常磁性成分（二重線）が、紫外光照射前では 49% であり、紫外光照射後では 43% であった（Figure 2-8）。この変化は、強磁性成分が増大していることを示し、紫外光照射による磁化の増大と一致している。また、この結果は、SP1822 の J 会合体が形成することによる強力な双極子モーメントと Fe₃O₄ 微粒子との静電的な相互作用を示唆している。以上をまとめると、紫外光照射に伴う SP1822 分子の J 会合体の形成に伴ってそのベンシクルの形状が変化し、その結果内部の Fe₃O₄ 微粒子の

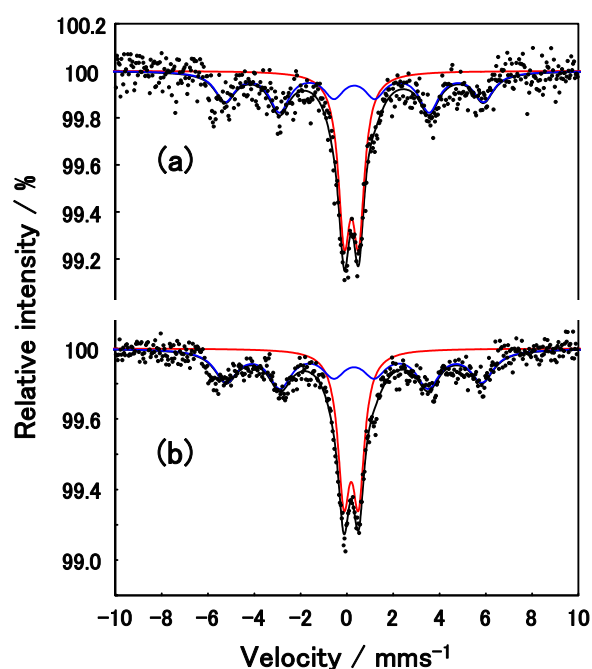


Figure 2-8. ^{57}Fe Mössbauer spectrum for **1** before and after UV light illumination at room temperature, (a) before illumination and (b) after UV light illumination for 180 min.

形状変化が起こることで、形状磁気異方性が現れ、磁化が増大したこと、加えて、J会合体が誘起する強力な双極子モーメントと Fe_3O_4 微粒子の表面鉄イオンとの静電的な相互作用によって、 Fe_3O_4 微粒子表面に磁気異方性が生じ、磁化が増大したことである。すなわち、この紫外光による磁化増大は、SP1822 (J会合体) の双極子モーメントと磁性体との物理的、化学的な変化によって磁気異方性が変化したことによると示唆された。また、合成して得られた Fe_3O_4 微粒子のみに光を照射しても、磁気特性含めその他の物性の変化は無かった。

1 では SP1822 の光異性化に伴う体積効果を考慮し、自由度を付与するために PVA をマトリックスとして用いた。この PVA は実験を進めるにあたり、光照射しても特に変化はなかった。すなわち、目的通りマトリックスとして作用していたと考えられる。しかし、PVA 分子配向や温度による相転移といった本来の特性を考慮していない。従って、これまで提案した光磁化増大のメカニズムは、PVA の役割を把握しなければ完全には説明できない。そこで、PVA の役割と光磁化増大の現象をさらに詳しく検討するために、PVA を除去した化合物 **2** を作製した。

3-3. SP1822 分散水溶液及び固体キャスト膜状態の光異性化

はじめに、酸化鉄微粒子を複合していない SP1822 分散水溶液及び、その固体キャスト膜の室温における UV-vis 吸収スペクトルを測定した。SP1822 分散水溶液は、光照射前は可視領域にはほとんど吸収を示さず、紫外領域である 340、270、240nm に吸収を示した (Figure 2-9)。これらの吸収はスピロピランを構成するインドリン環及びクロメン環の π - π^* 、 n - π^* 遷移に起因するものである。これは、SP 型では、この両環が直行しているために π 電子が共役できないためである。従って、分散水溶液中では SP 型をしていることが示唆された。紫外領域に吸収をもつ、この分散水溶液 (紫外領域に吸収があるので) へ紫外光照射をすると分散溶液は濃紫色を呈し 380、580nm に吸収が現れた。これは閉環型 (電子が共役できない) から開環型へと異性化すると同時に π 電子が分子全体に共役するためである。従って、この吸収スペクトルは着色体である PMC 型に異性化したことを示した。そして、これらの吸収は π - π^* 、 n - π^* 、分子内 CT 吸収に起因するものである。さらに、紫外光照射を続けても J 会合体に起因する吸収は確認されなかった。一方で、紫外光照射後に可視光照射したところ、光照射前の状態に戻り可逆性を示し、この光異性化は何度も繰り返された。

続いて SP1822 分散水溶液を石英基板上にキャストし、分散水溶液と同様の測定を行った。分散水溶液と同様に、光照射前は可視領域に吸収を示さなかった (Figure 2-10a)。すなわち、光照射前では SP 型をしていることが示唆された。紫外領域に吸収をもつ、この固体試料へ紫外光照射すると、PMC 型に起因する 580nm に強い吸収が現れた。紫外光照射後に可視光照射を行った結果、PMC 型に起因する吸収は無くなり、SP 型へと変化し可逆性を示した。またこの光異性化は何度も繰り返された。一方で、紫外光を照射し続けると分散水溶液では確認されなかった 620nm に鋭い吸収ピークが出現した (Figure 2-10f)。この 620nm の吸収は J 会合体に起因する。その後、J 会合体が形成された状態へ、可視光照射しても、PMC 型に起因する吸収は減少するが、J 会合体に起因する吸収は変化無かった。以上のことから、固体状態では、SP 型から着色体である PMC 型は可逆性を示すが、J 会合体を形成すると可逆性は示さないことが確認できた。

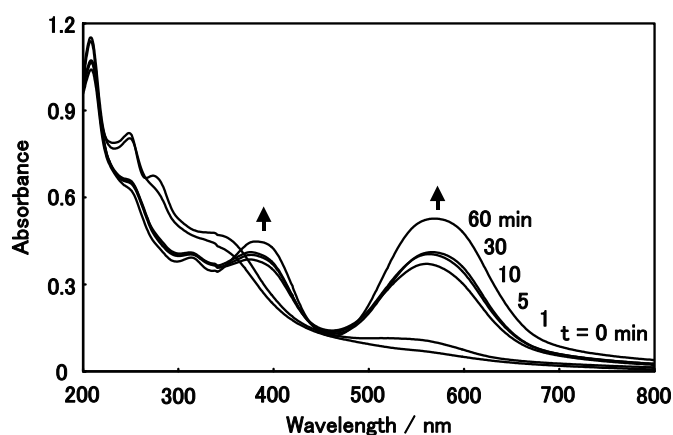


Figure 2-9. Absorption spectra of SP1822 dispersed aqueous solution on illumination with UV light. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 60$ min at room temperature.

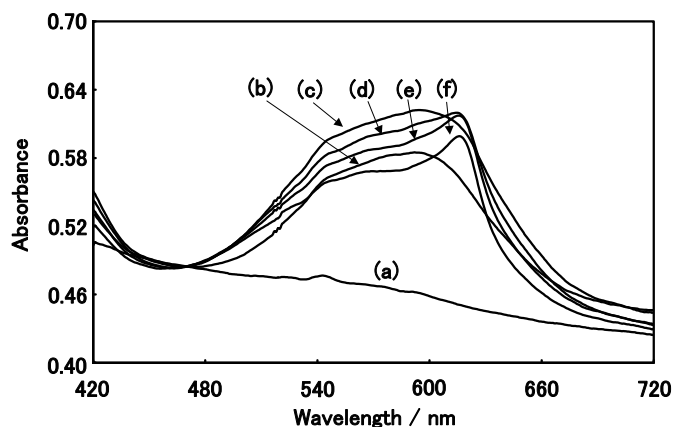


Figure 2-10. Absorption spectra of the SP1822 aqueous solution cast onto a quartz plate on illumination with UV light. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 180$ min at room temperature (a) before illumination, and after UV illumination for (b) 1 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, and (f) 180 min.

次に、この固体試料の形状を確認するためにシリコン基板上に分散水溶液をキャストし、SEM 観察を行った。その結果、光照射前では直径が平均 $1 \mu\text{m}$ 程度のベシクル構造をしていた(Figure 2-11a)。また、サイズから多層二分子膜であると考えられる。そして紫外光照射後の SEM 観察では、ベシクル同士が会合・集合している様子が観察できた(Figure 2-11b)。これは、紫外光照射によって SP1822 が J 会合体を形成することによって、ベシクル間の静電的な相互作用から会合及び集合していったものと考えられる。また、紫外光照射後に可視光照射や熱処理をしても、この SP1822 ベシクルの凝集は、再び元の分離及び独立した状

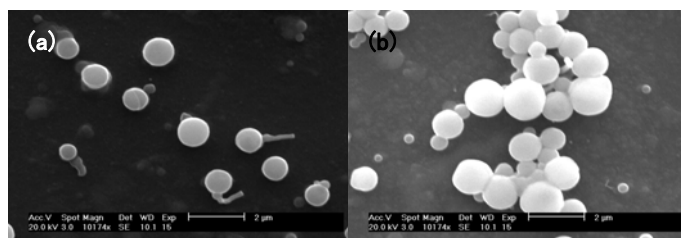


Figure 2-11. SEM images of SP1822 vesicles cast onto a silicon wafer, (a) before illumination, and (b) after 60 min UV illumination.

態に戻らなかった。PVA をマトリックスとして利用したシステムでは、紫外光照射前後において SP1822 ベシクルが球状からシリンダー状へと形状を変化させた (Figure 2-4)。しかし、PVA を除去したシステムでは、紫外光照射前後においてベシクルの形状は、特に球状のまま変化していなかった。このことから、マトリックスとして使用した PVA が SP1822 ベシクルの形状を制御していることを示唆している。そして、このベシクルの形状変化は、特に PVA の分子配向の効果が関与していると考えられる。すなわち、マトリックスとして使用した PVA が、複合材料の一部になっていたことが考えられる。

SP1822 ベシクルの密度が同じ場合、分散水溶液中では分子及び分子集合体の自由度が固体状態と比較すると十分に高いので、会合及び凝集といった分子間の相互作用が起こらないと考えられる。また、UV-vis 吸収スペクトルにおいて観測された 620nm の吸収は、J 会合形成に起因する吸収であると述べた。すなわち、SEM 観察から確認されたベシクル同士の凝集や会合は、光異性化に伴う SP1822 分子の J 会合体に誘起され、SP1822 ベシクル同士の静電的相互作用によるものであると考えられる。

3-4. 化合物 2 の光異性化に伴う UV-vis 吸収スペクトルと SEM 観察

2 の水溶液及び固体状態の UV-vis 吸収スペクトルは 3-3 項と同様の結果を示した。照射前では、それぞれの状態において可視領域では吸収を示さなかった。2 の水溶液では、光異性化 (SP 型→PMC 型) は可逆に何度も繰り返され、また紫外光照射を続けても J 会合体に起因する吸収は現れなかった (Figure 2-12)。一方、固体状態においては、SP 型から PMC

型の光異性化は可逆的に繰り返されたが、紫外光照射を続けると、J 会合体に起因する吸収が出現した (Figure 2-13)。しかし、 Fe_3O_4 微粒子を複合化していない SP1822 固体薄膜の吸収スペクトルと比較すると、J 会合体に起因する吸収波形はブロードになっていることから、 Fe_3O_4 微粒子及び粒子を被覆している界面活性剤がベシクルを形成している SP1822 分子間の隙間に挿入されたことによって J 会合体が形成されにくくなっていると考えられる。すなわち、J 会合体に起因するブロードな吸収は、SP1822 ベシクル内部に Fe_3O_4 微粒子が取り込まれたことを示唆している。次に、**2** の形状及び Fe_3O_4 微粒子の複合を確認するために、SEM 観察及び EDX によりベシクル内部の鉄の分析を行った。その結果、SP1822 による平均 $1\mu\text{m}$ 程度のベシクルが確認でき、ベシクル内部の EDX による元素分析をしたところ、鉄の存在が確認できた (Figure 2-14a)。この結果は、ベシクル内部に Fe_3O_4 微粒子が複合されていることを示唆している。そして、 Fe_3O_4 微粒子の粒径が 10nm ということ を考慮すると、このベシクル内部には Fe_3O_4 微粒子が無数に存在すると考えられる。続いて、紫外光照射後の SEM 観察では、数個のベシクルが会合及び集合している様子が確認できた (Figure 2-14b)。これら SEM 観察は、3-3 項と同様の結果になった。すなわち、 Fe_3O_4 微粒子複合前後において SP1822 ベシクルの形状変化など異なる状態変化は見られなかった。この結果は、やはりマトリックスとして使用した PVA が SP1822 ベシクルに影響を及ぼしていることを示している。従って、SP1822 ベシクルの形状を制御した要因は、 Fe_3O_4 微粒子ではなく PVA であることが結論付けられる。

2 の密度が同じ場合、分散水溶液中では分子及び分子集合体の自由度が固体状態と比較すると十分に高いので、会合及び集合といった分子間の相互作用が起こらないものであると考えられる。また、UV-vis 吸収スペクトルにおいて観測された 620nm の吸収は、J 会合体の形成に起因する吸収であると述べた。すなわち、SEM 観察から確認された SP1822 ベシクルの会合や集合は、光異性化に伴う SP1822 分子の J 会合体に誘起され、その静電的な相互作用によって起こったと考えられる。

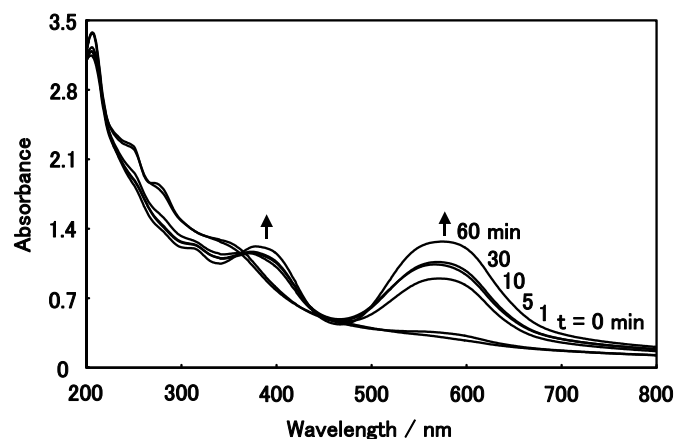


Figure 2-12. Absorption spectra of dispersed aqueous solution of 2 on illumination with UV light. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 60$ min at room temperature.

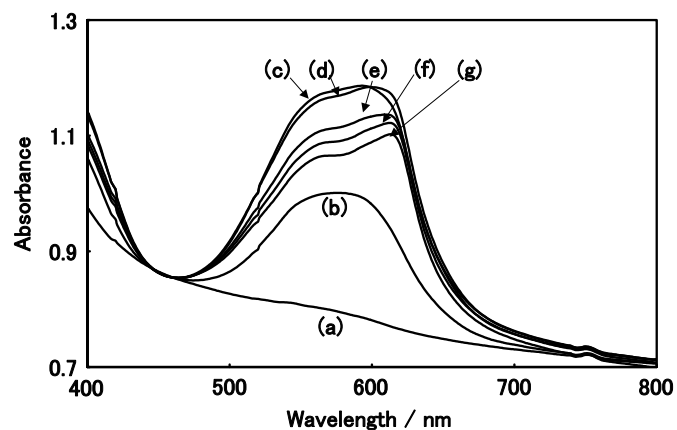


Figure 2-13. Absorption spectra of 2 cast onto a quartz plate on illumination with UV light. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 180$ min at room temperature (a) before illumination, and after UV illumination for (b) 1 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, and (f) 180 min.

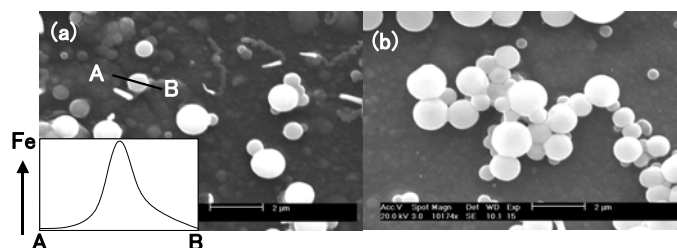


Figure 2-14. SEM images of 2 cast onto a silicon wafer, (a) before illumination and (b) after 60 min UV illumination. The inset in (a) shows EDX analysis along the line indicated, showing the relative intensity for Fe along the line (arrow indicates increasing intensity).

3-5. 化合物 2 の光照射に伴う磁気特性の評価

2 の磁気特性を室温 (300K) において測定した。はじめに、磁化の磁場依存性を測定した結果、保磁力及び残留磁化がない超常磁性を示した (Figure 2-15)。これは、使用した Fe_3O_4 が粒径 10nm 程度であるために、室温では強磁性相互作用がなくなっている。室温 (300K) 及び 1mT において紫外光照射を行うと、磁化が $2.53 \times 10^6 \text{emu/g}$ から $2.58 \times 10^6 \text{emu/g}$ まで増加し、増加率は 2% である (Figure 2-16)。一方で、可視光を照射しても磁化の変化は観測されなかった。この紫外光照射に伴って増加した磁化について考察するために、ZFC 磁化測定を行った結果、光照射前の T_B は 215K であったのに対し、紫外光照射後の T_B は 220K であった (Figure 2-17)。また、購入した Fe_3O_4 微粒子へ光照射しても、磁気特性及びその他の物性の変化は観測されなかった。

3-2 項と同様に、紫外光照射によって磁化は増大した。しかし、その磁化の変化率に注目すると、1 が 5% であるのに対し 2 が 2% であった。また、UV-vis 吸収スペクトル及び SEM 観察より、1 では SP1822 の J 会合体に起因する強い吸収や SP1822 ベシクルの形状変化が顕著に見られたが、2 では J 会合体に起因する吸収、ベシクルの形状や大きさの変化が顕著には観測されなかった。それらの対照的な結果は、磁化の変化率に反映されていると考えられた。特に、1 では J 会合体による影響が強いと考えられ、UV-vis 吸収スペクトルの結果からも明らかである。加えて、SEM 観察による SP1822 ベシクルの形状変化は、その内部の Fe_3O_4 微粒子の形状変化を誘起し、その磁気特性を大きく左右していることも示唆している。しかし、一方で、2 は UV-vis 吸収スペクトルからでは、それほど強力な吸収ではないが J 会合体を形成している、しかしベシクルの形状変化は見られなかった。以上の結果から、紫外光照射に伴う磁化の増大は、J 会合体が誘起する強力な双極子モーメントと Fe_3O_4 微粒子の表面鉄イオンとの静電的な相互作用によって、磁気異方性が生じ、磁化が増大したというメカニズムであると考えられる (Figure 2-18a)。しかし、形状変化も顕著であることから、多少は SP1822 ベシクルの形状変化に伴う内部の Fe_3O_4 微粒子の形状変化による効果もあると考えられる (Figure 2-18b)。

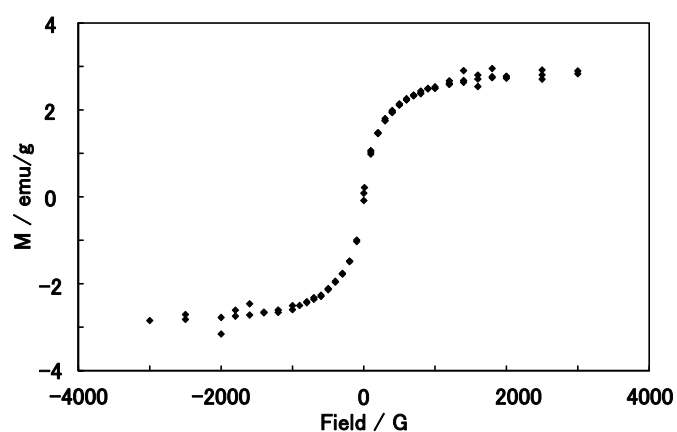


Figure 2-15. Magnetization vs applied magnetic field for 2 cast onto a glass substrate at 300 K.

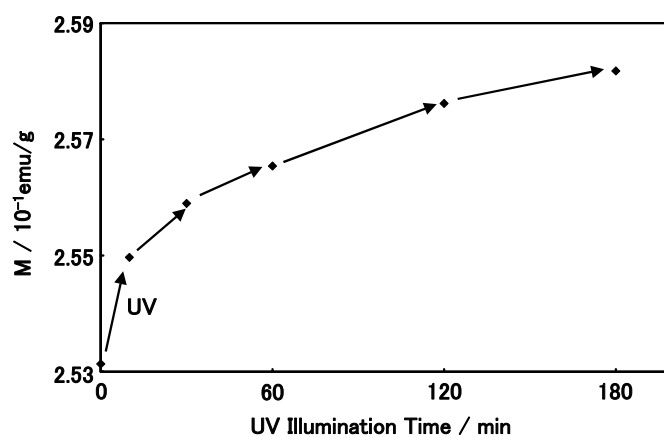


Figure 2-16. Magnetization for 2 cast onto a glass substrate induced by UV light illumination at 300 K with an external magnetic field of 1 mT. The magnetizations were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 180$ min.

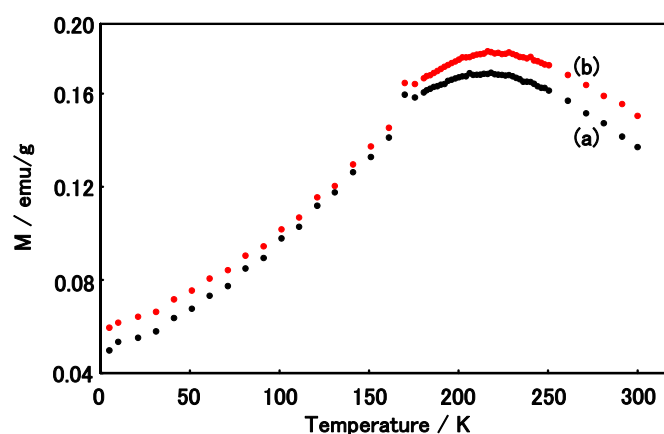


Figure 2-17. Normalized zero-field-cooled magnetization vs temperature with an external magnetic field of 0.5 mT for 2 cast onto a glass substrate (a: black circle) before illumination and (b: red circle) after 180 min UV light illumination.

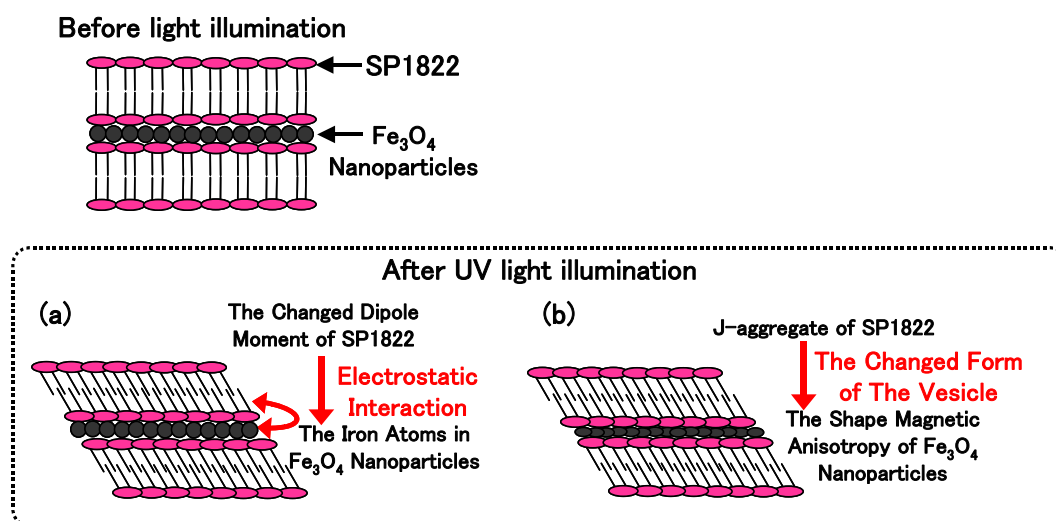


Figure 2-18. Schematic illustration of the photo-increasing magnetization for 1 and 2. (a) Changes in the dipole moments induced by the J-aggregate of SP1822 induced the changes in the electrostatic interactions between the dipole moment of J-aggregate and the d electrons of the iron that exists on the surface of the nanoparticles. As a result, the magnetization was affected. (b) Changes in the structures induced by the J-aggregate of SP1822 induced the changes in the vesicle structures. As a result, the shape magnetic anisotropy of Fe_3O_4 nanoparticles was affected.

磁性流体に関して、粒子が十分に小さい場合（購入した磁性流体は $<10\text{nm}$ ）、粒子の運動は媒質中ではブラウン運動に支配されており、通常の磁場や遠心力で分離することはない。そして、粒子間相互作用エネルギーの計算によれば、粒径が 40nm になると磁氣的吸引ポテンシャルが大きくなり、界面活性剤の吸着層があっても粒子は凝集を起こすといわれる¹²⁰⁻¹²¹。すなわち、本研究は固層系であること、粒径が 10nm であること、測定条件の磁場は 1mT であるといったことから粒子同士や外部磁場によって引き付けあうことはない。従って、SP1822のJ会合体によってSP1822ベシクルが静電的な相互作用し、会合や集合をするが、内部の Fe_3O_4 微粒子はその効果によって凝集はしないと考えられる。すなわち、光磁化増大のメカニズムは Fe_3O_4 微粒子が凝集することではないことが示唆される。また、本システムでは、J会合体による双極子モーメントと Fe_3O_4 微粒子との静電的な相互作用では、磁化が増大するという結果となっている。この紫外光照射による磁化増大のメカニズムについて引用文献から補足する。

電子や双極子モーメントといった電子分極と磁気特性との関連については、理論的な研究がなされている¹²²。それによると、磁気特性と電気特性との相関には、電場に誘起される g 値のシフト (ESR による)、スピン-軌道相互作用、交換エネルギー、単一イオンの異方性エネルギーにおける電場誘起シフトがあり、基本的な電気力学では電気と磁気モーメントとの相互作用によって引き起こされた現象 (電場や磁場の変化) によって複雑化される。すなわち、磁性体のスピンの方向は、外部からの電気多極子が磁性体の格子を通り、その磁性体と連動することで決定される。従って、磁性体微粒子の外部静電場の変化は、磁気特性を変化させられることが示されている。また、これらの現象は、化学的な実験からも証明されている。Zhang らは MnFe_2O_4 微粒子へ配位子を配位させた場合の効果による磁気特性を評価している⁴⁵⁻⁴⁶。それによれば微粒子表面を配位子によって修飾し、修飾していない微粒子と比較すると、その飽和磁化は増加し、保持力は減少していることが確認されている。これらの結果は、配位子が微粒子へ配位することによって、表面磁気異方性が減少することを示している。このような磁気特性の変化は、配位子と磁性体微粒子表面間とのスピン-軌道結合に依存するといわれている。また、Gedanken らは、鉄微粒子に様々な配位子を修飾した場合の磁気特性 (特にブロッキング温度 (T_B)) を検討している⁴⁹。例えば、アルコール (OH 基) やカルボン酸 (COOH 基) とスルホン酸 (SO_3H) が配位した場合は磁化が異なることが示されている。彼らもまた同様に、微粒子の磁気特性は、粒径だけに依存するのではなく、粒子に配位、結合させた分子 (分子内に π 電子や不対電子をもっている有機配位子) によって遷移金属の d 電子へ影響を及ぼすことを示唆した。具体的には、鉄原子に配位子が配位することで縮重した鉄の d 軌道が分裂し、磁気特性が変化することである。まとめると、磁性体微粒子に配位する分子が異なると磁気特性も異なることを示している。すなわち、磁性体微粒子の磁気特性はその表面の静電場を有機分子がもつ π 電子や不対電子、また電子供与性、電子吸引性といった特性によって制御されることを示している。

以上の報告から、双極子モーメントもまた磁性体微粒子の磁気特性を制御しようと容易

に予測できる。従って、本システムにおける、光磁化増大も十分に起こりうると考えられる。

4. 結論

代表的な有機フォトクロミック分子であり、且つ両親媒性である SP1822 より形成されるベシクル内部に、無機磁性材料である Fe_3O_4 微粒子を複合し、新規光応答性磁性ベシクルを作製することに成功した。この複合材料へ紫外光を照射するとその磁化を増大させることに成功した。この光磁化増大のメカニズムは、紫外光照射による SP1822 の光異性化に伴う J 会合体から誘起される強力な双極子モーメントと Fe_3O_4 微粒子の特に表面鉄イオンとの静電的相互作用による効果である。すなわち、予測した光磁化制御のメカニズムを支持している。この有機-無機複合法によって、単独に持つ独特の機能を互いに発揮した新規光制御型磁性材料の開発に成功した。加えて、この複合材料は、光制御型磁性材料の開発のための設計方法として、一般的に提示できる可能性を示唆している。

しかし、本章で開発した複合材料は、室温における光磁化増大には成功したが、その増大率は大きくない。この結果は、SP1822 が Fe_3O_4 微粒子へ化学結合で直接配位していないこと、 Fe_3O_4 微粒子の粒径が大きいため（最低でも 10nm）磁化に大きな影響を与えないこと、 Fe_3O_4 微粒子はすでに親水性処理（高分子や界面活性剤に覆われている）をされているために SP1822 との物理的な距離が遠く双極子モーメントとの静電的な相互作用が弱くなったことが要因として挙げられる。加えて、使用した SP1822 は J 会合体を形成し、光で磁化を制御するための根本である有機フォトクロミック反応が不可逆になり、磁気特性が可逆に制御できなくなったと考えられる。また、SP1822 以外の両親媒性スピロピランも LB 膜などの特殊な環境において会合体を形成しうることから、可逆性を求める場合にはスピロピランはあまり有効でないと考えられる。そして、一般的にスピロピランは光異性化反応過程において、SP 型と PMC 型との間に別の複数の中間体があることが知られ、そのため光異性化反応は複雑化し、光異性化反応が何度も繰り返せないといった問題もある。会合体や中間体は、光制御型磁性材料の開発のための設計指針の観点より、それぞれがエネルギー的に非等価な状態であることを意味し、光磁化スイッチが不可逆になった要因とも考えられる。従って、以上のような問題点を踏まえ、次章では可逆な光磁化のスイッチ

ングを実現するために、アゾベンゼンとプルシアンブルーの複合を試みた。

本章では、これまで『磁化』としてきたが、正確には磁化ではなく、磁氣的相互作用である。本研究で使用した Fe_3O_4 微粒子は室温では超常磁性であるため、磁石ではない。すなわち室温においては自発磁化を示さない。

第3章

両親媒性アゾベンゼンを複合した
プルシアンブルー微粒子の光磁化制御

**Photoswitchable Magnetic Nanoparticles of
Prussian Blue with Amphiphilic Azobenzene**

1. 序

第2章で作製した SP1822 と Fe_3O_4 微粒子との複合材料は、室温における光磁化増大には成功したが、可逆な光磁化スイッチングには至らなかった。そこで、光磁化スイッチを実現するためにアゾベンゼンとプルシアンブルー (PB) の複合を試みた。

第1章4-2項でも説明したように、本章で、アゾベンゼンと PB を組み合わせた理由について説明する。磁化をスイッチさせるためには、SP1822 のように会合体を形成せず、可逆な光異性化を何度も繰り返す有機フォトクロミック分子を用いなければならない。また、複合するにあたり両親媒能も重要な要素のうちの一つである。そのような両親媒性フォトクロミック分子が必要である。そして、本章ではアゾベンゼンに着目した。アゾベンゼンは、中間体の存在がないために、その光異性化反応の耐久性はスピロピランよりも遥かに優れている。さらに、親水基や疎水性部位といった両親媒能の付与やその他の官能基を修飾した誘導体を比較的合成しやすい点も採用した理由である。一方で、分子磁性体である PB を使用した理由は、化学的手法 (液層法) で且つ穏和な条件下で容易に合成できる。そして、界面活性剤による逆ミセルを鋳型としてナノスケールの粒子も容易に合成できる。この逆ミセル法による微粒子合成は、有機フォトクロミック分子を複合させる際にも都合が良い。また、PB は分子磁性体であるので磁気特性も比較的検討しやすく、分光法 (UV-vis 吸収、IR スペクトル) によっても容易に物性を評価できる。すなわち、有機フォトクロミック分子との相互作用による評価を磁気特性だけではなく、分光法による情報からも考察することが可能になる。従って、光磁化変化のメカニズムの詳細な考察、さらにはその解明が期待できる。また、当研究室において両親媒性アゾベンゼンと PB を複合した本研究とは異なるシステムがある²⁴⁻²⁵。それらの研究結果と、光磁化スイッチのメカニズムの考察や磁化変化率の比較ができる。

当研究室でこれまでに作製されたアゾベンゼンと PB のシステム及び、その光磁化スイッチのメカニズムについて簡単に説明する。それらのシステムは、両親媒性アゾベンゼンと PB をイオン交換法によって界面活性剤からなるベシクル中へ複合したシステム²⁴、同様の

アプローチによって LB 膜中へ複合したシステム²⁵である。これらの複合材料は、分子磁性体である PB が比較的結晶の大きいバルク状態である。本研究では、カチオン性界面活性剤である (DDAB : didodecyldimethylammonium bromide) から形成される逆ミセル法を用いて PB 微粒子を合成し、その DDAB 逆ミセル中に両親媒性アゾベンゼン ($C_{12}AzoC_6N^+Br^-$) を可溶化することで複合材料を作製したことである (Figure 3-1)。すなわち、従来のシステムでは、PB がバルクサイズであったが、本研究では、ナノスケールの複合材料を作製している。微粒子化に伴って表面積が増大することから、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントといった外部刺激を受けやすくし、磁化の変化率の向上が期待された。

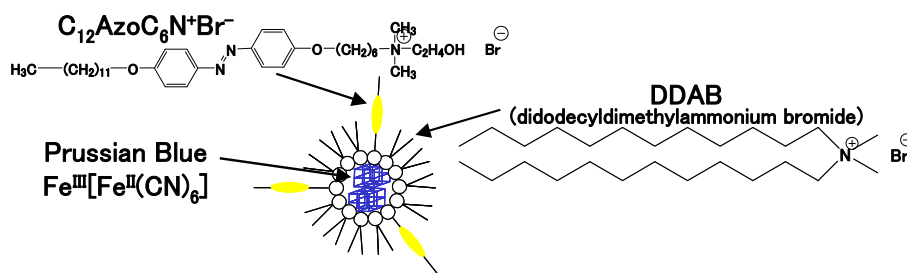


Figure 3-1. Schematic illustration for compound 1.

アゾベンゼンは、紫外光によってアゾ基がトランス (*trans*) 体からシス (*cis*) 体へ、可視光によって *cis* 体から *trans* 体へ光異性化反応を起こす。この可逆的な異性化により立体構造が変化するとともに、UV-vis 吸収スペクトルの極大吸収波長が変化する。*cis* 体に起因する $n-\pi^*$ 遷移の吸収極大は 440nm に、*trans* 体に起因する $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収極大は 320nm にそれぞれ観測される (Figure 1-6)³⁴⁻³⁵。一方で、PB はシアノ配位子を介した三次元規則 (fcc) 構造をとる金属高分子⁹⁵⁻⁹⁷であり、磁気特性⁹⁸⁻⁹⁹やエレクトロクロミック特性¹⁰¹⁻¹⁰²について盛んに研究されている (Figure 1-7)。特に磁性材料としては、金属の種類やその組み合わせを変えることによって光誘起磁化^{9-12,17}、光磁極反転¹³⁻¹⁶、高温強磁性¹⁰⁰といった機能を発現する類似体が多く報告されている。また、微粒子化した PB の物性評価も盛んに研究されるようになっており、Mann らは、アニオン性界面活性剤 (Aerosol OT : sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) による逆ミセル法を用いて、初めて微粒子化に成功し⁵⁴、さ

らに北川らは高分子（PVP : polyvinylpyrrolidone）被覆による PB 微粒子の粒径制御とそのサイズに依存した磁気特性を検討している⁷⁷⁻⁷⁸。しかし、今日まで、光応答性など機能性のある PB 微粒子は未だに開発されていないために、本システムによる光応答性 PB 微粒子は、興味深く且つ意義深いシステムであると考えられる。

また、本章において重要な点は、一般的に PB の表面は末端シアノ配位子のために負に帯電している⁷⁷⁻⁷⁸。そこで本研究では、PB の電荷を考慮して逆ミセル内部を正に帯電させる必要があるため、カチオン性界面活性剤（DDAB）を用いた。また、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を使用した理由は、DDAB への可溶化効果を利用するためである。一方で、AOT を用いた逆ミセル法によって PB ナノ粒子は合成できたが、アニオン性及びカチオン性アゾベンゼン誘導体は AOT 中へ挿入されず、光応答性 PB 微粒子は作製できなかった。最後に、Figure 3-1 からわかるように、本システムは逆ミセル法によって複合している。従って、PB 微粒子と $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ との化学結合はなく、静電的な相互作用により複合されていると考えられる。

2. 実験

2-1. UV-vis 吸収スペクトル用バルク PB コロイド水溶液の調整

塩化第一鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) は和光から購入した。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をそれぞれ水に溶解した (30mM)。調整した水溶液を同時に加え、攪拌させながら PB コロイド水溶液を得た。測定は、このコロイド水溶液を適当に水で希釈して使用した。得られた測定結果は、Figure 1-8b である。

2-2. バルク PB の合成

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をそれぞれ水に溶解した (0.1M)。調整したこれらの水溶液を同時に加え、激しく攪拌させた。コロイド水溶液を遠心分離させ、沈殿したものを水にて洗浄し、乾燥させた。

本章及びそれ以降の章について扱っているので、この章において基本的な物性評価をはじめにおこなう。

2-3. カチオン性両親媒性アゾベンゼン ($\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$) の合成

p-ニトロフェノール (*p*-nitrophenol)、1-ブロモドデカン (1-bromododecane)、1,6-ジブロモヘキサン (1,6-dibromhexane)、*N,N*-ジメチルエタノールアミン (*N,N*-dimethylethanolamine)、水酸化カリウム (KOH)、塩酸 (HCl)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、ジエチルエーテル、エタノール (EtOH)、アセトン、クロロホルム、酢酸エチル、ヘキサン、ベンゼンは和光から購入した。合成は、論文に従って次のように合成した (Scheme 3-1)¹²³⁻¹²⁵。

4-4'-Dihydroxyazobenzene (Azo-1) の合成¹²³

KOH (50g、760mmol)、*p*-ニトロフェノール (10g、72mmol)、水 (10ml) を攪拌子とともにナスフラスコへ入れ、120°C (油浴) にて1時間保った。その後 195-200°C に上昇させ5時間反応させた。反応系内は約1時間程度で茶色に変色し、次第に激しく反応が開始され

た。反応後、室温まで放冷した後、水に溶解させ希塩酸にて pH を約 3 にした。この時、溶液は赤褐色を呈した。その後、ジエチルエーテルにて抽出を行った。Na₂SO₄ を適量加え一昼夜脱水乾燥させた。その後、Na₂SO₄ をろ別、溶媒を除去し粗結晶を得た。水/EtOH (v/v = 1) 混合溶媒において再結晶を行い、黄色結晶 **Azo-1** を得た (2.8g、収率 20%)。

4-(4-Dodecyloxy-phenylazo)-phenol (Azo-2) の合成¹²⁴⁻¹²⁵

Azo-1 (0.56g、3.0mmol) をアセトン (50ml) に溶解し、1-ブロモドデカン (0.75g、3mmol)、CaCO₃ (0.6g、4.3mmol) を加えた。油浴を 80°C に保ち、22 時間加熱還流を行った。薄層クロマトグラフィー (TLC、クロロホルム：酢酸エチル=4：1) にて反応系及び反応時間を確認した。**Azo-1** には反応点が二箇所あるため主生成物と共にジアルキル化した副生成物を得られた。還流後、室温まで放冷し希塩酸にて pH を酸性側にした。その後クロロホルムにて抽出を行い、Na₂SO₄ を適量加え、一昼夜脱水乾燥させた。Na₂SO₄ をろ別、溶媒を除去し粗結晶を得た。シリカゲルクロマトグラフィー (クロロホルム：酢酸エチル=50：1) により分離精製を行い黄色結晶 **Azo-2** (0.17g、収率 20%) を得た。

[4-(6-Bromo-hexyloxy)-phenyl]-(4-dodecyloxy-phenyl)-diazene (Azo-3) の合成¹²⁴⁻¹²⁵

KOH (0.17g、3.04mmol) を溶媒として EtOH (35ml) に溶解し、**Azo-2** (1.02g、2.66mmol)、1,6-ジブロモヘキサン (2.08ml、13.5mmol) を加えた。油浴を 100°C に保ち、6 時間加熱還流を行った。TLC (クロロホルム：酢酸エチル=30：1) によって反応系及び反応時間を確認した。還流後、室温まで放冷すると黄色沈殿物を得られた。この沈殿物をヘキサン、水で洗浄しベンゼン/EtOH (v/v=1) 混合溶媒にて再結晶を行い、黄色結晶 **Azo-3** を得た (0.49g、収率 65%)。また、ヘキサンで洗浄する目的は、過剰の 1,6-ジブロモヘキサンを除くためである。

{5-[4-(4-Dodecyloxy-phenylazo)-phenoxy]-hexyl}-(2-hydroxy-ethyl)-dimethyl-ammonium bromide (C₁₂AzoC₆N⁺Br⁻) の合成¹²⁴⁻¹²⁵

Azo-3 (0.50g、0.95mmol) をトルエン (30ml) に溶解し、*N,N*-ジメチルエタノールアミン (2.63g、29.5mmol) を加えた。油浴を 130°C に保ち、70 時間加熱還流を行った。TLC (ク

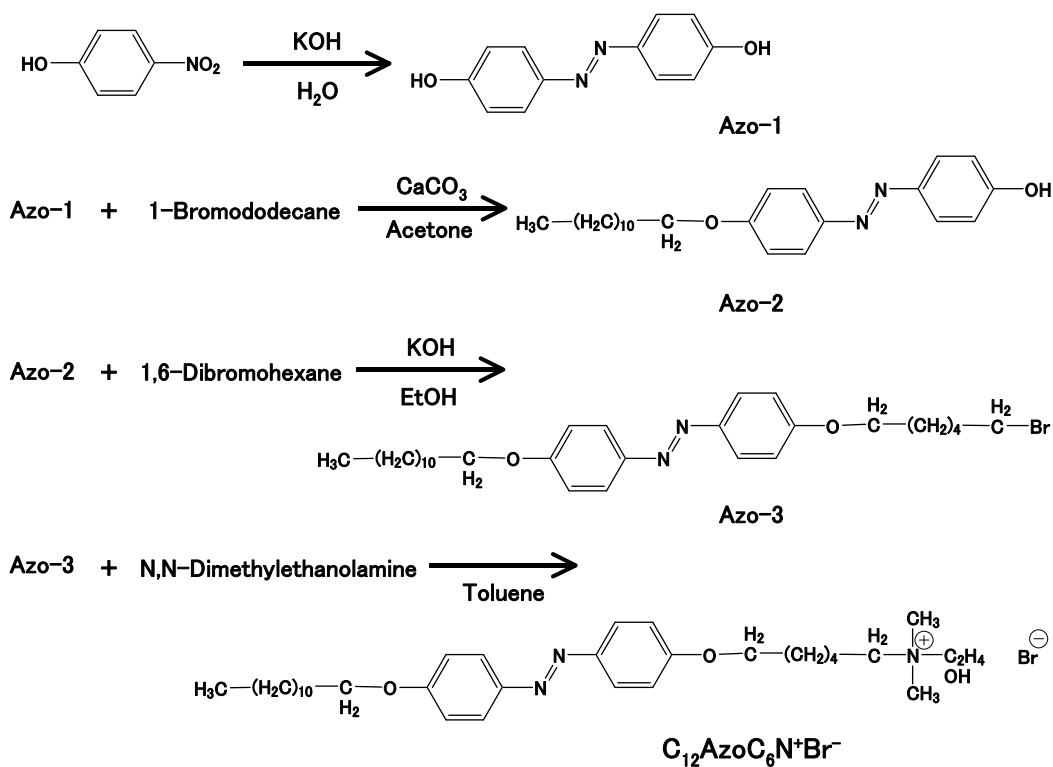
ロロホルム：酢酸エチル=30：1)にて反応系及び反応時間を確認した。還流後、室温まで放冷すると黄色沈殿物が得られた。この沈殿物をベンゼン/EtOH (v/v=1) 混合溶媒より再結晶を行い、黄色結晶 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を得た (0.39g、収率 68%)。

それぞれの合成反応にて得られたアゾベンゼン誘導体は、熱力学的に安定である *trans* 体と考えられる。従って、Scheme 3-1 においては、*trans* 体で化合物を示してある。

2-4. $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を複合した PB 微粒子の作製

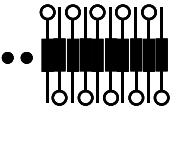
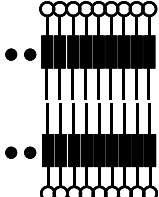

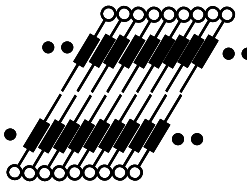
DDAB (didodecyldimethylammonium bromide) は Aldrich から購入した。PB 微粒子及び光応答性 PB 微粒子の作製に関しては論文を参考に次のように合成した⁴³。

DDAB (0.23g、0.5mmol) をトルエン (5ml) に溶解した (0.1M)。この溶液へ合成した $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ (13.1 μ g、21 μ mol)、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2.9 μ g、15 μ mol) を加え、超音波分散させた。この分散溶液は沈殿のない黄透明色である。一方で $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.30g、0.90mmol) 水溶液を調整した(0.3M)。この $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液 (0.05ml) を分散溶液へ滴下し激しく攪拌させた。この滴下量は $W=5$ ($W=[H_2O]_{mol}/[DDAB]_{mol}$) になるように調整した。滴下していくと、次第に黄透明色から青透明色へと変化し、特に沈殿もなく合成することができた。また、逆ミセルを安定化させるために、1週間そのまま放置した。この期間中も、特に沈殿が無くきれいに分散している状態を保っていた。また、実験条件において DDAB と $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のモル比を検討したが、このモル比が $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ が可溶化する限界の比である。本研究で合成した $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ は炭素数の長さによって集合体や単分散といった異なる配向状態を形成することが知られている (Table 3-1)¹²⁴。特に、本研究では単分散及びミセルを形成する炭素数 12 と 6 の組み合わせによる化合物を選択し合成した。作製した複合溶液を測定に応じた基板へキャストし固体状態の物性を評価した。以下、この複合材料を化合物 **1** (Compound 1) とする。



Scheme 3-1. Synthetic scheme for $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$.

Table 3-1. Spectral characteristics and modes of aggregation for $\text{C}_m\text{AzoC}_n\text{N}^+\text{Br}^-$.¹²⁴

	<chem>CCCCC(O)C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)OCCN(C)CO.[Br-]</chem> $\text{C}_m\text{AzoC}_n\text{N}^+\text{Br}^-$			
m, n	8, 10	12, 10	10, 10 12, 6	12, 5
λ max (nm)	ca. 305	330~340	350	380, 390
ϵ (cmM ⁻¹)	ca. 1.7×10^4	ca. 2.4×10^4	(A) ca. 2.1×10^4 (B) ca. 3.0×10^4	ca. 3.4×10^4
	H - aggregate	H - aggregate	(A) J - like - aggregate (B) monomer	J - aggregate
	•monolayer •parallel state	•bilayer •parallel state	(A) •bilayer •tilt state (B) •molecular - dispersion •micelle	•bilayer •tilt state
			 This work	

3. 結果及び考察

3-1. バルク PB の物性評価

室温における固体状態の IR スペクトルと室温及び 9K における固体状態の ^{57}Fe Mössbauer スペクトル及び SQUID によってバルク PB の物性評価をおこなった。IR スペクトル (測定試料は固体粉末を KBr ディスクに形成したものを使用した。) から 2082cm^{-1} に吸収が観測された (Figure 3-2)。これは、鉄イオン間の CN 伸縮振動である¹²⁶。室温における ^{57}Fe Mössbauer スペクトルでは、二重線 (Isomer Shift : $\text{IS}=0.250\text{mm/s}$ 、Quadrupole Splitting : $\text{QS}=0.395\text{mm/s}$) と一重線 ($\text{IS}=-0.282\text{mm/s}$) がそれぞれ観測された (Figure 3-3a)。これは、PB の $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ に起因し、その統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=54.2/45.8$ であった。また、9K では、 $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ に起因する二重線 ($\text{IS}=0.371\text{mm/s}$ 、 $\text{QS}=0.432\text{mm/s}$) と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ に起因する一重線 ($\text{IS}=-0.194\text{mm/s}$) がそれぞれ観測され、統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=50.1/49.9$ であった (Figure 3-3b)。

続いて、磁化の温度依存性を 1mT において測定した結果、磁気転移温度 (T_C) を約 5.5K に示した (Figure 3-4)。一般的に、プルシアンブルーの磁気特性は非磁性原子である CN 基を介して、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ と $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ による間接的な相互作用が働き、その結果生ずる磁気スピン間の結合による超交換相互作用の効果である⁹⁸⁻⁹⁹。さらに磁化の磁場依存性を 2K において測定したところ、ヒステリシス (残留磁化 (M_R) = $1.3 \times 10^4 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{G}$ 、保磁力 (H_C) = 2mT、飽和磁化 (M_S) = $7.8 \times 10^4 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{G}$) を示した (Figure 3-5)。このようにヒステリシスが小さい理由は、fcc 構造に由来し、磁気異方性が小さいことによる。また、分子量は IR スペクトル及び XRF によって決定した。従って、磁気測定の縦軸は、分子量による規格化をしてある。そして、PB の構造決定に関しては XRD、鉄イオンの結合エネルギーに関しては XPS にてそれぞれ測定した。それらの測定結果に関しては、第 5 章に示してある。

3-2. 複合材料の TEM 観察及び物性評価

1 の TEM 観測をしたところ、平均粒径が $2.99 \pm 0.91 \text{nm}$ の微粒子が確認でき (Figure 3-6a-b)、

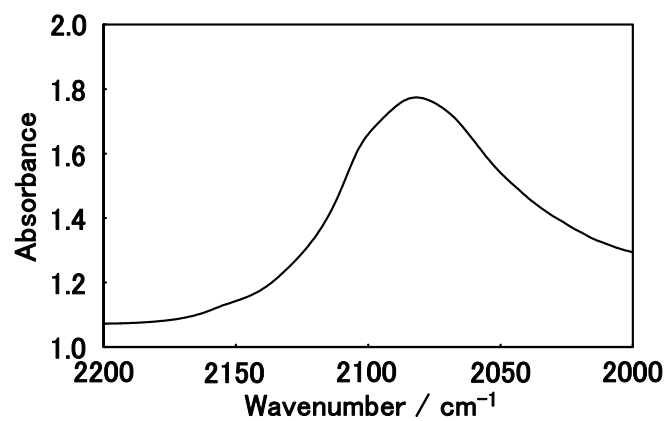


Figure 3-2. IR spectrum for bulk PB at room temperature.

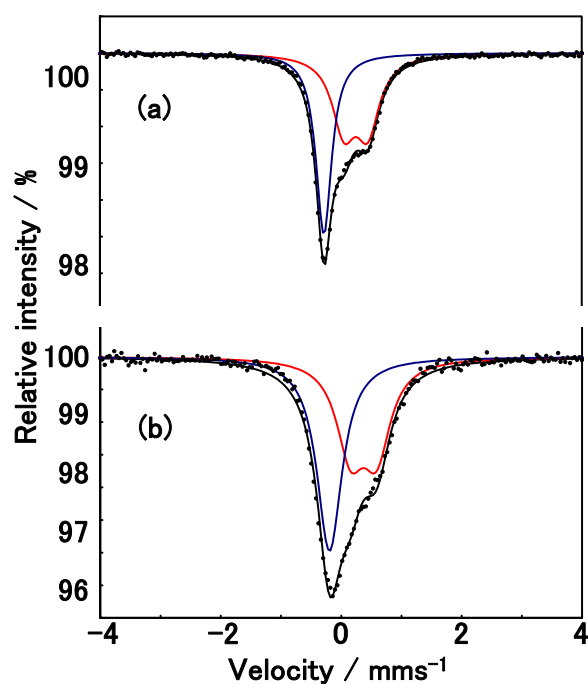


Figure 3-3. ^{57}Fe Mössbauer spectra for bulk PB (a) at room temperature and (b) at 9 K.

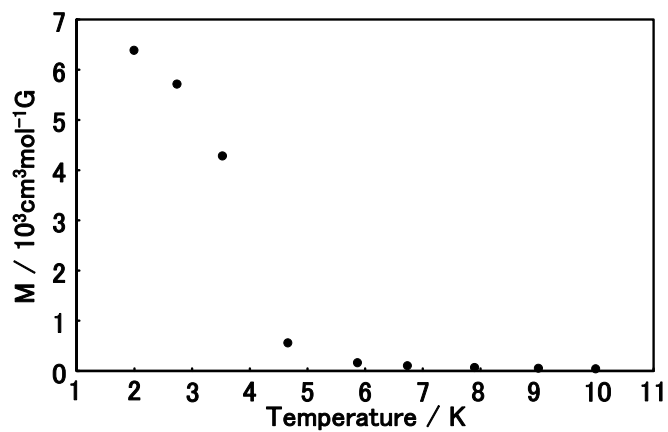


Figure 3-4. Field-cooled magnetization vs T at $H = 1$ mT for bulk PB.

さらに格子像の高速フーリエ変換 (FFT) 解析から PB であることが確認できた (Figure 3-6c-d)^{54-55,98}。また、粉末 X 線解析 (XRD) では微粒子を分離、独立させるために必要な界面活性剤 (DDAB) が妨害となり評価することができない。しかし、DDAB を取り除くと複合したアゾベンゼン誘導体 ($C_{12}AzoC_6N^+Br^-$) もまた外れてしまう。従って、TEM による格子像から FFT 解析により PB と断定した。また、**1** の物性評価をするために、UV-vis 吸収、IR スペクトルを室温において測定した。はじめに、UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、光照射前は 360nm に $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ におけるアゾベンゼン基の *trans* 体に起因する $\pi-\pi^*$

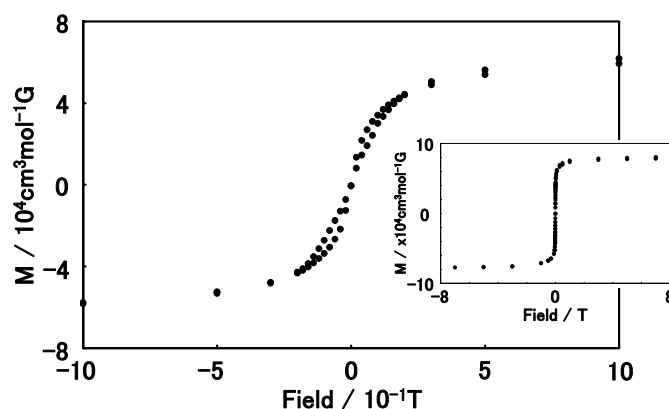


Figure 3-5. Field dependence of the magnetization at 2 K for bulk PB.

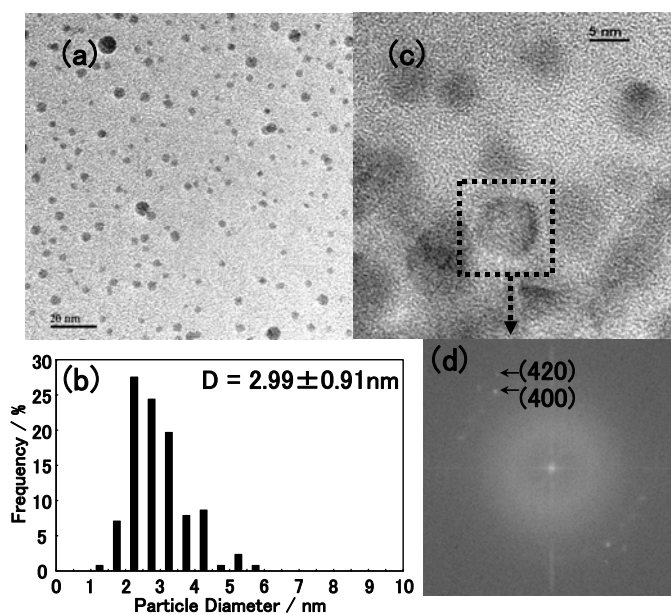


Figure 3-6. (a) TEM image, (b) size distribution, and (c) TEM image of superlattices of **1**, respectively. (d) FFT diffraction patterns of selected area for the PB from the TEM image of (c).

遷移が、さらに 681nm に PB 微粒子の鉄イオン間電荷移動吸収帯 (Intervalence Charge Transfer (IVCT バンド : $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{t}_2\text{g}^6)\text{-CN-Fe}^{\text{III}}(\text{t}_2\text{g}^3\text{e}_g^2)$ 間の電荷移動) が観測された (Figure 3-7a-A)。アゾベンゼン及びその誘導体は、2 つの主要な吸収が観測され、*trans* 体に起因する吸収極大波長 320nm の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移と *cis* 体に起因する吸収極大波長 440nm の $\text{n-}\pi^*$ 遷移がある (Figure 1-6)。本章で合成した $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ は、Table 3-1 にもあるように 350nm に $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の吸収を示す。一般的な $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の吸収極大波長と異なる理由は、分子内の O 原子の不対電子の影響 (電子供与性) によって吸収極大波長が長波長シフトしている³⁴⁻³⁵。また、国武らの報告によると、炭素数の異なる $\text{C}_m\text{AzoC}_n\text{N}^+\text{Br}^-$ は H 会合体を形成すると $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の吸収極大波長が短波長シフト、J 会合体を形成すると長波長シフトする (Table 3-1)¹²⁴⁻¹²⁵。本章で合成した $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ は、文献値 (350nm) よりも若干長波長シフトしているが、これは DDAB からなる分子集合体へ挿入されたことによる分子間の相互作用のためと考えられる。また、合成した $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ はトルエン中にはほとんど溶解しないが、DDAB を加えると沈殿なく溶解する。すなわち、 $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ は会合体を形成することなく、DDAB 間へ可溶化され、複合されていると示唆される。

1 におけるアゾベンゼン基の光異性化を観測したところ、紫外光を照射すると $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ におけるアゾベンゼン基の *trans* 体の吸光度が減少し、ごく僅かであるが 470nm 付近の *cis* 体に帰属される $\text{n-}\pi^*$ 遷移が観測された (Figure 3-7a-B)。続いて可視光を照射すると *cis* 体の吸光度が減少すると同時に *trans* 体の吸光度が増加し、可逆的な光異性化反応が確認できた (Figure 3-7a-C)。一般的に、固層中のアゾベンゼンの光異性化は、その立体障害のために起こらない。この光異性化反応は、DDAB がマトリックスとして作用し、異性化に必要とするスペースを提供していることが考えられ、ゆえに固体状態においても可逆な光異性化が観測できたと考えられる。すなわち、このことから $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ だけで集合し、バルク結晶のようになっていないことが示唆される。

続いて IR スペクトルより PB の CN 伸縮振動を室温にて測定したところ、 2073cm^{-1} 及び 2100cm^{-1} 付近にそれぞれ観測された (Figure 3-8)。 2073cm^{-1} は PB 微粒子の鉄イオン間 CN

伸縮振動と帰属され、 2100cm^{-1} 付近の吸収は PB 微粒子の末端 CN 伸縮振動であると示唆される。これは、PB の原料である $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の遊離の CN 伸縮振動が 2118cm^{-1} に現れることや PB の微粒子化に伴って体積に対する表面積が増大するといった理由から、表面の遊離の CN 伸縮振動が観測されたものであると考えられる。以上の結果からも PB が形成され、さらに微粒子であることが示された。

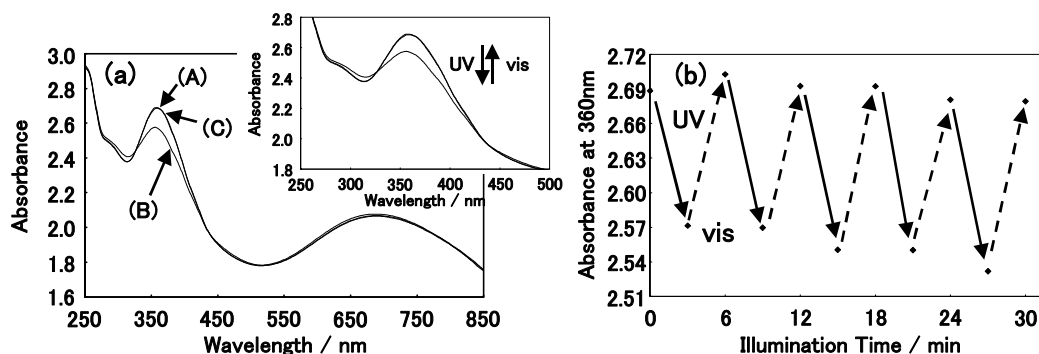


Figure 3-7. (a) Changes in the optical absorption spectra for 1 due to photoisomerization at room temperature. The initial trans state (A) was first illuminated with UV light for 3 min (B). Then, it was subsequently illuminated with visible light for 3 min (C). (b) Changes in absorbance at 360 nm by alternate illumination with UV and visible light. Each illumination was performed for 3 min. Reversible photoisomerization of 1 was demonstrated.

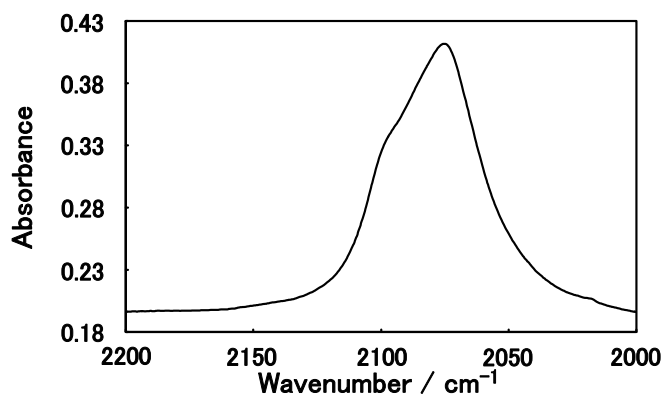


Figure 3-8. IR spectrum for 1 at room temperature before illumination.

3-3. 光照射に伴う複合材料の磁気特性評価

1 の磁気特性を SQUID にて評価した。はじめに、磁化の温度依存性を 1mT において測定したところ、 4.5K ($=T_C$: 磁気転移温度) 以下において強磁性相互作用を示した (Figure 3-9)。続いて磁化の磁場依存性を 2K において測定したところ、ヒステリシス (残留磁化 (M_R))

= 1.93×10^{-2} emu/g、保磁力 (H_C) = 2 mT、飽和磁化 (H_S) = 0.83 emu/g) を示した (Figure 3-10)。バルク PB と比較して、 T_C に関しては、粒径が小さくなったことによる変化が観測されたが、ヒステリシスに関しては、ほとんど違いが見られないばかりか、バルク PB よりも若干大きくなっていることが確認できる。PB の磁気異方性が小さいことは前述したように fcc 構造に由来する。この複合材料 (PB 微粒子) のヒステリシスがバルク PB と比較して大きな理由は、特異な反応場における微粒子化のために結晶性がバルク PB と異なることが予測される。すなわち、微粒子化に伴って結晶磁気異方性が大きくなっていることが考えられる。

光照射に伴う磁気特性の評価を 1 mT、2 K にて行ったところ、紫外光照射により磁化は 6.01×10^{-2} から 6.04×10^{-2} emu/g へ増加し、可視光照射により 6.04×10^{-2} から 6.01×10^{-2} emu へ減少した (Figure 3-11)。この磁化の変化率は 0.5% である。また、紫外光照射により増加した磁化は、数時間保持したまま変化は無く、可視光を照射しなければ元に戻らなかった。可視光照射により減少した磁化もまた数時間保持したまま変化は無く、紫外光を照射しなければ元には戻らなかった。これは、光照射に伴う熱の効果で装置試料室内は設定の温度より少なからず上昇してしまい、熱の効果は否定できないため、熱の効果を否定するために、これらの実験をしている。従って、光照射後に冷却時間をおき、試料室内の温度を設定した元の温度に戻した後に測定することで熱の効果ではないことが示されている。また、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を複合していない PB 微粒子 (合成法は本章 2-2 項と同様) へ光照射をしたが、磁気特性の変化及びその他の物性変化は観測されなかった。同様にバルク PB も光照射による変化は観測されなかった。以上の結果から、光照射による磁化の変化は熱の効果ではなく、複合した $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ が関わっていると示唆される。すなわち、この光磁化スイッチは系内の $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ の光異性化効果によって引き起こされたことが示唆される。この光照射に伴う PB 微粒子の磁化変化を考察するために、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ と PB 微粒子の相関に着目した。すなわち、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の光異性化が、PB 微粒子の IVCT バンドや CN 伸縮振動へどのように影響を及ぼしているかを分光法によって考察した。

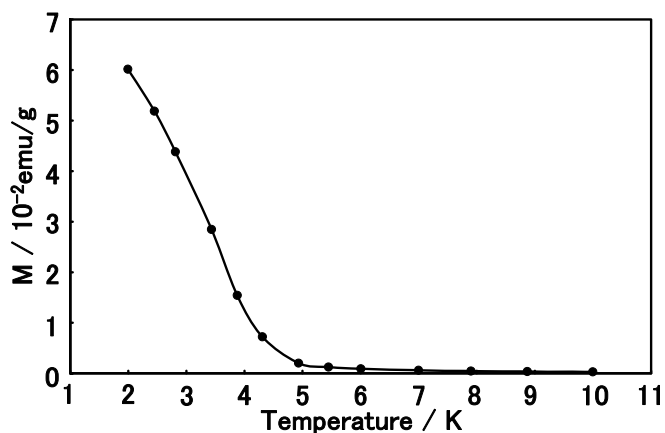


Figure 3-9. Field-cooled magnetization (FCM) vs T at H = 1 mT for 1 before illumination.

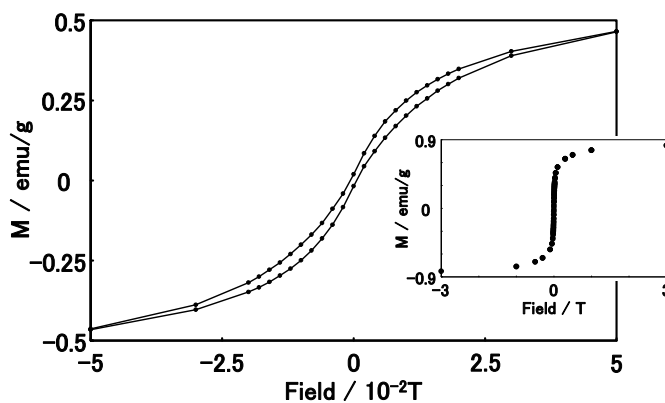


Figure 3-10. Field dependence of the magnetization for 1 at 2 K before illumination.

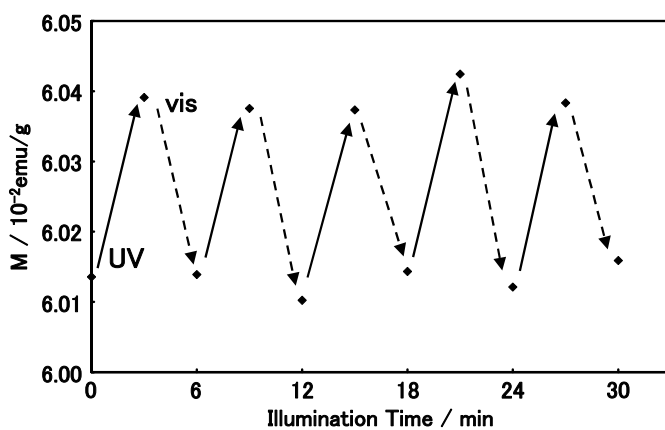


Figure 3-11. Changes in the magnetization of 1 induced by UV and visible light illumination at 2 K with an external magnetic field of 1 mT.

3-4. $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ と PB 微粒子との相互作用の考察

はじめに、室温における UV-vis 吸収スペクトルより **1** の $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基は可逆な光異性化を示した (Figure 3-7)。その可逆な光異性化反応の一方で、PB 微粒子の IVCT バンドの吸収極大波長が紫外光照射で長波長シフト (アゾベンゼン基は *trans* 体から *cis* 体への光異性化)、可視光照射で短波長シフト (*cis* 体から *trans* 体への光異性化) し、それぞれ可逆的な変化が観測された (Figure 3-12)。続いて、室温において、光照射に伴う PB 微粒子の鉄イオン間の CN 伸縮振動の変化を IR スペクトルによって観測したところ、紫外光照射により低波数側へ、可視光照射により高波数側へ可逆に変化した (Figure 3-13)。PB 微粒子の IVCT バンドや CN 伸縮振動の変化は、PB 微粒子の電子状態が変化していることを示している¹⁰¹⁻¹⁰²。従って、このような PB 微粒子の分光特性の変化は、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の光異性化による効果によって引き起こされていることを示唆している。具体的に、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が PB 微粒子の表面鉄イオンの電子状態へ影響を及ぼすことで、その電子状態が変化したことである。また、UV-vis 吸収スペクトルを 9K において測定したところ、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基は可逆な光異性化を示し、PB 微粒子の IVCT バンドもまた同様の可逆なシフトを示した (Figure 3-14)。

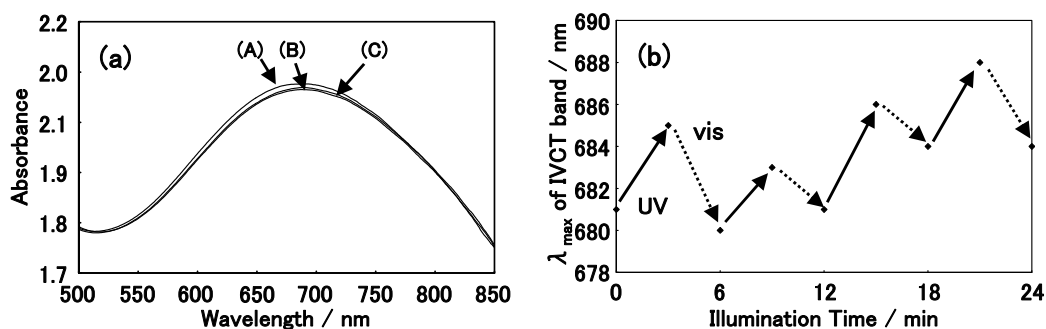


Figure 3-12. (a) Changes in the optical absorption spectra for **1** in the region of the IVCT band from Fe^{II} to Fe^{III} in the PB nanoparticles by alternate UV and visible light illumination at room temperature. The initial *trans* state (A) was first illuminated with UV light for 3 min (B). Then, it was subsequently illuminated with visible light for 3 min (C). (b) Changes in the IVCT band from Fe^{II} to Fe^{III} in PB nanoparticles induced by alternate UV and visible light illumination. Each illumination was performed for 3 min.

さらに、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を複合していない、PB 微粒子に光を照射したが、磁気特性と同様に特に変化は見られなかった。

光照射に伴い PB 微粒子の鉄イオン間の IVCT バンドや CN 伸縮振動の可逆なシフトは、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の可逆な光異性化と対応していることが示唆された。すなわち、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ の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と PB 微粒子表面の鉄イオンが静電的な相互作用をすることで PB 微粒子の分光特性が変化したと考えられる。また、PB 微粒子の鉄イオン間の IVCT バンド及び CN 伸縮振動は、その磁気特

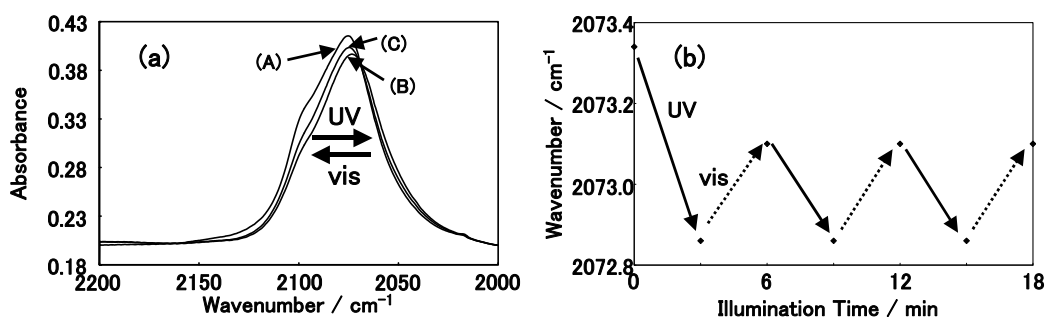


Figure 3-13. (a) Changes in the IR absorption spectra for 1 in the CN stretching between Fe^{II} and Fe^{III} in the PB nanoparticles by alternate UV and visible light illumination at room temperature. The initial trans state (A) was first illuminated with UV light for 3 min (B). Then, it was subsequently illuminated with visible light for 3 min (C). (b) Changes in the CN stretching between Fe^{II} and Fe^{III} in PB nanoparticles induced by alternate UV and visible light illumination. Each illumination was performed for 3 min.

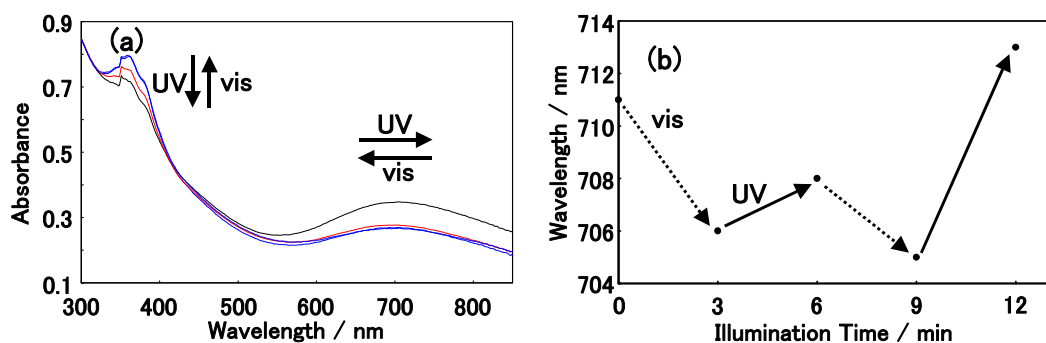


Figure 3-14. (a) Changes in the optical absorption spectra for 1 in the region of the IVCT band from Fe^{II} to Fe^{III} in the PB nanoparticles by alternate UV and visible light illumination at 9 K. The initial trans state (black line) was first illuminated with UV light for 3 min (red line). Then, it was subsequently illuminated with visible light for 3 min (blue line). (b) Changes in the IVCT band from Fe^{II} to Fe^{III} in PB nanoparticles induced by alternate UV and visible light illumination. Each illumination was performed for 3 min.

性と関わっているため、それらが変化したということは、すなわち磁気特性が変化したことを証明している。

3-5. 光照射に伴う磁化の変化とそのメカニズムの解明

PB 微粒子の光照射に伴う磁化の制御は、PB 微粒子の IVCT バンドや CN 伸縮振動といった分光特性の評価をすることによって、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の光異性化に伴う双極子モーメントと PB 微粒子が静電的な相互作用であることが示唆された。さらに、それらの現象及び考察を補うために他の文献からも説明する。

佐藤らは、電気化学法によって PB の鉄イオンの電子状態を変化させ、それぞれの電子状態における磁気特性の評価を行っている¹²⁷。その結果、PB の磁気特性は、鉄イオンの電子状態に依存することが確認された。第 1 章 4-2 項でも述べたように、PB ($Fe^{II-LS} (t_{2g}^6 e_g^0)$ -CN- $Fe^{III-HS} (t_{2g}^3 e_g^2)$) の電子状態において、 $Fe^{II-LS} (t_{2g}^6 e_g^0)$ の t_{2g} 軌道を占めた電子が、隣接している $Fe^{III-HS} (t_{2g}^3 e_g^2)$ に一部非局在化する。また、PB の N 側の Fe^{III} イオンは t_{2g} と e_g 軌道の両方とも電子対の無い高スピン状態で八面体型構造からクーロン反発や交換反発の影響を受けないエネルギー的に有利な電子状態を取ることになる (Figure 1-8)。その結果、 Fe^{II-LS} から Fe^{III-HS} へ 1 つのスピ (α か β) だけが非局在化する。従って、このような Fe^{II-LS} におけるスピン分極が磁氣的相互作用を引き起こし、PB は 4.2K (通常バルク結晶では 5.5K に T_C を示すが、電気化学的手法によると均一な薄膜ができ、その構造は 2 次元的になるため次元性の低下からバルク結晶よりも T_C が低くなると考えられる。) 以下において強磁性相互作用が発現している。一方で、PB の電子状態を $Fe^{II-LS} (t_{2g}^6 e_g^0)$ -CN- $Fe^{II-HS} (t_{2g}^4 e_g^2)$ へ還元すると、 Fe^{II-LS} から Fe^{II-HS} (逆もまた同様) までの電子の部分的な非局在化がクーロン反発のために妨げられ電荷移動を起こさない。従って、 Fe^{II-LS} におけるスピン分極がなくなり、強磁性体から常磁性体へと磁気特性が変化する。逆に、PB を $Fe^{III}_4[Fe^{III}(CN)_6]_3$ へ酸化すると、 T_C は徐々に増加する。これは、反磁性種 ($Fe^{II-LS} (t_{2g}^6 e_g^0)$) の t_{2g} 軌道に 1 つの不对電子 ($Fe^{III-LS} (t_{2g}^5 e_g^0)$) が生じるためである。

また、北川らはカチオン性高分子（PVP）を被覆した PB 微粒子の溶媒変化に伴う鉄イオン間の IVCT バンドを観測している⁷⁷⁻⁷⁸。その報告によれば、PB 微粒子の IVCT バンドは、溶媒が異なることによって変化している。これは、被覆した高分子の溶媒に対する溶解度に関わっており、高分子が溶解していくと溶媒の誘電率や粘性が直接 PB 微粒子表面へ相互作用を及ぼし、その結果 PB 微粒子の IVCT バンドが変化していると言われている。加えて、異なるカチオン性高分子（PDDA : polydiaryldimethylammonium chloride）で被覆しても、その IVCT バンドは変化している。これは、PB 微粒子表面の CN 基による負電荷と被覆剤であるカチオン性高分子の静電気な相互作用とされている。これらの結果は、PB 微粒子表面の外部静電場が、鉄イオンの電子状態を変化させ、鉄イオン間の IVCT バンドを変化させていることを示している。

さらに第 2 章でも説明したように、磁性体微粒子の磁気特性は、その表面状態に依存し、外部静電場が変化することによってその磁気特性もまた変化する^{45-46, 49, 122}。すなわち、有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントが磁性体微粒子の特に表面へ影響を及ぼすと磁気特性が変化する。

以上の結果より、PB 微粒子表面の外部静電場が変化することによって、鉄イオンの電子状態が変化し、その磁気特性もまた変化することが説明できる。すなわち、本システムでは、複合した $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の光異性化による双極子モーメントの変化が、PB 微粒子表面の外部性電場を制御することによって、その磁化が制御されたと考えられる。そして、これまで鉄イオンの電子状態の変化と述べてきたが、特に鉄イオンの価数のことを意味している。例えば、価数が 3 価から 2 価（2 価から 3 価）へ変わるような変化であれば、PB 微粒子の鉄イオン間の IVCT バンドや CN 伸縮振動、及びその磁化が大幅に変化するはずである。しかし、IVCT バンドや CN 伸縮振動の変化は僅かであり、磁化変化にいたっては 0.5% という極めて小さな変化である。従って、イオン価数の大きな変化はなく $\delta+$ （ $\delta-$ ）程度の微小な変化であると考えられる。以上の結果を踏まえて、本研究における PB 微粒子の光磁化制御のメカニズムの模式図を示す（Figure 3-15）。

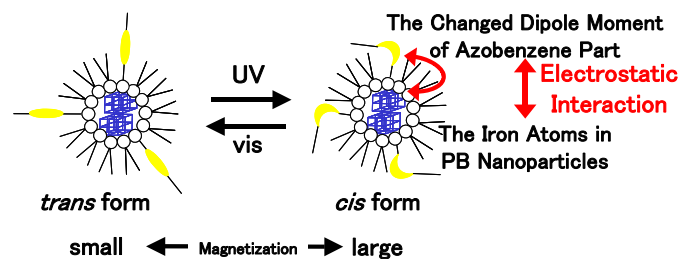


Figure 3-15. Schematic illustration of the photoswitching of magnetization for 1. Changes in the dipole moments induced by the photoisomerization of $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ induced the changes in the electrostatic interactions between the azo moieties and the *d* electrons of the iron that exists on the surface of the nanoparticles. As a result, the magnetization was affected.

4. 結論

$C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ を DDAB からなる逆ミセルの可溶化効果を利用して複合させ、新規光応答性 PB 微粒子の作製に成功した。そして、 $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ におけるアゾベンゼン基の光異性化によって PB 微粒子の表面鉄イオンの電子状態を変化させた。その結果、その PB 微粒子の磁化の可逆な制御に成功した。この光磁化制御のメカニズムは、有機フォトクロミック分子の双極子モーメントと磁性体微粒子の表面金属イオンとの静電的な相互作用であり、従来の報告と同様の効果である。この結果は、従来から提示されていたメカニズムを強く支持するものである。しかし、そのメカニズムと材料設計の観点から期待した光照射による磁化の変化率は、0.5%と極めて小さいものであった。一方で、従来のベシクル中²⁴や LB 膜中²⁵で複合したシステムでは、その光磁化変化率はそれぞれ 1%、11%である。これらの光磁化変化率の違いは、光磁化制御のメカニズムにおいて PB とアゾベンゼンとの静電的な相互作用に加え、システム全体から引き起こされる PB の形状の磁気異方性の効果もあると考えられる。PB は fcc をしているので、一般的に磁気異方性は小さい¹²⁸⁻¹³²。すなわち、二分子膜構造を形成しているベシクルや LB 膜内部へ挿入した場合、そのシステム形態がその磁気特性を左右することである。これは、第 2 章の SP1822 と Fe_3O_4 微粒子複合システムにおいても、SP1822 ベシクルの形状変化が磁気特性制御の一つの要因となったことから説明できる。またこれらの従来のシステムは、SP1822 と Fe_3O_4 微粒子のシステムよりも精密に複合されていることから、システム形態の影響が強いものであると考えられる。本システムでは単分子層による逆ミセルであるので、特に $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ のアゾベンゼン基の光異性化が形状を制御させることは考えられず、システム形態の変化に伴う磁気異方性による効果がないために、磁化の変化率もまた小さいものであると考えられる。従って、分子磁性体である PB を用いるならば、光照射による大きな形状変化が見込めるシステムであれば、磁気特性の大きな変化率が期待できると考えられる。また、本章では逆ミセル法を利用して $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ と PB 微粒子を複合したが、その複合微粒子を作製するうえで $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ の絶対量を制御することができず、PB 微粒子に対して $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ の割合が少なくなっ

てしまった。そこで、アゾベンゼン誘導体（有機フォトクロミック分子）自身で逆ミセルを形成し、その内部で磁性体微粒子を合成することができればまた、機能性の向上が期待できる。つまり、磁性体微粒子に対して相互作用する有機フォトクロミック分子の割合を増加させることができれば磁化変化率も大きくなると考えられる。最後に、この光磁化変化率が小さくなった、最大の要因は、やはり PB 微粒子と $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ との直接の化学結合がないことである。その結果、PB 微粒子と $C_{12}AzoC_6N^+Br^-$ の物理的な距離が遠くなってしまったことで、アゾベンゼン基の双極子モーメントと PB 微粒子の鉄イオンとの静電的な相互作用が弱いことである。以上の理由から、本システムでは光磁化変化率が極めて小さい結果となったと示唆される。

当研究室では、これらの課題点を踏まえた材料設計をしており、その中の一つとしてアゾベンゼン誘導体を酸化鉄 ($\gamma-Fe_2O_3$) 微粒子へ直接修飾したシステムが既に報告されている²⁸。このシステムは、単分子層（逆ミセルではない）で且つ直接金属（鉄）イオンへアゾベンゼン誘導体を配位させている。そして、その光磁化変化率は約 10% である。すなわち、鉄イオンとアゾベンゼン基の双極子モーメントの変化が磁化変化に大きく寄与していると推測できる。従って、光制御型磁性材料の開発のための材料設計は、有機フォトクロミック分子を磁性体微粒子へ化学結合によって直接修飾することが最も重要であると考えられる。そして本研究でも、光磁化変化率の向上を目指した場合、やはりアゾベンゼン誘導体を PB へ直接修飾できれば、さらに大きな光磁化制御が期待できると予測される。

しかしながら、光磁化変化効率はそのような設計を実現しても最大で 10% である。今後、磁性体微粒子と有機フォトクロミック分子の物理的な距離などを制御し相互作用を高められるような材料設計を試みれば、光磁化変化率の向上が多少は見込まれるが、やはり有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントの効果が磁性体へ及ぼす影響には限界があると考えられる。そこで、光磁化変化率の向上や、その磁化制御の新規なメカニズムの提示をする必要がある。そして、それらの目的を実現するために新規な材料設計の提案が必要である。その新規な材料設計として、光によって磁性体を構成する磁性イオ

ンを直接酸化還元できるシステムを提案する。

第4章

CdS 微粒子を修飾した

プルシアンブルー微粒子の光磁化制御

**Photocontrolled Magnetization of CdS-Modified
Prussian Blue Nanoparticles**

1. 序

1-1. これまでの複合材料と課題

これまで、有機フォトクロミック分子と磁性体微粒子の複合法によって新規な光制御型磁性微粒子を開発してきた。この光磁化制御のメカニズムは、有機フォトクロミック分子の光異性化による双極子モーメントと磁性体微粒子の表面の金属イオンとの静電的な相互作用である。しかし、これまでに開発した光制御型磁性微粒子の磁化の変化率は、SP1822と Fe_3O_4 微粒子の複合材料では最大で5%、 $\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$ とPB微粒子の複合材料では0.5%という極めて小さいものであった。また、当研究室で開発されている光制御型磁性材料においても、その磁化変化効率は10%である²⁸。これらの結果は、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントの変化が、磁性体微粒子の磁気特性に影響を及ぼすには限界があることを示唆している。すなわち、磁性体微粒子の磁気特性を有機フォトクロミック分子の双極子モーメントでは劇的に変えることは期待できないことが考えられた。

また、理論的及び経験的な研究報告から、双極子モーメントなどで磁性体微粒子表面の外部電場が変化すれば、その磁気特性が変化することが証明されている。しかし、これまでの光制御型磁性微粒子は、磁性体微粒子間相互作用を考慮していない。磁性体微粒子の場合、静電的な相互作用よりも磁気モーメントの方が遥に強力であり、考慮すべき因子であると考えられる¹³³⁻¹³⁵。すなわち、光照射による磁化の変化は、有機フォトクロミック分子による光異性化の効果（双極子モーメントや体積変化）で微粒子間の磁場が変化することで、磁気特性が変化しているとも考えられる。従って、有機フォトクロミック分子と磁性体微粒子が直接相互作用をしているのではなく、磁性体微粒子間相互作用によって磁気特性が変化していると考えられる。このことから光磁化制御のメカニズムの解明は、さらに困難である。

1-2. 光伝導性半導体の光誘起電子移動を利用した新規アプローチ

本章では、これまでの課題を踏まえたシステムの改善を試み、光磁化変化率の向上を目

指した。具体的に、有機フォトクロミック分子の体積効果を考慮しない光誘起電子を利用した材料設計に着目した。これは、磁性体を構成する金属イオンの電子状態を光により直接、酸化還元させられれば、磁気特性の On/Off のような完璧な制御が可能となることを予測した。そして、本研究では光 On/Off 制御できる磁性材料を創製するために、光伝導性半導体である CdS と分子磁性体である PB の複合を試みた。この複合は、バルク結晶状態では実現できないので、特に逆ミセルのマイクロ反応場を利用した微粒子同士の複合を試みた。逆ミセル法は、一般的に微粒子を合成する方法である。逆ミセルのマイクロ反応場では、イオン反応、酸化還元反応、加水分解反応など様々な反応が可能であることから様々な微粒子を合成することが可能である³⁶⁻⁶⁹。

量子サイズ効果を有する半導体微粒子は、単結晶あるいは大きな粒子などのバルク半導体と分子の遷移領域に位置し、いずれとも異なった特性を示すことから様々な分野で注目されている材料である¹⁰³⁻¹⁰⁹。なかでも、半導体ナノ粒子を光触媒・光増感剤として用いることにより、光エネルギーを化学及び電気エネルギーへ変換する研究が盛んに行われている。特に、*n* 型半導体である CdS は、最も基本的かつ技術的に重要な材料の 1 つである。そして今日まで、CdS の微粒子からバルクサイズの間それぞれの特性も多く報告されている⁶³⁻⁶⁸。そして、微粒子では量子サイズ効果、非線形性の光学特性、不規則な蛍光が現れるといった特徴が観測されている。一方で、PB はシアノ配位子を介した三次元規則 (fcc) 構造をとる金属高分子⁹⁵⁻⁹⁷であり、磁気特性⁹⁸⁻⁹⁹やエレクトロクロミック特性¹⁰¹⁻¹⁰²について盛んに研究されている (Figure 1-7)。特に磁性材料としては、金属の種類やその組み合わせを変えることによって光誘起磁化^{9-12, 17}、光磁極反転¹³⁻¹⁶、高温強磁性¹⁰⁰といった機能を発現する類似体が多く報告されている。また、微粒子化した PB の物性評価も盛んに研究されている^{54-60, 77-79}。

