慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	光制御可能な超伝導ナノ微粒子の創製
Sub Title	Design of photo-controllable superconductive nanoparticles
Author	栄長, 泰明(Einaga, Yasuaki)
Publisher	
Publication year	2019
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2018.)
JaLC DOI	
Abstract	磁性、超伝導等の物理化学的物性は、物質の界面での外場により制御できる可能性がある。研究代表者は、それまでに、可逆な光異性化を示すフォトクロミック化合物を磁性材料の界面に効果的に修飾することで、可逆な磁性の光制御を達成してきた。本研究では、この考え方を拡張し、より大きな変化の期待できるスピロピラン化合物を設計、合成し、FePtナノ粒子界面に修飾することで、室温強磁性をとても大きく可逆に制御することに成功した。さらに、アゾベンゼン化合物をスピンエレクトロニクス素子界面に修飾した新しい化合物を創製し、紫外光、可視光照射によって可逆にそのスピン軌道相互作用を制御することにも成功した。 We report preparation of a photoswitchable room-temperature ferromagnetic material using FePt nanoparti-cles protected with a photochromic spiropyran ligand. It showed room-temperature ferromagnetism and reversible switching of magnetization by 60% upon photochromic reaction of the spiropyran ligand. This gigantic pho-tomagnetic effect is explained as spiropyran's large change in the dipole moment during photochromic reaction that tunes the magnitude of electron transfer at the interface. Furthermore, we demonstrate that magnetoresistance and voltage generation originating from the spin-charge conversion in metallic heterostructures can be manipulated by decorating the surface with selfassembled organic monolayers through the cooperative molecular field effect. We also demonstrate reversible phototuning of the spin-charge conversion through light-driven molecular transformations using a molecule that can photoisomerize between the trans and cis states.
Notes	研究種目 : 基盤研究 (B) (一般) 研究期間 : 2016 ~ 2018 課題番号 : 16H04195 研究分野 : 機能材料化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_16H04195seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　　元 年　　５ 月 ２９ 日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2016～2018
課題番号：１６Ｈ０４１９５

研究課題名（和文）光制御可能な超伝導ナノ微粒子の創製

研究課題名（英文）Design of photo-controllable superconductive nanoparticles

研究代表者
栄長　泰明（EINAGA, Yasuaki）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：００３２２０６６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　12,900,000円

研究成果の概要（和文）：磁性、超伝導等の物理化学的物性は、物質の界面での外場により制御できる可能性がある。研究代表者は、それまでに、可逆な光異性化を示すフォトクロミック化合物を磁性材料の界面に効果的に修飾することで、可逆な磁性の光制御を達成してきた。本研究では、この考え方を拡張し、より大きな変化の期待できるスピロピラン化合物を設計、合成し、FePtナノ粒子界面に修飾することで、室温強磁性をとても大きく可逆に制御することに成功した。さらに、アゾベンゼン化合物をスピンエレクトロニクス素子界面に修飾した新しい化合物を創製し、紫外光、可視光照射によって可逆にそのスピン軌道相互作用を制御することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
現在利用されている磁性材料、超伝導材料等の物性を光で制御できることは、光エネルギーの有効利用、光の有効な特性を利用した新しい機能材料の開発という点で有意義である。特に、スピンに関連する物性を可逆に光で制御できる材料は、学術的にも世界的に盛んに研究開発されており、社会的にもその開発が待たれている。例えば、本研究で示した、室温強磁性における磁性の可逆な光制御は、「室温」で実現したという点で、学術的観点はもちろん、実用材料への展開まで期待される。一方、化学的手法によるスピン軌道相互作用の光制御は、これまでに報告例がなく、スピントロニクス分野にとって学術的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：We report preparation of a photoswitchable room-temperature ferromagnetic material using FePt nanoparti-cles protected with a photochromic spiropyran ligand. It showed room-temperature ferromagnetism and reversible switching of magnetization by 60% upon photochromic reaction of the spiropyran ligand. This gigantic pho-tomagnetic effect is explained as spiropyran's large change in the dipole moment during photochromic reaction that tunes the magnitude of electron transfer at the interface. Furthermore, we demonstrate that magnetoresistance and voltage generation originating from the spin-charge conversion in metallic heterostructures can be manipulated by decorating the surface with selfassembled organic monolayers through the cooperative molecular field effect. We also demonstrate reversible phototuning of the spin-charge conversion through light-driven molecular transformations using a molecule that can photoisomerize between the trans and cis states.

研究分野：機能材料化学

キーワード：フォトクロミック材料　光制御　界面

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９、ＣＫ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

磁性を光で制御する材料研究は、「Co-Fe プルシアンブルーの光誘起磁化」の報告(O. Sato ら, Science, 272, 705 (1996).)を皮切りに、金属錯体を中心として、現在もなお盛んに行われている。しかしながら、それらの光スイッチング現象は、磁気特性、特に磁性を担うスピンの状態を、極低温で光制御できるという基礎的な研究にとどまっているのが現状である。というのも、磁性などの物性はその分子間の電子的な相互作用が鍵を握っているため、新規な系の設計が難しく、さらなる分子設計のブレークスルーの提示が急務となっているのも現状である。同時に、本研究で検討する「超伝導」に関しても、そのような相互作用が鍵を握ることは類似であるといえる。

そのような中、研究代表者らはこれまで、フォトクロミック光応答性分子と磁性体との複合材料を設計、作製することで強磁性を光制御することに成功し、フォトクロミック光応答性分子と磁性体との複合材料を設計、作製することで強磁性を光制御することに成功してきた。特に室温における強磁性をも光制御できるシステム構築にも成功し（J. Am. Chem. Soc., 129, 5538 (2007)., Angew. Chem. Int. Ed., 47, 160 (2008). Angew. Chem. Int. Ed., 48, 1754 (2009)., J. Am. Chem. Soc., 131, 865 (2009)他）、このような方法論が既存の磁性体を光機能化する有効な戦略であることを提示してきた。

すなわち、「界面の電子状態を光で自在に制御できれば、そのマクロな物性を光制御できる」と考えられ、この戦略を有効に用いれば、光照射により、隣接原子、隣接電子の相互作用を可逆に制御できることから、「超伝導の光制御」も可能になると着想した。そこで、2010 年以降、「既存の超伝導体の界面にフォトクロミック分子を修飾した材料」を作製したところ、実際に超伝導特性の可逆な光制御に成功した。初めに（2010 年）、超伝導特性を示す Nb 薄膜上に、フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン化合物を表面修飾したところ、紫外光、可視光照射により、可逆にその臨界電流値を制御することに成功した（Angew. Chem. Int. Ed., 49, 372 (2010).）。

その後、精密に界面の化学修飾を行うことのできる系として、超伝導特性を示すホウ素ドープダイヤモンドに着目した。マイクロ波プラズマ CVD 装置により合成するダイヤモンドに、高濃度にホウ素をドープすると超伝導体となる。水素プラズマ中で作製した「水素終端ダイヤモンド」と表面酸化を行った「酸素終端ダイヤモンド」では、超伝導の臨界電流密度が異なることがわかった（Physica Status Solidi (b), 250, 1943 (2013).）。これは、磁束をピン止めする効果が表面化学種によって異なるためであると考えられる。そこで、表面にフォトクロミック材料であるアゾベンゼン化合物を精密に修飾することを試みた。電極としてダイヤモンドを用い、電気化学的に表面修飾を行うとともに、クリック反応を用いてアゾ化合物を能動的に固定化した。その結果、やはり界面における磁束を制御することで、やはり紫外光、可視光の交互光照射によって、アゾベンゼンのシス－トランス光異性化に伴った臨界電流値の可逆な制御に成功した（ACS Appl. Mater. Int.,7, 887 (2015).）。

