

Co-Pd 合金ナノ粒子「磁性スポンジ」

(東工大院理工¹、富山大院理工²、シンガポール国立大学³、立命館大学⁴、熊本大学⁵)
 ○伊藤良一¹、宮崎章²、高井和之¹、Vajiravelu SIVAMURUGAN³、前野崇⁵、小川芳弘⁵、中村尚武⁴、
 Suresh Valiyaveetil³、榎敏明¹

【序】金属ナノ粒子はその高い比表面積および量子サイズ効果により、バルク状態は異なった物性を示すことが知られている。我々はこれまで、電子状態密度がフェルミ準位付近で急峻なピークを持つ Pd 金属のナノ粒子に磁性不純物としてたった 1 個の Co 原子を導入した Co-Pd 合金ナノ粒子は Co 原子の局在スピンの Pd ナノ粒子内の全ての Pd 原子にスピン分極を引き起こし、バルク Co-Pd 合金 (10 μ_B) [1] に匹敵する巨大磁気モーメントを持つ単一粒子磁石 (9.4 μ_B) になることを発見した [2]。本研究においては、このような巨大磁気モーメントが発現する Co-Pd 合金ナノ粒子の粒子間を柔軟性のあるアルカンジチオールで架橋することにより、構造自由度のある磁性ネットワーク(以下、磁性スポンジ)を作製することに成功した。強い磁性を持ったナノ粒子を用いることでファンデルワールス力と拮抗するほどの大きな磁気双極子相互作用を粒子間に生み出すことが可能となり、二つの力が競合・協調している磁性ナノ集合体の高次構造の構築が期待できる。また、外部磁場により磁性スポンジの構造を変化させナノ空間サイズや気体吸着がコントロールできることも期待できる。

【実験】保護剤であるオクタデカンチオール存在下、様々な組成比に混合した Co と Pd の金属錯体を化学的に還元することにより、様々な濃度の Co-Pd 合金ナノ粒子を作製した。精製した後、Co-Pd 合金ナノ粒子に対し α,ω -Eicosane dithiol (C₂₀ ジチオール)、および、Oligo(phenylene ethynylene) dithiol (OPE、図1参照)をそれぞれ別々に加えて一晚攪拌し、C₂₀ ジチオールにより作成された磁性スポンジ、および、OPE 架橋ジチオールにより作成された磁性ナノ粒子集合体を得た。これらに対し TEM を用いて同定し、SQUID により磁性測定を行った。また、試料中の Co 原子濃度は ICP-OES により決定した。

【結果と考察】図 2 は 2 種の架橋分子を加える前と加えた後で電子顕微鏡観察した Co-Pd 合金ナノ粒子の代表的な TEM 像である。粒子間の架橋前にはよく分散していた粒子が、架橋後は凝集を起こしネットワーク化していることがわ

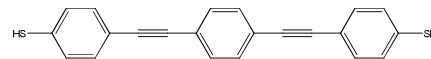


図 1 OPE の分子構造。

かった。

様々な外部冷却磁場で 2 K まで冷却した柔軟性分子(C₂₀ ジチオール)で架橋した Co-Pd 合金ナノ粒子を用いた磁性スポンジの磁気モーメントの変化を図 3 に示す。ここでは、磁性スポンジと液体窒素温度で液体が存在する量の窒素を一緒に封緘したサンプルを SQUID に挿入した後、外部冷却磁場 0 T、

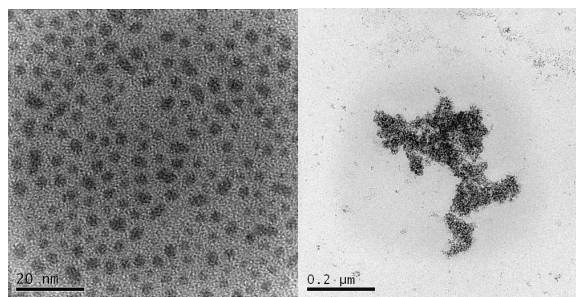


図 2 分子架橋前(左)と架橋後(右)のナノ粒子の TEM 像。

3.5 T、5.5 T と 7 T を印加しながら 2 K まで冷却した。図 3 の 2 K での磁化過程より、高冷却磁場で冷却したとき、試料全体の総量として計測されている磁気モーメントの変化量が大きくなることが明らかとなった。これは、同じ試料に対して冷却時の外部冷却磁場の大きさだけ変化させて測定しているので外部冷却磁場によって試料が何らかの構造変化を起こしていることを意味している。その構造変化の要因の 1 つは、

磁性スポンジを構成している各々の磁性ナノ粒子が持つ強い磁気モーメントに起因し、外部磁場と粒子間の強い磁気双極子相互作用の競合によりナノ粒子の集合構造に変化が起きていることが示唆される。その構造変化は図4のように、モデル化することができ、図では、窒素が入っている膨らんだ状態(左)と構造が潰れた状態(右)を示す。高外部磁場中では、磁性ナノ粒子は、強い磁気双極子相互作用のため、磁場方向に、粒子同士が引き合って磁性スポンジが潰れた状態となり、低温で窒素が鑄型となり構造が凍結していると考えられる。その結果、粒子自身が持っている磁気モーメントが連結され、あたかも1つの大きな磁気モーメントを持っているかのように振る舞い、有限磁場において実効的に磁気モーメントが増加したとみることができる。一方、低外部磁場中では窒素とナノ粒子との van der Waals 相互作用により、粒子が窒素を溜め込み膨らんだ状態となる。その結果、磁性ナノ粒子の磁気モーメントが孤立している状態なので、潰れた状態のような実効的磁気モーメントの増加はない。

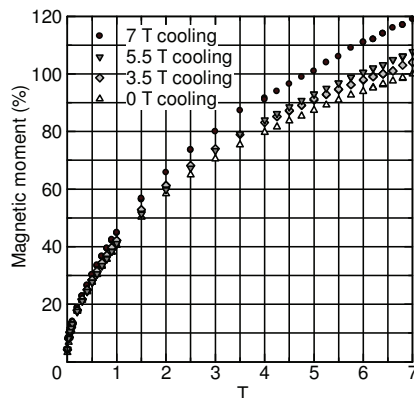


図3 窒素雰囲気下中での Co-Pd 合金ナノ粒子(Co 16 at%)の 2 Kでの磁化過程。

このように、外部冷却磁場が高ければ強い実効的磁気モーメントが生じ、高冷却磁場と低冷却磁場の状態で大きな差が生じたと考えられる。

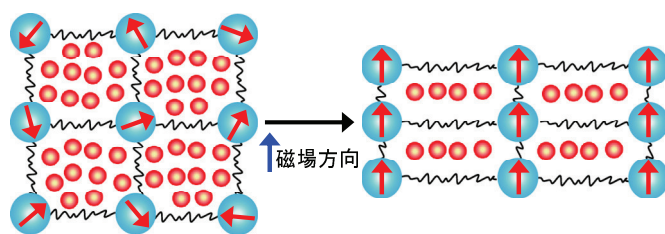


図4 磁性スポンジを 0 T(左)と 7 T(右)で冷却した場合のモデル図。

図5は、架橋しない磁性ナノ粒子(C₁₈ チオール)と剛直分子(OPE)で結合した磁性ナノ粒子の磁気モーメントの変化を示した図である。C₁₈ チオール(コントロール)とOPE(剛直性分子)は7 Tにおける磁気モーメントの変化がほとんどなく、C₂₀ ジチオール(柔軟性分子)のみが変化することがわかる。C₁₈ チオールについては粒子間に架橋構造がないため、粒子間のナノポア空間が変化せず、粒子間距離に変化がないと考えることができ、一方、OPEによる剛直架橋構造は外部磁場によって構造を潰そうとする力に対して剛直性分子が抵抗するため、ナノポア空間サイズはほとんど変化せず、架橋構造が保たれていると考えることができる。この架橋構造なしと剛直架橋構造の結果より、柔軟性分子で架橋したときのみ構造変化が起こることを示している。

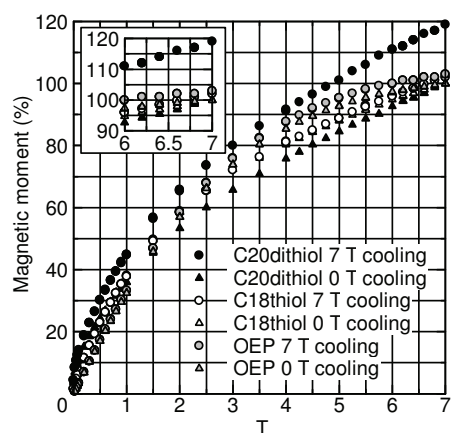


図5 異なる2種の架橋分子を用いた架橋構造の違いによる磁気モーメントの変化。

以上より、柔軟性のあるアルカンジチオールによって連結されたCo-Pd合金ナノ粒子の磁性スポンジは外部磁場により構造が変化し、それに伴って磁気モーメントも変化することがわかった。本講演では、Co原子濃度の違いによる磁気モーメントの変化も合わせて発表する予定である。

[1] R. M. Bozorth *et al.*, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).

[2] Y. Ito *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 103701 (2008).