

有機分子被覆金ナノ微粒子の模式図

研究成果・トピックス	2~4
～ナノメートルサイズで磁石になる金～	
行事報告	5
行事一覧／SPring-8見学者	5
SPring-8 Flash	6
今後の行事予定	6

ナノメートルサイズで磁石になる金

北陸先端科学技術大学院大学
材料科学研究科

山本 良之、堀 秀信

金は、古くから装飾品や、貨幣に用いられてきたように、酸化されて錆びたりすることがなく、また、王水を除いて酸に侵されないため、自然界で最も安定な金属であると、一般に信じられています。ところで、この金をどんどん小さくしていったらナノメートルサイズ（10億分の1メートル）にすると、金も持っている性質は変わらないままなのでしょうか？ 実は、金は普通の大きさでは融点が1065℃ですが、サイズをどんどん小さくして、数ナノメートルサイズ程度の大きさになると、融点が700℃位まで低下することが知られています。また、最近の研究によると、化学的に不活性で、およそ触媒とは無縁と思われる金も、数ナノメートルのクラスターにすると、高い触媒活性を示すことが報告されています。このように

普通の大きさで示す性質が、非常に小さなサイズになると、大きく変わる現象を、一般にサイズ効果といい、近年のナノテクノロジーの発展とともに注目されてきています。通常の大きさの金は、鉄などと違って反磁性*なので、磁石にくっつくことはありません。ナノメートルサイズでも、この性質は不変なのでしょうか？ 我々は、このことを調べるために、通常の状態では磁石の性質をもたない、金などの貴金属元素に着目し、それらの物質がナノ微粒子の形態をとったとき、どのような磁気的な性質を持つかを研究してきました。

ナノメートルサイズの大きさの粒子を作ると、一般には表面エネルギーを下げるために粒子同士が互いに集まり、大きな粒子を作ろうとするため、小さなサイズを保持したまま安定に存在するのは困難です。そこで、我々は、ナノメートルサイズの金の微粒子を、金属塩を還元する溶液プロセスで化学的に合成して、表紙図のように表面を有機分子で保護安定化することで、微粒子同士が互にくっつかないで分離した状態の微粒子を用いて実験を行うことにしました。この手法で合成した試料は、粒子の直径が非常に均一である他、室温、大気下で少なくとも数ヶ月は安定に存在するので取り扱いが容易です。また、微粒子表面を有機分子で取り囲んでいるため、微粒子を適当な溶媒中に溶か

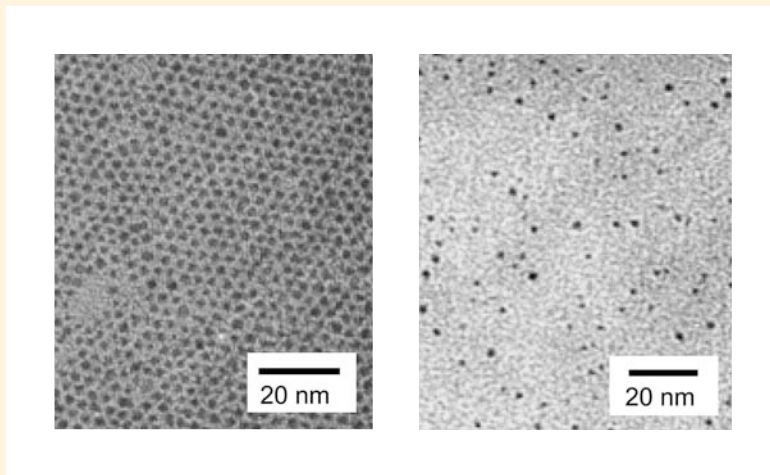


図1 金ナノ微粒子の電子顕微鏡写真（金ナノ微粒子は黒点で見えている）
（左）ドデカンチオール被覆金ナノ微粒子（平均粒径2.5 nm）（右）ポリアリルアミン塩酸塩被覆金ナノ微粒子（平均粒径1.9 nm）

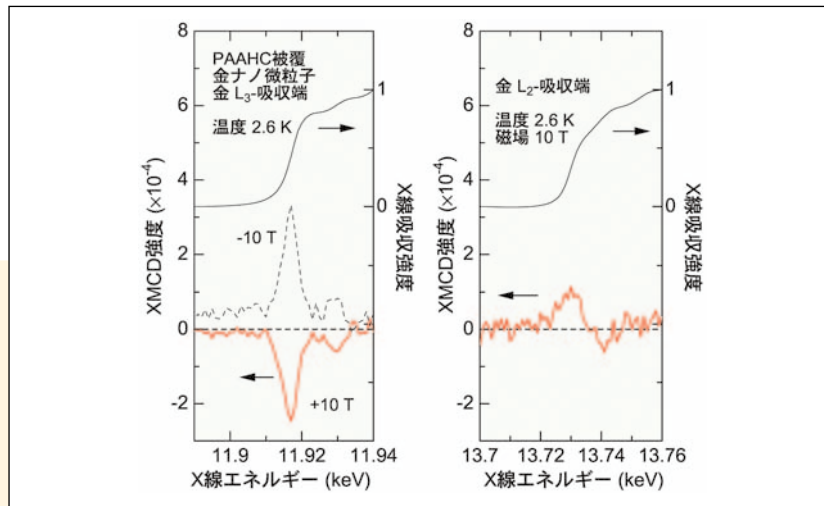


図2 温度2.6 K、外部磁場10 T下のポリアリルアミン塩酸塩被覆金ナノ微粒子の L_3 、 L_2 端X線磁気円二色性スペクトル (赤線)とX線吸収スペクトル (黒線)、外部磁場-10 TのX線磁気円二色性スペクトル (点線)。

して分散させることができるという特徴があります。これらの性質を利用して、図1左の写真のように溶液を基板上に滴下、乾燥させることで自己組織的に微粒子を集めて、2次元配列させて規則正しく並べることもでき、そのような研究も盛んに行われています。

以上の手法で、様々なサイズ、様々な種類の有機分子で保護した、金ナノ微粒子を合成し、磁気的性質を調べた結果、驚くことに高分子で安定化した直径3 nm以下の金ナノ微粒子は、非常に低い温度で、超常磁性*的な振る舞いをするということが分かりました。これは、金のナノ微粒子ひとつひとつが、強磁性 (=磁石) の性質を帯びるようになったということを示している現象です。ところが、高感度磁気センサー (SQUID) を用いた測定手法では、万一試料に不純物が含まれていた場合も一緒に測定してしまったり、金ナノ微粒子を保護している有機分子の磁気的な性質も一緒に測定してしまったりするため、本当に金ナノ微粒子自身が磁石の性質を示しているのか、明確に証明することが困難でした。このことを明らかにするためには、有機分子や他の元素に邪魔されずに、金原子だけを選択的に磁気的性質を測定する手法が必要となります。

そこで、我々はSPring-8のBL39XU (磁性材料ビームライン) でX線磁気円二色性* (X-ray Magnetic Circular Dichroism; XMCD) の実験を行いました。XMCDの実験は特定元素のX線吸収端付近のエネルギーをもった高エネルギーの偏光X線を試料に入射し、右回り偏光と左回り

偏光に対応するX線吸収の差を測定する手法です。この測定を行うことで、特定元素だけを狙い撃ちして、磁力の大きさを測定することが出来ます。さらに、結果を詳しく解析することで、物質の磁気的性質の、電子の運動からの寄与と、電子が持つスピン自由度からの寄与を分離して求めることもできます。このような利点から、XMCDは、近年、盛んに用いられている手法となっています。XMCDの実験で得られるスペクトルのピークの高さは狙った元素の磁気的な性質の強さに比例することが分かっているので、今回の場合、金の吸収端でのXMCDピークの高さを外部磁場の関数として測定することにより、被覆有機分子あるいは不純物元素の影響を受けずに金微粒子そのものの磁化過程を調べることが出来ます。

ポリアリルアミン塩酸塩という、高分子の一種で被覆安定化した金ナノ微粒子 (粒径1.9 nm) (図1右の写真) に対して、温度2.6 K、外部磁場10 Tの条件下で測定した、金の L_3 吸収端 (11.917 keV) と L_2 吸収端 (13.730 keV) でのX線吸収スペクトル (XAS) とXMCDスペクトルを図2に示します。 L_3 端では負、 L_2 端では正の明瞭なXMCDのピークが観測されました。XMCDのピークの高さは、 10^{-4} のオーダーの非常に小さな信号で、これはSPring-8の高輝度X線と高精度の分光器によって初めて検出できたものです。これらのピークが、装置などによる外因的な信号でないことを確かめるために、磁場方向を反転してXMCDスペクトルを測定したものが、図2左のグラフに点線で示したものです。ピ

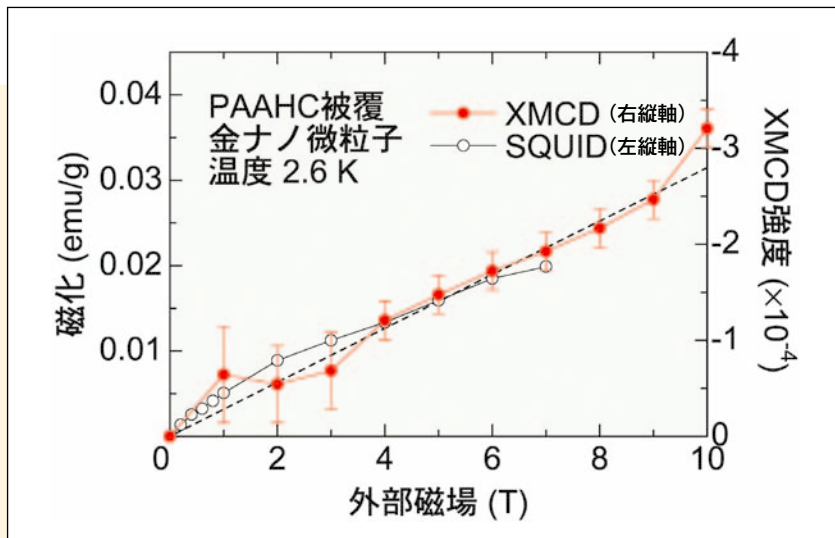


図3 温度2.6 Kでの、ポリアリルアミン塩酸塩被覆金ナノ微粒子のXMCDピーク強度の外部磁場依存性 (赤丸) とSQUIDで測定した磁化過程 (磁気的な強さ) (白丸)。

ークは反転していて、この信号が確かに磁気的な起源によるものであることを示しています。ここから金原子が磁気的な性質を帯びていることが明らかとなりました。なお、このような全て非磁性元素 (金、炭素、水素、窒素) からなる物質系で、金からのXMCD信号を捉えたのは、今回の研究が初めてのものです。

また、 L_3 端のピークの強さを磁場の関数として示したものの、つまり金原子そのものの磁化過程を、SQUIDで測定した結果を重ねて図3に示します。磁場の増加とともにXMCD強度の増加がみられ、強磁場下でも飽和することがなく、超常磁性的に振舞うことが分かりました。この振る舞いは、図中白丸で示したように、通常の磁気測定で得られた結果と同様であり、確かに金が磁気を帯びていることが明らかになりました。

このようにナノメートルサイズの金が磁気を帯びる原因としては、物質を構成している原子の数が少なくなって、全構成原子数に対して、表面にあらわになる原子の割合が通常の大さの物質と比べて異常に大きくなるのが原因になっていると考えています。今後は、表面を保護する有機分子の種類を変えることで、表面に働く相互作用を調整して、これらのことを明らかにしたいと考えています。

用語解説

反磁性

物質に外部から磁場を加えると磁場の向きと反対方向に磁化する現象。ほとんどの有機物質のほか、銅、金などの一部の金属でもこの現象が見られる。

超常磁性

ナノメートルサイズの磁性体にみられる磁気的な状態のひとつ。磁気エネルギーは磁性体の体積に比例するため、ナノ粒子の磁気エネルギーは非常に小さく、周囲の熱エネルギーによって磁化の向きがたやすく乱されてしまう。このため、ひとつひとつのナノ粒子が強磁性 (磁化) を持っている場合でも、異なる粒子間では磁化の向きはばらばらになるとうとする。この状態を超常磁性とよぶ。磁場を加えたり、温度を変えて磁化測定をすることにより、超常磁性を通常の強磁性や反磁性と区別することができる。

X線磁気円二色性

磁化した物質に円偏光したX線を照射したとき、円偏光の回転方向によってX線の吸収強度に差が見られる現象のこと、あるいは吸収強度の差分そのものを指す。X線磁気円二色性の大きさは、物質の磁化の大きさに比例する。物質に含まれるすべての元素は特定のエネルギーのX線を強く吸収し、そのエネルギー (吸収端) は元素の種類によってそれぞれ異なる。このことを利用し、X線のエネルギーを観測したい元素の吸収端エネルギーに同調させて磁気円二色性を測定することにより、特定の元素の磁性についての情報、とりわけ磁性の起源となる電子の状態を詳細に調べることができる。

行事報告

● 重点研究課題・戦略型：「医薬品など粉末試料回折実験の新利用技術の開発」報告会

SPring-8は2004B利用期から重点研究課題・戦略型（戦略課題）として実施している、「医薬品など粉末試料回折実験の新利用技術の開発」についての報告会を平成17年1月26日（水）の午後からSPring-8中央管理棟の講堂にて開催しました。

この課題は、粉末回折プロフィールを用いた分子量が1,000ダルトン位までの有機化合物の分子構造決定および医薬品の製剤に係わる結晶多形について、粉末回折法の有効性および限界を明確にすることを目的とし、また、この課題を通して、将来の測定・解析サービスに対するニーズを探り、サービスをおこなうときに想定される問題を掘り起こし、解決を図ることも目的として実施されているものです。

当日の報告会への参加者はJASRI担当者及び共同研究として課題に参加された計9名の講演者のほかに企業・大学などから38名の参加がありました。

はじめに、JASRIコーディネータの植木氏による、概要説明をおこなった後、それぞれ15分間という短い時間ではありますが、講演者から実験装置や測定方法、あるいは解析結果・今後の課題などについての発表を、質疑を交えておこないました。最後に2005A利用期にも重点研究課題・戦略型（戦略課題）として継続的に運用されることを報告して、無事に報告会を終えました。（利用支援室）



行事一覧

1月26日	重点研究課題・戦略型：「医薬品など粉末試料回折実験の新利用技術の開発」報告会
1月28日	SPring-8ワークショップ「放射光利用によるヘルスケア製品の機能評価」（東京都千代田区）
1月31日～2月1日	播磨国際フォーラム「Smart Polymer and Smart Surface in Medicine and Industry」（兵庫県上郡町）
2月18日	SPring-8新兵庫県ビームライン利用説明会（神戸市中央区）
2月23日	ナノテクビジネスフォーラム2005
2月23日～25日	nano tech 2005 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議出展（東京都千代田区）
2月25日	SPring-8ワークショップ「SPring-8の産業利用～今後の産業利用の発展に向けて～」（大阪市淀川区）

SPring-8 見学者

（1月～2月の施設見学者数 1,228名）

■主な施設見学者

月日	見学者	人数
1月14日	特定領域研究「火山爆発のダイナミクス」 国際研究集会参加者	10名
21日	社日本溶接協会	15名
27日	リニアコライダー研究会	23名
2月 8日	King Abdulaziz City for Science and Technology (サウジアラビア)	9名
18日	宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部	3名
19日	第110回放射線防護研究会	30名

施設見学の 申し込み方法

見学のお申し込みについては、電話で広報室までお問い合わせ下さい。
また、下記ホームページからお申し込みいただけます。

（財）高輝度光科学研究センター 広報室

電話番号：0791-58-2785 ファックス番号：0791-58-2786

URL：<http://www.spring8.or.jp/JAPANESE/pr/req-tour.html>

● JASRI-PAL協力協定（更新）締結について

JASRIは、平成11年10月より韓国にある浦項加速器研究所（PAL）と研究協力に関する覚書を締結して、両研究所の研究交流を図ってきました。PALは韓国において国家共同利用研究所として位置づけられ、韓国有数の教育機関である浦項工科大学（POSTECH）の附属施設として同大学が運営している放射光研究施設です。

今回は、当初の協定期間の5カ年を過ぎて継続の必要性や内容について双方で検討し、引続き研究協力や協力活動に係る会合の開催、研究者の交流を図って行くことで合意し、協定更新の準備を進めていました。

年明け間もない1月11日には、PAL副所長がSPring-8を訪問され、調印式が行われました。

● 第13回SPring-8施設公開開催のご案内

科学技術週間参加行事として、大型放射光施設「SPring-8」では第13回SPring-8施設公開「SPring-8～科学の世界へ日帰り旅行」を下記の日程で開催致します。世界最高性能の放射光を利用して進められている最先端の研究に親しんでいただくため、実験施設の見学のほか、見て触って体験出来る実演・工作コーナーなどの催しものや、科学講演会などを催します。多数の方に科学をよりいっそう身近に感じられる1日をご過ごしていただけるよう、みなさまのご来場をお待ちしております。

当施設公開は、播磨科学公園都市内施設の一般公開「播磨科学公園都市スプリングフェア」の一環行事として行います。入場は無料です。

日時：4月23日（土）10：00～16：00（入場15：00まで）

公開施設（予定）：蓄積リング棟実験ホール、加速器収納部、中央制御室、放射光普及棟、ニュースバル

実施内容（予定）：公開施設の見学、科学実演・工作、科学講演会

問い合わせ先：（財）高輝度光科学研究センター 広報室

（TEL：0791-58-2785 E-mail：kouhou@spring8.or.jp）

公開内容の詳細は、SPring-8ホームページにてご案内致しますので、是非ご参照下さい。

参照URL：<http://www.spring8.or.jp/j>



光を使った空中浮遊実験



蓄積リング棟加速器収納部の見学

今後の行事予定

- 3月10日 平成16年度SPring-8トライアルユース成果報告会（東京都千代田区）
- 3月15日～16日 第1回SPring-8春のユーザーズミーティング - SPring-8の近未来について -
（詳細：http://www.spring8.or.jp/j/user_info/riyou/users_meeting-1.html）
- 4月23日 第13回SPring-8施設公開「SPring-8～科学の世界へ日帰り旅行～」

編集 SPring-8 News 編集委員会

発行  財団法人 高輝度光科学研究センター 広報室
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1番1号
TEL (0791) 58-2785 FAX (0791) 58-2786
E-mail：kouhou@spring8.or.jp

▶▶ ホームページ：<http://www.spring8.or.jp/>