

X線磁気円二色性観測

(¹分子研・²JASRI/Spring8・³東大院総合・⁴CREST)

根岸 雄一¹, 角山寛規¹, 鈴木基寛², 河村直己², 松下未知雄³, 丸山耕一¹,
菅原正³, 横山利彦¹, 〇佃 達哉^{1,4}

【緒言】

金クラスターは、触媒作用をはじめとしてバルクでは見られない特異な性質や機能を示すことから、基礎学術のみならず応用的な観点から大きな注目を集めている。例えば最近、バルクでは反磁性を示す金をナノメートルサイズまで微小化すると、強磁性的な磁気偏極が発現することが相次いで報告されている[1-3]。しかし、代表的な保護分子であるチオールによる化学修飾が金クラスターの磁性に及ぼす影響については、全く逆の効果が指摘されている。Crespo らは、界面活性剤で弱く保護された金クラスター(平均直径 1.5 nm)は反磁性であるのに対して、チオールで保護されたクラスター(平均直径 1.4 nm)では Au-S 結合によって金 5d 軌道にホールが形成されるため強磁性的に振る舞うと報告している[1]。Mujica らによる Au₁₃(SC₆H₅)の理論計算の結果も、この説を支持している[2]。これに対して、堀らはチオール修飾によって電子対が形成されるため、スピン分極がクエンチされると報告している[3]。本研究では、金クラスターの磁性の起源の解明に向けて、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クラスター[4]について、Au L_{2,3} 吸収端での X 線磁気円二色性(XMCD)測定を行い、金元素由来の磁化を系統的に調べた。

【試料作製と XMCD 測定】

グルタチオン(GSH)で保護した金クラスター Au_M(SG)_M を化学的に調製し、電気泳動法でサイズごとに選別した[4]。今回の測定では、

下記の組成の Au_M(SG)_M クラスターを使用した: (N, M)=(10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24)。参照物質として、金(I)チオリンゴ酸ナトリウムを用いた。これらの粉末試料と窒化ホウ素の粉末を均一に混合し、加圧成形後サンプル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、Spring8 のビームライン 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。

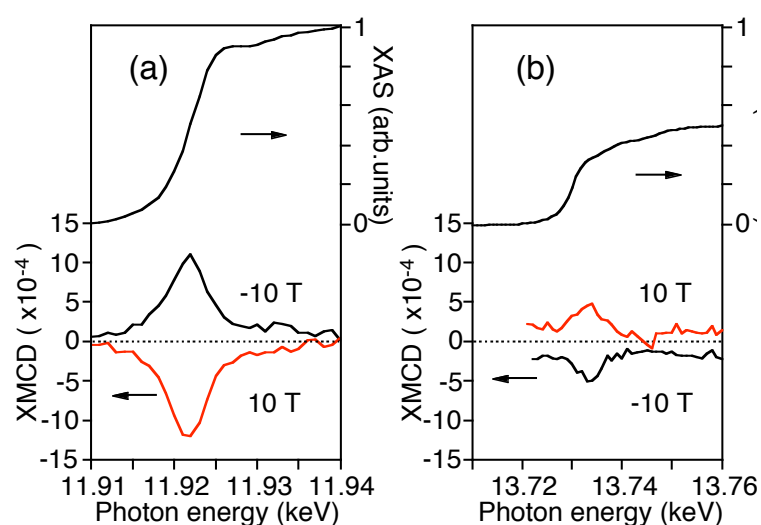


図 1. Au₁₈(SG)₁₄ の(a) Au L₃, (b) L₂ 吸収端における X 線吸収スペクトル(上)と XMCD(下)スペクトル。測定温度は 2.7K, 印加磁場は 10 T。印加磁場を -10T とすると、XMCD スペクトルの反転が観測された。

【結果と考察】

測定結果の一例として、2.7K、10TにおけるAu₁₈(SG)₁₄の金のL₂、L₃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。L₃、L₂端でそれぞれ負、正のXMCD信号が観測された。磁場を-10Tとするとピークの反転が観測された。XMCD測定では金元素を特定した磁気測定が可能であることと本研究で使用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、この結果は金が磁氣的に偏極されていることを示している。

金(I)チオリンゴ酸ナトリウム、および他のサイズのAu:SGクラスターに対しても同様の測定を行ったところ、すべての試料でXMCD信号が観測された。Au L₃吸収端でのXMCD信号の強度をX線吸光度で規格化したのち、クラスターのコアサイズを乗じて1粒子あたりの磁化を求めた。そのサイズ依存性を図2aに示す。クラスターサイズとともにほぼ単調に増加する様子が読み取れる。この傾向は、コアサイズの減少に伴う量子サイズ効果が磁気偏極の直接的な起源ではないことを表している。

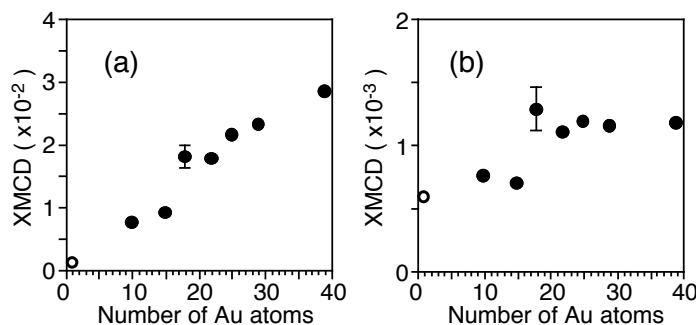


図2. (a) クラスター1個あたり、(b) Au-S結合あたりの磁気モーメントのコアサイズ依存性。白丸は金チオリンゴ酸ナトリウムの結果を表す。

Au:SG クラスターの金の価電状態

をX線光電子分光によって調べると、バルクに比べて正電荷を帯びていることが明らかになっている[4]。すなわち、Crespoらが提唱するように、グルタチオン配位によって金の5d軌道にホールが生成し、これが磁気偏極の起源である可能性がある。そこで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、図2bにプロットした。Au-S結合あたりの磁化量は、金(I)単核錯体と同程度であり顕著なクラスターサイズ依存性が観測されなかった。この傾向は、Au-S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と矛盾しない。最近の理論計算によると、Au₃₈(SCH₃)₂₄では、チオール単分子膜がAu₃₈ナノ結晶表面上に吸着した構造の他に、Au₁₄に6つの環状オリゴマー(-Au-SCH₃)₄が吸着した新しい安定構造が予測されている[5]。磁性の起源を定量的に議論するためには、今後Au-S界面の幾何構造を明らかにする必要がある。

- 1) (a) Crespo, P.; Litrán, R.; Rojas, T. C.; Multigner, M.; de la Fuente, J. M.; Sánchez-López, J. C.; García, M. A.; Hernando, A.; Penadés, S.; Fernández, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 087204. (b) Hernando, A.; Crespo, P.; García, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 057206.
- 2) Gonzalez, C.; Simon-Manso, Y.; Marquez, M.; Mujica, V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 687.
- 3) (a) Yamamoto, Y.; Miura, T.; Suzuki, M.; Kawamura, N.; Miyagawa, H.; Nakamura, T.; Kobayashi, K.; Teranishi, T.; Hori, H. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 116801. (b) Hori, H.; Yamamoto, Y.; Iwamoto, T.; Miura, T.; Teranishi, T.; Miyake, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 174411.
- 4) Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.
- 5) (a) Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3264. (b) Häkkinen, H.; Walter, M.; Grönbeck, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9927.