

XMCDによる元素選択磁化測定を用いたAuナノ粒子の磁気特性解析

山本 良之^a, 三浦 尊裕^a, 鈴木 基寛^b, 河村 直己^b,
宮川 勇人^b, 中村 哲也^b, 小林 啓介^b, 堀 秀信^a

^a北陸先端科学技術大学院大学・材料科学研究科, ^b高輝度光科学研究センター

背景

有機分子存在下でコロイド状金属錯体を還元することにより、金属微粒子の成長を制御した有機分子被覆金属超微粒子材料(図.1)は近年、触媒、光学、電子デバイスなどナノテクノロジー分野での応用に向けて盛んに合成が行われている。これらの金属微粒子は粒子径分散が極めて小さく、被覆有機分子の働きで微粒子同士の凝集を妨げるため単分散であるという特徴を持つ。また、微粒子を1次元、2次元、3次元的に配列させ超格子を作る試みも最近行われており、工学的に大変興味深い材料である。一方、これら超微粒子材料の微粒子は、数百～数千個程度の原子からなる少数多体系であるため、理論的な電子状態予測が困難である反面、実験的にはサイズ効果に起因した量子現象が期待できるという点でサイエンスとしても非常に魅力ある物質である¹⁾。

我々は数年前より、このような超微粒子材料の内、非磁性貴金属ナノ微粒子(Pd、Pt、Au)の特に磁性に着目して、磁化測定を行ってきた。その結果、粒径2 nm程度の貴金属微粒子は低温で超常磁性的な磁化過程を示すことが分かった²⁾。これはつまり、磁性をもたない金属をナノ微粒子にすることで、微粒子一

つ一つが強磁性自発磁気モーメントをもつことを意味する。磁気モーメントの大きさは、一微粒子あたり10ボーア磁子以上持つことが導き出されるため、いわゆる偶奇効果では説明できないことは明らかである。PdとPtは、よく知られているように強磁性寸前の金属であるため、微量な不純物で磁気モーメントが誘起される可能性があるが、このような効果のない典型的な反磁性金属の金でさえ、正の磁化が観測されたということから、不純物誘起とは本質的に異なる現象がこの系でおきているのではないかと予想される。

この起源を探るため、被覆有機分子材料を変えた実験を行ったところ、硫黄のような金属表面に配位力の強い官能基をもつ有機分子では、顕著にモーメントが減少することが分かった。被覆有機分子そのものは反磁性だが、金微粒子と被覆有機分子間の電子移動によって有機分子から磁性が出ている可能性も考えられる。しかしながら、通常の磁化測定では、微粒子とその被覆有機分子全体を測定してしまうため、金微粒子そのものから生ずる磁化を直接的に測定することは困難であった。

目的と実験方法

放射光を用いたX線磁気円二色性(MCD: Magnetic Circular Dichroism)の実験は上記の困難を見事に解決することができる。MCDの測定により特定の元素の吸収端における右偏光と左偏光の吸収の差からその元素の磁気的な分極を評価することができるため、金の吸収端(L₃-edge = 11.919 keV, L₂-edge = 13.734 keV)でのMCD強度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

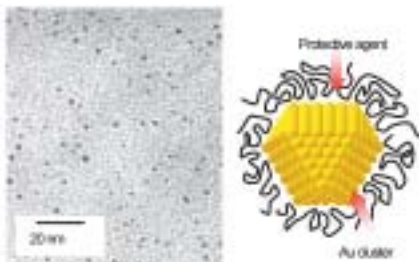


図.1 (左図) PAAHC被覆金ナノ微粒子の透過型電子顕微鏡写真(平均粒径1.9 nm)。(右図) 微粒子の模式図。

の影響を受けずに金微粒子そのものの磁化過程を測定することができる。本研究では、金ナノ微粒子の元素選択磁化 (ESM) をXMCDにより測定し、ナノサイズ領域の磁気偏極現象を直接検証することを目的とした。このようなサイズに起因した特異な磁気現象は今後のナノテクノロジー分野の新たな知見として非常に重要である。

実験はBL39XUの温度可変インサート付き超伝導マグネット ((2 ~ 300K, 0 ~ 10 T) を用い、ダイヤモンド移相子を使った偏光変調法による高精度XMCD測定を行った。測定した試料はアルキル直鎖状高分子の一種であるポリアクリルアミン塩酸塩 (PAAHC) 被覆金微粒子 (平均粒径1.9 nm) と官能基にチオール (-SH) 基をもったドデカンチオール (DT) 被覆金微粒子 (平均粒径2.5, 4.3 nm) の3種類である。

実験結果

図.2に温度2.6 K、外部磁場10Tの条件下でAu L₃, L₂端で測定したXMCDスペクトルを示す。

L₃端では負、L₂端では正の明瞭なMCDが

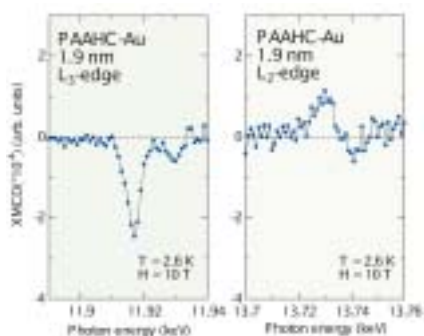


図.2 左図：Au L₃端のXMCDスペクトル
右図：Au L₂端のXMCDスペクトル
(T = 2.6 K, H = 10 T)

観測された。ここからただちに金ナノ微粒子における磁気偏極の存在を直接的に証明することが出来る。尚、金の硬X線MCDはこれまでに報告が無く、我々の観測は世界で初めてのものであることを付記する。

このXMCDの信号強度を磁場の関数としてプロットしたものをSQUID磁束計で測定した磁化過程に重ねて図.3に示す。低磁場で

は信号強度が極めて小さく、完全に重なってはいないが、磁場の増加とともにXMCD強度の増加がみられ超常磁性的に振舞うことが分かった。XMCD強度の温度変化も帯磁率の振る舞いとほぼ一致しており、コンシステントな結果が得られた。また、被覆有機分子と表面との結合による磁化の違いを調べるため、PAAHC被覆金微粒子とDT被覆金微粒子のXMCDを測定したところ、表面配位の強いDT

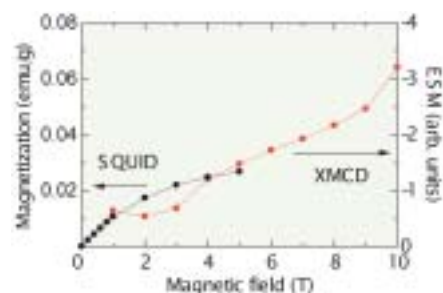


図.3 Au L₃端のXMCD強度の磁場変化とSQUIDによる磁化測定から得た金微粒子の磁化過程 (T = 2.8 K)

の方ではPAAHCに比べて磁化が小さく、粒径が大きくなるにつれ磁化が小さくなるという磁化測定の傾向と一致したXMCD強度が得られた。

今後の課題と展望

今回の測定によりナノサイズ領域における金微粒子の磁気偏極が初めて確認された。最近、バルクでは化学的に不活性である金が粒径2 ~ 3 nm程度の金微粒子にすると触媒活性が上がるという事実が報告されており³⁾、このサイズ領域での磁気偏極現象との関連に興味を持たれる。本研究の結果が今後のナノ微粒子材料の設計指針となれば幸いである。今後は金微粒子の粒径を変えることによって磁化の粒径依存性をより広範に測定することにより、磁気偏極がどの粒径から発現するかを調べたいと考えている。

参考文献

- 1) Y. Volokitin *et al.*, Nature **384** (1996) 621-623.
- 2) H. Hori *et al.*, Phys. Lett. A **263** (1999) 406-410.
- 3) M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, Science **281** (1998) 1647- 1