近年、本研究と同様に、FePt-Ag¹³⁶、FePt-CdS¹³⁷、 γ -Fe₂O₃-CdS¹³⁸、Fe₃O₄-Au-PbS¹³⁹といった異なる無機機能性微粒子 (ナノクリスタル) 同士を複合化した新規な微粒子がいくつか開発されている。しかし、それらの報告は、特に複合化のための合成技術だけに留まり、

光機能性やその他の物理化学的機能に関してはほとんど記述が無い。さらに、そのような手法により合成した光制御できる磁性材料にいたっては報告が無い。以上のことから、本章で開発した光機能性微粒子は大変興味深く意義深いと考えられる。

2. 実験

2-1. PB 微粒子、CdS 微粒子の合成及び CdS 微粒子を修飾した PB 微粒子の作製

DDAB (didodecyldimethylammonium bromide) は Aldrich から、塩化第一鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、塩化カドミウム (CdCl_2)、硫化ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、トルエン、エタノール (EtOH) は和光からそれぞれ購入した。PB 微粒子及び CdS 微粒子は論文に従って次のように合成した²⁹。

PB 微粒子の作製

DDAB (2.3g, 5mmol) をトルエン (50ml) に溶解した (0.1M)。この溶液へ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8.7 μg , 45 μmol) を加え、超音波分散させた。この分散溶液は沈殿のない黄色透明をした。一方で $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.1g, 0.3mmol) 水溶液を調整した(0.1M)。この $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液 (0.45ml) を分散溶液へ滴下し激しく攪拌させた。この滴下量は $W=5$ ($W = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{mol}}/[\text{DDAB}]_{\text{mol}}$) になるように調整した。滴下していくと、次第に黄色透明から青色透明へと変化し、特に沈殿もなく合成することができた。また、逆ミセルを安定化させるために、1週間そのまま放置した。この期間中も、特に沈殿が無くきれいに分散している状態を保っていた。この PB 溶液を基板へキャストし固体状態の物性を評価した。

CdS 微粒子の作製

DDAB (2.3g, 5mmol) をトルエン (50ml) に溶解した (0.1M)。この溶液へ CdCl_2 (8.2 μg , 45 μmol) を加え、超音波分散させた。この分散溶液は沈殿のない無色透明をした。一方で $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.07g, 0.3mmol) 水溶液を調整した(0.1M)。この $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (0.45ml) を分散溶液へ滴下し激しく攪拌させた。この滴下量は $W=5$ になるように調整した。滴下していくと、次第に無色透明から黄色透明へと変化し、特に沈殿もなく合成することができた。また、逆ミセルを安定化させるために、1週間そのまま放置した。この期間中も、特に沈殿が無くきれいに分散している状態を保っていた。この CdS 溶液を基板へキャストし固体状態の物性を評価した。

CdS微粒子を修飾したPB微粒子の作製

それぞれ合成したマイクロエマルジョン溶液を体積比 1 対 1 で攪拌しながら混合した (Figure 4-1)。混合状態は特に沈殿することもなく、また数ヶ月間放置しても安定に存在していた。混合した複合溶液をそれぞれの基板へキャストし固体状態の物性を評価した。以下、この複合材料を化合物 1 (Compound 1) とする。

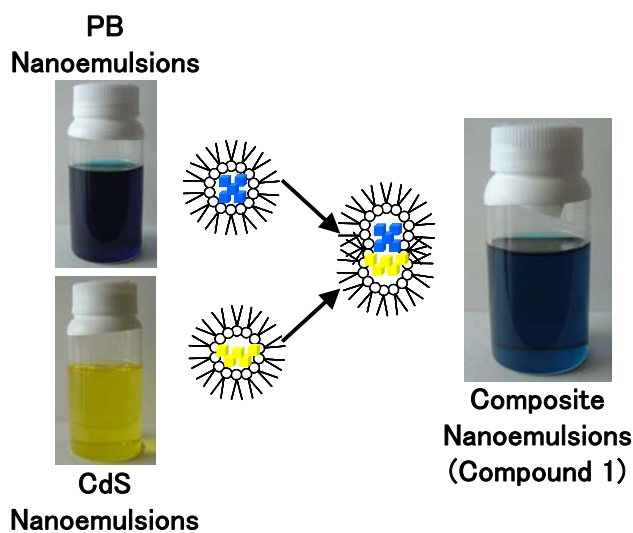


Figure 4-1. Schematic illustration of synthesis for compound 1 using reverse nanoemulsions as nanoreactor.

2-2. $^{57}\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_3[^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体の合成 (^{57}Fe Mössbauer スペクトル用)

塩酸 (HCl)、シアン化カリウム (KCN) は和光から、窒素ガス、塩素ガスは東横化学からそれぞれ購入した。

$^{57}\text{FeCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の合成

^{57}Fe (84.7mg) を HCl (4ml) に 3 時間かけて溶解した。その後、過剰の HCl を除くために、水を少量加え蒸発させる作業を何回か繰り返した。

$\text{K}_3[^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体の合成

KCN (5.12g, 0.08mol) を水 (15ml) に溶解 (5.2M) させ、窒素ガスにて溶存酸素を脱気した。合成した $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を水 (2ml) に溶解させ、KCN 溶液へ滴下し、激しく攪拌させた。この時も絶えず窒素ガスにて脱気をした。この系内の様子は、滴下直後は緑褐色を呈

し、時間の経過とともに赤褐色を経て黄褐色を呈していった。18 時間攪拌及び窒素ガスバブリング後反応を終了し、EtOH を加え、白色沈殿物を得た。この白色沈殿物を EtOH にて洗浄した。この白色沈殿物は、 $K_2[{}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、すなわち 2 価の鉄を示している。水/EtOH より再結晶をおこなった。この際、IR スペクトルにおける CN 伸縮振動の測定から同定を行った。得られた白色結晶を水 (3ml) に溶解し、攪拌しながら塩素ガスを流通 (約 3 分) させた。これは 2 価 Fe イオンを 3 価 Fe イオンへと酸化するためである。塩素ガスを流通後、さらに窒素ガスにて充分脱気させた。塩素ガスを流通すると系内の様子は、無色透明から緑褐色を呈し、窒素ガスバブリング後はこの色から若干薄まった緑色を呈した。EtOH にて緑黄色沈殿物を得て、水/EtOH から再結晶を行い、黄色沈殿物を得た。IR スペクトルにおける CN 伸縮振動の測定から同定を行った。

${}^{57}\text{Fe}$ を原料とした PB 微粒子は同様の合成法により作製した。また、CdS 微粒子を修飾した PB 微粒子も同様の操作によって合成した。

2-3. 電気化学法による PB 薄膜の作製及びエレクトロクロミック特性

塩化第二鉄六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、塩化カリウム (KCl)、塩酸 (HCl) は和光から、 SnO_2 ガラス電極は三商からそれぞれ購入した。電気化学測定は論文に従って操作した¹⁰¹⁻¹⁰²。

PB 薄膜の作製

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をそれぞれ水に溶解させ 0.02M 水溶液を調整した。等量混合溶液中において、Pt 電極を $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で 120 秒 (通電量 $4\text{mC}/\text{cm}^2$) 分極し、 SnO_2 ガラス電極上に PB 薄膜を作製した。薄膜は、混合溶液を攪拌させながら作製した。

PB 薄膜のエレクトロクロミック特性

pH4 の KCl 水溶液を 1M 調整した (支持電解質のみを含む)。この溶液中において作製した PB 薄膜修飾電極を挿入し、サイクリックボルタモグラムを測定した。電位掃引は -0.4 から 1.5V までおこない、電位掃引速度は 20mV/s である。また Ag/AgCl 電極を用いた。得ら

れたサイクリックボルタモグラムより、それぞれの電位における PB 薄膜の UV-vis 吸収、IR スペクトルを室温において測定した。そして、IR スペクトルにおいては反射法を用いた。

3. 結果及び考察

3-1. PB 微粒子の同定

合成した PB 微粒子の TEM 観測をしたところ、微粒子が確認され (Figure 4-2a)、その平均粒径は $4.33 \pm 0.71 \text{ nm}$ であった (Figure 4-2b)。加えて、TEM により観測された格子像を高速フーリエ変換 (FFT 回折) によってその領域を解析したところ、(220)、(400) 及び (420) の PB の回折パターン^{54-55, 98-99}と一致したことから合成した微粒子が PB であると確認した (Figure 4-2c-d)。一方で、室温における固体状態の UV-vis 吸収、IR スペクトルと 9K における固体状態の ^{57}Fe Mössbauer スペクトル及び SQUID によって PB 微粒子の物性評価をおこなった。その結果、UV-vis 吸収スペクトルでは、711nm に鉄イオン間電荷移動吸収帯 (IVCT バンド: $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{t}_{2\text{g}}^6)\text{-CN-Fe}^{\text{III}}(\text{t}_{2\text{g}}^3\text{e}_{\text{g}}^2)$ 間の電荷移動) が観測された (Figure 4-3)。この吸収帯は PB の青色に起因する電子遷移であり、 Fe^{II} から Fe^{III} への CN 配位子を介した電子移動によるものである (Figure 1-8)⁹⁷。一般的に、バルク PB の IVCT バンドは 700nm 付近に吸収極大が現れるので合成した微粒子が PB であると確認できた。続いて IR スペクトルより PB 微

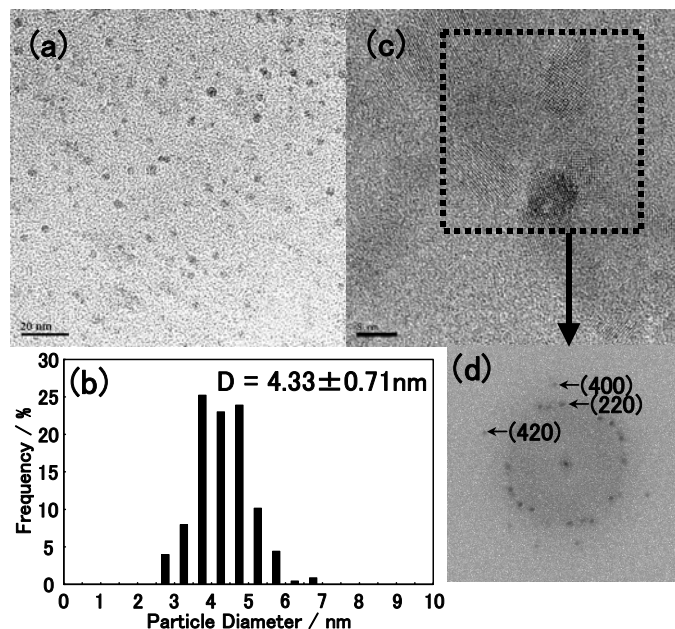


Figure 4-2. (a) TEM image, (b) size distribution, and (c) TEM image of superlattices of the PB nanoparticles, respectively. (d) FFT diffraction patterns of selected area for the PB from the TEM image of (c).

粒子の CN 伸縮振動を測定したところ、 2073cm^{-1} 及び 2100cm^{-1} 付近にそれぞれ観測された (Figure 4-4)。 2073cm^{-1} は PB の鉄イオン間 CN 伸縮振動に帰属され¹²⁶、一方 2100cm^{-1} 付近の吸収は PB の末端 CN 伸縮振動であると示唆された。これは、PB の原料である $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の遊離の CN 伸縮振動が 2118cm^{-1} に現れることや PB の微粒子化に伴って体積に対する表面積が増大するといった理由から、表面の遊離の CN 伸縮振動が観測されたものであると考えられる。以上の結果からも PB が形成され、また微粒子であることが示された。さらに ^{57}Fe Mössbauer スペクトルより、二重線 (Isomer Shift : $\text{IS}=0.373\text{mm/s}$ 、Quadrupole Splitting : $\text{QS}=0.432\text{mm/s}$) と一重線 ($\text{IS}=-0.177\text{mm/s}$) がそれぞれ観測された (Figure 4-5)。これは、PB の $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ に起因する吸収である¹²⁶。その統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=50.3/49.7$ であった。以上の結果から PB が形成されていることが確認された。

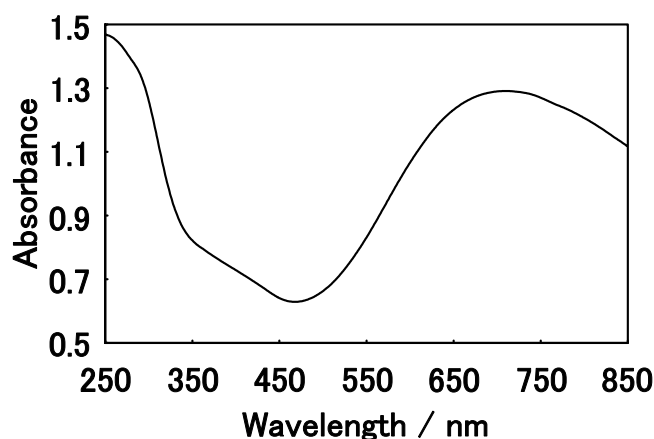


Figure 4-3. UV-visible absorption spectrum for the PB nanoparticles at room temperature.

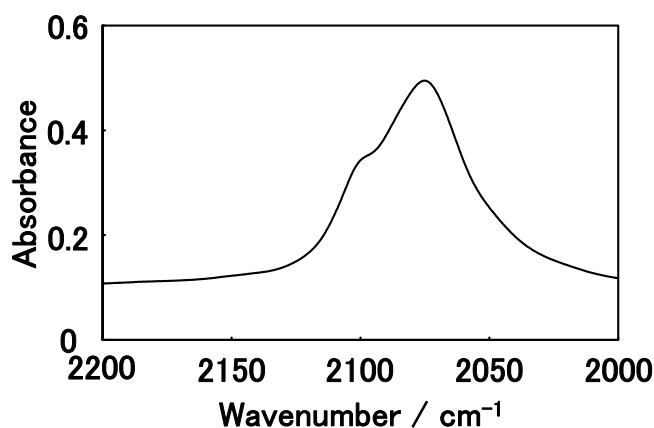


Figure 4-4. IR spectrum for the PB nanoparticles at room temperature.

続いて、磁化の温度依存性を 1mT において測定した結果、磁気転移温度 (T_C) を 4K に示した (Figure 4-6)。一般的に、プルシアンプルーの磁気特性は非磁性原子である CN 基を介して、 Fe^{II-LS} と Fe^{III-HS} による間接的な相互作用が働き、その結果生ずる磁気スピン間の結合による超交換相互作用の効果である⁹⁸⁻⁹⁹。また、バルク PB においては磁気転移温度を 5.5K に示すことから、微粒子化に伴って体積に対する表面積の増大から磁気相互作用が弱くなっていると考えられる。さらに磁化の磁場依存性を 2K において測定したところ、ヒステリシス (残留磁化 (M_R) = 9.90×10^{-3} emu/g、保磁力 (H_C) = 1mT、飽和磁化 (M_S) = 0.41 emu/g) を示した (Figure 4-7)。尚、バルク PB の詳細な磁気特性の考察に関しては、第 3 章 3-3 項を参照のこと。

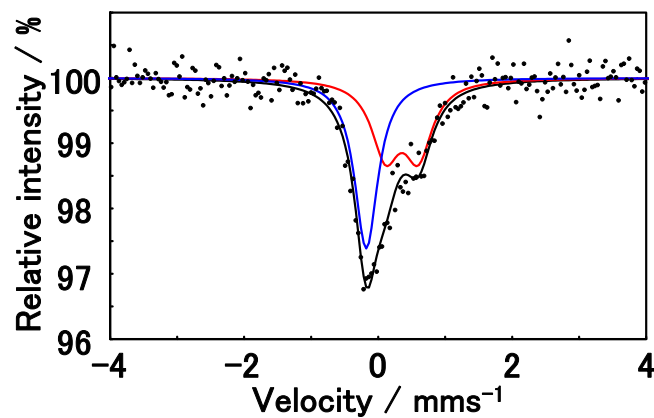


Figure 4-5. ^{57}Fe Mössbauer spectrum for the PB nanoparticles at 9 K.

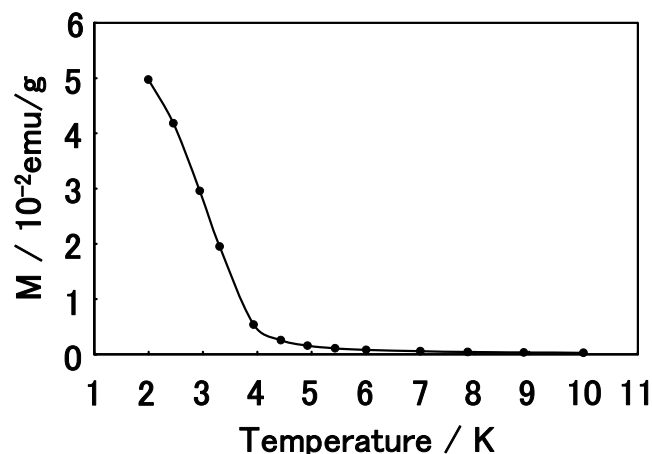


Figure 4-6. Field-cooled magnetization vs T at H = 1 mT for the PB nanoparticles.

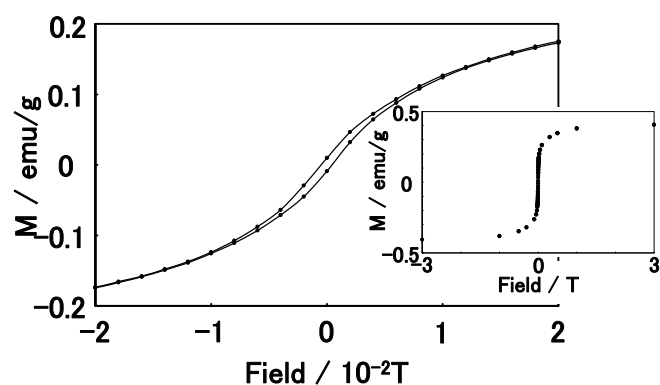


Figure 4-7. Field dependence of the magnetization at 2 K for the PB nanoparticles.

3-2. CdS 微粒子の同定

合成した CdS 微粒子の TEM 観測をしたところ、微粒子が確認され (Figure 4-8a)、その平均粒径は $4.44 \pm 1.06 \text{ nm}$ であった (Figure 4-8b)。加えて、TEM により観測された格子像を FFT によってその領域を解析したところ、(111) (220) の CdS の回折パターン^{63-68, 137-138}と一致したことから合成した微粒子が CdS であると同定した (Figure 4-8c-d)。一方で、室温における固体状態の UV-vis 吸収、蛍光スペクトルによって定性的な CdS 微粒子の評価をした。その結果、UV-vis 吸収スペクトルでは、500nm に CdS 微粒子のバンドギャップに相当する吸収端が観測され、一般的なバルク CdS のバンドギャップ (吸収端) よりも低波長側へシフトしていることから、確かに CdS 微粒子が形成されていることが確認できた (Figure 4-9a)。続いて、蛍光スペクトルを測定したところ、380nm の励起波長により 435nm の蛍光が観測された (Figure 4-9b)。また、励起波長が 200 から 290nm ではほとんど蛍光は示さず、300nm の励起波長から示すようになった。そして 380nm で最高強度になり 390nm からは次第に減少した。従って、合成した CdS 微粒子は紫外光により励起していることが確認できた。

3-3. 複合材料の物性評価

1 の TEM 観測をしたところ、微粒子であることが確認された (Figure 4-10a)。また、1 は TEM による電子線に敏感であったが、格子像が確認された (Figure 4-10b)。この格子像

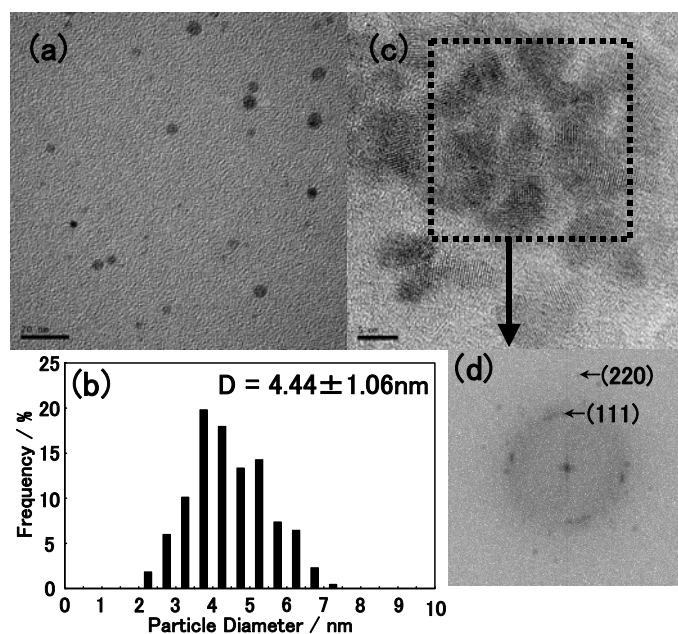


Figure 4-8. (a) TEM image, (b) size distribution, and (c) TEM image of superlattices of the CdS nanoparticles, respectively. (d) FFT diffraction patterns of selected area for the CdS from the TEM image of (c).

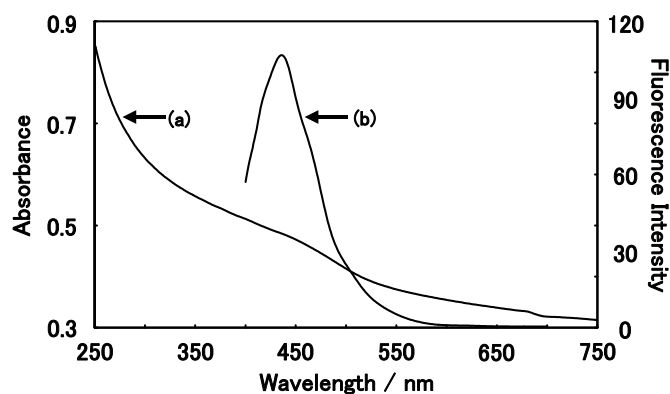


Figure 4-9. (a) UV-visible and (b) photoluminescence emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) for the CdS nanoparticles at room temperature.

のそれぞれの領域を FFT によって解析したところ、PB 及び CdS の電子線回折パターンと一致した。得られた回折は、PB は (220)、CdS は (111) であり、この結果より PB 及び CdS の存在を確認した (Figure 4-10b1-2)。また、粉末 X 線解析を試みたが、界面活性剤 (DDAB) が妨害しそれぞれの回折パターンが得られなかったため FFT 解析の手法を用いた。また、この複合材料はそれぞれの微粒子溶液を体積比 1 で作製している。それぞれの粒径が異なる

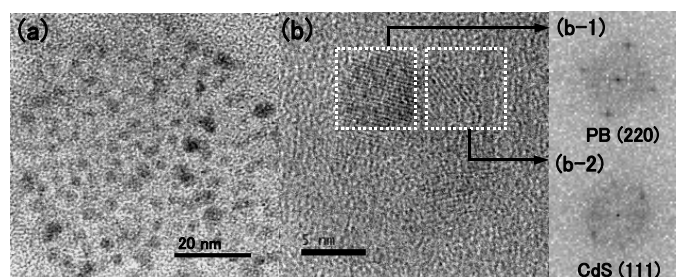


Figure 4-10. (a) TEM image of **1**. (b) TEM image of heterostructure for the CdS-modified PB nanoparticles in **1**. FFT diffraction patterns of selected areas for (b-1) PB and (b-2) CdS in **1**.

ることから、密度も異なることが考えられ、純粹に微粒子が1対1で反応した複合形態はしていないと考えられる。さらに、TEMの電子線によって構造が変化していることも考えられるため、実際の複合形態は現時点では決定できない。また、逆ミセル法やその他の手法で合成した微粒子の特徴として、同一微粒子の場合、溶液中では静電的な反発から形成された微粒子は分散される。本章の場合、異なる微粒子での反応であるので静電的な反発は起こらず、複合されると考えられる。そして、特に微粒子化するとその表面の活性が高くなるのでその効果によっても複合が促進されると考えられる。

1の磁化の温度依存性を1mTにおいて測定した結果、磁気転移温度を約4Kに示した(Figure 4-11a)。2K、1mTの条件において光照射に伴う磁化変化を観測したところ、紫外光を10分間照射すると、磁化は $4.66 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ から $1.00 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ へ減少した(Figure 4-11b)。紫外光照射を停止しても減少した磁化は戻ることはなかった。すなわち、この紫外光照射により減少した磁化は、光照射に伴う熱の効果によって引き起こされたものでないことを示している。そして、**1**を熱処理(室温、大気中)することによって、減少した磁化は $1.00 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ から $3.50 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ まで回復していることが確認された(Figure 4-11c)。さらに**1**の磁化の磁場依存性を2Kにおいて測定したところ、紫外光照射前はヒステリシス(残留磁化(M_R)= $6.35 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ 、保磁力(H_C)=1mT、飽和磁化(M_S)= 0.13 emu/g)を示した(Figure 4-12a)。2K、1mTの条件において紫外光を照射し、再び磁化の磁場依存性を2Kにて測定すると、ヒステリシスはほぼ消失していることが観測された(Figure 4-12b)。同様

に、熱処理（室温、大気中）すると、消失したヒステリシスは以前の値近くまで回復していることが確認できた (Figure 12c)。また、**1** へ可視光を照射したが磁化の変化は観測されなかった。一方、対照実験としてバルク PB、PB 微粒子、CdS 微粒子、DDAB それぞれに紫外光及び可視光を照射したが磁気特性の変化は観測されなかった。以上の結果より、紫外光照射に伴う磁化の減少は、CdS 微粒子の光励起電子が PB 微粒子へ移動し、PB 微粒子の電子状態が変化することでその磁気特性が変化したと考えられる。

以上の紫外光照射に伴う PB 微粒子の磁化変化を考察するために、**1** における CdS 微粒子と PB 微粒子との相互作用に着目し、特に PB 微粒子の紫外光照射前後の分光特性の変化を観測した。

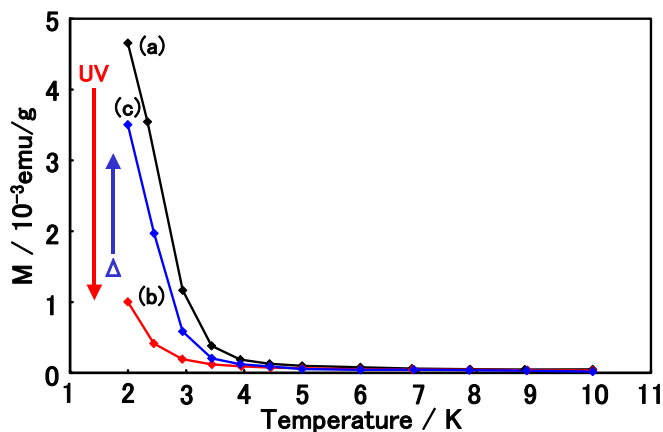


Figure 4-11. Field-cooled magnetization (FCM) curves for **1** before and after UV light illumination at $H = 1$ mT, (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min, and (c: blue line) after thermal treatment at room temperature.

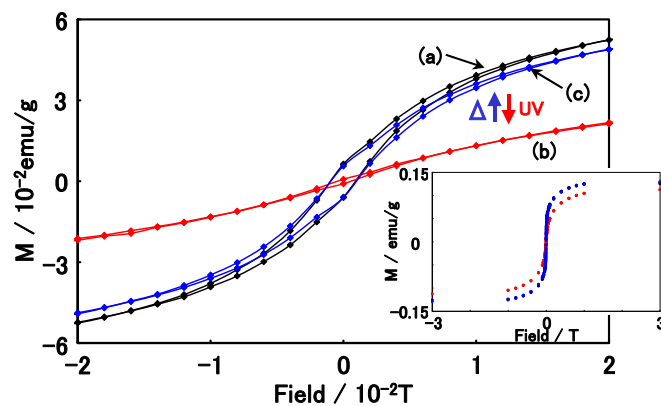


Figure 4-12. Field dependence of the magnetization for **1** before and after UV light illumination at 2 K. Hysteresis loops for **1** at 2 K, (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min, and (c: blue line) after thermal treatment at room temperature.

3-4. CdS 微粒子から PB 微粒子への光誘起電子移動現象

CdS 微粒子の光励起電子が、PB 微粒子へ移動したことを確認するために、紫外光照射前後における PB 微粒子の IVCT バンドや CN 伸縮振動を UV-vis 吸収及び IR スペクトルにおいて、加えて PB 微粒子の鉄の電子状態を ^{57}Fe Mössbauer スペクトルによって確認した。はじめに、この複合材料の UV-vis 吸収スペクトルを室温において測定した結果、450nm に CdS 微粒子のバンドギャップ (2.76eV) に相当する吸収端と 696nm に PB 微粒子の IVCT バンドが観測された (Figure 4-13a)。前述したとおり、バルク CdS のバンドギャップよりも吸収端が短波長側へシフトしていることから、CdS は複合しても微粒子を形成していることが示唆される。また、複合前よりも吸収端が短波長側へシフトしていることは PB 微粒子との複合に伴う静電的な相互作用を示唆している。一方で、IVCT バンドも複合前と比較すると短波長側へシフトしていることから、CdS 微粒子との複合に伴い PB 微粒子の電子状態が変化していることが示唆された。そして、**1** へ紫外光を照射すると PB 微粒子の IVCT バンドの吸光度が減少した (Figure 4-13b)。また、この吸光度の減少は目視によっても確認され、それぞれの状態をデジタルカメラによって撮影した (Figure 4-14)。板谷ら¹⁰¹ 及び Hammond ら¹⁰² は PB を電気化学的に合成し、そのエレクトロクロミック特性を報告している。それらの報告によると、PB の IVCT バンドに起因する 700nm (青色) の吸収は電極電位が 0.6V (vsSCE) の場合に観測され、この時、PB の電子状態は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ である。一方で、電極電位を -0.2V (vsSCE) に還元させると可視領域に吸収を示さない無色透明色の吸収スペクトルが得られ、そのときの電子状態は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$ である。本研究でも電気化学法により作製した PB 薄膜のサイクリックボルタモグラムを測定した (Figure 4-15)。その結果、-0.2V (vsAg/AgCl) で還元させた場合は可視領域に吸収を示さなかった (Figure 4-16)。加えて、それぞれの酸化還元電位における PB 薄膜のエレクトロクロミック特性を確認した (Figure 4-17)。この UV-vis 吸収スペクトルの変化は、PB の電子状態が $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ から $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$ へと還元されたことを示している。

ここで、実験に戻ると **1** を熱処理 (室温、大気中) することによって減少した吸光度は、

ほとんど元の吸収極大まで回復していることが確認された (Figure 4-13c)。また、これらの現象は、低温 (9K) においても観測された (Figure 4-18)。続いて、IR スペクトルによって **1** における PB 微粒子の CN 伸縮振動を室温において測定したところ、光照射前では 2076cm^{-1} に強い吸収と 2100cm^{-1} 付近に弱い吸収が観測された (Figure 4-19a)。 2076cm^{-1} の強い吸収は鉄イオン間の CN 伸縮振動 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$) に帰属され、 2100cm^{-1} のそれは PB 微粒子の末端 CN 伸縮振動である。従って、このことから複合しても微粒子を形成していることが確認できる。**1** へ紫外光を照射した結果、 2076cm^{-1} の吸収ピークは 2072cm^{-1} へシフトし、 2100cm^{-1} の吸収は減少した (Figure 4-19b)。紫外光照射に伴うこのようなピークシフトは PB 微粒子の電子状態が $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ から $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$ へ還元されたことを示唆し¹²⁶、一方で 2100cm^{-1}

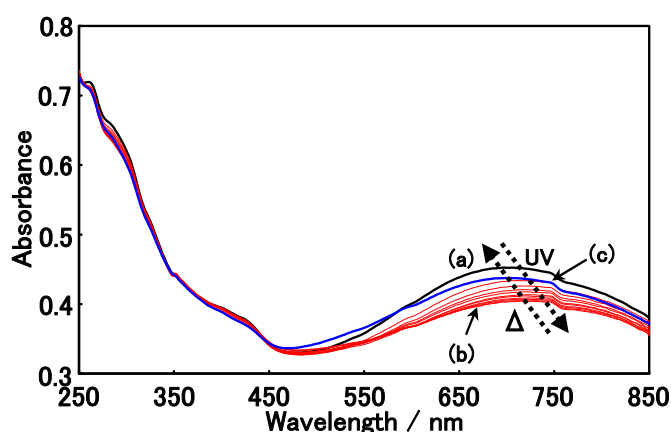


Figure4-13. Changes in the optical absorption spectra for **1** with UV light illumination at room temperature. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 10$ min at 1 min intervals, (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min, and (c: blue line) after thermal treatment at room temperature.

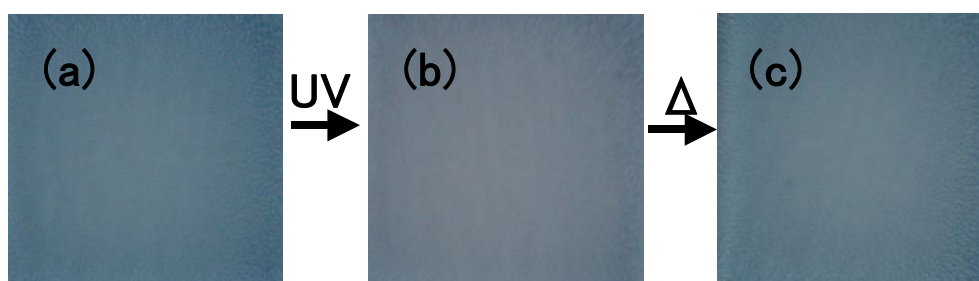


Figure 4-14. Changes in the photographs for **1** with UV light illumination at room temperature. (a) before illumination, (b) after UV light illumination for 10 min, and (c) after thermal treatment at room temperature.

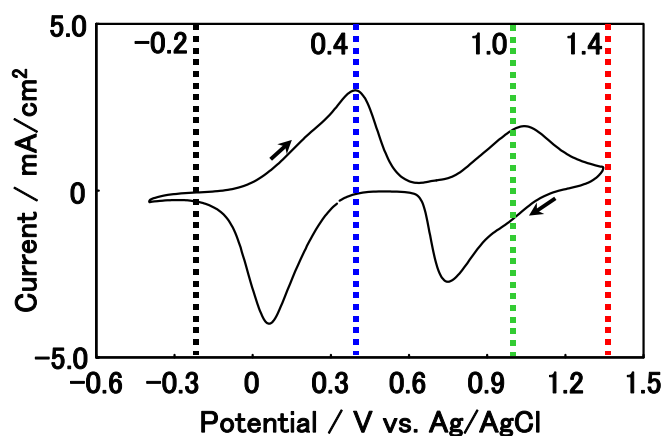


Figure 4-15. Cyclic voltammograms of PB-modified SnO_2 electrode in 1 M KCl solutions (pH 4.0). The charge consumed in the reduction of the PB-modified SnO_2 electrode was $4 \text{ mC} / \text{cm}^2$. Scan rate of the electrode potential was $20 \text{ mV} / \text{s}$.

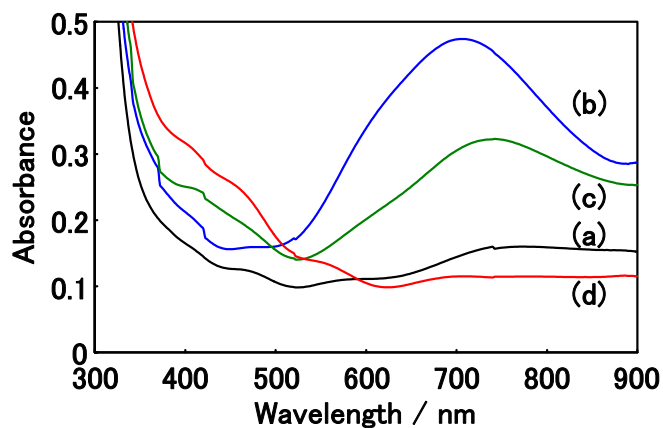


Figure 4-16. Changes in the optical absorption spectra obtained with a SnO_2 electrode with $10.5 \text{ mC} / \text{cm}^2$ of PB at different electrode potentials in 1 M KCl solutions (pH 4.0). (a: black line) at -0.2 V vs Ag/Ag, (b: blue line) at 0.4 V , (c: green line) at 1.0 V , (d: red line) at 1.4 V .

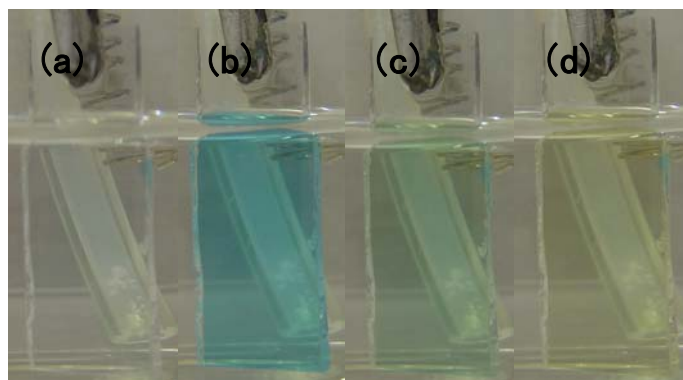


Figure 4-17. Changes in the photographs obtained with a SnO_2 electrode with $10.5 \text{ mC} / \text{cm}^2$ of PB at different electrode potentials in 1 M KCl solutions (pH 4.0). (a) at -0.2 V vs Ag/Ag, (b) at 0.4 V , (c) at 1.0 V , (d) at 1.4 V .

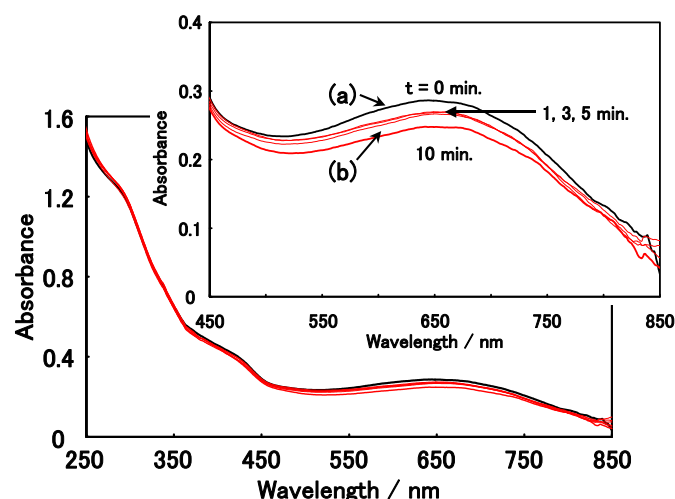


Figure 4-18. Changes in the optical absorption spectra for **1** with UV light illumination at 9 K. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 10$ min at 1 min intervals, (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min.

の吸収の減少は **1** における CdS 微粒子と PB 微粒子との間に新しい化学結合が形成されたためであると考えられる。これは、前項でも述べたように、異なる微粒子が同一溶媒内に存在する場合、静電的な反発をせず逆に引き合うと考えられる。すなわち、PB 微粒子の表面 CN 基と CdS 微粒子の表面 Cd イオンによる反応が微粒子界面で起こり、結果として界面付近では Fe-CN-Cd という構造が形成されていると示唆される。また、一般的には PB は水中における温和な条件で合成できることから、逆ミセルのマイクロ反応場内では、容易に化学結合が形成されると考えられる。加えて、PB 微粒子及び CdS 微粒子のそれぞれが複合前と異なる分光特性 (IVCT バンドや CN 伸縮振動の吸収極大位置) をしていることも、以上のことを証明している。また電気化学法により作製した PB 薄膜の各電位における IR スペクトルの結果からも、 -0.2V (vsAg/AgCl) で還元させた場合の CN 伸縮振動は低波数側へシフトしている (Figure 4-20)。電気化学的に作製した PB 薄膜における鉄イオン間の CN 伸縮振動がバルク PB 及び PB 微粒子と異なる理由は、次元性が関係していると考えられる。すなわち、PB 薄膜は二次元的且つ均一に製膜され、微粒子やバルク結晶では、3 次元的且つ不均一なためであると考えられる。

以上の結果は、**1**において紫外光照射に伴って CdS 微粒子から PB 微粒子への電子移動が起こったことを示唆している。また一方で、**1**を熱処理（室温、大気中）することによってシフトした吸収極大 (2072cm^{-1}) は、ほとんどもとの位置 (2076cm^{-1}) まで回復していることが確認された (Figure 4-19c)。また、この紫外光照射に伴う CN 伸縮振動の変化は、低温 (9K) においても同様の現象を示した (Figure 4-21)。最後に、以上の結果を裏付けるために 9K における ^{57}Fe Mössbauer スペクトルを測定した。紫外光照射前は PB 微粒子の $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ に起因する二重線 (IS=0.393mm/s、QS=0.467mm/s) と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ に起因する一重線 (IS=-0.193mm/s) がそれぞれ観測され、統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=57.3/42.7$ であった (Figure 4-22a)。**1**へ紫外光を照射すると、 $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ (IS=0.393mm/s、QS=0.467mm/s) と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ (IS=-0.193mm/s) に加えて、 $\text{Fe}^{\text{II-HS}}$ に起因する二重線 (IS=1.125mm/s、QS=0.982mm/s) が新たに観測された (Figure 4-22b)。その統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}/\text{Fe}^{\text{II-HS}}=39.7/52.1/8.2$ であった。この結果は、PB 微粒子が紫外光照射に伴って $\text{Fe}^{\text{II-LS-CN-Fe}^{\text{III-HS}}}$ から $\text{Fe}^{\text{II-LS-CN-Fe}^{\text{II-HS}}}$ へ還元されたことを示し、これまでの結論と一致している。また、熱処理（室温、大気中）後に紫外光照射前の状態近くまで回復した (Figure 4-22c)。すなわち、還元された PB 微粒子は室温、空気中において酸化したことが考えられる。PB 微粒子の酸化は室温、空気中において起こるが、この PB 微粒子の還元 ($\text{Fe}^{\text{II-CN-Fe}^{\text{II}}}$) 状態は、室温で数十時間維持することができる。そして室温、固体状態において紫外誘起還元と熱処理酸化の様子を UV-vis 吸収、IR スペクトルによってそれぞれ PB 微粒子の IVCT バンドの吸光度、CN 伸縮振動の吸収極大波数を測定したところ、少なくとも 9 回は同様の現象を繰り返した (Figure 4-23)。実際に、逆反応（酸化過程）は室温、空気中では容易に起こるが、この還元 ($\text{Fe}^{\text{II-CN-Fe}^{\text{II}}}$) 状態が室温、真空中では逆反応効率は減少している。また、還元状態が低温及び真空中において保持された場合、その寿命は少なくとも 12 時間はある。加えて、興味深いことに CdS 微粒子単独では室温、固体状態で強い蛍光を示したが、同条件において **1** に紫外光及び可視光を照射しても蛍光は示さなかった (Figure 4-24)。このような消光はまた、**1**において CdS 微粒子から PB 微粒子へ電子移動していることと一致している。加えて、

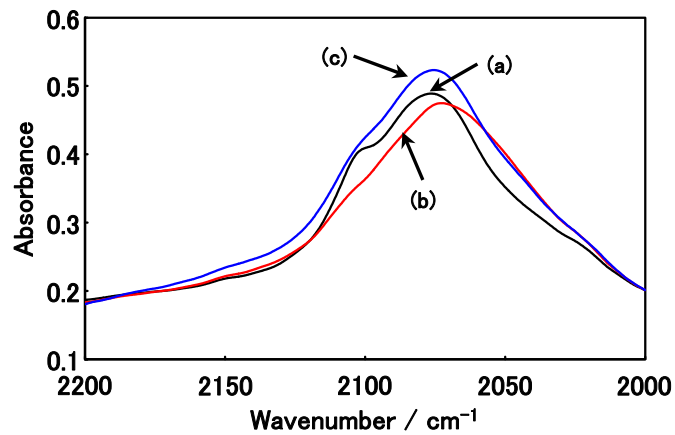


Figure 4-19. Changes in the IR spectra for 1 with UV light illumination at room temperature. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 10$ min at 1 min intervals (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min, (c: blue line) after thermal treatment at room temperature.

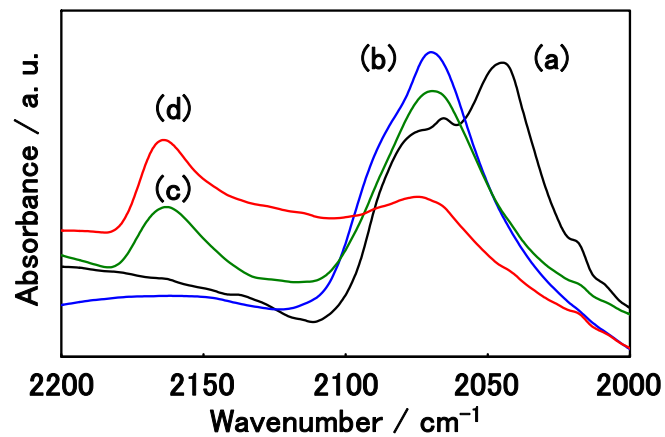


Figure 4-20. IR spectra obtained with an SnO_2 electrode with $10.5 \text{ mC} / \text{cm}^2$ of PB at different electrode potentials in 1 M KCl solutions (pH 4.0). (a: black line) at -0.2 V vs Ag/Ag, (b: blue line) at 0.4 V , (c: green line) at 1.0 V , (d: red line) at 1.4 V .

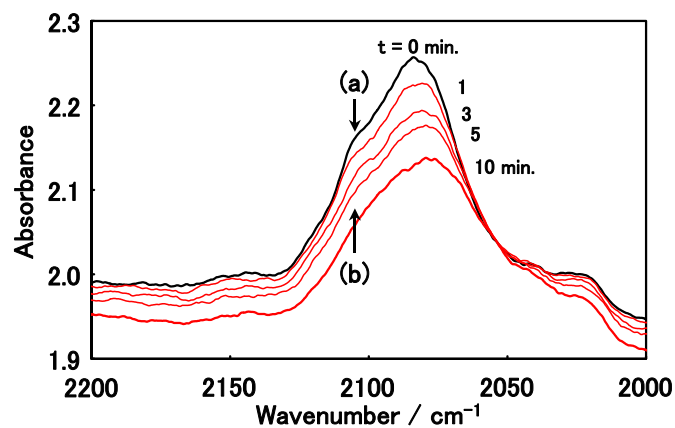


Figure 4-21. Changes in the IR spectra for 1 with UV light illumination at 9 K. The spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 10$ min at 1 min intervals (a: black line) before illumination, (b: red line) after UV light illumination for 10 min.

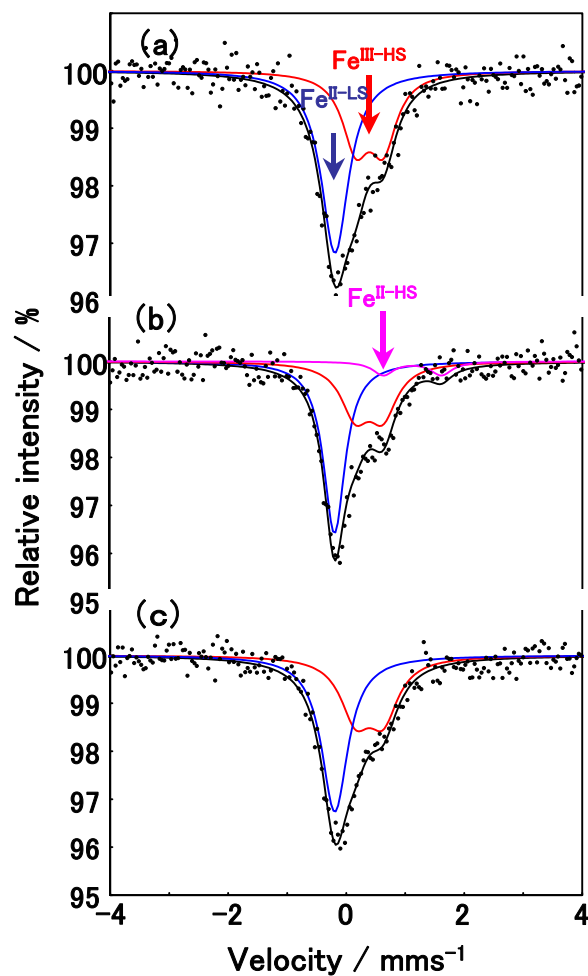


Figure 4-22. ^{57}Fe Mössbauer spectrum for **1** before and after UV light illumination at 9 K, (a) before illumination, (b) after UV light illumination for 10 min, (c) after thermal treatment at room temperature.

DDAB、PB 微粒子、CdS 微粒子それぞれ単独の状態へ紫外光及び可視光を照射したが UV-vis 吸収、IR、蛍光スペクトルは特に変化は無かった。従って、これらの結果は **1** において CdS 微粒子が磁化の光制御をするために重要な役割を果たしていることを示している。また、PB 微粒子及び CdS 微粒子の同定の項において既に述べたとおり界面活性剤 (DDAB) の影響により構造解析は困難であった。しかし、より詳細な構造決定をするために DDAB を除去したシステムを対照実験として試みたところ、**1** とは異なる組成の化合物が生成した。DDAB を除くことによって表面での反応が進行し Cd を含んだ PB 類似体になっていることが、IR スペクトルから予測された¹⁴⁰。すなわち、PB 微粒子及びバルク PB とは異なる CN

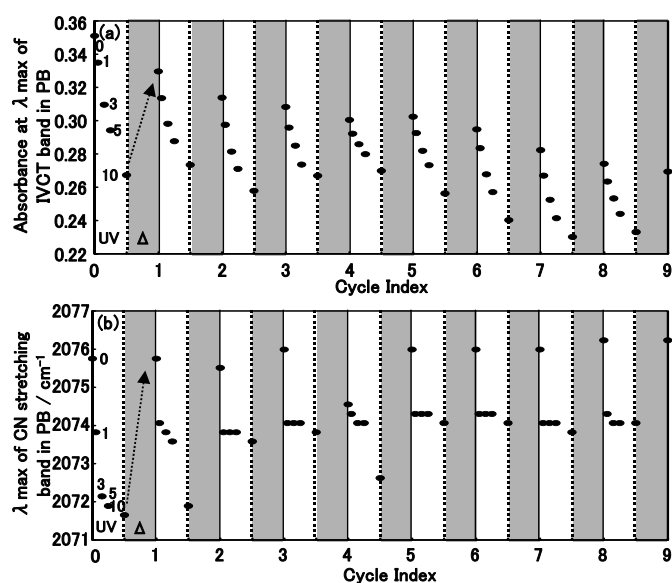


Figure 4-23. (a) Changes in the absorbance at λ max of IVCT band, and (b) the CN stretching band in IR spectra in 1 by UV light illumination and thermal treatment at room temperature in air. These spectra were recorded during the illumination from $t = 0$ min to $t = 10$ min at 1 min intervals (white area) and recorded again after thermal treatment at room temperature in air (gray area). The 10 minutes UV illumination and the thermal treatment were repeated 9 times.

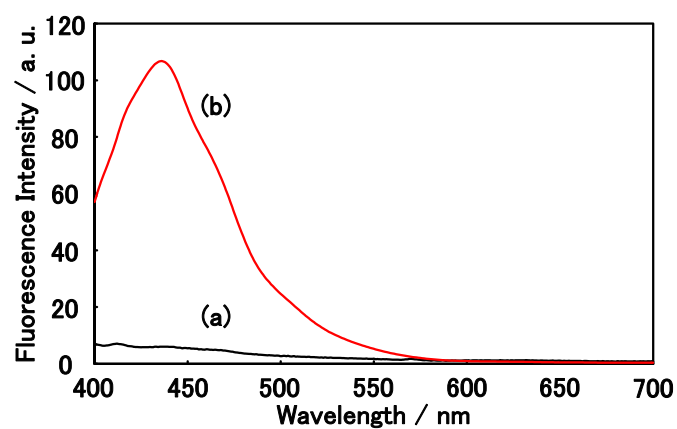


Figure 4-24. Photoluminescence emission spectra ($\lambda_{\text{max}} = 380$ nm) for (a: black line) 1 and (b: red line) the CdS nanoparticles at room temperature.

伸縮振動を示し、正しく CdFePB 類似体である。このことから DDAB で保護したシステムが重要であることが示唆され、微粒子の表面や界面が特にこの光電子移動によるシステムでは重要なことが考えられた。以上の結果より、本研究における光磁化制御における模式図を示す (Figure 4-25)。この光磁化制御のメカニズムは CdS 微粒子からの光励起電子が PB

微粒子へ移動することで、その磁化の制御に成功した。この電子移動に関しては、特に CdS 微粒子の表面から PB 微粒子の表面へと電子が移動しているものと考えられる。これは、一般的な半導体微粒子の電荷分離状態は、表面で起こるためである¹⁰³。さらに、PB 微粒子も完全に還元されていないことから、主に表面側の鉄イオンが還元されることで微粒子内部への電子移動が妨げられたためと考えられる。

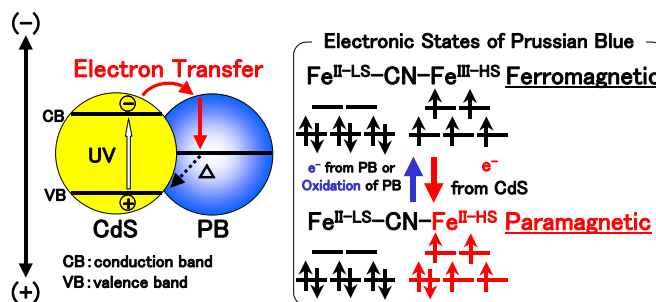


Figure 4-25. Schematic illustration for photoinduced electron transfer between CdS nanoparticle and PB nanoparticle in 1.

3-5. 電気化学法による PB の電荷制御に基づく磁気特性の変化

佐藤らは、電気化学法によって PB の電子状態を変化させ、それぞれの電子状態における磁気特性の評価を行った¹²⁷。その結果、PB の磁気特性は、Fe イオンの電子状態に依存し主に原子価の非局在化のために起こることが確認された。すなわち、PB ($\text{Fe}^{\text{II-LS}} (t_{2g}^6 e_g^0) - \text{CN-Fe}^{\text{III-HS}} (t_{2g}^3 e_g^2)$) の電子状態において、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}} (t_{2g}^6 e_g^0)$ の t_{2g} 軌道を占めた電子は、隣接している $\text{Fe}^{\text{III-HS}} (t_{2g}^3 e_g^2)$ に一部非局在化することで電荷移動が起こり磁気特性を発現する (Figure 1-8)。また、 $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ の t_{2g} と e_g 軌道の両方とも電子対の無い状態 (高スピン) で、八面体型構造からクーロン反発や交換反発による影響を受けないエネルギー的に有利な電子状態を取ることになる。それゆえ、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ から $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ へ 1 つのスピン (α か β) だけが非局在化する。従って、このような $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ におけるスピン分極が磁氣的相互作用を引き起こし、PB は 4.2K (通常バルク結晶では 5.5K に T_C を示すが、電気化学的手法によると均一な薄膜ができ、その構造は 2 次元的になるため次元性の低下からバルク結晶よりも T_C が低くなると思われる。) において強磁性相互作用が発現する。一方で、PB の電子状態を $\text{Fe}^{\text{II-LS}} (t_{2g}^6 e_g^0)$

-CN-Fe^{II-HS}(t_{2g}⁴e_g²)へ還元すると、Fe^{II-LS} から Fe^{II-HS} (逆もまた同様) までの電子の部分的な非局在化がクーロン反発のために妨げられてしまうため、Fe^{II-LS} におけるスピン分極がなくなり (Fe^{II-LS} を通過し近接の Fe^{II-HS} との間の電子移動がなくなる。)、強磁性体から常磁性体へと磁気特性が変化する。逆に、PB を Fe^{III}₄[Fe^{III}(CN)₆]₃ へ酸化すると、磁気転移温度 (T_C) は徐々に上昇する。これは、反磁性種 (Fe^{II-LS} (t_{2g}⁶e_g⁰)) の t_{2g} 軌道に1つの不対電子 (Fe^{III-LS} (t_{2g}⁵e_g⁰)) が生じるためである。

3-4項でも述べたように、電気化学的に還元した PB の分光特性や磁気特性と本章におけるそれぞれの現象は同様の結果を示している。すなわち、エネルギー移動ではなく電子移動による効果である。また PB の励起状態は、第1章4-2項でも説明したように、鉄イオンの電子状態が Fe^{II}-CN-Fe^{III} から Fe^{III}-CN-Fe^{II} になることであり、還元された状態を指すのではない。従って、PB の電子構造からも、本章の研究結果は電子移動であると考えられる。

CdS 微粒子の光誘起電子が PB 微粒子へ移動するためには、PB 微粒子の酸化還元準位が CdS 微粒子のバンドギャップ内に存在していることが示唆された。実際に、バルク状態のそれぞれの酸化還元準位及びバンドギャップを調査すると、確かに存在している (Figure 4-26)^{127, 141-142}。微粒子化に伴いバンドギャップや酸化還元準位は若干変化すると考えられるが、基本的な原理は、これらの特徴が関与していると考えられる。

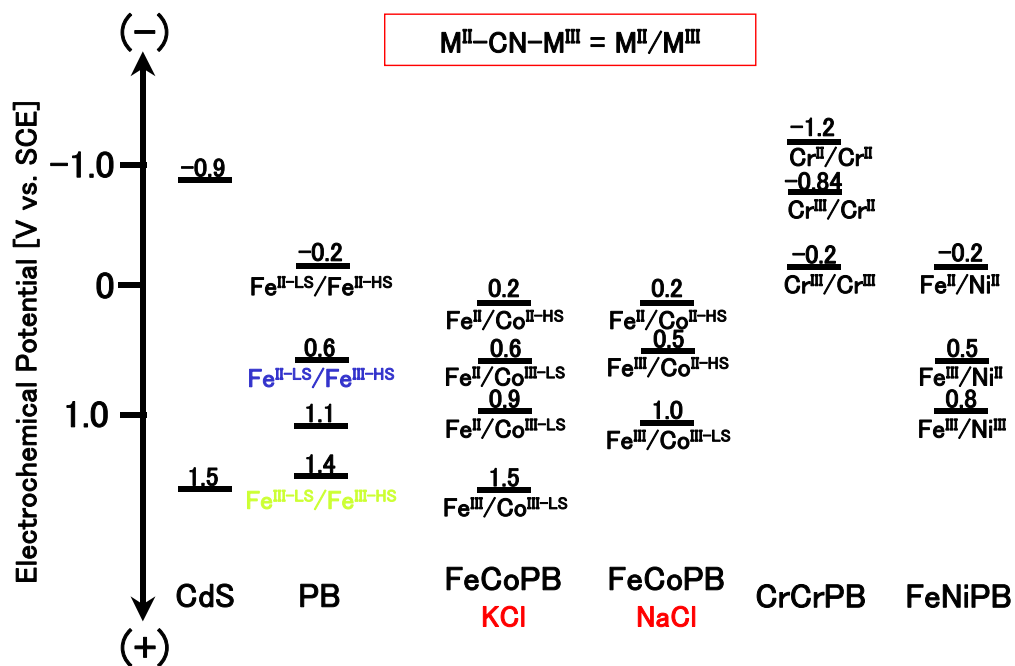


Figure 4-26. Schematic illustration of E_{redox} for bulk CdS¹⁴¹ and E_{redox} peak of bulk PB and its analogues^{127, 142}.

4. 結論

逆ミセルのマイクロ反応場を利用して、光伝導性半導体である CdS 微粒子と分子磁性体である PB 微粒子を複合した。この複合材料内において CdS 微粒子の光誘起電子を PB 微粒子へ移動させ、その磁化の制御に成功した。また、本章では磁気特性を中心に述べてきたが、磁化変化だけではなく、紫外光照射によって色調の変化（フォトクロミック）も実現させている（Figure 13）。本章で採用した逆ミセルのマイクロ反応場は、光制御型磁性微粒子の開発のために有効な手法であることが示唆された。そして、この手法を利用すれば、微粒子の組み合わせを変えるだけで色々な機能をもった微粒子を開発できることが期待できる。しかし、この逆ミセルのマイクロ反応場を利用し、本章でも扱った光伝導性半導体微粒子と磁性体微粒子の複合は、他に研究例が無く一般的な概念化に至るまでは、さらなる実験や研究が必要である。また、紫外光照射による磁気特性をはじめとした物性の変化は、逆反応によって完全には初期値まで戻っていない。これは、IR スペクトルにおいて述べた 2100cm^{-1} の吸収における議論で新しい化学結合が安定であるために、界面付近での電子移動が妨げられていることが示唆される。従って、耐久性なども検討しなければならない。そのような課題を克服し、概念化されれば、上述したように同様の手法により組み合わせる化合物によって無限に新規機能性微粒子の創製が可能となることが予測され、さらに多機能のデバイスをナノサイズで作製できる点でも極めて興味深く且つ意義深いものであると考えられる。

本章では、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場に着目し、その反応場によって新規光制御型磁性微粒子を開発した。このカチオン性逆ミセルのマイクロ反応場はまた、特異な配位環境場を提供することが知られている。具体的には、 Co^{II} イオンや Cu^{II} イオンにおいてその立体配置を制御することが可能である¹¹⁰⁻¹¹¹。次章では、やはりこのカチオン性逆ミセルのマイクロ反応場の特異な配位環境場に着目し、新規機能性微粒子の創製を試みた。

第5章

新規コバルト-鉄シアノ架橋錯体微粒子の
光誘起磁気特性の評価

**Photoinduced Magnetic Properties
of Novel Cobalt-Iron Cyanide**

1. 序

前章までは磁性体微粒子と有機フォトクロミック分子や光伝導性半導体微粒子を複合し新規光制御型磁性微粒子を開発してきた。これらの材料は、特に光応答性の化合物を磁性体微粒子へ複合することで光によるその磁気特性の制御を実現した。一方で、複合するにあたり特にカチオン性逆ミセルのマイクロ反応場に着目し利用してきた。この反応場を利用すると有機フォトクロミック分子を複合できるだけでなく機能性微粒子の複合にも有効な手段であることが示された。この反応場はまた、以上の複合材料設計に有効だけでなく、特異な配位環境場をも提供することが知られている¹¹⁰⁻¹¹¹。本章では、この特異な配位環境場に着目し、前章までの異なる機能の化合物の複合による材料設計ではない新規光機能性微粒子の創製を試みた。

逆ミセルのマイクロ反応場は、イオン反応、酸化還元反応、加水分解反応などの様々な化学反応をナノサイズで進行させることが可能なため、微粒子合成に有効である³⁶⁻³⁸。また、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場はまた、特異な配位環境を提供しバルクでは不安定な化学種を安定化させることもできるので、配位化学や金属イオン触媒といった分野において注目されている。そして、 d^7 電子を持つ遷移金属のコバルト (Co^{II}) イオンでは、この反応場においてサーモクロミック特性を見出すことが報告されている¹¹⁰⁻¹¹¹。これは、温度の変化によって配位子 (H_2O) の吸脱着がおり、八面体から四面体へと立体配置を変えるために起こる反応である¹¹⁷。すなわち、カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場は Co^{II} イオンの配位環境を制御することが可能である。一方で、AOT 分子のようなアニオン性分子から形成される逆ミセル内では Co^{II} イオンの立体配置の制御は出来ない。これは、界面活性剤の対イオンが AOT の場合は Na^+ イオン、カチオン性界面活性剤の場合はハロゲン (Cl^- や Br^-) イオンといったイオンの違いによる。すなわち配位子となりうるイオンの存在の有無で、立体配置が制御される。そこで、本研究では、カチオン性逆ミセルの特異な配位環境場による Co^{II} イオンの立体配置の制御に着目し、特に四面体 Co^{II} イオン錯体を前駆体とした（一般的なバルクによる合成は、八面体 Co^{II} イオン錯体が前駆体である。）新規コバルト-鉄

(CoFe) シアノ架橋錯体の合成を試み、その光機能性の評価をおこなった。

本章において着目したコバルト-鉄プルシアンブルー (CoFePB : $K_{0.2}Co_{1.4}Fe(CN)_6 \cdot 6.9H_2O$) は 1996 年に佐藤らによって、初めて光誘起磁化現象が発見された⁹。今日まで様々な研究がなされており、その光誘起磁化現象は明らかになっている^{9-12, 112-113}。さらに、電氣的、光学的、磁氣的と言った多重機能性材料¹¹⁴や、逆ミセル法による微粒子化⁵⁵⁻⁵⁹が検討されるなど新規な物性や機能性の評価が盛んに行われている。しかし、本章による逆ミセルの特異な配位環境場に着目した微粒子合成は無く、またこれまでに合成されている微粒子の光機能性も未だに検討されていない。

2. 実験

2-1. 四面体 Co^{II} イオン錯体の合成

DDAB (didodecyldimethylammonium bromide) は Aldrich から、塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、トルエンは和光からそれぞれ購入した。

DDAB (0.46g, 1mmol) をトルエン (10ml) に溶解した (0.1M)。この溶液へ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.2mg, $9.0 \mu\text{mol}$) を加え、超音波分散させた。この分散溶液は沈殿のない水色透明色を呈した。この分散水溶液へ水 (0.09ml) を滴下し激しく攪拌させた。この滴下量は $W=5$ ($W=[\text{H}_2\text{O}]_{\text{mol}}/[\text{DDAB}]_{\text{mol}}$) になるように調整した。滴下していくと、次第に水色透明から桃色透明へと変化し、特に沈殿もなく合成することができた。

2-2. CoFe シアノ架橋錯体微粒子の作製及びバルク CoFePB、バルク PB の合成

CoFeシアノ架橋錯体類似体の作製

塩化第一鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、フェリシアン化カリウム ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) は和光から購入した。

DDAB (2.3g, 5mmol) をトルエン (50ml) に溶解した (0.1M)。この溶液へ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.11g, 0.45mmol) を加え、超音波分散させた。この分散溶液は沈殿のない水色透明色をした。一方で $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1.64g, 5.0mmol) 水溶液を調整した (1.0M)。この $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液 (0.45ml) を分散溶液へ滴下し激しく攪拌させた。この滴下量は $W=5$ になるように調整した。滴下していくと、次第に水色透明から緑色透明へと変化し、特に沈殿もなく合成することができた (Figure 5-1)。そして、界面活性剤を遠心分離によって除去した。以下、合成した新規シアノ架橋錯体を化合物 **1** (Compound 1) とする。TEM 観測においては、クロロホルムに分散させた (分散性はあまりよくない)。

バルク CoFePBの合成

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をそれぞれ水に溶解した (0.1M)。調整したこれらの水溶液を同時に加え、激しく攪拌させた。コロイド水溶液を遠心分離させ、沈殿したものを水にて洗

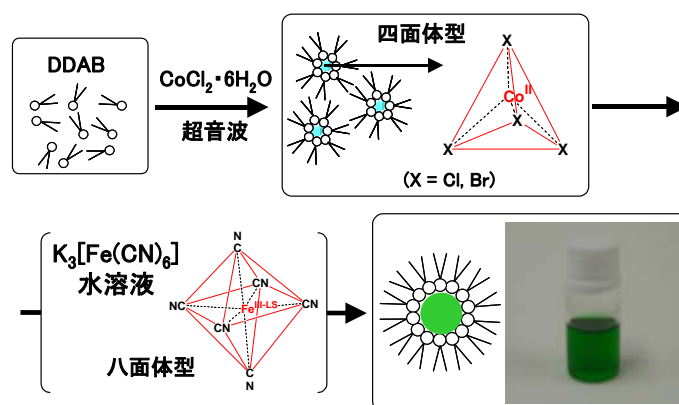


Figure 5-1. Schematic illustration of the experimental procedure for 1.

浄し、乾燥させた。以下、合成した FeCoPB を化合物 2 (Compound 2) とする。

バルクPB

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をそれぞれ水に溶解した (0.1M)。調整したこれらの水溶液を同時に加え、激しく攪拌させた。コロイド水溶液を遠心分離させ、沈殿したものを水にて洗浄し、乾燥させた。以下、合成した PB を化合物 3 (Compound 3) とする。尚、IR、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトル、SQUID による磁気特性の結果は、第 3 章 3-1 項に示してある。

3. 結果及び考察

3-1. Co^{II}イオン錯体のサーモクロミック特性

トルエン溶液中の逆ミセル内 Co^{II}イオン錯体のサーモクロミック特性を UV-vis 吸収スペクトルによって評価した。このトルエン溶液は、700、500、380、290nm に吸収が確認された (Figure 5-2a)。700nm の吸収は四面体 (Tetrahedral: Td) Co^{II}イオンの d-d 遷移に起因し、500nm のそれは八面体 (Octahedral: Oh) Co^{II}イオンの d-d 遷移である^{110-111, 117}。380 及び 290nm の吸収は配位子 (H₂O 及び X⁻: Cl⁻, Br⁻) からの電荷移動吸収帯 (LMCT: Ligand to Metal Charge Transfer) に起因すると考えられる¹¹⁷。以上の結果、溶液系内の Co^{II}イオンは Td 及び Oh の両方の立体位置をしていると考えられるが、吸光度の強度から Oh が主型であると示唆される。続いて、この溶液を 50°C で加熱したところ肉眼での色は淡いピンク色から青色へと変化したことが確認され、UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ 700nm と 290nm の吸収が増大した (Figure 5-2b)。700nm の吸収は Co^{II} (Td) イオンの d-d 遷移であり、一方で 290nm は配位子 (X) からの LMCT である。これは、Co^{II}イオン周りの配位状態が水分子の吸脱着により Oh (ピンク色) から Td (青色) へと変化したことが示唆され、逆ミセル系内において Co^{II}イオンのサーモクロミック特性が確認された。そして、水の吸脱着によって容易に [Co(H₂O)₆]²⁺イオンから [Co(H₂O)₂X₂]⁺や CoX₄²⁻イオンが形成され、同時に立体配置が制御されていることが確認できた。一般的に、Td 錯体を形成し易い条件として、①弱い配位子場の配位子からなる場合、②幾何学的に Td を強制するような配位子からなる場合、③高い配位子や大きい負電荷をもつ配位子からなる場合がある。本実験の場合は、Co^{II}イオンは d⁷電子且つ配位子がハロゲンであったので、以上の条件と一致したと考えられる。一方で、Td 錯体における d 電子 (d⁴ から d⁷) の配置において、高スピン型と低スピン型の錯体が考えられるが、結晶場分裂エネルギー Δ_{tet} が小さいので低スピン型になりやすく、すべて高スピン型と考えられる¹¹⁷。また、Td 錯体の結晶場安定化エネルギーは比較的小さいので安定性は八面体型錯体よりも劣ると言われている¹¹⁷。この Td の状態を室温にて保持すると元のスペクトルへと戻った (Figure 5-2c)。この溶液のサーモクロミック特性は肉眼でも確認

できた (Figure 5-3)。また、この実験結果は砂本らの測定結果と一致している¹¹⁰。以上をまとめると、カチオン性逆ミセル内の Co^{II} イオンは、水 (H_2O 配位子) が存在すると Oh を形成するが水が不在の場合は Td を選択的に形成する。新規 CoFe シアノ架橋錯体微粒子は、 H_2O ではなく CN 基を有する $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加える。すなわち、より配位子場の強い配位子¹¹⁷ (CN 基の N 側が配位する) を加えたことになる。

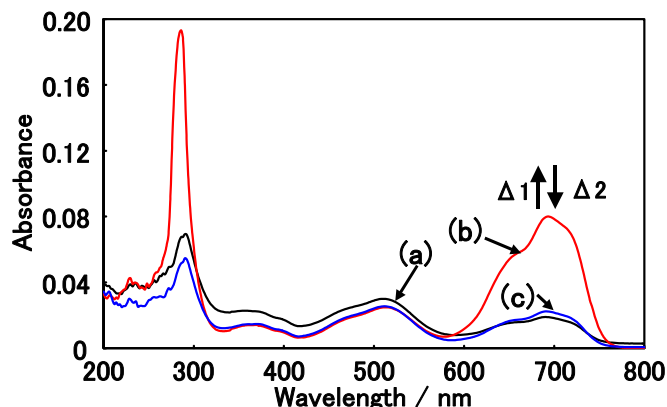


Figure 5-2. Changes in the optical absorption spectra for Co^{2+} ion containing in reverse micelle, toluene / DDAB / H_2O , at $W = 5$, before and after thermal treatment, (a: black line) before treatment, (b: red line) after thermal treatment at $50\text{ }^\circ\text{C}$, and (c: blue line) after keep at room temperature.



Figure 5-3. Color change of Co^{2+} ion containing in reverse micelle, toluene / DDAB / H_2O , at $W = 5$, before and after thermal treatment, (a) before treatment and (b) after thermal treatment at $50\text{ }^\circ\text{C}$.

3-2. 界面活性剤 (DDAB) 除去前の物性評価

DDAB 除去前の **1** の TEM 観測をしたところ、平均粒径 ($3.36 \pm 1.10\text{nm}$) の微粒子であることが確認され (Figure 5-4a-b)、さらに格子像も確認された (Figure 5-4c)。この格子像の高速フーリエ変換 (FFT) 解析によって、PB 由来の電子線回折パターン^{54-55, 98-99} が確認された (Figure 5-4d)。第 3 章及び第 4 章でも述べたように、DDAB の存在のため構造解析が困難である。従って DDAB を除去して構造解析を行った。以後 DDAB を除去した **1** の物性評価に移る。

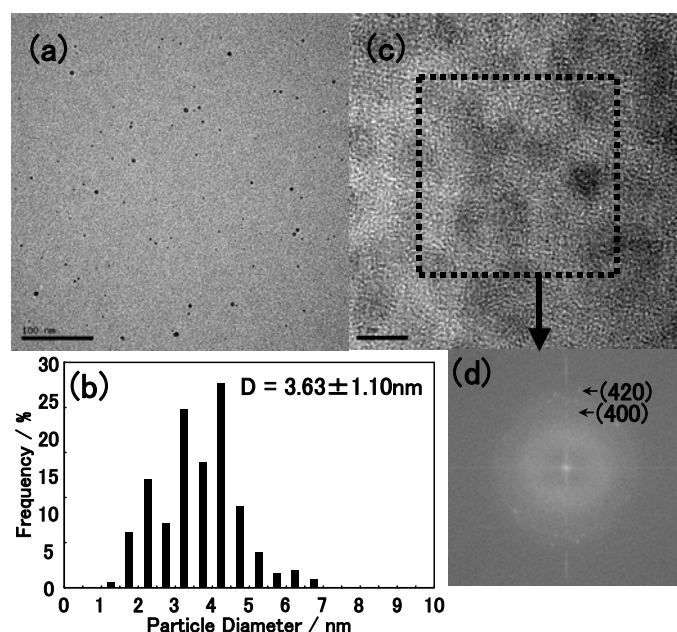


Figure 5-4. (a) TEM image, (b) size distribution, and (c) TEM image of superlattices for **1** with DDAB surfactants, respectively. (d) FFT diffraction patterns of selected area for **1** with DDAB surfactants from the TEM image of (c).

3-3. 構造決定及び組成の見積もり

1 の粉末 X 線構造解析をしたところ、PB 特有の三次元規則構造をした回折ピーク⁹⁸⁻⁹⁹と同時に低角側に異なる回折ピークが得られた (Figure 5-5)。また、**2** 及び **3** との回折ピークに比べ、いずれの回折ピークも高角側へシフトし、回折ピークから格子定数 (a) を計算 ($d = \lambda / 2 \sin \theta$ 、 λ : X 線波長 $\text{CuK} \alpha = 0.1542 \text{ nm}$ 、 θ : 回折角) したところ、 9.96 \AA となり、**2** (10.26 \AA) 及び **3** (10.12 \AA) よりも小さくなっていることが確認された。すなわち、単位格子間距離が短くなっていることを示した。また、この回折パターンからシェラーの式 ($D = K \lambda / W \cos \theta$ 、 D : 結晶及び粒子径の大きさ、 K : 形状ファクター (0.9)、 λ : X 線波長 $\text{CuK} \alpha = 0.1542 \text{ nm}$ 、 W : ピークの半値幅 (rad)、 θ : 回折角) より粒子径を見積もったところ $11.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ であった。TEM 観察より見積もった平均粒子径よりも大きくなっていることは、DDAB を除いたことにより微粒子の表面活性の効果で粒子同士が結合していることが示唆された。これは、原料である $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオン由来の微粒子表面の遊離 CN 基による配位効果が考えられる。一般的に、PB 及びその類似体は水中にて穏和な条件下で合成されること

から、DDAB を除くと表面 CN 基による反応が進行すると考えられる。また、DDAB を除いた状態の TEM 観察をした結果、やはり分散性は悪く、粒径も比較的大きいことが確認できた (Figure 5-6)。しかし、これらの結果から、粒径は多少大きくなっているが、DDAB を除去しても微粒子であることが確認でき、PB と同様の面心立法構造であることが確認された。

続いて IR スペクトル及び XFA から **1** の組成を見積もったところ、IR スペクトルより CH 伸縮振動が観測され、XFA より Br が検出されたことから、DDAB が一部配位した構造と予測された (Table 5-1)。これは、表面の Co^{II} イオンに配位した Br^- であると考えられる。続いて XPS によってそれぞれの化合物における構成元素 (Co、Fe、N、Br) の結合エネルギーを見積もった (Figure 5-7, Table 5-2)。また、得られた測定結果は、炭素 (C1s) の結合エネルギー (285.0eV) を基に補正を行った。**1** における $\text{Co}2p_{1/2}$ 及び $\text{Co}2p_{3/2}$ は 798.3 及び 783.3eV に、

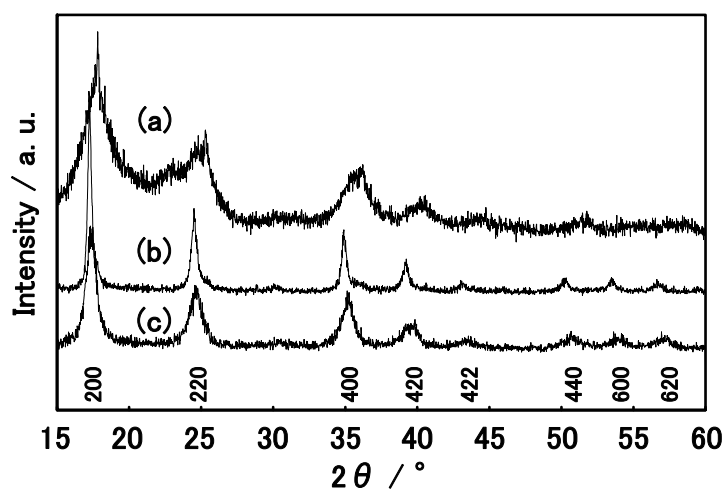


Figure 5-5. XRD patterns of compound (a) 1, (b) 2, and (c) and 3.

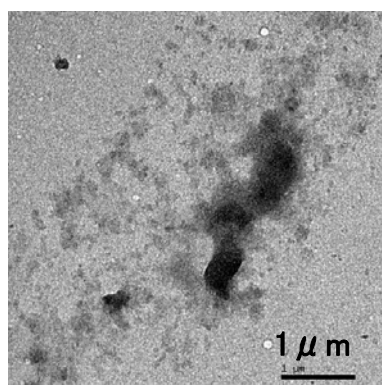


Figure 5-6. TEM image of **1** without DDAB surfactant.

Table 5-1. Formula and molecular weight of compound 1, 2, and 3.

compound	formula	weight
1	$K_{0.31}Co_{1.37}[Fe(CN)_6]Cl_{0.07}(DDAB)_{0.21} \cdot 2.9H_2O$	456.69
2	$K_{0.23}Co_{1.28}[Fe(CN)_6] \cdot 3.3H_2O$	355.83
3	$K_{0.50}Fe[Fe(CN)_6] \cdot 5.5H_2O$	386.43

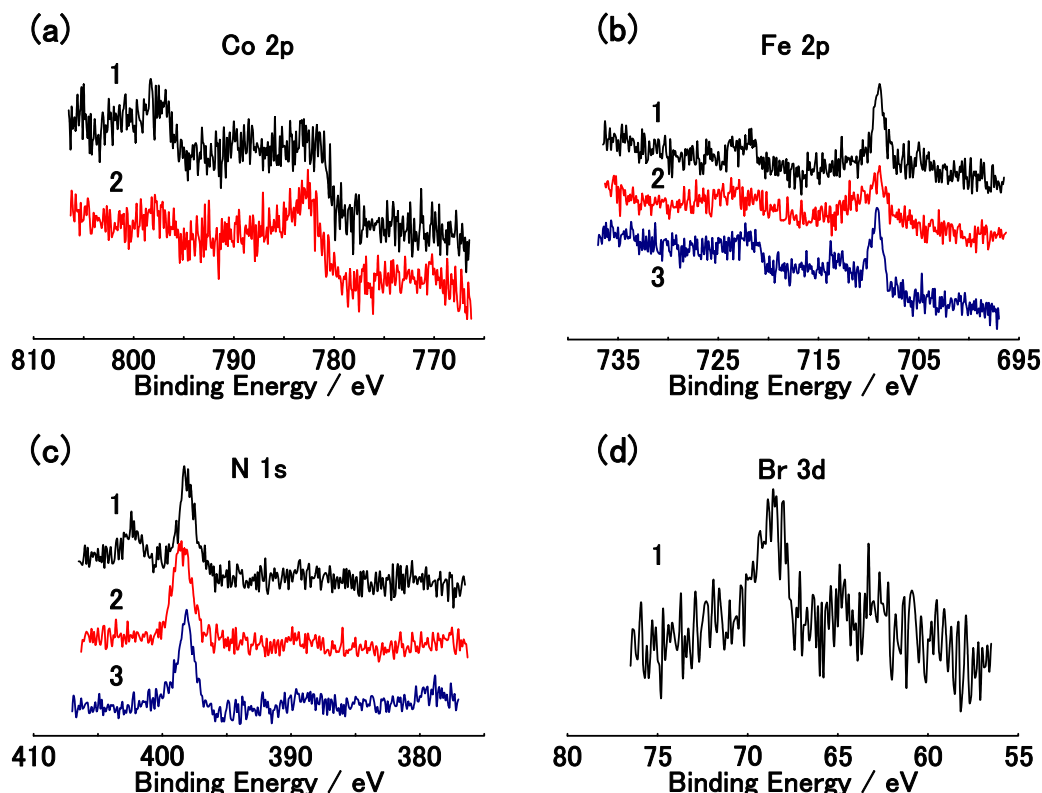


Figure 5-7. XPS spectra of (a) Co 2p region for (1: black line) 1 and (2: red line) 2, (b) Fe 2p region for (1: black line) 1, (2: red line) 2, and (3: blue line) 3, (c) N 1s region for (1: black line) 1, (2: red line) 2, and (3: blue line) 3, and (d) Br 3d region for (1: black line) 1.

Table 5-2. Observed binding energy (eV) of compound 1, 2, and 3.

Compound	Co 2p _{1/2}	Co 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	Fe 2p _{3/2}	N 1s	C 1s	Br 3d
1	798.3	783.3	721.7	708.9	402.4 ^(a) 398.3	285.0	68.6
2	798.1	782.6	723.3	708.9	398.5	285.0	
3			722.3	709.2 713.0 ^(b)	398.1	285.0	

*Binding energy of (a) and (b) are expected N presence of DDAB and high-spin Fe, respectively.

Fe2p_{1/2}及びFe2p_{3/2}は721.7及び708.9eVに、N1sは402.4及び398.3eVに、Br3dは68.6eVにそれぞれ観測された。また、**2**及び**3**は文献値と比較すると近い値を示した¹⁴³⁻¹⁴⁶。**1**はCo(2p_{1/2,3/2})のシグナル強度がFeの強度と比較すると、弱いことから表面層のCoイオンがFeイオンに比べ、少ないことが示唆された。また、バルクPBの文献値ではFe³⁺の2p_{1/2}は723.8eV、2p_{3/2}は711.9eVで、Fe²⁺の2p_{1/2}は721.4eV、2p_{3/2}は708.6eVである¹⁴⁵⁻¹⁴⁶。従って**1**の表面Feイオンは主にFe²⁺すなわちFe^{II-LS}であることが示唆された。加えて、**1**はDDAB由来のN1s(402.4eV)及びBr3d(68.6eV)が観測された¹⁴⁷。このことも系内にはDDABが存在していることを示している。

3-4. 光誘起磁気特性の評価

1の磁気特性を評価するために、高磁場(0.5T)における温度依存性を測定し、得られた値の逆数と温度との関係をプロットした(Figure 5-8a)。そして、Curie-Weiss則を適用することによって、漸近線からWeiss定数を求めると-7.7Kでありフェリ磁性を示唆した。加えて、モル磁化率(χ_M)と絶対温度(T)の積を温度の関数として $\chi_M T-T$ プロットによってスピンの見積もったところ室温(300K)から低温(2K)までの温度範囲内において、緩やかにスピン転移を起していることが確認された(Figure 5-8b)。続いて、磁化の磁場依存性を2K及び5Kにおいて測定したところ、2Kでは、ほとんどヒステリシスはないが磁気的な相互作用を示していることが確認できる(Figure 5-9a)。このことからフェリ磁性ということが示唆された。また5Kにおいてはほぼ常磁性であることが示された(Figure 5-9b)。しかし、 $\chi_M T-T$ プロットにおいて、磁化の磁場依存性から2Kでは磁気的な相互作用が観測されたので、実質的には300Kから10Kまでの温度範囲を見るのが適当であると考えられる。ここで簡単に、Curie-Weiss則及び磁化率について説明する^{6,87}。物質の磁気的性質を研究するために重要な要素は温度と磁場である。常磁性磁化率(χ)の場合、磁場強度依存性はないが、温度依存性があり、多くの場合、温度に逆比例する。

$$\chi = C/(T-\theta) \quad (1)$$

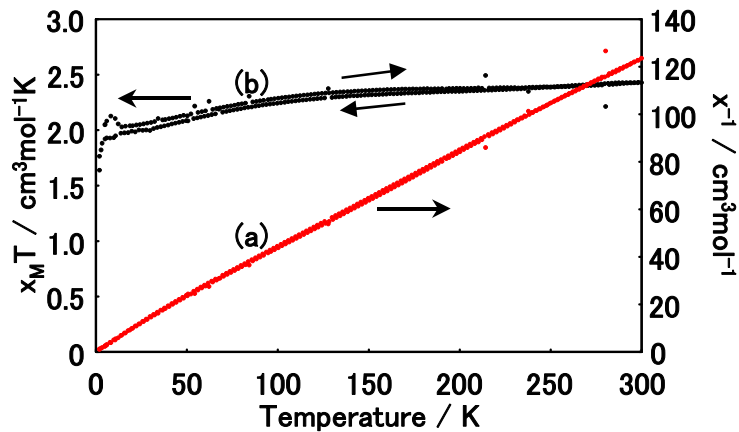


Figure 5-8. (a) Reciprocal susceptibility of 1 as a function of temperature before illumination. (b) Plot of magnetic susceptibilities ($\chi_M T$) vs. temperature (T) for 1 at $H = 0.5$ T before illumination.

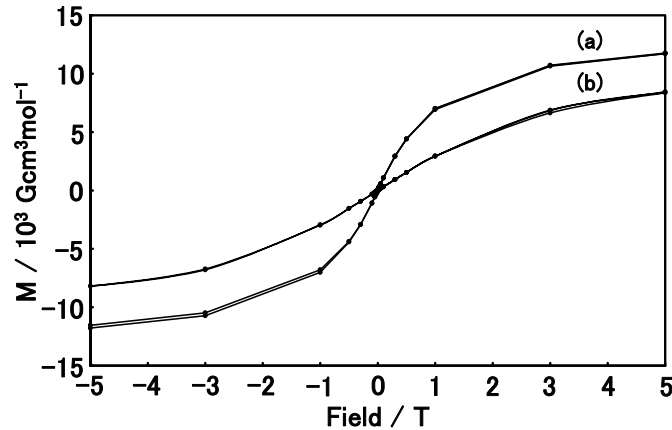


Figure 5-9. Field dependence of the magnetization for 1 (a) at 2 K and (b) at 5 K before illumination.

これを Curie-Weiss 則といい、(C : 物質に固有の定数 (Curie 定数)、 θ : 常磁性 Curie 温度、 T : 温度 (K)) である。また、磁気モーメント μ^J をもつ分子 1 モルが、温度 T にあるときの常磁性磁化率 χ_M は、

$$\chi_M = \frac{(N_A g \mu_B)^2}{3RT} J(J+1) \quad (N_A: \text{アボガドロ数、} g: \text{ランダ (A. Landé) の } g \text{ 因子、} \mu_B: \text{ボーア磁子、} R: \text{気体定数、} J: \text{全角運動量量子数}) \quad (2)$$

になる。この式は、 χ_M が温度 T に逆比例することを示し、キュリー則そのものである。また、磁気モーメント μ を

$$\mu = g \mu_B [J(J+1)]^{1/2} \quad (3)$$

とおけば、古典的なランジュバン (P. Langevin) の式

$$\chi_M = (N_A \mu)^2 / 3RT \quad (4)$$

が得られる。この関係から、常磁性モル磁化率 χ_M を測定すれば、磁気モーメントの実験値 μ_{exp} が得られる。

$$\mu_{\text{exp}} = (3RT \chi_M)^{1/2} / N_A \quad (5)$$

式 (4) で定まる μ は、有効磁気モーメント μ_{eff} と呼ばれている。 $\chi_M T$ として求められた値を温度 T に対してプロットすると、測定している物質の磁気特性の変化を調べることができる。 $\chi_M T$ は SQUID によって得られた測定データを用いて次のように求められる。

$$\chi_M T = [(\text{磁化}) \times (\text{モル数}) \div (\text{磁場})] \times (\text{温度}) \quad (\text{単位: cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}) \quad (6)$$

以上の式を用いて **1** のスピン状態の考察を行った。また、それぞれの磁気現象について模式図を示した (Figure 5-10)。

光照射に伴う磁気特性の変化を 2K、0.5T の条件下で測定したところ、可視光照射によりその $\chi_M T$ は増加した (Figure 5-11)。一方で、条件を変え 2K、1mT において可視光照射に伴う磁化の変化を観測したところ、磁化は増大した (Figure 5-12)。それぞれの条件下にお

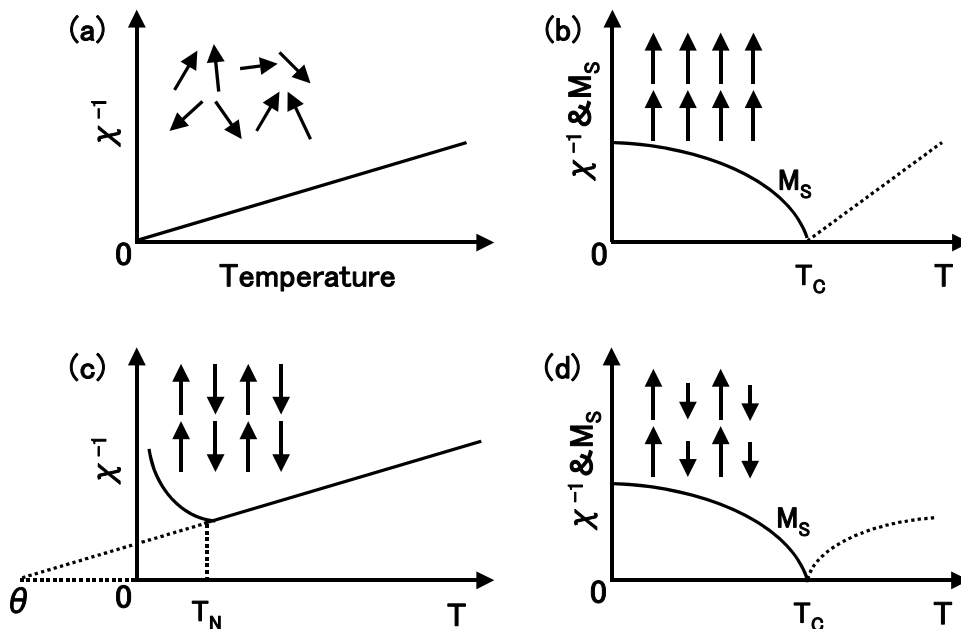


Figure 5-10. Magnetism and magnetic interaction. (a) Paramagnetic behavior, (b) ferromagnetic behavior, (c) anti ferromagnetic behavior, and (d) ferriamagnetic behavior. Each figure shows the low temperature position of the spin. In (a) and (c) χ^{-1} vs. T is shown. In (b) and (c) the same quantity is shown above the temperature the magnetism vs. temperature is plotted.

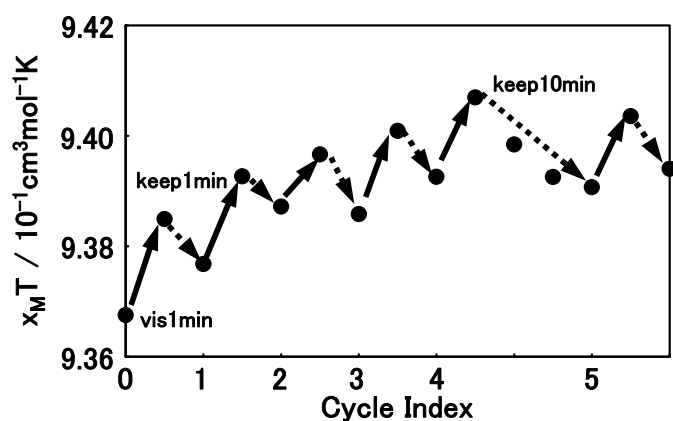


Figure 5-11. (a) Changes in the temperature dependence of the magnetization for **1** induced by visible light illumination for 1 min at 2 K and after keep at 2 K with an external magnetic field of 0.5 T, respectively.

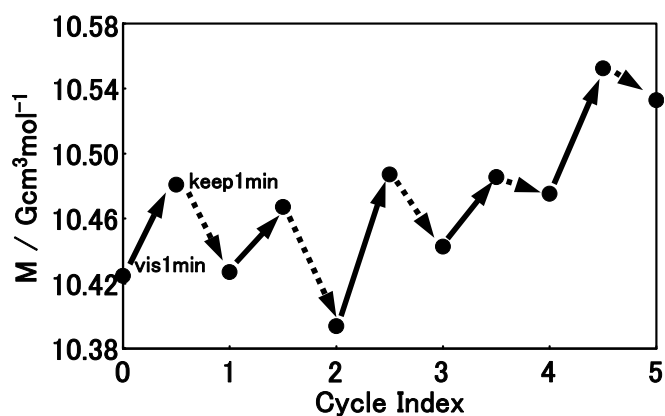


Figure 5-12. Changes in the magnetization of **1** induced by visible light illumination for 1 min at 2 K and after keep at 2 K for 1 min with an external magnetic field of 1 mT, respectively.

ける可視光照射による磁気特性の変化は、可視光照射を停止すると元の状態へと戻った。この結果より、磁場による影響はなく、スピンの励起に基づく磁化の増加が示された。また、**1** へ紫外光を照射したが $\chi_M T$ 及び磁化は変化しなかった。この可視光照射に伴う磁気特性の変化を考察するために、光照射前後における分光特性に着目した。

3-5. 分光特性及び可視光照射に伴う磁気特性変化の考察

1 の光照射前後における分光特性を検討する前に、既知物質である **2** 及び **3** の物性を UV-vis 吸収、IR スペクトルによって評価した。はじめに、**2** の UV-vis 吸収スペクトルを室温、固体状態で測定した。測定試料は固体粉末を KBr ディスクに形成したものを使用した。

その結果、550nm と 380nm にそれぞれ吸収が観測された (Figure 5-13)。550nm の幅広い吸収は Fe イオンと Co イオン間の電荷移動吸収帯 (IVCT band : Intervalence Charge Transfer band) であり、380nm の吸収はフェリシアン化鉄イオン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) の電荷移動吸収帯 (LMCT) である¹⁴⁸。また、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}$ 構造の数種の二核化合物に関しても、この IVCT バンドは 385 から 560nm に現れることが示されている¹⁴⁹⁻¹⁵⁴。また、**3** の UV-vis 吸収スペクトルは第 1 章及びその他の章で詳細に説明しているので省略する (Figure 1-8)。続いて、**2** の IR スペクトルを室温、固体にて測定した。測定試料は固体粉末を KBr ディスクに形成したものを使用した。その結果、2100 (ショルダー)、2130、2160 cm^{-1} にそれぞれ Fe イオンと Co イオン間の CN 伸縮振動が観測された (Figure 5-14)。これらの吸収を文献に従って帰属すると、2100 cm^{-1} は $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$ 間、2130 cm^{-1} は $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}$ 間、2160 cm^{-1} は $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$ 間の CN 伸縮振動である^{11-12, 155}。**3** の IR スペクトルも同様に、室温、固体 KBr で測定した結果、2082 cm^{-1} に $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Fe}^{\text{III-HS}}$ 間の CN 伸縮振動が確認されている (Figure 3-2)。以上の結果を参考にし **1** の UV-vis 吸収、IR スペクトルを測定し、解析を行った。

はじめに、**1** の固体粉末を KBr ディスクに形成し、UV-vis 吸収スペクトルを室温において測定した。室温における光照射前の **1** は 670、600 (ショルダー)、380nm に比較的幅広い吸収が観測された (Figure 5-15a)。670nm 及び 600nm の吸収は、構成イオン (原料) 独特の吸収ではない新たな吸収を示すため、Fe イオンと Co イオン間の IVCT バンドであると示唆される。すなわち、この吸収スペクトルからは、金属原子価の異なる状態が存在していることが示唆される。380nm の吸収は **2** と同様にフェリシアン化鉄イオン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) の LMCT と考えられる。以上の結果から、**1** は **2** の金属原子価とは異なることが示唆される。また、室温において、紫外光及び可視光を照射したが特に変化は無かった。次に、固体、9K において **1** の UV-vis 吸収スペクトルを測定した結果、光照射前の吸収ピークは室温における吸収ピークと同様であるが、若干波形が鋭くなっていた (Figure 5-15b)。これは、室温における電子状態と若干変化していることを示唆している。9K において可視光照射に伴うスペクトルの変化を観測したところ、吸収極大のシフトや新たな吸収の出現はなく、吸収波形が

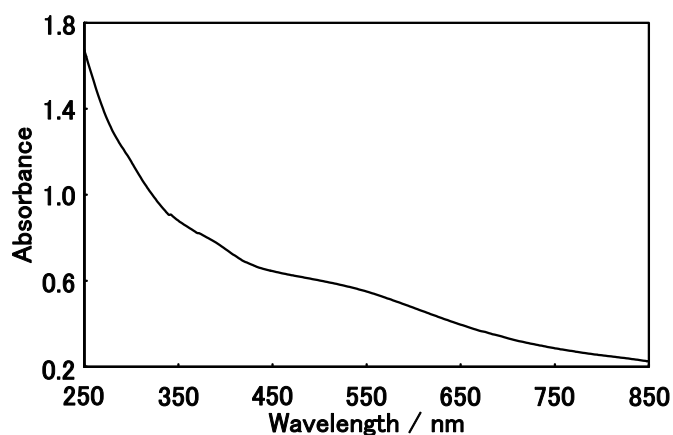


Figure 5-13. Optical absorption spectrum for **2** at room temperature.

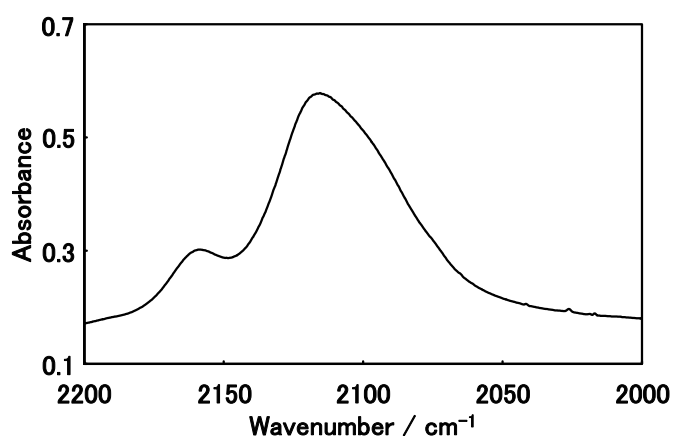


Figure 5-14. IR spectrum for **2** at room temperature.

室温にて測定したものと同様の状態になった (Figure 5-15c)。これは、**2** の IVCT バンドが可視光によって室温における電子状態へ励起されたと考えられる。そして、可視光照射によるこのスペクトルの変化は、可視光照射を停止すると元の状態へと戻った (Figure 5-15d)。加えて、9K において 630nm の励起寿命を測定した結果、その緩和時間は約 50 秒であることが確認できた (Figure 5-16)。すなわち、可視光照射に伴う磁気特性の変化を補っているといえる。一方で、紫外光を照射しても特に変化は観測されなかった。

続いて **1** の固体粉末を KBr ディスクに形成し、IR スペクトルを室温において測定した。2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} の間に Fe イオンと Co イオン間の CN 伸縮振動が観測された。光照射前では 2076、2101、2130 cm^{-1} (ショルダー) にそれぞれ観測された (Figure 5-17a)。これらの吸収を **2** の結果を基に帰属すると、2076 cm^{-1} は $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-LS}}$ 間、2101 cm^{-1} は

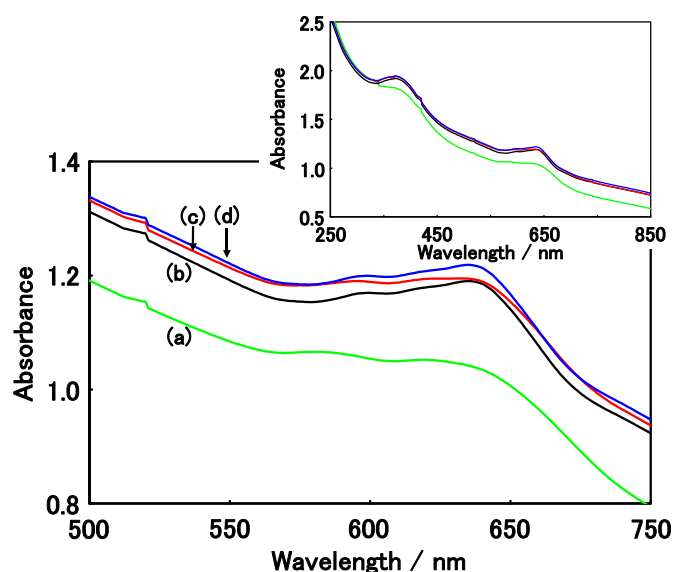


Figure 5-15. (a: green line) Optical absorption spectrum for 1 at room temperature. Changes in the optical absorption spectra for 1 with visible light illumination at 9 K, (b: black line) before illumination, (c: red line) after visible light illumination for 1 min, and (d: blue line) after keep at 9 K for 1 min.

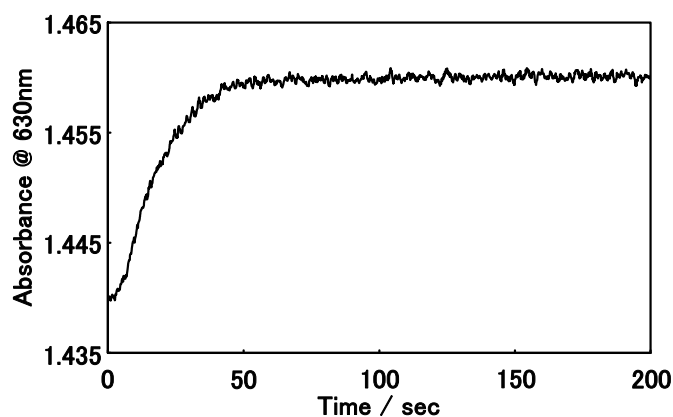


Figure 5-16. Relaxation curves of the absorption band at 630 nm for 1 after visible light illumination for 1 min at 9 K.

Fe^{II-LS}-CN-Co^{II-HS} 間、2130cm⁻¹ は Fe^{II-LS}-CN-Co^{III-LS} 間のそれぞれの CN 伸縮振動であり、ピーク強度を考慮すると大部分が Fe^{II-LS}-CN-Co^{II-LS} になっていることが示唆される。また UV-vis 吸収スペクトルと同様に、室温において紫外光及び可視光を照射したが特に変化は無かった。次に、固体、9K における光照射前の CN 伸縮振動を測定したところ、室温におけるピークと比べシフトしていることが確認でき、2083、2108、2138cm⁻¹ (ショルダー) にそれぞれ観測された (Figure 5-17b)。これは、低温にすることで構造の変化に伴い電子状態もまた

若干変化していることを示している。9Kにおいて可視光照射に伴う CN 伸縮振動の変化を測定したところ、CN 伸縮振動の吸収ピークのシフトを観測した (Figure 5-17c)。これは、可視光照射によって電子状態の変化を示唆している。また、可視光照射によるこのスペクトルの変化は、可視光照射を停止すると元の状態へと戻った (Figure 5-17d)。一方で紫外光を照射しても変化は無かった。加えて、DDAB 除去前後における UV-vis 吸収、IR スペクトルの変化は無かった。最後に、UV-vis 吸収、IR スペクトルの結果を補うために室温及び 9K における ^{57}Fe Mössbauer スペクトルを測定した (Figure 5-18)。光照射前、室温では二重線 (Isomer Shift: IS=0.299mm/s, Quadrupole Splitting: QS=0.655mm/s) と一重線 (IS=-0.244mm/s) がそれぞれ観測された。これは、 $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ に起因する吸収であると考えられ、統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=19.5/80.5$ である (Figure 5-18a)。この帰属は、バルク PB の ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの結果を参考に行っている (Figure 3-3)。そして光照射前、9K では $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ (IS=0.299mm/s, QS=0.495mm/s) と $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ (IS=-0.156mm/s) であり、統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=3.1/96.9$ であった (Figure 5-18b)。この結果は、磁気特性の χ_{MT} の結果とほぼ一致し、スピンの減少していることを示している。すなわち、温度降下に伴って Fe イオンと Co イオン間の電子移動及び金属のスピンの転移が起こっていると考えられる。続いて 9K において可視光を照射すると、 $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ (IS=-0.175mm/s) に加え、 $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ (IS=0.299mm/s, QS=0.496mm/s) が現れた。統計比率 (%) は $\text{Fe}^{\text{III-HS}}/\text{Fe}^{\text{II-LS}}=6.2/93.8$ であった (Figure 5-18c)。以上の結果より、**1** の低温における可視光照射に伴う磁気特性の変化は、Fe イオンの電子状態が変化していることから Fe イオンと Co イオン間の IVCT バンドが励起され電子遷移が起こったことを示唆している。また、室温における可視光及び紫外光照射をしても変化はなく、9K において紫外光照射をしても変化は観測されなかった。以上の結果は、可視光照射による磁気特性の変化を証明していると考えられる。すなわち、**1** は可視光照射により IVCT バンドが励起され、その電子移動に伴って磁化が誘起されたと考えられ、従来の CoFePB と同様のメカニズムであると示唆される (Figure 1-10)。

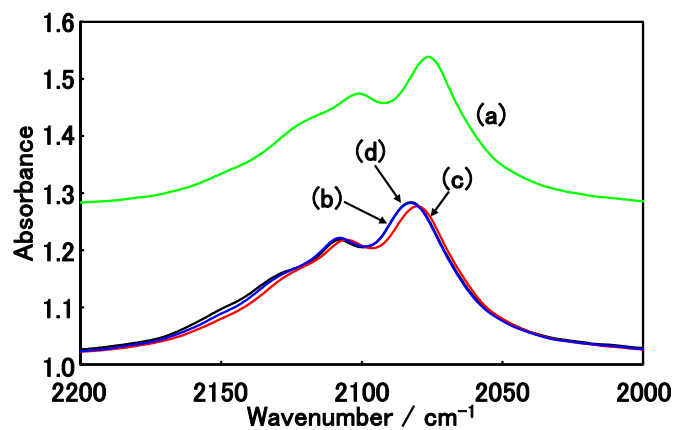


Figure 5-17. (a: green line) IR spectrum for 1 at room temperature and changes in the IR spectra for 1 with visible light illumination at 9 K, (b: black line) before illumination, (c: red line) after visible light illumination for 1 min, and (d: blue line) after keep at 9 K for 1 min.

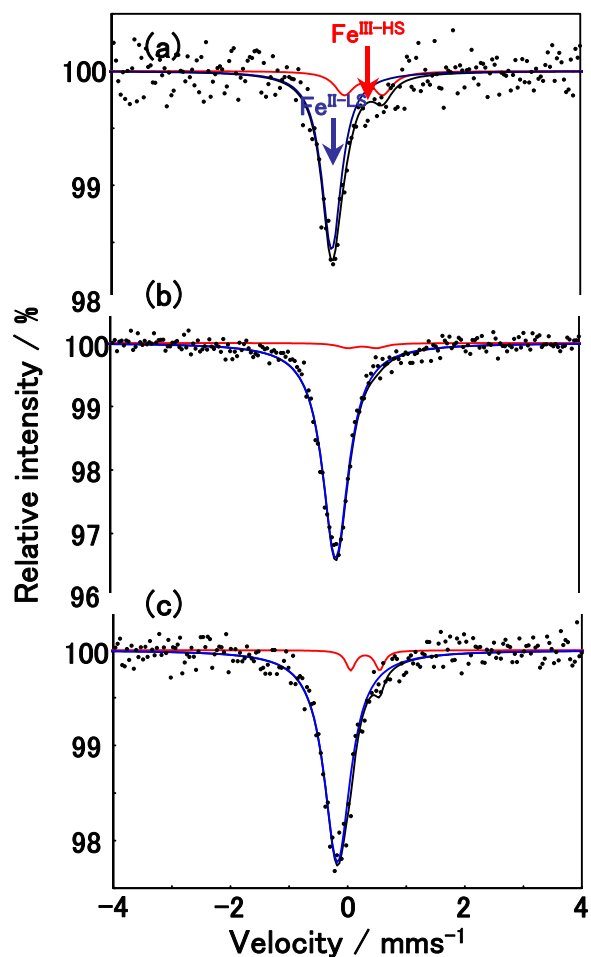


Figure 5-18. ^{57}Fe Mössbauer spectrum for 1 before and after visible light illumination, (a) before illumination at room temperature, (b) before illumination at 9 K, (c) after visible light illumination at 9 K.

3-6. 構造に関する考察

室温における ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの結果では $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ の存在が確認された。そして、本来 CN 基の C 側へ配位した金属は低スピン構造をとることから IR スペクトルにおいて観測された CN 伸縮振動は全て $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$ と帰属した (Figure 5-17)。すなわち、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルと IR スペクトルの結果は矛盾してしまう。この問題について **3** の UV-vis 吸収 (Figure 1-8)、IR (Figure 3-2)、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトル (Figure 3-3) 及び XPS (Figure 5-7, Table 5-2) から考察してみる。

はじめに、UV-vis 吸収スペクトルでは、**1** の IVCT バンドの吸収波長は **2** と **3** それぞれの中間に現れている。また、IR スペクトルにおいて、**1** では 2076cm^{-1} の吸収を $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-LS}}$ 間の CN 伸縮振動と帰属したが、**3** ではこの付近の吸収を $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Fe}^{\text{III-HS}}$ と帰属できる (**2** 及び **3** に関してはバルク状態の結果であるので微粒子化した場合と若干の差は考えられるが、基本的な物性を評価する上では特に問題にならない。これは、**3** における基礎物性は、第 4 章における PB 微粒子の基本的な物性と比較すると分光特性 (Figure 4-3, 4-4, 4-5) や磁気特性 (Figure 4-6, 4-7) は、ほとんど変化していないことから説明できる。)。すなわち、以上の二つの成分による吸収が重なっていることが考えられる。そして、XPS においても **1** における各元素の結合エネルギーは **2** と **3** で検出された各元素の結合エネルギーの中間値を示している。以上をまとめると、**1** には $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ の成分以外に **3** の成分 ($\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Fe}^{\text{III-HS}}$) も含まれていることが示唆される。従って、 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$ の成分は、上述したような **3** の成分であると考えられる。このことから **1** は、複雑な金属原子価になっていることが示唆される。このように複雑化する理由として次のように考察する。**1** は、カチオン性逆ミセルの特異な配位環境場を利用し形成する時に Td 型 Co^{II} イオン錯体を前駆体としている。従って、CN 基で架橋された構造を形成する時に錯体微粒子全体のチャージバランスが Oh 型 Co^{II} イオン錯体を前駆体とした場合と極端に変化する。その結果、全体のチャージバランスを整えるために $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオンが表面へ流出し表面と内部核付近の Fe イオンの電子状態や最近接の金属イオンが異なると示唆される。これ

は、**1**における XPS の Co 及び Fe の強度を考慮すると、Fe のほうが鮮明に検出されていることから説明できる。以上の考察より **1** の詳細な構造を検討すると、表面と核の Fe イオンの電子状態が異なることや $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Fe}^{\text{III-HS}}$ 成分の存在が考えられ、他方、表面の Co イオンには、IR スペクトル、XFA、XPS の各種測定から Br が配位していると考えられことから複雑な電子状態が示唆される。従って、表面の金属イオンの電子状態と微粒子核付近のそれとは異なるために、光励起磁化現象がほとんど起こさないと考えられる。

4. 結論

カチオン性逆ミセルのマイクロ反応場における特異な配位環境場を利用して、新規 CoFe シアノ架橋錯体微粒子の合成に成功した。そして、僅かであるが光誘起磁化を示した。この光誘起磁化のメカニズムは、2K において **1** の IVCT バンドを可視光により励起させることによって、電子移動が誘起され、その状態が僅か (50 秒) の間保持される。そして、この光誘起磁化現象は CoFePB と同様のメカニズムであると考えられる。また、光誘起磁化現象が小さい理由は、**1** の表面層と内部核の金属イオンの電子状態が異なることが予測され、従来の CoFePB と基本的な電子状態が異なることが予測される。光機能性においては、ほとんど示さなかったが、本章におけるカチオン性逆ミセルの特異な反応場は、新規機能性材料の開発のための新たな手法を提供するものと考えられる。

第6章

総括

1. 総括

以前のシステムでは、有機フォトクロミック分子へ複合する磁性体が結晶の大きいバルク状態のものであった。本研究では、特に磁性体の微粒子化に着目し、有機フォトクロミック分子を複合した光制御型磁性微粒子を開発した。はじめに、両親媒性スピロピラン (SP1822) ベシクル内部へと酸化鉄 (Fe_3O_4) 微粒子を複合したシステムでは、室温における紫外光照射により磁化の増大に成功した。しかしながら、このシステムでは磁化の増大には成功したが、当初の目的であった磁化の可逆な制御にはいたらなかった。磁化の可逆な制御を実現するために両親媒性アゾベンゼン ($\text{C}_{12}\text{AzoC}_6\text{N}^+\text{Br}^-$) とプルシアンブルー (PB) 微粒子を逆ミセル法によって複合した新しいシステムを構築した。この複合材料の磁化は、紫外光照射により増加、可視光照射により減少し、磁化の可逆な制御に成功した。以上の二つのシステムにおける磁化変化のメカニズムは、有機フォトクロミック分子の光異性化に伴う双極子モーメントと磁性体微粒子との静電的な相互作用による効果である。以前のシステムよりこのメカニズムは提案されていたが、報告例が少なく詳細に検討されていなかった。このような状況のなかで、本研究の結果は、そのメカニズムを強く支持できていると考えられる。すなわち、有機フォトクロミック分子の双極子モーメントによって磁性体の磁気特性を制御できることを明確に提示できたといえる。そして、有機フォトクロミック分子と磁性体微粒子との複合法は、光制御型磁性材料を開発するための材料設計として有効な手段であることを示した。しかし、本研究で開発したそれらのシステムはその光磁化変化効率が極めて小さいものであった。すなわち、材料設計をさらに改善していけば機能性の向上が期待できる。そして、改善する提案の一つは、有機フォトクロミック分子の磁性体微粒子に対する割合がある。やはり磁性体微粒子へ相互作用を及ぼす有機フォトクロミック分子の数量が多ければ機能性の向上も期待できる。もう一つは、磁性体微粒子と有機フォトクロミック分子の化学結合による修飾である。両者を化学結合で修飾できれば光による、より大きな磁化の変化が期待できる。これらの条件を改善していけば機能性の向上は期待できると考えられる。実際に、有機フォトクロミック分子を直接磁性体微粒

子へ修飾したシステムでは、光照射による磁化変化率が大幅に向上していることが証明されている。しかし、有機フォトクロミック分子の固体中における光変化効率やその耐久性といった課題があるため、化学結合によって修飾するといった精密な材料設計によってシステムを構築しても、その光異性化に伴う双極子モーメントが磁性体微粒子へ与える影響には限界あると感じられた。そこで、本研究では劇的な光磁化変化（磁化変化率の向上）を実現するために新規な材料設計を提案した。すなわち、光伝導性半導体であるCdSと分子磁性体であるPBの複合である。光磁化On/Offできる材料を開発するためには、磁性体を構成する磁性イオンを光で直接、酸化還元できるシステムが重要であると考えた。具体的に、逆ミセルのマイクロ反応場を利用しCdSとPBをそれぞれ微粒子化し、さらにこのマイクロ反応場を複合反応場として利用することで開発した。この複合微粒子は、予測どおりに紫外光照射によるCdS微粒子の励起電子を利用し直接PB微粒子を還元した。そしてPB微粒子の磁気特性を光On/Offしている。従って、このシステムは、光制御型磁性材料を開発するための新規な材料設計であると同時に、新規な光磁化制御のメカニズムを提案しているといえる。

以上の有機フォトクロミック分子と磁性体微粒子、光伝導性半導体微粒子と磁性体微粒子の異なる化合物同士の複合材料は、特にその材料設計や複合方法を重視している。しかし、扱う化合物の特性も把握しなければならない。本研究では、磁性体として酸化物(Fe_3O_4)と分子磁性体(PB)を使用した。それぞれ異なる合成法、分光特性、磁気特性であることから、それぞれの化合物に適切な材料設計をしなければならないと考えられる。すなわち、これまでの研究結果から、光誘起電子移動を利用したシステムは、酸化物磁性体では不可能であったと思われ、分子磁性体でなければ成功しなかったはずである。また、一方で、有機フォトクロミック分子を磁性体微粒子へ直接修飾させることは、分子磁性体ではなく酸化物磁性体のほうが都合がよいと考えられる（分子磁性体に有機フォトクロミック分子を化学結合で修飾した場合、もはや複合材料ではなく分子磁性体を基本骨格とした光制御型磁性材料であると考えられる。）。以上のことから、材料設計の観点よりそれぞれの特性を十分に把握して設計する必要がある。一方で、複合法を利用して材料を開発した場合、

一般的な概念化をしなければならない。概念化に際しては、特に機能発現のメカニズムを詳細に検討する必要がある。そして学術的、応用的な観点からも、やはり扱う化合物のそれぞれの特性を十分に把握する必要がある。

2. 今後の展開

第4章及び第5章で報告したカチオン性界面活性剤 (DDAB) からなる逆ミセルのマイクロ反応場に着目した材料設計を発展させ、新規機能性微粒子を創製していく。光伝導性半導体であるCdS微粒子と分子磁性体であるPB微粒子を複合したシステムは、これまでにない新規な複合法である。そして、光磁化制御の新規なメカニズムを提案し、そのメカニズムに基づいた材料設計をすれば磁化変化率の大きな向上が期待される。しかし、上述したようにこの複合法は報告例が無いばかりか、光伝導性半導体と磁性体を複合し、その磁気特性を制御した例も無い。従って新規なアプローチの提案に留まっており、一般的な概念化はされていない。この手法を一般的な概念として用いるためには、さらなる実験や研究から多くの知見を得る必要がある。しかし、もし、このアプローチが概念化されれば、同様の手法により組み合わせる化合物や微粒子によって無限に新規機能性微粒子材料の創製が可能となることが予測され、さらに多機能のデバイスをナノサイズで作製できる点でも極めて興味深く且つ意義深いものである (Figure 6-1)。今後は、この手法の一般的な概念化を考えている。その概念化をしていくために次のことを考えている。

第4章の結果は極低温 (2K) における磁化の光制御である。やはり機能性の観点から室温付近のより高温における光磁化制御を試みたい。上述したように、光誘起電子移動を利用するためには、磁性体は分子磁性体を用いる必要がある。そして、その分子磁性体として、微粒子化できるPB類似体に着目している。PB類似体は、その構成金属の組み合わせを変えることで室温において強磁性を発現するものもある。また、第4章3-5項でも述べたように、光誘起電子移動は、CdSのバンドギャップとPBの酸化還元準位が重要であることが示唆されている。すなわち、光伝導性半導体としてCdSを用いた場合、そのバンドギャップ内に酸化還元準位を有する高温において強磁性を発現するPB類似体を複合できれば、高温での光磁化制御が可能である。一方で、もしCdSのバンドギャップ内に酸化還元順位がなければCdS以外の光伝導性半導体を使用することで目的を実現できる。従って、組み合わせる化合物は無限にある。また、これまでの研究では、DDABからなる逆ミセルのマイクロ反

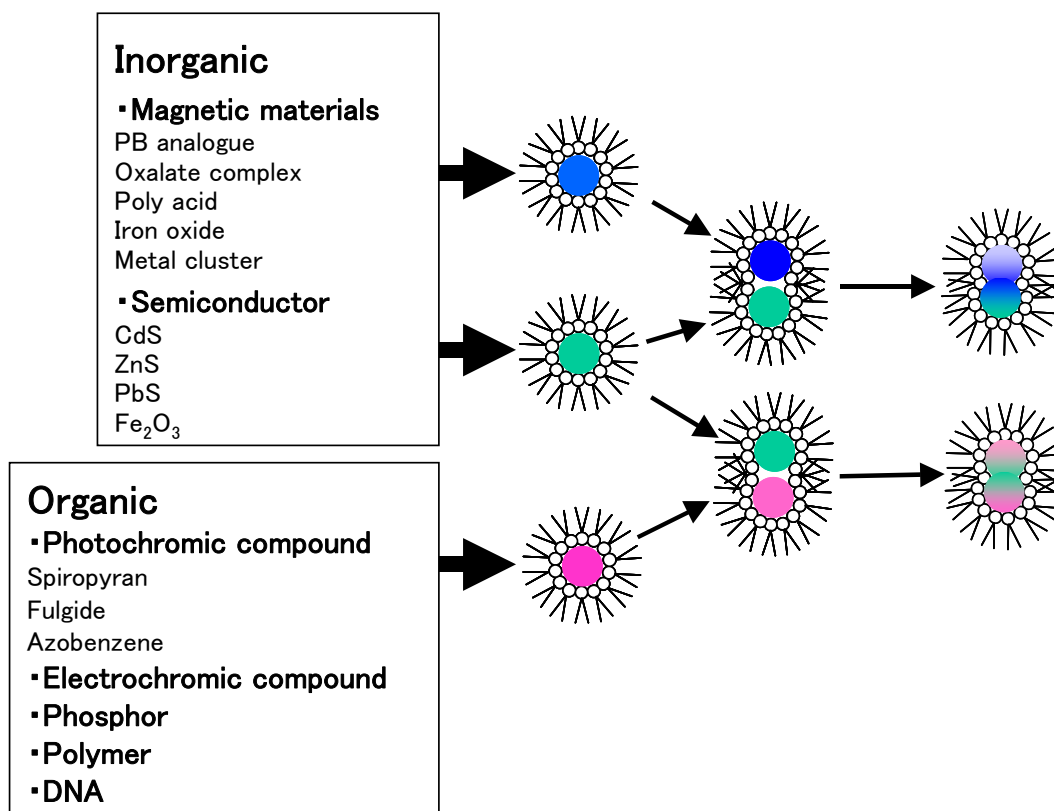


Figure 6-1. Schematic illustration for novel functional nanoparticles using reverse micelle as nanoreactor.

応場で複合しているが、アニオン性界面活性剤（AOT）の逆ミセルでも同様の効果を検討していきたい。先ほど、光伝導性半導体をも変化させると述べたが、光伝導性半導体は粒径を制御することでバンドギャップを制御できる。すなわち、CdS微粒子の粒径を制御した効果も検討していきたい。粒径を制御した同様のシステムを検討すれば、基礎的な知見も得られ、さらに深い考察ができるものと期待される。

一方で、第5章では、DDAB からなる逆ミセルのマイクロ反応場でしか見出すことができない特異な配位環境場を利用して、新規な微粒子の合成に成功した。この研究報告では、前駆体として四面体型 Co^{II} イオン錯体を用い、八面体型 $\text{Fe}(\text{CN})^3$ イオンを加え新規なシアノ架橋錯体を合成しているが、六配位八面体型錯体ではなく、四配位四面体型あるいは平面型の錯体を加えれば、電荷の偏りといった問題もなくなるのではないかと考えられる。し

かし、この反応場を利用した微粒子合成も初めての例である。従って、以上述べただけでも非常にたくさんの改善点が考えられる。すなわち、この DDAB からなる逆ミセルのマイクロ反応場は新規機能性微粒子を開発するための手段として大きな可能性を秘めている。この特性を利用して新規あるいは新奇な微粒子の合成を検討していきたい。

これまで述べてきたように、逆ミセル法は様々な機能を発現できる可能性を十分に有している。また、ナノテクノロジーという観点より微粒子化、微細化は注目されているが、この微細化に伴って生じる界面の状態がその材料や化合物の物性を評価するうえで非常に重要な要素である。微粒子の合成や新規な材料の開発だけに留まらず、界面の状態など理論的な検討や他の実験手法などによって解析もしていきたいと考えている。また、本研究における複合というアプローチから、特に光に拘り、光で磁気特性を制御できる材料を作製してきた。今後は光で磁気特性以外の物性制御から、光以外の外部刺激による物性制御といった機能性材料の開発を手がけていきたい。そして、理論的な実験や考察から一般的な概念化をしていきたいと考えている。

引用文献

- (1). Gütllich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- (2). Thirion, C.; Wernsdorfer, W.; Mailly, D. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 524.
- (3). Sato, O. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2004**, 5, 203.
- (4). Sato, O. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692.
- (5). Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- (6). Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- (7). Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- (8). Gütllich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- (9). Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704.
- (10). Sato, O.; Einaga, Y.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L11.
- (11). Sato, O.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405.
- (12). Shimamoto, N.; Ohkoshi, S.; Sato, O.; Hashimoto, K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678.
- (13). Ohkoshi, S.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 11642.
- (14). Ohkoshi, S.; Yoroazu, S.; Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1040.
- (15). Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10591.
- (16). Yokoyama, T.; Okamoto, K.; Ohta, T.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064438.
- (17). Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12396.
- (18). Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9896.
- (19). Xu, L.; Sugiyama, T.; Huang, H.; Song, Z.; Meng, J.; Matsuura, T. *Chem. Commun.* **2002**, 2328.

- (20).Decurtins, S.; Gütlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
- (21).Hayami, S.; Gu, Z.-Z.; Shiro, M.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Sato, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7126.
- (22).Adams, D. M.; Li, B.; Simon, J. D.; Hendrickson, D. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 14813.
- (23).Sato, O.; Hayami, S.; Gu, Z.-Z.; Takahashi, K.; Nakajima, R.; Fujishima, A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 169.
- (24).Einaga, Y.; Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3745.
- (25).Yamamoto, T.; Umemura, Y.; Sato, O.; Einaga, Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1195.
- (26).Einaga, Y.; Taguchi, M.; Li, G.; Akitsu, T.; Gu, Z.-Z.; Sugai, T.; Sato, O. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 8.
- (27).Taguchi, M.; Li, G.; Gu, Z.-Z.; Sato, O.; Einaga, Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4756.
- (28).Mikami, R.; Taguchi, M.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Sato, O.; Einaga, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6135.
- (29).Taguchi, M.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Sato, O.; Einaga, Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4554.
- (30).Taguchi, M.; Yagi, I.; Nakagawa, M.; Iyoda, T.; Einaga, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10978.
- (31).Nakatani, K.; Yu, P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1411.
- (32).Benard, S.; Leautic, A.; Riviere, E.; Yu, P.; Clement, R. *Chem Mater.* **2001**, *13*, 3709.
- (33).Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (34).Guglielmetti, R. $4n+2$ Systems. In *Photochromism. Molecules and Systems*; Durr, H., Bouan-Laurent, H., Eds.; Studies in Organic Chemistry 40; Elsevier: Amsterdam, 1990.

- (35). Brown, G. H. *Photochromism*, Wiley, New York, 1971.
- (36). Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*; Wiley, New York, 1982.
- (37). Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, 1989.
- (38). Fendler, J. H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 877.
- (39). Mann, S.; Hannington, J. P.; Williams, R. J. P. *Nature* **1986**, *324*, 565.
- (40). Archibald, D. D.; Mann, S. *Nature* **1993**, *364*, 430.
- (41). Pileni, M. P. *Langmuir* **1997**, *13*, 3266.
- (42). Kumbhar, A.; Spinu, L.; Agnoli, F.; Wang, K.-Y.; Zhou, W.; O'Connor, C. J. *IEEE Trans. Magn.* **2001**, *37*, 2216.
- (43). Lin, X. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hajipanayis, G. C. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 1542.
- (44). Chen, D.H.; Wu, S.-H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1354.
- (45). Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9828.
- (46). Han, M.; Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 583.
- (47). Morales, M. A.; Jain, T. K.; Labhasetwar, V.; Leslie-Pelecky, D. L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10Q905.
- (48). Dai, J.; Wang, J.-Q.; Sangregorio, C.; Fang, J.; Carpenter, E.; Tang, J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7397.
- (49). Kataby, G.; Kolytyn, Y.; Ulman, A.; Felner, I.; Gedanken, A. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *201*, 191.
- (50). Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Bobrysheva, N.; Osmolowsky, M.; Semenov, V.; Tsakalakos, T.; Muhammed, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 2472.
- (51). Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
- (52). Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S. C.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hyeon, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2872.
- (53). Agnoli, F.; Zhou, W. L.; O'Connor, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1697.

- (54). Vaucher, S.; Li, M.; Mann, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1793.
- (55). Vaucher, S.; Fielden, J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S. *Nano. Lett.* **2002**, *2*, 225.
- (56). Chow, P. Y.; Ding, J.; Wang, X. Z.; Chew, C. H.; Gan, L. M. *Phys. Stat. Sol.* **2000**, *180*, 547.
- (57). Ng, C. W.; Ding, J.; Chow, P. Y.; Gan, L. M.; Quek, C. H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6049.
- (58). Choudhury, S.; Dey, G. K.; Yakhmi, J. V. *J. Crystal Growth* **2003**, *258*, 197.
- (59). Yamada, M.; Arai, M.; Kurihara, M.; Sakamoto, M.; Miyake, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9482.
- (60). Catala, L.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Rivière, É.; Paulsen, C.; Lhotel, E.; Mallah, T. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 826.
- (61). Zhang, J.; Han, B.; Liu, J.; Zhang, X.; Liu, Z.; He, J. *Chem. Commun.* **2001**, 2724.
- (62). Quinlan, F. T.; Kuther, J.; Tremel, W.; Knoll, W.; Risbud, S.; Stroeve, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 4049.
- (63). Pan, D.; Jiang, S.; An, L.; Jiang, B. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 982.
- (64). Yu, Z.; Li, J.; O'Connor, D. B.; Wang, L.-W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5670.
- (65). Yu, W. W.; Peng, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368.
- (66). Rockenberger, J.; Tröger, L.; Kornowski, A.; Vossmeier, T.; Eychmüller, A.; Feldhaus, J.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2691.
- (67). Cao, Y. C.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14336.
- (68). Harruff, B. A.; Bunker, C. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 893.
- (69). Hirai, T.; Asada, Y.; Komasa, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 339.
- (70). Kunitake, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 709.
- (71). Kimizuka, N.; Handa, T.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2483.
- (72). Ichinose, I.; Kimizuka, N.; Kunitake, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3736.
- (73). Kimizuka, N.; Handa, T.; Kunitake, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *277*, 189.

- (74). Kimizuka, N. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1461.
- (75). Schmid, G., Ed. *Clusters and Collids*; VCH, Weinheim, 1994.
- (76). Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7729.
- (77). Uemura, T.; Kitagawa, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7814.
- (78). Uemura, T.; Ohba, M.; Kitagawa, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 7339.
- (79). Dominguez-Vera, J. M.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6983.
- (80). Liu, Y.; Wang, A.; Craus, R. O. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2265.
- (81). Ando, E.; Miyazaki, M.; Morimoto, K.; Nakahara, H.; Fukuda, K. *Thin Solid Films* **1985**, *133*, 21.
- (82). Ando, E.; Hibino, J.; Hashida, T.; Morimoto, K. *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 279.
- (83). Seki, T.; Ichimura, K.; Ando, E. *Langmuir* **1988**, *4*, 1068.
- (84). Seki, T.; Ichimura, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3769.
- (85). Gabrera, I.; Shvartsman, J.; Beinberg, O.; Krongauz, V. *Science* **1984**, *26*, 341.
- (86). Comell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Users*; VCH: New York, 1996.
- (87). Chikazumi, S.; Graham, C. D. *Physics of ferromagnetism*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1997.
- (88). Chikazumi, S.; Chiba, K. *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *31-34*, 813.
- (89). Jeng, H.-T.; Guo, G. Y. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 094429.
- (90). Hou, D. L.; Nie, X. F. Shao, S. X.; Lu, P.; Luo, H. L. *Phys. Stat. Sol. A* **1997**, *161*, 459.
- (91). Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P. *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87.
- (92). Diau, E. W.-G. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 950.
- (93). Hartley, G. S.; Le Fèvre, R. J. W. *J. Chem. Soc.* **1939**, 531.
- (94). Higuchi, M.; Minoura, N.; Kinoshita, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4981.
- (95). Keggin, J. F.; Miles, F. D. *Nature* **1936**, *137*, 577.

- (96). Robin, M. B. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 337.
- (97). Robin M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- (98). Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704.
- (99). Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Hälg, W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956.
- (100). Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.
- (101). Itaya, K.; Uchida, I. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 389.
- (102). DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 224.
- (103). Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1998.
- (104). Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- (105). Ashoori, R. *Nature* **1996**, *379*, 413.
- (106). Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Nature* **2000**, *407*, 981.
- (107). Wang, C.; Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Science* **2001**, *291*, 2390.
- (108). Bailey, R. B.; Nie, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100.
- (109). Medintz, I. L.; Uyeda, T. H.; Goldman, E. R. Mattoussi, H. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435.
- (110). Sunamoto, J.; Hamada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3130.
- (111). Nagayama, H.; Hojo, M.; Ueda, T.; Nishimori, Y.; Okamura, M.; Daike, C. *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 1413.
- (112). Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, A. F.; Varret, F.; ditMoulin, C. C.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648.
- (113). Kawamoto, T.; Asai, A.; Abe, S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 348.
- (114). Sato, O.; Kawakami, T.; Kimura, M.; Hishiya, S.; Kubo, S.; Einaga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13176.
- (115). Moore, J. G.; Lochner, E. J.; Ramsey, C.; Dalal, N. S.; Stiegman, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2741.

- (116). Park, J.-H.; Čížmár, E.; Meisel, M. W.; Huh, Y. D.; Frye, F.; Lane, S.; Talham, D. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3937.
- (117). Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*; Jhon Wiley and Sons, New York, 1987, Chap. 21.
- (118). Wooding, A.; Kilner, M.; Lambrick, D. B. *J. Colloid Interface. Sci.* **1991**, *144*, 236.
- (119). Shen, L.; Laibinis, P. E.; Hatton, T. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 37.
- (120). Pop, L. M.; Buioca, C. D.; Iusan, V.; Zimunicaru, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *252*, 46.
- (121). Wu, K.-T.; Yao, Y.-D.; Huang, H.-K. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6932.
- (122). Baker-Jarris, J.; Kabos, P. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 056127-1.
- (123). Wei, W.-H.; Tomohiro, T.; Kodaka, M.; Okuno, H. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8979.
- (124). Kunitake, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 709.
- (125). Shimomura, M.; Ando, R.; Kunitake, T. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1134.
- (126). Reguera, E.; Fernández-Bertrán, J.; Balmaseda, J. *Transition. Met. Chem.* **1999**, *24*, 648.
- (127). Sato, O.; Hayami, S.; Einaga, Y.; Gu, Z.-Z. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 443.
- (128). Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Amiell, J.; Delhaes, P. *Langmuir* **1999**, *15*, 289.
- (129). Kahn, O.; Larionova, J.; Quahab, L. *Chem. Commun.* **1999**, 945.
- (130). Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Amiell, J.; Delhaes, P. *Langmuir* **1999**, *15*, 289.
- (131). Clup, J. T.; Park, J.-H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2842.
- (132). Sun, H.-L.; Shi, H.; Zhao, F.; Qi, L.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2005**, 4339.
- (133). Morup, S.; Tronc, E. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 3278.
- (134). Lee, H. K.; Schulthess, T. C.; Landau, D. P.; Brown, G.; Pierce, J. P.; Gai, Z.; Faman, G. A.; Shen, J. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 6926.
- (135). Cimpoesu, D.; Stancu, A.; Spinu, L. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08G105.
- (136). Gu, H.; Yang, Z.; Gao, J.; Chang, C. K.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 34.

- (137). Gu, H.; Zheng, R.; Zhang, X.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5664.
- (138). Kwon, K.-W.; Shim, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10269.
- (139). Shi, W.; Zeng, H.; Sahoo, Y.; Ohulchanskyy, T. Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Swihart, M.; Prasad, P. N. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 875.
- (140). Zakharchuk, N. F.; Naumov, N.; Stösser, R.; Schröder, U.; Scholz, F.; Mehner, H. *J. Solid. State. Electrochem* **1999**, *3*, 264.
- (141). Bard, A. J.; Wrighton, M. S. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1706.
- (142). Vittal, R.; Gomathi, H.; Prabhakara Rao, G. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2083.
- (143). Gao, Z.; Wang, G.; Li, P.; Zhao, Z. *Electrochim. Acta.* **1991**, *36*, 147.
- (144). Sawai, K.; Suzuki, N. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A682.
- (145). Fluck, V. E.; Inoue, H.; Nagao, M.; Yanagisawa, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 287.
- (146). Datta, M.; Datta, Arunabha. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8203.
- (147). Nassar, A-E. F.; Willis, W. S.; Rusling, J. F. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2386.
- (148). Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Fields*; John Wiley & Sons: New York, 1970.
- (149). Yoshizawa, K.; Mohri, F.; Nuspl, G.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 5432.
- (150). Vogler, A.; Kunkely, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 301.
- (151). Hester, R. E.; Nour, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 939.
- (152). Bagger, S.; Stoltze, P. *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 247.
- (153). Bagger, S.; Gibson, K. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3227.
- (154). Visalakshi, G.; Venkateswarlu K. S. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1982**, *91*, 213.
- (155). Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4th ed.; Wiley: New York, 1986.

研究業績

1 - 1 . 発表論文

1. “Magnetization Increase of Iron Oxide by Photoinduced Aggregation of Spiropyran”
Yasuaki Einaga, **Minori Taguchi**, Guangming Li, Takashito Akitsu, Zhongze Gu,
Takeshi Sugai, and Osamu Sato
Chemistry of Materials **2003**, *15*, 8-10

2. “Magnetic Vesicles of Amphiphilic Spiropyran Containing Iron Oxide Particles on a Solid State Substrate“
Minori Taguchi, Guangming Li, Zhongze Gu, Osamu Sato, and Yasuaki Einaga
Chemistry of Materials **2003**, *15*, 4756-4760

3. “Reversible Photo-Switching of the Magnetization of Iron Oxide Nanoparticles at Room Temperature”
Mikami Rie, **Minori Taguchi**, Koji Yamada, Koji Suzuki, Osamu Sato, and Yasuaki Einaga
Angewandte Chemie International Edition **2004**, *43*, 6135-6139

4. “Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties”
Xin-Tong Zhang, Osamu Sato, **Minori Taguchi**, Yasuaki Einaga, and Akira Fujishima
Chemistry of Materials **2005**, *17*, 696-700

5. “Photoswitchable Magnetic Nanoparticles of Prussian Blue with Amphiphilic Azobenzene”
Minori Taguchi, Koji Yamada, Koji Suzuki, Osamu Sato, and Yasuaki Einaga
Chemistry of Materials, **2005**, *17*, 4554-4559

6. “Photocontrolled Magnetization of CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles”

Minori Taguchi, Ichizo Yagi, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda, and Yasuaki Einaga

J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 10978-10982

1 - 2. 国際会議

1. Y. Einaga, **M. Taguchi**, T. Yamamoto, O. Sato, “Optical Control of Magnetic Properties by Use of Self-Assembled Films” 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Sapporo, Japan Aug. 2002)
2. Y. Einaga, R. Mikami, **M. Taguchi**, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, “Reversible Photo-switching of Magnetization at Room Temperature” 10th Symposium of Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (Beijing, China Oct. 2003)
3. **M. Taguchi**, R. Mikami, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, “Photo-controllable Magnetic Nanoparticles Prepared by using Reverse Micelle Technique” 4th International Symposium on Photochromism Photo-switchable Molecular Systems and Devices (Arcachon, France Sep. 2004)
4. R. Mikami, **M. Taguchi**, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, “Reversible Photo-switching of Magnetization at Room Temperature” 4th International Symposium on Photochromism Photo-switchable Molecular Systems and Devices (Arcachon, France Sep. 2004)
5. Y. Einaga, R. Mikami, **M. Taguchi**, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, “Reversible Photo-switching of Magnetization at Room Temperature” 9th International Conference of Molecule-based Magnet (ICMM), (Tsukuba, Japan Oct. 2004)
6. Y. Einaga, R. Mikami, **M. Taguchi**, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, “Photochromic Magnetic Materials: Reversible Photo-switching of Magnetization at Room Temperature” The 2005 International Chemical Congress of Basin Societies (Hawaii, USA Dec. 2005)

7. **M. Taguchi**, T. Iyoda, Y. Einaga, "Photo-controllable Magnetic Prussian Blue Nanoparticles" 21th IUPAC Symposium on Photochemistry, (Kyoto, Japan Mar. 2006)
8. **M. Taguchi**, I. Yagi, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Photo-controllable Magnetization of CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles" 10th International Conference of Molecule-based Magnet (ICMM), (Victoria, Canada Aug. 2006)
9. **M. Taguchi**, I. Yagi, M. Nakagawa, T. Iyoda, Y. Einaga, "Photo-controllable Magnetization of CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles" Keio-Aachen Joint Symposium, (Aachen, Germany Oct. 2006)

1-3. 国内講演会

1. 栄長泰明・田口実・佐藤治・梅村泰史「LB法により作製したプルシアンブルー-粘土複合薄膜の磁気特性」日本化学会秋季年会 2001年9月 千葉
2. 梅村泰史・田口実・佐藤治・栄長泰明「ラングミュア-プロジェクト法を応用したプルシアンブルー/粘土ハイブリッド薄膜」錯体化学討論会 2001年9月 島根
3. 田口実・佐藤治・須貝威・栄長泰明「スピロピランの光誘起会合を利用した酸化鉄の光磁性制御」日本化学会第81春季年会 2002年3月 東京
4. 栄長泰明・田口実・山本崇史・佐藤治「光機能性分子集合体を利用した磁性制御」第51回高分子学会年次大会 2002年5月 横浜
5. 田口実・秋津貴城・佐藤治・栄長泰明「スピロピランの光誘起会合を利用した酸化鉄の光磁性制御」光化学討論会 2002年9月 京都
6. 田口実・秋津貴城・佐藤治・栄長泰明「スピロピランの光誘起会合を利用した酸化鉄の光磁性制御」第51回高分子学会年次大会 2002年10月 北九州
7. 栄長泰明・山本崇史・田口実・秋津貴城・佐藤治「フォトクロミック分子集合体を利用した光磁性制御」第21回固体・表面光化学討論会 2002年11月 新潟
8. 三上理恵・田口実・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治・栄長泰明「フォトクロミック分子を利

- 用した酸化鉄微粒子の光磁性制御」日本化学会第 84 春季年会 2004 年 3 月 神戸
9. 室伏亜希子・久保祥一・田口実・三上理恵・佐藤治・栄長泰明「アゾベンゼン液晶の光異性化と温度変化による磁性制御」日本化学会第 84 春季年会 2004 年 3 月 神戸
 10. 田口実・三上理恵・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治・栄長泰明「両親媒性アゾベンゼンを利用したプルシアンブルー微粒子の光磁性制御」ナノ学会第 2 回大会 2004 年 5 月 東京
 11. 三上理恵・田口実・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治・栄長泰明「両親媒性化合物を利用した酸化鉄の光磁性制御」ナノ学会第 2 回大会 2004 年 5 月 東京
 12. 田口実・三上理恵・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治・栄長泰明「逆ミセル法によって作製したプルシアンブルー微粒子の光磁性制御」光化学討論会 2004 年 11 月 筑波
 13. 三上理恵・田口実・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治・栄長泰明「フォトクロミック分子を利用した酸化鉄微粒子の光磁性制御」光化学討論会 2004 年 11 月 筑波
 14. 室伏亜希子・久保祥一・田口実・三上理恵・佐藤治・栄長泰明「アゾベンゼン液晶を利用した酸化鉄微粒子の外場磁性制御」光化学討論会 2004 年 11 月 筑波
 15. 田口実・佐藤治・栄長泰明「両親媒性アゾベンゼンの光異性化によるプルシアンブルー微粒子の光磁気特性制御」第 44 回日本油化学会年会 2005 年 9 月 横浜
 16. 田口実・彌田智一・栄長泰明「逆ミセル法により作製した光機能性プルシアンブルー-CdS 混合微粒子」第 44 回日本油化学会年会 2005 年 9 月 横浜
 17. 田口実「CdS の光伝導性を利用したプルシアンブルー微粒子の光磁性制御」第 28 回光化学若手の会 2006 年 6 月 大阪
 18. 田口実・八木一三・中川勝・彌田智一・栄長泰明「CdS を修飾したプルシアンブルー微粒子の光磁性制御」光化学討論会 2006 年 9 月 仙台

1-4. 受賞・表彰など

1. 平成 17 年度東工大－慶應大若手フォーラムポスター賞(COE 化学・材料科学分野)、

田口実、2005年10月21日

謝辞

本研究の展開にあたり、有意義で興味深いテーマを与えてくださるとともに、研究室での生活全般にわたり終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜り、よき配慮を戴きました慶應義塾大学 栄長泰明 助教授に心より感謝し、深く御礼申し上げます。今後のご健康とご活躍、更なる研究のご発展をお祈り申し上げます。

本論文を作成するにあたり、ご多忙中にもかかわらず副査をお引き受け戴き、本研究について議論頂くとともに多くの貴重なご助言を戴いた慶應義塾大学 井上秀成 教授、山元公寿 教授、磯部徹彦 助教授に深く御礼申し上げます。今後のご健康とご活躍、更なる研究のご発展をお祈り申し上げます。

本研究の推進に際して、御指導並びに御討論を戴きました九州大学 佐藤治 教授、東南大学（中国） 顧忠沢 教授、黒龍江大学（中国） 李光明 教授、慶應義塾大学 須貝威 助教授、慶應義塾大学 鈴木孝治 教授、北海道大学 山田幸司 助教授、東京工業大学 彌田智一 教授、東京工業大学 中川勝 助教授、産業科学技術研究所 八木一三 博士及び上記先生方の研究室の方々に深く感謝し、心から御礼を申し上げます。今後のご健康とご活躍、更なる研究のご発展をお祈り申し上げます。

本研究において、日頃から有意義な御指導並びに適切な御助言を賜りました、秋津貴城 助手、Ivandini Tribidasari Anggraningrum 博士、村田道生 博士、栄長研究室の後輩の皆様 に心から御礼を申し上げます。今後のご健康とご活躍、更なる研究のご発展をお祈り申し上げます。

研究生を送る上でお世話になりました、慶應義塾大学理工学部化学科、慶應義塾大学理工学部体育会ラグビー部をはじめ義塾関係者の皆様に感謝いたします。

研究を推進するにあたりご尽力頂いた、尾崎理化株式会社 金塚高史 様、三共化学薬品株式会社 藤井仁徳 様、日本分光株式会社 郡川誓幸 様、慶應義塾大学理工学部中央試験所の方々に深く御礼申し上げます。

本研究を推進するにあたり、財団法人日本学術振興会（2006-2008 年（DC2））、21 世紀 COE プログラム慶應義塾大学大学院 化学・材料科学分野「機能創造ライフコンジュゲートケミストリー」（2004-2006 年（RA 及び特別 RA））からご支援を戴きました。

学生生活を送る上でお世話になりました友人をはじめとする、すべての皆様に深く御礼申し上げます。

末筆になりましたが、私を見守り、支えてくださった、両親、姉、兄に感謝いたします。また親戚の方々に感謝いたします。これからもよろしく願いいたします。

2007 年 2 月

田口 実