

平成21年 6月 12日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740204

研究課題名（和文） 粒子表面の静電場制御による金ナノ粒子の磁性発現機構の解明

研究課題名（英文） Elucidation of mechanism for the emergence of magnetism in gold nanoparticles by controlling the static electric field at the surface of nanoparticles

研究代表者

山本 良之（YAMAMOTO YOSHIYUKI）

秋田大学・工学資源学部・准教授

研究者番号：70322120

研究成果の概要：

金ナノ粒子に生じる磁気偏極現象のメカニズムを探るため、金ナノ粒子表面に極性分子を修飾して粒子表面と修飾分子との界面に生じる電気二重層を制御することで、有機分子修飾金ナノ粒子の磁氣的性質の変化を調べた。紫外光電子分光による金の仕事関数測定の結果、極性分子による真空準位のシフトと磁気偏極との相関が得られた。この結果から粒子表面の電場が磁性発現に重要な役割を果たしていることが示唆される。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：磁性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：磁性，ナノ材料，物性実験，表面・界面物性，金属物性

1. 研究開始当初の背景

金属微粒子の磁性は古くから磁化，NMR などの方法で調べられてきたが，その多くはフェルミ準位近傍に大きな d 電子状態密度をもつ，パラジウムなどの”強磁性寸前”の元素からなるナノ粒子についての研究であった。次元性，サイズ，配位数の減少によって電子状態が変化し，強磁性発現のためのいわゆるストーナー条件を満たす可能性が生じるため，実験的に観測されたときには強磁性発現のメカニズムとしてそのように理解された。しかし，ごく最近，フェルミ準位よりはるか

深くに d レベルがある，反磁性を示すような金でもナノ粒子化することでスピン偏極による磁性を示すという結果が，研究代表者のグループを含め，複数の研究機関で報告されたことに端を発し非磁性金属ナノ粒子の研究が注目を浴びるようになった。

これまでに，金ナノ粒子において観測された磁性の発現メカニズムとして，いくつかのモデルが提案されている。例えば，チオール基（-SH）のような金と共有結合状の化学吸着をする官能基をもつ分子で修飾したナノ粒子表面の金原子と化学吸着したチオール基との間で電子移動が生じ，金の d ホール密

度の増加により磁性が生じるというシナリオが提案されている [Crespo et al. PRL 93(2004) 087204]。また、厳密に化学組成の規定されたグルタチオン修飾金クラスターについて、系統的にサイズを変化させることで、Au の XMCD 信号を測定した実験でも、Au とチオール基とのボンド数に対して XMCD 強度を規格化したものが粒子のサイズによらず、ほぼ一定値を示すことからチオール基との電子移動が磁性発現の原因となっていると結論されている [Negishi et al. JACS 128 (2006) 12034]。

一方、研究代表者のグループの結果では、チオール基のような金表面と共有結合状の強固な吸着を示す分子よりも、アミノ基などの極性官能基をもったポリマーで被覆した金ナノ粒子の方が、大きな磁化を生じることをマクロな磁化測定により報告している [PRB 69 (2004) 174411]。当初我々は、粒子のサイズが減少するにつれ、表面の占める割合が大きくなることで磁化が発現するようになり、金表面と分子が大きな相互作用をしている場合は、むしろ磁化が抑制されると考えていたが、これらの結果から、磁性発現には金ナノ粒子表面と修飾分子との界面に生じる電気二重層の静電場が重要ではないかという考えに至った。

2. 研究の目的

金はもともとスピン軌道相互作用が大きい (1.5 eV) 元素であり、角度分解光電子分光による実験で証明されているように、空間反転対称性の破れた金薄膜の (111) 表面では大きなスピン分裂が起こっている。ナノ粒子では化学吸着した分子と粒子表面の境界で急激な静電ポテンシャル変化が存在するため、そのポテンシャル勾配、すなわち電場を電子が感ずることで Rashba 効果によって表面付近の電子に大きなスピン軌道相互作用によるスピン分裂が生じる。これが磁気偏極のメカニズムに関連しているのではないかと考えられる。本研究では、以上のことから着想し、微粒子表面の環境を改質することにより、この特異な磁気偏極現象の起源を調べることを目的とした。

具体的には期間内に、金ナノ粒子を被覆する有機分子の官能基に極性をもつものを用いて合成し、被覆分子に極性のないもので被覆した金ナノ粒子の磁気特性と比較して、外部より金ナノ粒子にかかる静電場を制御することで、粒子表面に発現する磁性を調べる研究を行う。

3. 研究の方法

粒径 2nm 程度の金ナノ粒子を対象に、被覆

有機分子としてこれまでに作成実績のある、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアクリルニトリル等、官能基に極性をもつ有機分子を使用する他、金表面に共有結合性の化学吸着をするドデカンチオールで表面修飾を行う。合成したナノ粒子の粒径分布と単分散性、結晶性は透過型電子顕微鏡 (TEM) による微粒子の直接観察と X 線回折 (XRD) を行うことで評価する。官能基に極性をもった分子が金ナノ粒子表面に静電的に化学吸着することで、ナノ粒子表面の電場が大きく増強される。この電場を通じて表面付近の電子が Rashba 効果によってスピン分裂し、磁気偏極に影響を及ぼしているのであれば、電場の大きさと磁性に相関があるはずである。この粒子表面の電場の大きさと配位子と金属表面の電子移動を定量的に調べるため、紫外光電子分光器によって仕事関数変化を調べる。また、SQUID 磁束計を用いて試料の巨視的な磁気特性測定を行う他、X 線磁気円二色性 (XMCD) による金原子の元素選択磁化測定を行って表面配位による金ナノ粒子の磁性の変化を調べる。さらに、合成した試料に対し微粒子表面の磁気偏極状態を調べるために、電子スピン共鳴の手法を用いる。表面ポテンシャル勾配に起因する Rashba 型スピン軌道相互作用は、伝導電子による共鳴の g 値に反映するため、この手法は表面敏感な磁気プローブとなると考えられる。

4. 研究成果

(1) 極性をもつ官能基で被覆された金ナノ粒子の合成とその元素選択磁化評価

金ナノ粒子表面を極性分子で修飾することで金表面に電気二重層を形成し、その電場によって金ナノ粒子に生じる磁気偏極効果を調べた。修飾分子として、ポリアリルアミン塩酸塩 (PAAHC)、ポリアクリロニトリル (PAN) 等、官能基に極性をもつ有機分子の他、金表面に共有結合性の化学吸着をするドデカンチオール (DT) で修飾した粒径 2~3 nm 程度の金ナノ粒子を化学的な合成手法によって合成した。図 1 は温度 2.6 K、外部磁場 10 T の条件下で測定した各分子で修飾した金ナノ粒子の Au- L_3 端 XMCD スペクトルを示す。 L_3 吸収端の XMCD スペクトルのピークは金原子の内殻 $2p_{3/2}$ 軌道電子の $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}, 6s_{1/2}$ 遷移に対応し、フェルミ準位での非占有状態スピン分極に比例した強度、すなわち磁気分極の強さをあらわす。ピーク強度は PAAHC で修飾した金ナノ粒子に比べ、DT で修飾した金ナノ粒子の方が小さく、磁気偏極の大きさが異なることが分かる。また、同じ修飾分子でも粒

粒径が大きくなるにつれて、ピーク強度が減少することが観測された。このように、修飾の分子の極性の違いに依存した磁気特性の変化を元素選択磁化で調べた結果、極性の強い分子で修飾した試料と極性の小さな分子で修飾した試料の磁化に顕著な違いが観測された。

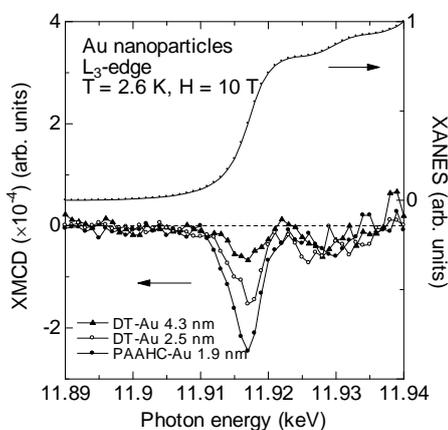


図1 金ナノ粒子の L_3 端XMCDスペクトル

(2) 極性をもつ官能基で被覆された金ナノ粒子表面の電場評価

金ナノ粒子表面を有機分子で修飾することで極性分子は金表面との界面に電気二重層を形成するが、その電気分極は有機分子の真空準位にずれを起し、結果として金の仕事関数に変化が生じる。金ナノ粒子と修飾分子の界面に生じる電気分極を定量的に調べるために、紫外光電子分光装置によってXMCD測定に用いた同バッチ試料について金の仕事関数を測定した。被覆分子として、DTの他、PAAHC, PANのような官能基に極性をもつ有機分子を使用した金ナノ粒子の仕事関数はいずれも参照物質の金薄膜よりも低エネルギー側へのシフトが観測された。一例として図2に参照物質である金薄膜とPAAHC修飾金ナノ粒子の紫外光電子分光スペクトルを示す。また、各修飾分子に対して観測されたシフト量 Δ と L_3 端XMCDピーク強度を表1にまとめる。ここからDTのような極性の小さい分子で修飾した場合の仕事関数は負のシフト量が大きく、またシフト量の増大に伴ってXMCDピーク強度が増大することが分かった。従来のモデルでは、金ナノ粒子表面からチオール基への電子移動によって金ナノ粒子に $5d$ ホールが形成されて磁性が発現する機構が提案されていたが、この場合金ナノ粒子表面が正に帯電し、チオール基側が負に帯電するため真空準位のシフトは正となって仕事関数は増

大するはずである。これは、DTのアルキル鎖と硫黄原子間の電気双極子による分極が、金表面と硫黄原子間の分極に比べて非常に大きいことで、実効的に負のシフトとなったためと説明できる。またシフト量は金表面に吸着する分子の面密度にも比例するため、PAAHCに比べDTの方が1分子あたりの電気双極子は小さくなる。[Alloway et al., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 11690] これらを考慮して、金表面と硫黄原子間の本質的な分極を評価すると、DT修飾金ナノ粒子の Δ は非常に小さく、PAAHC修飾金ナノ粒子より界面電場が小さいことが予想され、PAAHC修飾金ナノ粒子よりDT修飾金ナノ粒子の磁気分極が小さいことに一致する。このように、それぞれの修飾分子で観測された仕事関数シフト量とXMCDピーク強度との相関から、磁気偏極メカニズムに粒子表面の静電場の関与が示唆されるが、より定量的な比較には本質的な界面電場の定量的な評価が必要である。

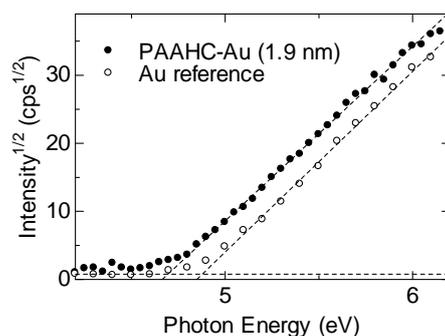


図2 金ナノ粒子の紫外光電子分光スペクトル

	Δ (eV)	XMCD($\times 10^{-4}$)
DT (4.3 nm)	-0.2	-0.68
DT (2.5 nm)	-0.5	-1.53
PAAHC(1.9nm)	-0.2	-2.45

表1 金ナノ粒子の仕事関数シフト量と L_3 端のXMCDピーク強度

(3) 金ナノ粒子表面の磁気偏極状態の微視的プローブによる観測

ESRによって試料の表面の磁気偏極状態を調べた。粒子表面の静電場に起因するRashba型スピン軌道相互作用は、伝導電子による共鳴の g 値に反映するため、この手法は表面敏感な磁気プローブとなりうる。図3に示すように極性分子で修飾された金ナノ粒子のESRスペクトルは鋭い共鳴 ($g = 1.96$) と、さらにその低磁場側 ($g = 2.00$) に幅の広い吸収が

肩となって現れることがわかった（図中の点線は $g = 2$ に対応）。この肩となる吸収は温度変化を測定すると室温近くで消失し、低温になるにつれて強度が増大することが分かった。この他、高分子で被覆した金ナノ粒子では共通して高調波ピークが観測された。これは通常の磁気共鳴では禁制となる遷移であることから、ナノ粒子独特のものであると考えられる。共有結合性の強いドデカンチオール分子で修飾された試料では主吸収線の位置が高分子で修飾した試料より高磁場側にシフトしており ($g = 1.87$)、配位様式の違いがスペクトルに反映されていることが明らかとなった。また、吸収線幅は高分子で修飾した試料と比べ圧倒的に広い。これは金ナノ粒子表面の吸着サイト数がドデカンチオール分子の場合に多く、表面で大きな電場の乱れを反映しているものと考えられる。現在のところ、これらの g -シフトからの粒子表面電場の定量的な評価にはいたっていないが、今後解析を進める予定である。

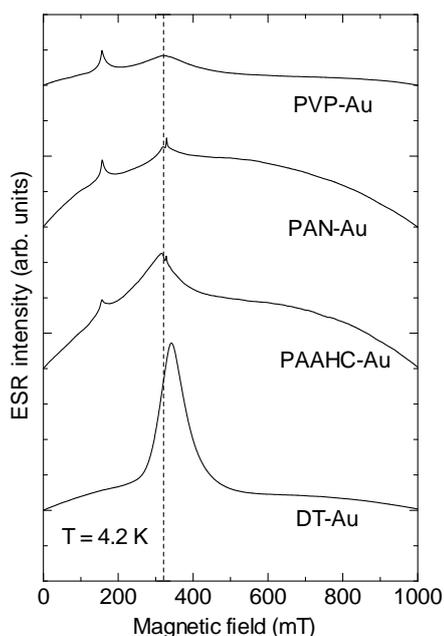


図3 金ナノ粒子のESRスペクトル

5. 主な発表論文等

（研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3件）

- ① 堀 秀信，山本良之，Auを中心とする貴金属ナノ粒子のスピンの偏極と表面効果，J. Vac. Soc. Jpn.，51巻11号，743-747，(2008)，無
- ② 堀 秀信，山本良之，貴金属ナノ粒子の

磁性研究から応用へ，ケミカルエンジニアリング，53巻9号，727-735，(2008)，無

- ③ 山本良之，堀 秀信，有機分子保護貴金属ナノ粒子に生じる磁気偏極の観測，日本物理学会誌，62巻8号，604-608，(2007)，無

〔図書〕（計 1件）

- ① 堀 秀信，山本良之，金ナノテクノロジー —その基礎と応用—（第15章 Auを中心とする貴金属ナノ粒子からみる物質科学），（株）シーエムシー出版，192-206，(2009)，無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 良之 (YAMAMOTO YOSHIYUKI)
秋田大学・工学資源学部・准教授
研究者番号：70322120

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし