

## 化学組成が厳密に規定されたチオール保護金ナノクラスターの X 線 磁気円二色性観測

### X-ray Magnetic Circular Dichroism Measurements of Thiol-Protected Au Nano-clusters with Well-defined Chemical Compositions

根岸雄一<sup>a</sup>、角山寛規<sup>a</sup>、佃 達哉<sup>a</sup>、中川剛志<sup>a</sup>、丸山耕一<sup>a</sup>、  
横山利彦<sup>a</sup>、鈴木基寛<sup>b</sup>、河村直己<sup>b</sup>

Yuichi Negishi<sup>a</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>a</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>a</sup>, Takeshi Nakagawa<sup>a</sup>, Koichi Maruyama<sup>a</sup>,  
Toshihiko Yokoyama<sup>a</sup>, Motohiro Suzuki<sup>b</sup>, Naomi Kawamura<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 分子科学研究所、<sup>b</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> IMS, <sup>b</sup> JASRI

化学組成が規定されたチオール保護金クラスター  $\text{Au}_M(\text{SG})_M$  [ $(N, M)=(10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24)$ ] の Au  $L_{2,3}$  吸収端における X 線磁気円二色性(XMCD)の測定を行った。その結果、金がスピン偏極していることが確認された。金-硫黄一結合あたりの磁化量は、クラスターのサイズに依存せず、ほぼ一定であった。このことは、金-硫黄結合における電荷移動によって 5d 軌道に生じたホールが磁性の起源であることを示唆している。

We report herein the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) study at the Au  $L_{2,3}$  edges of a series of Au clusters protected by glutathione (GSH). The XMCD intensities per Au-S bonding were nearly constant irrespective of the cluster size and similar to that of a Au(I) thiolate complex (sodium gold thiomalate; SGT). This result suggests that the spin polarization is not due to so-called quantum size effects, but to the local hole at the Au 5d orbital created by the thiolate ligation.

#### 背景と研究目的

金属ナノクラスターは、バルク金属では見られない特異な性質や機能を示すことから、ナノ材料の機能単位として大きな注目を集めている。バルクでは反磁的な性質を示す金をナノクラスターまで微小化すると強磁性的な磁気偏極が発現することが最近相次いで報告された[1,2]。ナノクラスターでは表面原子の

割合が極度に高いことや表面修飾分子との化学的な相互作用によって d 電子が奇妙に振舞うことが磁性発現の鍵を握ると予想されるが、詳細は不明である。本研究では、金ナノクラスターの磁性の起源解明に向けて、化学組成（コアの金原子数と表面チオール分子数）が厳密に規定されたチオール保護金ナノクラスター[3]について、金  $L_{2,3}$  吸収端磁気円二色

性 (XMCD) 測定を行い、金元素由来の磁化を系統的に調べた。

## 実験

以下に示した組成のグルタチオン (GSH) 保護金クラスター  $\text{Au}_M(\text{SG})_M$  [3] について測定を行った:  $(N, M) = (10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24)$ 。これらの粉末試料と窒化ホウ素のパウダーを均一に混合し、加圧成形後ホルダーにマウントした。Au  $L_{2,3}$  吸収端 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定はビームライン BL39XU において行った。サンプルの温度および外部磁場を、それぞれ 2.7~300 K、10 ~ -10 T の範囲で変化させながら測定を行った。

## 結果および考察

測定結果の一例として、2.7 K、10 T における  $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$  の金の  $L_{2,3}$  吸収端の X 線吸収スペクトルと XMCD スペクトルを図 1 に示す。 $L_3, L_2$  端でそれぞれ負、正の XMCD 信号が観測された。電場を -10 T とするとピークの反転が観測された。本研究で対象とした金クラスターが化学的に純粋であることを考えあわせると、この結果は金が本質的に磁氣的に

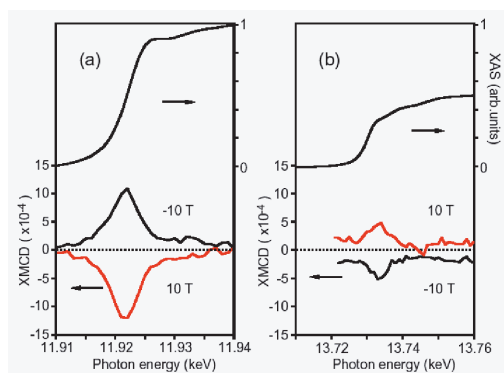


Fig.1 XAS (top) and XMCD (bottom) spectra of  $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$  at the (a) Au  $L_3$  and (b)  $L_2$  edges with applied field of 10 T at 2.7 K. The XMCD signals are scaled with the edge jumps of the XAS spectra.

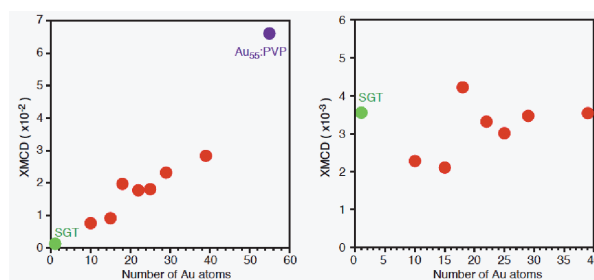


Fig.2 Core size dependences of magnetic moments per (a) Au:SG cluster and (b) Au-S bonding.

偏極されていることを示している。

ほかのサイズのクラスターに対しても同様の測定を行い、クラスター粒子あたりの磁化のサイズ依存性を求めた (図 2 a)。クラスターサイズとともに増加する様子が読み取れる。グルタチオンが金クラスターの原子の直上に配位していると仮定して、Au-S 結合あたりの磁化を求め、これをプロットすると図 2(b) が得られた。金-硫黄結合あたりの磁化量は、クラスターのサイズに依存せずほぼ一定であり、金(I)単核錯体と同程度であった。このことは、金-硫黄結合における電荷移動によって 5 d 軌道に生じたホールが磁性の起源であることを示唆している。これらのモデルは最近の理論計算 [4] による予測を支持している。

## 今後の課題

磁気モーメントの定量的な評価を行うためには、金クラスターの 5 d 軌道のホール数を見積もる必要がある。

## 参考文献

- 1) P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, A. Fernández, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 087204.
- 2) Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N.

Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, H. Hori, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 116801.

3) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 5261.

4) C. Gonzalez, Y. Simon-Manso, M. Marquez, V. Mujica, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 687.

### 論文発表状況・特許状況

[1] Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. M. Matsushita, T. Nakagawa, K. Maruyama, T. Sugawara, T. Yokoyama and T. Tsukuda 投稿準備中.

### キーワード

ナノクラスター、金、X線磁気円二色性