これまでの成果より、フォトクロミズムにより、界面の電子状態制御により超伝導特性の制御が可能である可能性が示唆されている。そこで本研究では、この考え方を出発点とし、より界面状態制御の効果を高効率に期待できるシステムとして「超伝導体の微粒子化」に着目し、微粒子の界面をフォトクロミック分子によって化学修飾することにより、超伝導特性の可逆な光制御を目指す。さらに、新機能として「スピン—軌道相互作用の光制御」へも展開する。特にナノスケールでの材料を作製することにより、材料の界面を最大限利用できる系として、光スイッチングの制御率を上昇させることを目指す。超伝導特性を可逆に光制御した報告例は世界的にも、全くなく、代表者らの上記の研究例が世界的に先行しているだけでなく、このような材料は、次世代を担う新材料の一つとして期待できる。

２．研究の目的

母材の表面に修飾できるフォトクロミック化合物を合成し、実際にフォトクロミック分子にて表面修飾を施した微粒子を作製する。最終的に、超伝導特性の光制御の効率とシステムの合成条件との相関についても議論し、これまでに達成されていない臨界温度の光制御が可能なシステムなど、高性能の「超伝導光制御システム」の構築を目指す。その過程において、例えば物性の巨大な光変化が期待できるフォトクロミック化合物の設計、合成を行い、物性の巨大な光変調を試みる。一方、新しいスピン―軌道相互作用の光制御可能なシステムの構築も視野に入れる。

一方で、既存の超伝導物質を化学的な手法により微粒子化を行う。化学的に微粒子を作製する方法として、SiO_2 ナノリアクター法、界面活性剤保護法、逆ミセル法等を駆使し、高温超伝導を示す $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)の微粒子化も試みる。それぞれの超伝導特性の評価を行い、微粒子化の条件を検討することにより、合成条件と超伝導特性の相関についての知見を得る。

３．研究の方法

はじめに、表面修飾による光機能化を行うための光応答分子の設計と合成を行った。具体的

には、チオール末端を有するスピロピラン化合物の設計と合成を行った。母体の材料として、白金‐鉄微粒子、層状複水酸化物（LDH）、プルシアンブルー等の分子磁性体を合成し、それらとスピロピラン化合物の複合材料を創製し、磁気特性を評価した。

次に、界面物性の制御に関する基礎検討として、コバルト―鉄―ホウ素/銀/ビスマスの系に、表面修飾できる末端をもつフォトクロミック分子を修飾するシステムを構築し、スピン物性の制御を試みた。

一方、生体高分子であるキトサンをテンプレートとして高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) を微粒子化することを試みた。

４．研究成果

(1) スピロピラン修飾 Pt-Fe ナノ粒子による巨大光磁気効果

研究開始前に報告したアゾベンゼン化合物を修飾した FePt ナノ粒子における光磁気効果は、アゾベンゼン化合物の光異性化に伴った FePt ナノ粒子の仕事関数の変化に起因している（J. Am. Chem. Soc. 129, 5538 (2007).）。この仕事関数の変化は、界面ダイポール層の双極子モーメントの変化によって支配され、実際にアゾベンゼン化合物の場合、光異性化前後における双極子モーメントの変化は 3 D 程度である。したがって、光異性化前後において双極子モーメントの変化が大きくなるような化合物を用いれば、より巨大な光磁気効果の発現が見込まれる。そこで、光異性化前後での双極子モーメントの変化が 8 D 程度のスピロピラン化合物を FePt ナノ粒子表面に修飾することとした。FePt ナノ粒子はポリオール法によって合成し、末端カルボキシ基を有するスピロピラン化合物(SP)とオクタンチオール(OT)によって表面修飾を施した (FePt@SP、 図 1)。ここで、SP の光異性化に必要な自由体積を確保するために OT をスペーサーとして用いた。

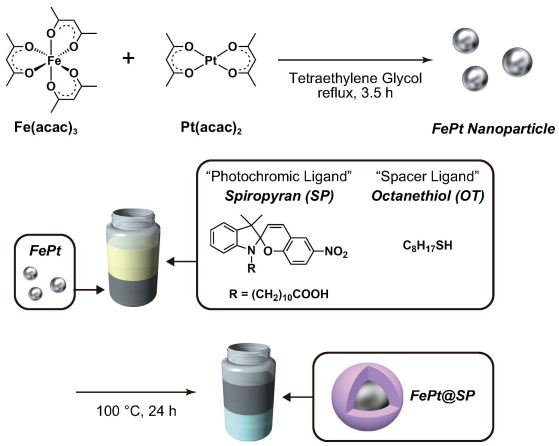

図 1　スピロピラン化合物により修飾した FePt ナノ粒子

TEM 観察から FePt@SP の平均コア粒子径は 6.5 nm であった。FePt@SP 薄膜の UV-Vis 吸収スペクトル測定を行ったところ、紫外光 (UV) 照射によって SP の閉環体から開環体への異性化が、可視光 (Vis) 照射によって戻り異性化が観測され、固体状態においても SP の可逆な光異性化が繰り返し進行することが確認された (図 2)。また、室温 (300 K) において、磁化率の外部磁場依存性を測定したところ、保磁力は 800 Oe であったことから、FePt@SP が室温においても強磁性を示すことが確認された。

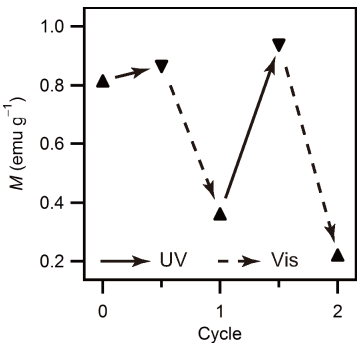

図 2　磁性の可逆な光制御（室温）

(2)フォトクロミック分子によるスピン―軌道相互作用の光制御

金属をベースとしたスピントロニクス素子では、スピン軌道相互作用を外場制御することは困難であった。そのような中、ラシュバ・エーデルシュタイン MR 効果が観測された素子は、外場による制御が期待できる。この効果を示す Bi/Ag 界面に有機分子を作用させることで、電流―スピン流変換素子への展開を目指した。そこで、Bi/Ag/CoFeB 試料の Bi 表面に、1-オクタデカンチオール(ODT)自己組織化単分子膜を形成したところ、ラシュバ・エーデルシュタイン MR 効果が増大し、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカンチオール(PFDT)を形成したところラシュバ・エーデルシュタイン MR 効果が減少することが分かった。ODT と PFDT は、双極子モーメントの向きが逆であり、それぞれの単分子膜形成による Bi へのホール・電子ドープ効果が、Bi/Ag 界面の有効電場を逆向きに変化させる

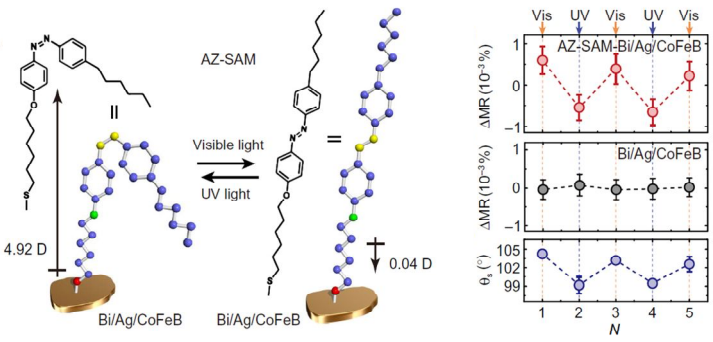

図 3　アゾベンゼン化合物修飾した素子とその可逆な光制御

ため、界面有効電場に起因するラシュバ型スピン軌道相互作用がそれに伴って変化するからであると考えられる。

次に、このスピン軌道相互作用を能動的に光によって制御するために、アゾベンゼンを修飾した Bi/Ag/CoFeB 試料を作製した。この試料に紫外光・可視光を交互に照射することにより、磁気抵抗比を可逆に制御することに成功した（図 3）。このような磁気抵抗効果の変化は、アゾベンゼンを形成していない Bi/Ag/CoFeB 素子では観測されなかった。すなわち、アゾベンゼン化合物のシス－トランス光異性化に伴う双極子モーメントの変化が界面スピン変換現象を誘起することが明らかとなった。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 11 件）

1. K. Takahashi, K. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Mori, "High-Temperature Cooperative Spin Crossover Transitions and Single-Crystal Reflection Spectra of $[Fe^{III}(qsal)_2](CH_3OSO_3)$ and Related Compounds", Crystals, 9, 81 (2019). (DOI: doi:10.3390/cryst9020081)**査読有**

2. H. Nakayama, T. Yamamoto, H. An, K. Tsuda, Y. Einaga, K. Ando, "Molecular engineering of Rashba spin-charge converter", Sci. Adv., 4, eaar3899 (2018). (DOI: 10.1126/sciadv.aar3899) **査読有**

3. K. Takahashi , T. Sakurai, W.-M. Zhang, S. Okubo, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, "Spin-singlet Transition in the Magnetic Hybrid Compound from a Spin-Crossover Fe(III) Cation and π-Radical Anion", Inorganics, 5, 54 (2017). (doi:10.3390/inorganics5030054) **査読有**

4. T. Yamamoto, E. A. Yurieva, K. Tsuda, T. Hosomi, S. M. Aldoshin, Y. Einaga, "Gigantic photomagnetic effect at room temperature in spiropyran-protected FePt nanoparticles", Phys. Status Solidi (RRL), 11, 1700161 (2017). (DOI: 10.1002/pssr.201700161) **査読有**

5. S. Murata, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, "Cooperative Spin-crossover Transition from Three-dimensional purely π-Stacking Interactions in a Neutral Heteroleptic Azobisphenolate FeIII Complex with N_3O_3 Coordination Sphere", Dalton Trans., 46, 5786-5789 (2017). (DOI: 10.1039/C7DT01030C) **査読有**

6. C. Zhang, T. Tsuboi, H. Namba, Y. Einaga, T. Yamamoto, "Enhancement of the coercivity in Co-Ni layered double hydroxides by increasing basal spacing", Dalton Trans., 45, 13324-13331 (2016). (DOI: 10.1039/C6DT01723A) **査読有**

7. S. Murata, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa, "The Role of Coulombic Interactions for Spin Crossover Behaviors and Crystal Structural Transformation in Novel Anionic Fe(III) Complexes from a π-Extended ONO Ligand", Crystals, 6, 49 (2016). (doi:10.3390/cryst6050049) **査読有**

8. C. Zhang, T. Yamamoto, Y. Einaga, "Co–Fe Prussian Blue Analogue Intercalated into Diamagnetic Mg–Al Layered Double Hydroxides", Nanomater. Nanotech., 6, 26 (2016). (DOI:10.5772/63276) **査読有**

9. K. Zhang, S. Kang, Z. Yao, K. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Einaga, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kanegawa, O. Sato, "Charge-Transfer Phase Transition of a Cyanide-Bridged FeII/FeIII Coordination Polymer", Angew. Chem. Int. Ed., 55, 6047-6050 (2016).(DOI: 10.1002/anie.201601526) **査読有**

10. F. X. Shen, W. Huang, T. Yamamoto, Y. Einaga and D. Wu, "Preparation of dihydroquinazoline carbohydrazone Fe(II) complexes for spin crossover", New J. Chem., 40, 4534-4542 (2016). (DOI: 10.1039/c5nj03095a) **査読有**

〔学会発表〕（計 2 件）

1. **津田 健人・新堀 佳紀・根岸 雄一・山本 崇史・栄長 泰明**
アゾベンゼンで保護した Au25 量体ナノクラスターの磁気物性
日本化学会第 97 春季年会, 2016 年

2. **村田 優・高橋 一志・櫻井 敬博・太田 仁・山本 崇史・栄長 泰明**

新規中性ヘテロレプティック鉄錯体の構造と物性
日本化学会第 97 春季年会, 2016 年

〔図書〕（計 1 件）

1. Takashi Yamamoto, Keisuke Natsui, and Yasuaki Einaga
Photon-Working Switches
Springer, 2017 年

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.chem.keio.ac.jp/~einaga-lab/

６．研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし