

XMCDによるAuナノ粒子の強磁性磁気偏極現象の観測

山本良之 北陸先端科学技術大学院大学・材料科学研究科 〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1
堀 秀信 北陸先端科学技術大学院大学・材料科学研究科 〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1

要旨 金は化学的に不活性であるため、自然界において最も安定な金属であると一般に信じられている。しかしながら、この金もナノメートルサイズにすると電子状態が大きく変わるため、性質が変わる可能性があるだろう。バルクでは反磁性を示す金だが、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に、超常磁性的な振る舞いが生じることが報告されている。ところが、通常の磁気測定では磁性不純物のような外因的なものから生じる磁化も測定してしまうため、この磁性が本質的なものであることを証明するには、金元素の磁化を選択的に測定する必要があった。本稿では、X線磁気円二色性(XMCD)の手法を用いて、平均粒径1.9 nmの金微粒子に生ずる強磁性磁気偏極を観測した結果について述べる。XMCDの元素選択性により、金原子の磁化のみを調べることが可能となった。XMCDで評価した金原子の磁化の振る舞いは、通常の磁気測定で得られた値とよい一致を示す。この結果は、ナノメートルサイズにした金に生じる、本質的なスピン偏極の証拠である。

1. はじめに

近年、ナノメートルサイズの金属微粒子が触媒、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多くの研究者から注目を浴びている。ナノメートルサイズの微粒子を得るための主な方法としては、希ガス中で金属を加熱して蒸着を行うことで粒子の核生成を促し微粒子を生成するガス中蒸着法と、前駆体である金属塩を溶液中で還元し、金属微粒子を合成する方法がある。前者は物理的な手法(気相合成)であるのに対し、後者は化学的な手法(液相合成)と言えよう。前者の方法では比較的クリーンな環境で、微粒子を作製することができるが、その粒子の大きさを完全に揃える事は一般に困難であり、粒子同士を分離するものがない裸の状態の微粒子であるため、表面エネルギーを下げようと粒子間で凝集がおこることをある程度以下の粒径の微粒子に対して防ぐことができない。また、微粒子を作成するための装置は大掛かりなものになりがちであり、非常に活性な表面をもつことから、空気中で試料は容易に酸化され、試料を取り扱うのも簡単ではない。一方、後者は金属微粒子の保護剤となる有機分子存在下で金属塩を還元することにより、微粒子の核生成と成長を行う溶液プロセスである。得られる金属微粒子は、ほぼ均一な粒子径をもっており、粒子径分散が極めて小さい(平均粒径の数%)。被覆有機分子の働きで金属微粒子の酸化を防止する他、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。合成するための装置はフラスコと攪拌機を主とした、真に簡便なもので事足りる化学合

成手法で、出来上がった試料も室温、大気下で少なくとも数ヶ月は安定に存在するため取り扱いが容易である。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して分散させることができるという点が特徴的である。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積することや、水面上に展開して薄膜状にすることで、微粒子を稠密に2次元配列させた超格子を作って、2次的な構造を形成する研究に代表されるように、微粒子1個1個をブロックとして積み上げ、1次元、2次元、3次元超構造を作る試みも最近盛んに行われており、工学的に大変興味深い材料である。さらに、微粒子をただ並べるだけではなく、粒子1個の帯電エネルギーが高いことを使った単電子デバイス¹⁾、次世代の超高密度磁気記録媒体材料として注目が集まっている高磁気異方性FePt磁性微粒子²⁾などの実際的な研究も活発に行われている。

このように応用的側面だけでも計り知れない発展性を潜在的に持っている一方で、これらナノメートルサイズの微粒子は、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を通常の低温実験で観測することが期待できるという基礎的観点からも非常に魅力ある物質である。金属微粒子のサイズ効果は古くから久保効果として知られており、低温で熱力学的諸量に異常が現れることから実験家の興味を惹いて、1970年代にはその観測を目指して膨大な研究が行われた。その当時は、均一なナノ微粒子試料の作成法が未発達であったため、

NMRの実験を除いて明確な結果を得るにいたるまではなかったが、近年、非常に均一な粒子径かつ単分散である有機分子被覆金属超微粒子材料が合成されるようになり、このような目的には最適なものであることが認識されつつある³⁾。本稿ではこのようなナノメートルサイズの金属微粒子の磁気的な性質について放射光を利用した実験結果について紹介する。

2. 有機分子被覆貴金属超微粒子の磁性

貴金属の微粒子は遷移金属（磁性）元素に比べると温和な還元で生成することができるため、これまでに様々な手法で化学合成が行われてきた。ここでいう化学的に合成した金属微粒子、もしくはクラスターは大きく分けると2つのカテゴリーに分けられる。1つは有機分子配位多核金属クラスターで、特にSchmidらの合成した、 $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ クラスターが有名である⁴⁾。これらは分子の一種とっていいもので、マジックナンバーと呼ばれる原子数で構成された金属クラスターに配位子である有機分子がくっついた構造が全ての微粒子に対してストイキオメトリックに成り立っている。ところが、これらの分子はあまり大きなサイズのものを合成できないことと、粒径を自由にすることが出来ないという欠点をもつ。もう一つは金属微粒子コロイドともいえるカテゴリーで、金属微粒子が界面活性剤、鎖状高分子などによって保護され、分散している形態である（Fig. 1）。このカテゴリーの微粒子は合成の初期パラメータである金属塩と保護高分子の比を変えることにより比較的自由に粒子径をコントロールして合成することが出来る⁵⁾。

当初我々は、この中でも鎖状高分子の一種であるポリビニルピロリドン（PVP）で被覆された2.5 nm程度の粒径のPdとNiの2元コア-シェルナノ微粒子（表面がNi、コアがPd原子からなる。）を合成し、NiによってPdに誘起される巨大磁気モーメント効果について調べてい

た⁶⁾。このような微粒子1個1個は強磁性であるが、粒子間がよく分離されていて磁氣的相互作用が働かないため、微粒子を単位とした、いわゆる超常磁性を示す。Pdに対するNiの比を様々に変化させて合成を行い、磁化過程を調べると、Ni濃度が小さくなるにつれ、飽和磁化の値は小さくなったが、Niを全く添加しないPd単体の微粒子の磁化過程を測定したところ、Pd微粒子はバルクのパウリ常磁性と同じように直線的な磁化過程を示さず、むしろ超常磁性的な磁化曲線を示すことが明らかとなった。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見積もられ、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の電子配置は、 $[\text{Kr}]4d^{10}$ で、バルク状態でパウリ常磁性を示す。しかしながら、Pdは強磁性元素が少量ドーブされるとその強磁性元素に誘起されて、強磁性を示す事実からもわかるように、非常に磁氣的に不安定な状態にあるため、強磁性寸前の金属と言われる元素である。電子状態に着目するとフェルミ準位直下の状態密度は非常に大きく、不純物元素や低次元化、配位数の減少、原子間距離のわずかな変化でもStoner条件を満たし、強磁性に転移しうることが超薄膜において理論的にも予測されている⁷⁾。また、粒径が2 nm程度の微粒子は表面にある原子の数と内部原子の数の割合がほぼ1:1となるため、表面の状態がその電子状態に大きく影響を及ぼすことは容易に推測できる。このような事実を考えると、Pdナノ微粒子が強磁性を示す可能性は低くないであろう。実験的にも我々のグループの報告と同時期にガス中蒸着法で作成したPdの微粒子で強磁性が報告されている⁸⁾。

その他の貴金属元素に対して微粒子を作成し、磁性を調べるとどのようになるであろうか？ 電子配置 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ のPtは、バルクではパウリ常磁性である。また、Auは電子配置 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ で、バルクでは大きなラ

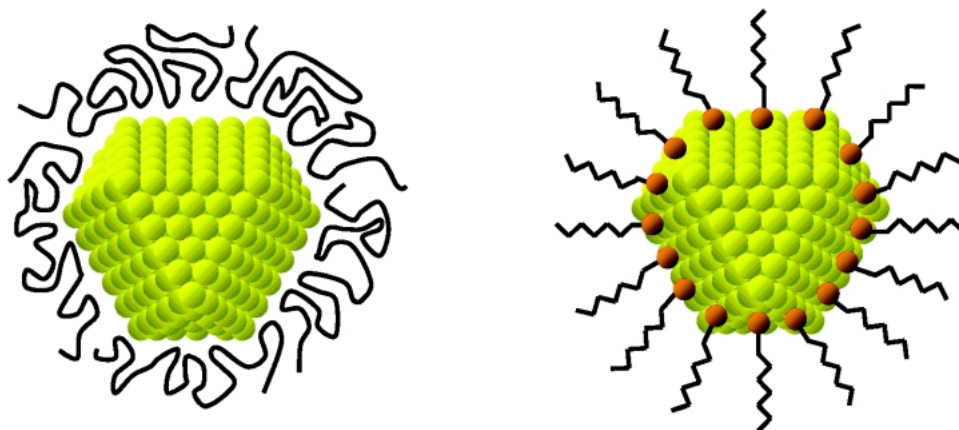


Fig. 1 Schematic illustration of the metal nanoparticles stabilized by linear polymer and surfactant. The metal nanoparticle shows truncated octahedron structure.

ンダウ反磁性の寄与で反磁性を示す。これらの貴金属微粒子を同様な手法で合成して磁化測定を行ったところ、驚くことに Pd 微粒子と同様に低温で超常磁性的な磁化過程を示すことが分かった^{9,10}。Pt は、よく知られているように Pd と同様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、このような効果が小さいと考えられている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、金微粒子に対して被覆有機分子材料を様々に変えた実験を行ったところ、鎖状高分子で保護された微粒子に比べ、メルカプト基 (-SH) のような金属表面に強く配位する官能基をもったアルカンチオール系有機分子で被覆した微粒子は、磁気モーメントが大きく減少することが観測され、また、系統的に粒径を変化させた実験を行うと、いずれの保護剤に対しても粒径が 3 nm 以下で磁気モーメントが増大することが分かった¹¹。これらのことから、この磁性が微粒子表面に由来するものであろうことが示唆される。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、被覆有機分子の反磁性を別に測定することで、磁化のデータから差し引く処理を行わなければならない。また、たとえわずかでも磁性不純物が含まれていると、その寄与も測定値に含まれてしまう。このため測定値に曖昧さが必ずついてまわり、金微粒子そのものから生ずる磁化を直接的に実証することは困難であった。金原子だけからくる磁化を元素選択的に評価することが出来れば、ナノ微粒子における磁気偏極現象を曖昧さなく検証することが可能であろう。このような単純な発想から我々は放射光実験を行うことを考えた。

3. 実験

3.1 X 線磁気円二色性 (XMCD)

放射光を用いた X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray 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。よく知られているように XMCD は、特定元素の X 線吸収端付近のエネルギーをもった X 線を試料に入射し、右偏光 $I(\sigma+)$ と左偏光 $I(\sigma-)$ に対応する X 線吸収の差を測定する手法である。特定元素吸収端付近の電気双極子遷移の選択則に対応した X 線吸収スペクトルから導き出すことから、XMCD は元素選択的かつ、軌道選択的な磁気プローブでもある。さらに、スペクトルに磁気光学総和則 (Sum rule) を適用することで、試料の全磁気モーメントから軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントを分離して求めることも可能である。このような利点から、磁性薄膜の磁気異方性¹²、ナノ構造磁性体の磁気秩序¹³、多層膜中の非磁性元素層

に生じる磁気モーメントの評価¹⁴など、通常の方法では困難な情報を得る研究が行われてきている。得られた XMCD スペクトルのピーク強度は原理的に元素のフェルミ準位上での磁気的な分極に比例することが分かっているため、本系の場合、金の吸収端での 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測定することができる。また同様に、MCD 強度を温度の関数として測定することにより、金微粒子そのものの磁化の温度依存性を調べることが出来る。金の吸収端 (L_3 -edge = 11.919 keV, L_2 -edge = 13.734 keV) は硬 X 線領域にあるため、特別な超高真空装置なしに、試料を測定することが出来る点も利点である。

3.2 実験方法

実験は SPring-8 の BL39XU ビームラインにおいて、温度可変インサート付き水平超伝導マグネット (Oxford Instruments Ltd., 2~300 K, 0~10 T) を用い、ダイヤモンド移相子とロックインアンプを使った偏光変調法による高精度 XMCD 測定を行った¹⁵。この手法によって従来と比べて 1 桁以上の S/N 改善がなされ、 10^{-4} オーダーの XMCD 信号を精度よく得ることが可能となった。より詳しくは、文献[15]を参照していただきたい。測定した試料は鎖状高分子の一種であるポリアリルアミン塩酸塩 (PAAHC) 被覆金微粒子 (平均粒径 1.9 nm) である。詳しい作成法は文献[16]を参照していただきたいが、おおまかな流れをここに述べる。まず、超純水中に金の前駆体である、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と PAAHC を溶かしよく攪拌する。その後、還元剤である NaBH_4 を投入し、さらに攪拌して金の還元、微粒子の成長を促す。濃縮して、アセトンを入れ沈殿させた後、ろ過乾燥することにより粉末状の試料を得ることができる。Fig. 2 の挿入図は溶液状の試料をカーボンコートした Cu グリッド上に滴下して、透過電子顕微鏡 (TEM) で 10 万倍の倍率で撮影したものである。黒い点が金微粒子であり、写真では見えないが被覆高分子によってよく分離され凝集していないことが明らかである。平均粒径はこの像から微粒子の直径を測定することにより求めた。Fig. 2 に粒径分布ヒストグラムを示す。粒径分布は粒子の成長が融合過程であるときに観測される、いわゆる Log-normal 分布

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln d_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

によく従い¹⁷、この関数でフィッティングしたところ平均粒径 $d = 1.9$ nm、標準偏差にあたるパラメータは $\sigma = 0.2$ であった。また、X 線回折と高分解能透過電子顕微鏡により、金微粒子の結晶構造は fcc 構造で、おのおのの微粒子は単結晶であることを確認した。

これらの試料は粉末状であるため、銅製のサンプルホルダーに開けられたX線の通る位置の穴に試料をマウントし、カプトンテープで保持した。測定は透過法で行い、試料の前段に I_0 用ガスチャンバー、試料後段に I 用ガスチャンバーを配置し、アンプで増幅した信号をロックインアンプに入力して、高速に右円偏光と左円偏光をスイッチングするためのピエゾドライブしたダイヤモンド移相子と同期させ信号を検出している。なお、同バッチのサンプルは

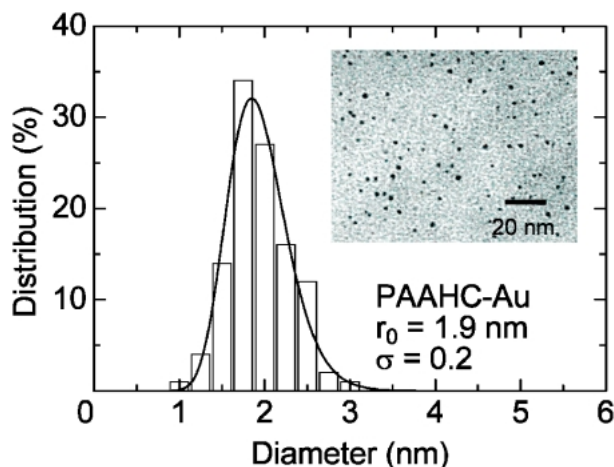


Fig. 2 Size distribution of PAAHC-Au nanoparticles. The solid line represents the fitting curve by assuming the log-normal function. (inset) TEM image of Au nanoparticles protected by PAAHC. Mean diameter of the sample is 1.9 nm. Scale bar is shown in the image.

SQUID 磁束計による磁化測定を2~300 Kの温度、0~7 Tの磁場で行った。被覆しているPAAHCポリマーはもちろん反磁性であるため、別にPAAHC単体で磁化測定することによって試料の磁化から差し引いて磁化を求めた。

4. 金ナノ微粒子の磁気偏極状態の直接観測

4.1 XMCD スペクトル

温度2.6 K、外部磁場10 Tの条件下、金の L_3 吸収端($2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}, 6s_{1/2}$)と L_2 吸収端($2p_{1/2} \rightarrow 5d_{3/2}, 6s_{1/2}$)でのXASとXMCDスペクトルをFig. 3(a), (b)に示す。XMCD強度はXASのステップに対し、 10^{-4} のオーダーの微小なものであるが、偏光変調法による高感度検出により、 L_3 端では負、 L_2 端では正の明瞭なMCDが観測された。また、メインのピークに比べると小さいが、負のピーク構造が L_3 端の高エネルギー側(11.930 keV)と L_2 端の高エネルギー側(13.741 keV)に見られる。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、図中に点線で示したものである。ピークは反転しており、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る。ここから金原子が磁気的に偏極していることが明らかとなった。なお、このような全て非磁性元素(Au, C, H, N)からなる系で金からのXMCD信号を捉えたのは本研究が初めてである。

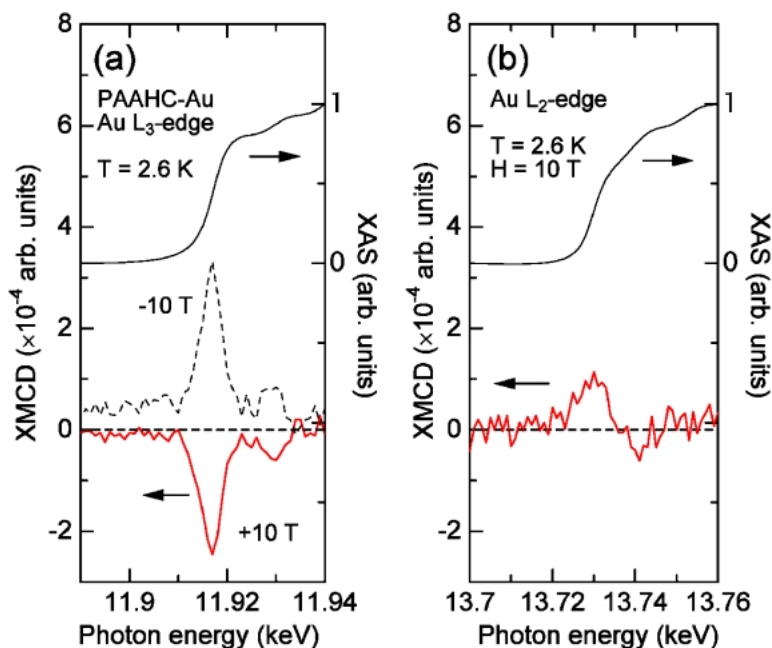


Fig. 3 XMCD and XAS spectra at Au L_3 - and L_2 -edge with applying magnetic field of 10 T. XMCD spectra are normalized so that the height of edge jump of XAS spectra (solid lines) are unity. Red solid lines represent XMCD spectra with applying magnetic field of 10 T while dotted line indicates XMCD signal with opposite direction of applying magnetic field, implying observed signal is not artificial effect.

ところで、 L_2 端の XMCD 強度は L_3 端の強度の半分以下でしかないことがスペクトルから読み取れる。このように L_2 端と L_3 端の強度の非対称性が強いことから、定性的に Au の $5d$ 電子は大きな軌道磁気モーメントを持っていることが分かる。磁気双極子項 $\langle T_z \rangle$ を無視することが出来ると仮定すると、磁気光学総和則^{18,19)}からスピン磁気モーメント $\langle \mu_S \rangle$ と軌道磁気モーメント $\langle \mu_L \rangle$ の比は L_3 端と L_2 端の XMCD スペクトルのエネルギー積分値 A_3, A_2 を求め、次式を適用することで得られる。

$$\frac{\langle \mu_L \rangle}{\langle \mu_S \rangle} = \frac{2}{3} \frac{(A_3 + A_2)}{(A_3 - 2A_2)}$$

ここから得られた値、0.145は軌道磁気モーメントの凍結した $3d$ 遷移金属よりは大きい、Pd や Pt に誘起される磁気モーメントから導かれる値とほぼ同等の値を示している^{20,21)}。磁気光学総和則を用いると、全磁気モーメントに加え、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの絶対値を分離決定することも原理的に可能であるが、正確な値を計算するためには正確な d 電子ホール数 n_h の見積もりが必要である。なお $\langle \mu_L \rangle / \langle \mu_S \rangle$ の値を導く過程で n_h の値は分子と分母でキャンセルするため必要とならない。Au バルクに対する n_h は既知であるが、微粒子にこの値が適応できるかどうかは自明ではなく、最近の報告によると Au 微粒子の n_h はバルクと大きく異なることが報告されている²²⁾。また、 $\langle T_z \rangle$ 項も次元性の低い試料の場合に無視してもいいか議論の余地がある。このような事情から、ここからの議論は磁場と温度変化に対する L_3 端 XMCD ピークの相対的な強度変化として得た金原子の元素選択磁化 (ESM: Element Specific Magnetization) を用いて進める。

4.2 元素選択磁化 (ESM)

L_3 端の XMCD の信号強度を磁場の関数としてプロットしたもの、つまり金原子そのものの磁化過程を SQUID 磁束計で測定した磁化過程に重ねて Fig. 4 に示す。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った。この振る舞いは SQUID 磁束計で測定した結果と同様であった。軌道磁気モーメントの寄与の大ききから考えると、この系は磁気異方性が大きいとも考えられるが、ESM と SQUID 磁束計による磁化にはヒステリシスが観測されなかった。これは、微粒子のサイズが小さいため、体積に比例する磁気異方性エネルギーも小さく、熱エネルギーにより微粒子の持つ磁気モーメントの向きが絶えず変えられている状態 (超常磁性限界) にあるためだと考えられる。以下で述べるように、磁化過程は常磁性の部分と超常磁性の部分に分けられる。理想的な超常磁性の磁化過程は $M(H) = N\mu L(x)$ で表される。ここで $L(x)$ は Langevin 関数

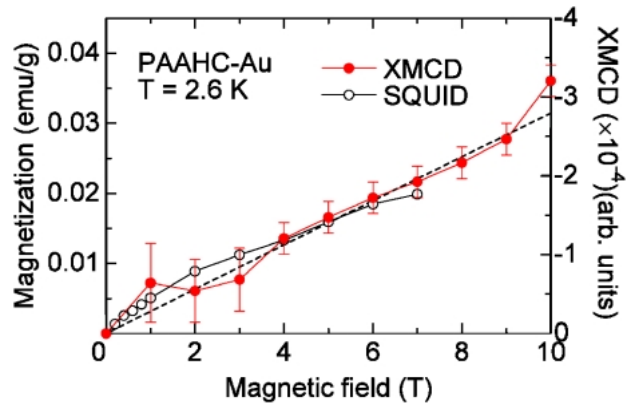


Fig. 4 XMCD peak intensity of PAAHC-Au as a function of applying magnetic field and magnetization process obtained by SQUID magnetometer. The integral of the peak intensity yields similar results. Dotted line is the fit to the data assuming a Langevin function plus a linear field-dependent term.

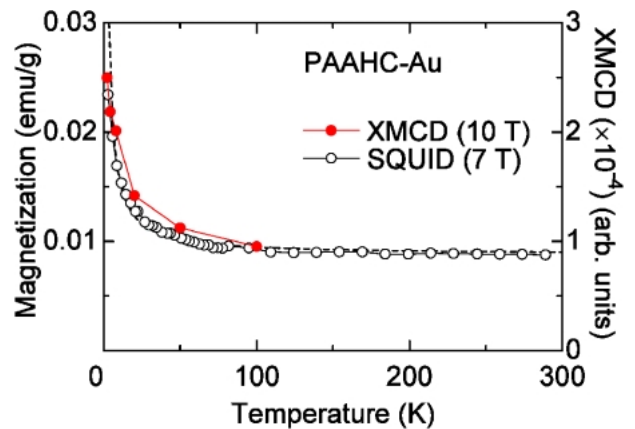


Fig. 5 Temperature dependence of XMCD peak intensity at 10 T recorded at Au L_3 -edge and temperature variation of magnetization measured by SQUID magnetometer at 7 T. Dotted line is the fit to the data assuming superparamagnetism model.

を表し、 $L(x) = \coth(x) - 1/x$ で $x = \mu H / k_B T$ である。 μ は 1 微粒子あたりの磁気モーメントで N は単位質量あたりの全粒子数である。常磁性部分の帯磁率を χ_{Pauli} と表すと、全磁化は $M(H) = N\mu L(x) + \chi_{\text{Pauli}} H$ とかけることがわかるであろう。図中点線はこの式でのフィッティングカーブで、ここから求められた 1 微粒子あたりの磁気モーメントは $0.4 \mu_B$ であった。

以上の手法と同様に、ESM の温度変化を磁化の温度変化と併せてプロットしたものを Fig. 5 に示す。ESM は Curie 則的に低温で大きく増大するが、高温側で有限の大きさを持つことがわかる。このような振る舞いは、図中点線でフィットされるように、先ほどの全磁化より求められる帯磁率の温度変化 $\chi(T) = N\mu L(x) / H + \chi_{\text{Pauli}}$ と矛盾しない。温度に依存しないパウリ常磁性的な磁化は、反磁性を示すバルクの金 ($\chi = -0.142 \times 10^{-6}$ emu/g) においては

現れないがナノ微粒子化することにより、フェルミ準位の状態密度が減少し、伝導電子による大きな Landau 反磁性項がマスクされることで、元々あるパウリ常磁性磁化が出現したのだと考えると理解できる。

ゼロ磁場冷却、磁場中冷却過程両方に対する磁化の温度変化は一致しており、プロッキング現象は観測されなかった。前述の磁化過程でヒステリシスが観測されなかったように、微粒子のサイズが小さいことによる超常磁性限界現象が起こっていることが考えられる。通常の磁化測定のためタイムスケールでは、プロッキング温度は $T_B \cong K_v V / 25 k_B$ と与えられる。粒子径から求められる体積 $V = 3.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ と磁気異方性定数を $K \approx 10^6 \text{ erg/cc}$ と仮定して簡単な見積もりを行うと、プロッキング温度として約 1 K が得られる。実験の最低温度は 2 K 程度であるので、この範囲ではプロッキングが見えなかったのだと思われる。より低温の磁化測定を行うことでヒステリシスカーブを観測することも可能であろう。

4.3 強磁性磁気偏極の起源

これらの観測結果より、金微粒子の強磁性磁気偏極が明らかとなったが、この理由として、金微粒子中の磁性不純物によって誘起された金原子上の磁気偏極を観測している可能性を疑うかもしれない。実際、磁性元素からの磁気偏極の誘起を受けて非磁性元素で XMCD 信号が観測された例は、Co/Cu の多層膜中の $\text{Cu}^{14)}$ や Pt/Ni 多層膜中の Pt など²¹⁾ 多数報告されている。ごく最近では Au/Co の多層膜中の Au から $0.062 \mu_B$ の誘起磁気モーメントが生じていることが報告された²³⁾。しかしながら、次の議論によりこれらの磁性元素誘起による可能性が本系では適用できないことが言える。まず、第一に試料中に含まれる磁性不純物量は十分に小さいことが確認されていることである。誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を使って同バッチ試料の磁性元素不純物 (Fe, Co, Ni) の定量測定を行ったところ、いずれも検出限界 (5 ppm) 以下の含有量であるという結果となった。検出限界でもっとも多く含まれていたと仮定した場合でも、磁化の絶対値は Fig. 4 に示した磁化よりも圧倒的に小さく全く説明できない。第二には、Au 原子は強磁性寸前の金属といわれる Pd Pt に比べて磁性不純物による誘起磁気偏極効果が小さいということ。第三に、たとえ、誘起された磁気偏極効果があったとしても、磁性不純物量は Au 原子層と磁性原子層がほぼ同じ体積比で接している Au/Co などの多層膜系と比べて圧倒的に体積が小さく、そのような信号は観測にかからないはずであるからである。

このようなナノメートルサイズの微粒子では、全体の構成原子数に対する表面にあらわになった原子の割合が異常に大きいことが、この磁性の鍵となるであろう。特に 2 nm 程度の微粒子は、構成原子全体の約半分の原子が表面に出ていることになるため、表面の電子状態の変化が大き

く磁性に影響を及ぼしている。このような効果を取り入れた微粒子の磁性に対する計算はあまりないが、 $4d$ や $5d$ 元素に対しては超薄膜表面において強磁性を示すことが予測されている⁷⁾。超薄膜での計算が微粒子系にただちに適用できるかどうかは疑問であるが、このように表面の磁気偏極を認めると、微粒子内部コアはパウリ常磁性を示すことになり、ESM で観測された超常磁性と常磁性の混在した磁化過程をうまく説明することが出来る。

4.4 表面保護分子の磁性への影響

ここまで詳しく議論していなかったが、微粒子を保護安定化し、他の微粒子と分離させている高分子は、微粒子表面にその官能基を配位させているため、大きな影響を与えているといえよう。言い換えると、使用した有機分子に依存して微粒子の電子状態が大きく変わりうるということである。例えば、カルボニル基 ($-\text{CO}-$) のような非常に金属と親和性の高い官能基をもつ分子で NiPt 微粒子を被覆すると微粒子表面の Ni が持つ磁気モーメントが完全に 0 になってしまうことが報告されている²⁴⁾。我々が様々な保護分子で金微粒子の磁性を調べて明らかにしたように、アミノ基やシアノ基をもった鎖状高分子による被覆では、おのおのの高分子で被覆した試料間で磁気モーメントはほぼ変わらず、対照的にドテカンチオール (DT) のようなメルカプト基で金表面に共有結合状の結合を形成する分子で被覆したものは、ポリマーの場合と比べ、10分の1程度の非常に小さなモーメントが観測された。これらの結果から考えられることは、金表面と有機分子の間の電子移動が本質的に金微粒子の磁性に関与していることである。つまり、PAAHC のように金表面と弱く配位することで安定化する場合は、表面の磁気モーメントが生きており、DT のような金表面と強く共有結合的に配位する分子で安定化する場合は、分子の結合メカニズムであるところの、互いの電子を共有してスピニングレットを形成することに類推して、表面の磁気モーメントが消えてしまうと考えられることができる。これらの実験結果はガス中蒸着法で作られた裸の Pd 微粒子⁸⁾ と高分子で保護安定化した Pd 微粒子が強磁性を示す²⁵⁾ という報告と矛盾がない。しかしながら、ごく最近になって、Au 薄膜表面上にチオール基をもった有機分子で自己組織単分子 (SAM) 膜を形成することで、SAM 膜の分子に磁性が誘起される²⁶⁾、また、チオール基で被覆した金微粒子でヒステリシスが観測される²⁷⁾ など我々の結果と一見相対する結果も報告されている。いずれにしろ、金原子と有機分子間の電子移動は磁気偏極の発現に関して重要な役割を果たしているようである。予備的な実験であるが、被覆有機分子と表面との結合による磁気偏極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 ESM を測定したところ、表面配位の強い DT 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 ESM 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²⁸⁾。ここから観測した強磁性偏極は、純粋にサイズが小さくなることにより表面原子の割合が多くなったことと、表面と保護有機分子との相互作用が小さいことに起因したものであることを強調したい。

5. おわりに

XMCD による元素選択磁化測定でナノメートルサイズ金微粒子の磁気偏極を初めて確認し、表面原子付近に強磁性磁気偏極が局在し、内部コアは常磁性の混在した磁性を示すモデルを述べた。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詳細に調べたいと考えている。有機分子被覆ナノ微粒子は構成原子のほとんどが表面に出ていることと、様々な官能基をもった有機分子でキャップすることができるため、有機分子と金属表面との電子移動がからんだ磁性現象、あるいは表面、界面の物理、化学に対する広範な研究領域を提供しうる非常に興味深い系であるといえよう。このような研究には元素選択的に磁化測定を行うことのできる XMCD は強力なツールとなりえるだろう。

謝辞

本研究は JASRI/SPring-8 の鈴木基寛、河村直己、宮川勇人（現香川大学）、中村哲也、小林啓介各氏からなるグループとの共同研究で行われた。特に BL39XU ビームライン担当の鈴木氏と河村氏による協力なしには XMCD の実験は実行できなかったものであり、この場を借りてお礼を申し上げます。また、本研究で用いたナノ微粒子試料の合成に関しては、元本学助教授の寺西利治氏（現筑波大学教授）に多大なるご協力を頂きました。心より感謝いたします。本研究は文部科学省科学振興調整費及び文部科学省ナノテクノロジー支援プロジェクトの援助（プロポーザル

番号2002B0380-NS2-np/BL-No. 39XU) を受けて行われたものであり、ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) R. P. Andres *et al.*: *Nature* **273**, 1690 (1996).
- 2) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: *Science* **287**, 1989 (2000).
- 3) Y. Volokitin *et al.*: *Nature* **384**, 621 (1996).
- 4) G. Schmid, Ed.: *Cluster and Colloids. From Theory to Applications* (VCH, Weinheim, 1994).
- 5) T. Teranishi, I. Kiyokawa and M. Miyake: *Adv. Mater.* **10**, 596 (1998).
- 6) N. Nunomura, H. Hori, T. Teranishi, M. Miyake and S. Yamada: *Phys. Lett. A* **249**, 525 (1998).
- 7) S. Blügel: *Phys. Rev. B* **51**, 2025 (1995).
- 8) T. Taniyama, E. Ohta and T. Sato: *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997); T. Shinohara, T. Sato and T. Taniyama: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201 (2003).
- 9) Y. Yamamoto *et al.*: *Physica B* **329-333**, 1183 (2003).
- 10) H. Hori *et al.*: *Phys. Lett. A* **263**, 406 (1999).
- 11) H. Hori *et al.*: *Phys. Rev. B* **69**, 174411 (2004).
- 12) D. Weller *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3752 (1995).
- 13) P. Gambardella *et al.*: *Nature* **416**, 301 (2002).
- 14) M. G. Samant *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1112 (1994).
- 15) M. Suzuki *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1488 (1998).
- 16) T. Teranishi and M. Miyake: *Chem. Mater.* **11**, 3414 (1999).
- 17) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- 18) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- 19) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- 20) J. Vogel *et al.*: *Phys. Rev. B* **55**, 3663 (1997).
- 21) F. Wilhelm *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 413 (2000).
- 22) P. Zhang and T. K. Sham: *App. Phys. Lett.* **81**, 736 (2002).
- 23) F. Wilhelm *et al.*: *Phys. Rev. B* **69**, 220404(R) (2004).
- 24) D. van Leeuwen *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1432 (1994).
- 25) B. Sampedro *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237203 (2003).
- 26) I. Carmeli *et al.*: *J. Chem. Phys.* **118**, 10372 (2003).
- 27) P. Crespo *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 087204 (2004).
- 28) unpublished results.

● 著者紹介 ●



山本良之

北陸先端科学技術大学院大学
材料科学研究科・助手

E-mail: y-yamamo@jaist.ac.jp

専門：磁性材料

【略歴】

大学院博士課程終了後、1999年に北陸先端科学技術大学院大学に入職し現在に至る。以来、有機分子被覆金属ナノ粒子の磁気物性についての研究に従事している。



堀 秀信

北陸先端科学技術大学院大学
材料科学研究科・教授

E-mail: h-hori@jaist.ac.jp

専門：物性物理、磁性材料

【略歴】

大学院博士課程終了後、大阪大学理学部助手、同助教授を経て1993年に北陸先端科学技術大学院大学に入職し現在に至る。以来、超微細化磁性材料開発と微細化効果物性の研究および磁性体・半導体複合物質の研究に従事している。

XMCD study of ferromagnetic spin polarization in Au nanoparticles

Yoshiyuki YAMAMOTO

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

1-1 Asahidai, Tatsunokuchimachi, Nomigun, Ishikawa 923-1292, Japan

Hidenobu HORI

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

1-1 Asahidai, Tatsunokuchimachi, Nomigun, Ishikawa 923-1292, Japan

Abstract Bulk gold metal is chemically inert and it is believed that gold is the most stable metal in nature for this reason. However, these properties might be different in the nano-sized region because the electronic structure may be modified significantly. Strikingly, superparamagnetic behavior has been reported for gold nanoparticles stabilized by a polymer for diameters below 3 nm, although bulk gold metal has non-magnetic (diamagnetic) properties. However, this observation is somewhat ambiguous because conventional magnetometry may include magnetization from trivial origins such as magnetic impurities. Therefore, it is essential to selectively measure the magnetization of gold atoms to prove that their magnetism is intrinsic. This article reports the first direct observation of ferromagnetic spin polarization of Au nanoparticles with a mean diameter of 1.9 nm using X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). Owing to the element selectivity of XMCD, only the gold magnetization is explored. Magnetization of gold atoms estimated by XMCD shows a good agreement with the results obtained by conventional magnetometry. This result is evidence of intrinsic spin polarization in nano-sized gold.