

蛋白質 PfV 結晶への超常磁性 Co-Pt ナノ粒子の合成

谷口 誠¹、白土 優¹、東浦彰史^{2,3}、福西亮太¹、岸田憲明¹、
田口英次⁴、保田英洋⁴、中谷亮一¹、中川敦史²

(1 阪大工、2 阪大蛋白研、3 広島大医系科学、4 阪大学超高压電子顕微鏡センター)

Synthesis of superparamagnetic Co-Pt nano-particles in protein cage structure, PfV crystal

M. Taniguchi,¹ Y. Shiratsuchi,¹ A. Higashiura,^{2,3} R. Fukunishi,¹

E. Taguchi,⁴ H. Yasuda,⁴ R. Nakatani¹ and A. Nalagawa²

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ., 2 Inst. Protein Research, Osaka Univ., 3 Hiroshima Univ., 4 Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscope, Osaka Univ.)

【研究目的】 磁性ナノ粒子の集合体は、粒子サイズや配列によって様々な磁気状態を示す。これらの磁気状態を制御するためには磁性ナノ粒子間の磁氣的相互作用（双極子相互作用など）を制御することが不可欠であり、これにはナノ粒子サイズと配列の両方を正確に制御する必要がある。蛋白質の中には自発的に球殻構造を生成する蛋白質があり、この球殻構造にはサイズ分散がなく、また、蛋白質の結晶化によって球殻構造を3次元に規則的に配列させることができる。すなわち、球殻構造を有する蛋白質を結晶化させた蛋白質結晶をテンプレートとして用い、蛋白質内部に磁性ナノ粒子を合成することによりサイズ分散の小さい規則配列した磁性ナノ粒子の合成が期待できる。我々は *Pyrococcus furiosus* virus-like Particle (PfV)^{1,2)} をテンプレートとして、結晶化させた PfV（以下、PfV 結晶）中を利用した磁性ナノ粒子の3次元規則配列を目指している。本研究では、PfV 結晶中への Co-Pt ナノ粒子合成、およびその磁気特性について報告する。

【実験方法】 PfV の作製は、PfV サブユニットの大腸菌内での培養、大腸菌破碎、精製、球殻構造の再構築により行った。作製した PfV をハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化した。作製した PfV 結晶を組成制御した Co, Pt イオン溶液に浸し、還元剤 (NaBH₄) を加えることで Co-Pt ナノ粒子を合成した。PfV の分子量分析には SDS-PAGE、PfV 結晶の結晶構造・結晶性の評価には放射光 X 線回折法、PfV 結晶の形状観察には光学顕微鏡、合成した Co-Pt ナノ粒子の構造評価透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。放射光 X 線回折は、SPring-8 BL44XU において行った。SPring-8 BL44XU における構造評価に際して、Co L_{III} および Pt L_{III} 吸収端における EELS 測定も同時に行った。磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

【実験結果】 Co および Pt イオンをソーキングした PfV 結晶に対する EELS 測定により、PfV 結晶中に Co, Pt イオンが取り込まれていることを確認した。本結晶に対して還元処理を行うことにより、結晶色の変化が観察され、磁気特性においても非線形な磁化曲線が観察された。(Fig. 1) 観察された磁化曲線において保磁力と残留磁化は、室温において零である。一方、5 K にける磁化曲線においては約 1 kOe の保磁力が観察され、250 Oe 以下で測定した磁化の温度依存性においては、ゼロ磁場冷却 (ZFC) 後の磁化の温度依存性において明確なピークが観察される。さらに、Co-Pt ナノ粒子の TEM 像には、約 2-4 nm 径のナノ粒子が観察されることから、合成された Co-Pt ナノ粒子は室温において超常磁性状態にあることが示唆される。ZFC 後の磁化のピーク温度は、測定磁場に対して単調に減少することから、Neel 緩和が ZFC 後の磁化の支配的な要因であるものと考えられる。

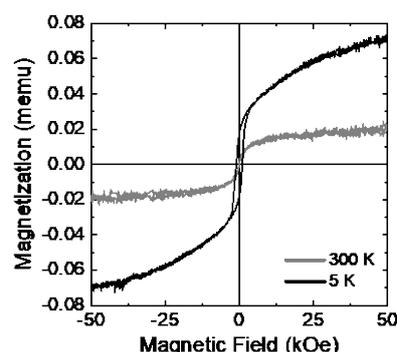


Fig. 1 Co-Pt ナノ粒子を合成した PfV 結晶の磁化曲線. 灰色は 300 K、黒は 5 K における測定結果を示す。

参考文献

1) K. Namba *et al.*, J. Biochem. 138,193 (2005). 2) F. Akita *et al.*, J. Mol. Biol. 368,1469 (2007).

液相合成した鉄-酸化鉄ナノ粒子共凝集体における動的磁気特性の評価

小川智之,[○]五月女容之, 齊藤伸

(東北大院工)

Synthesis of Fe-Fe₃O₄ nanoparticle assembly and its dynamic magnetic propertiesT. Ogawa, [○]Y. Sotome, S. Saito

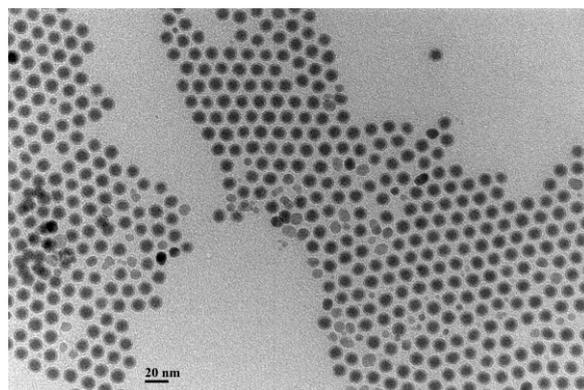
(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

単磁区強磁性ナノ粒子の集合体では、粒子間に働く磁気双極子相互作用が顕著になり、スーパースピングラスや超強磁性などのバルク体とは大きく異なる磁気秩序が発現することが知られている。これまで、Fe ナノ粒子と非磁性である金ナノ粒子との共凝集体において、Fe ナノ粒子の濃度を制御した場合における静的・動的磁気特性を詳細に調べ、磁気相図を得てきた[1,2]。本研究では、Fe ナノ粒子間に働く相互作用の変調を促進することを念頭に、Fe ナノ粒子と飽和磁化の異なる Fe₃O₄ ナノ粒子との異種粒子の共凝集体における動的磁気特性の評価を行った。

実験方法

作製時の酸化を可能な限り抑えるため、酸素濃度が 1ppm 未満に制御されたグローブボックス内で液相合成によって Fe ナノ粒子を作製した。ドデカン溶媒中に Fe(CO)₅ とオレイルアミンを前駆体として投入し加熱攪拌、その後アセトンで洗浄し真空乾燥によって粉末を得た。また、オレイルアミン溶媒中で Fe(CO)₅ とオレイン酸を前駆体として Fe ナノ粒子と同様の実験を行い、Fe₃O₄ ナノ粒子を得た。得られたナノ粒子を任意の重量割合でそれぞれトルエンに再分散させ、混合した後にエタノールを用いて凝集させることで重量混合比が異なる Fe-Fe₃O₄ ナノ粒子の共凝集体を作製した。構造評価として、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。物理特性測定装置 PPMS-ACMS(日本カンタム・デザイン社製)を用いて複素磁化率の評価を行った。

Fig.1 TEM image of Fe-Fe₃O₄ nanoparticles.

実験結果

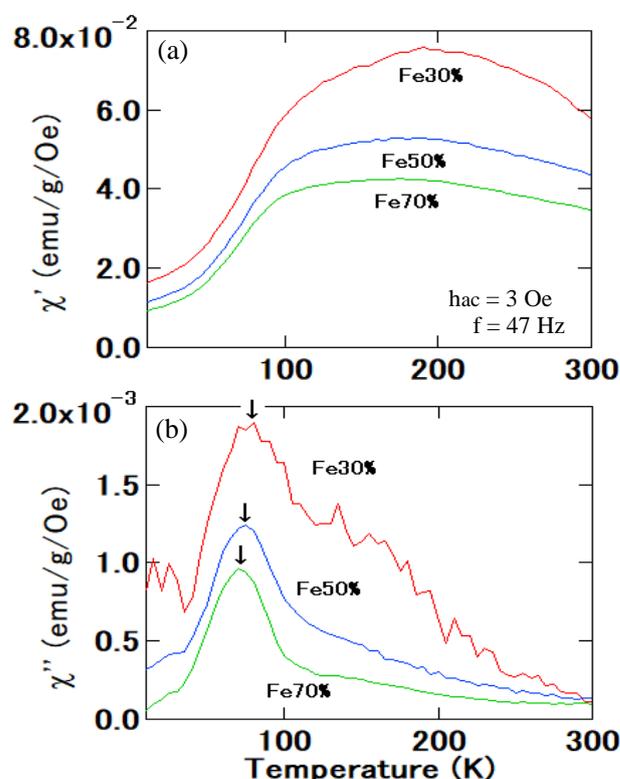
重量混合比 Fe:Fe₃O₄=1:1 の共凝集体の TEM 像を Fig.1 に示す。Fe ナノ粒子(高コントラスト粒子)及び Fe₃O₄ ナノ粒子(低コントラスト粒子)が分散している様子が観測された。共凝集体に用いた Fe 及び Fe₃O₄ の平均粒径はそれぞれ 9.3nm, 8.0nm であった。また、複素磁化率の実部(χ')と虚部(χ'')の結果を、それぞれ、Fig.2(a)及び(b)に示す。Fe の重量混合比が低くなるに従って χ' は大きくなり、また、 χ'' はわずかではあるが極大温度が高温側にシフトした(図中矢印)。この極大温度は超常磁性から強磁性、あるいは、スーパースピングラスへの磁気秩序の変化を示唆していると考えられる。当日は、極大温度の測定周波数依存性や、エイジング現象など、より詳細な温度特性の評価、ならびに、磁気秩序に関する議論を行う。

参考文献

- [1] K.Hiroi, H.Kura, T.Ogawa, M.Takahashi and T.Sato, *J. Phys.: Cond. Mat.* **26**, 176001 (2014).
 [2] 蔵裕彰, 館龍, 高橋研, 小川智之, 日本磁気学会誌 **35**, 203 (2011).

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 基盤研究(B)(一般)(18H01466)の支援を受けて行われたものである。

Fig.2 Temperature dependence of (a) χ' and (b) χ'' .

M 元素置換型ゲーサイトを出発原料とした還元窒化プロセスによる α'' -(Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子(M= Al, V, Cr, Mn, Ni)の作製

○ 飛世 正博, 齊藤 伸 (東北大学)

Synthesis of α'' -(Fe, M)₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, M)OOH (M= Al, V, Cr, Mn, Ni)

Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

はじめに 窒素侵入型化合物 α'' -Fe₁₆N₂ は高い飽和磁化 1680 emu/cm³ を有し、一軸結晶磁気異方性エネルギー 9.6 × 10⁶ erg/cm³ を示すことからセミハード磁性材料として分類され、ギャップ磁石材料としての可能性を有している¹⁾。講演者らは水酸化鉄や酸化鉄を還元して得た Fe 粒子を窒化し α'' -Fe₁₆N₂ 粒子を合成するプロセスにおいて、 α'' -Fe₁₆N₂ 相の生成率を高めるために出発原料やプロセス条件を検討するとともに、 α'' -Fe₁₆N₂ 粒子およびその集合体の形態と磁気特性との関係について一連の研究を行っている²⁾³⁾。今回はより高い結晶磁気異方性の発現を目指して Fe の一部を M 元素 (M= Al, V, Cr, Mn, Ni) で置換した α'' -(Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子の合成を検討した。

実験方法 出発原料には α -(Fe_{0.95}M_{0.05})OOH ナノ粒子を用いた。出発原料を 300~500 °C で 4 h 水素中還元し引き続き 150~180 °C で 5 h アンモニア中窒化を行った。生成相は X 線回折、磁気特性は VSM で評価した。

実験結果 これまで α -(Fe_{0.95}M_{0.05})OOH ナノ粒子を還元・窒化処理し α'' -(Fe, M)₁₆N₂ 相の合成を試みた結果、M=Mn, Al の場合に比較的高い保磁力が得られた。Fig. 1 に出発原料の TEM 像を示した。 α -FeOOH の形状はスピンドル状であるのに対して Mn 置換系は棒状、Al 置換系は球状であり、M 元素置換により形状が変化した。Fig. 2 にこれらを還元・窒化処理した後のナノ粒子集合体の保磁力 H_c を還元温度および窒化温度に対してプロットした。また α'' -(Fe, M)₁₆N₂ 相が生成した領域を影で示した。Mn 置換系は 400 °C 以上の温度で Fe(Mn) に還元され、窒化温度が 160 °C のときのみ α'' -(Fe, Mn)₁₆N₂ 相が生成した。窒化時間を 16 h まで延ばしたところ H_c は 480 Oe から 970 Oe まで高くなった。一方 Al 置換系は 340 °C 以上で Fe(Al) に還元され窒化温度 155~170 °C の広い範囲で α'' -(Fe, Al)₁₆N₂ が生成した。さらに窒化温度 160 °C において窒化時間を 16 h まで延ばしたところ H_c は 1390 Oe から 2180 Oe まで高くなった。窒化温度を変えるよりも窒化時間を長くすることの方が H_c 向上に有効

であった。このように M 元素によって α'' 相が生成する還元・窒化温度が大きく変化した。今後回転ヒステリシス損失法を用いて結晶磁気異方性を評価し α'' -(Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子集合体の磁気特性との関係について検討した結果を報告する。

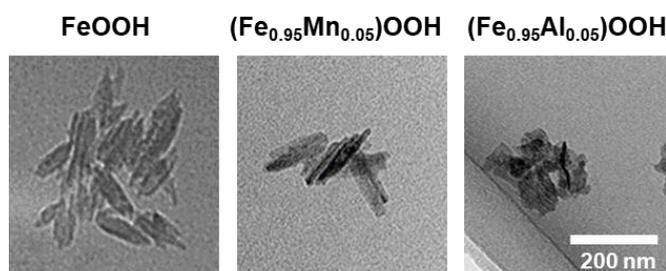


Fig. 1 TEM images of nanoparticles as starting materials.

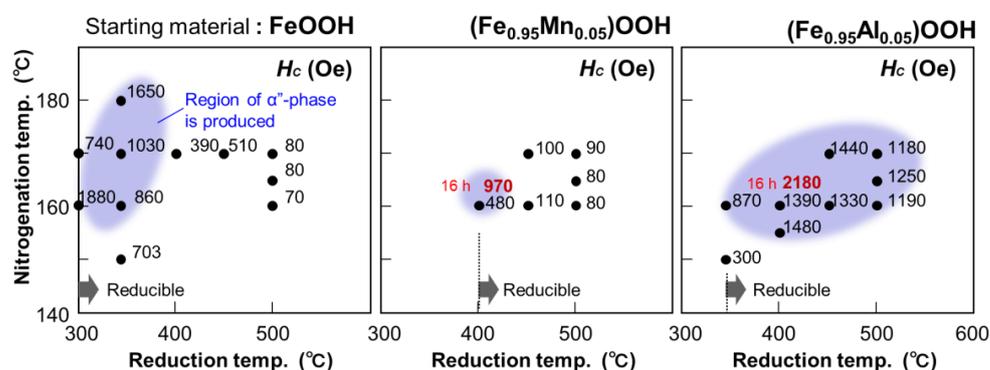


Fig. 2 Plots of H_c of nanoparticles as a function of reduction temp. and nitrogenation temp. for several starting materials.

参考文献 1) R. Skomski et al., *Scripta Mater.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) M. Tobise et al., *AIP Adv.*, **JMI2019**, 035233 (2019).

中性子小角散乱による中空 Fe_3O_4 サブミクロン粒子の磁化過程解析

千葉桃子, 小林悟, 亘理沢海, 村上武, Jerzy A. Szpunar¹, Jayappa Manjanna²,
河村幸彦³, 鈴木淳市³

(岩手大理工, ¹サスカチュワン大学, ²ラニ・チャンナマ大学, ³CROSS)

Magnetization process analysis of hollow Fe_3O_4 submicron particles by small angle neutron scattering
(M. Chiba, S. Kobayashi, T. Watari, T. Murakami, J. A. Szpunar, J. Manjanna, Y. Kawamura, J. Suzuki)
(Iwate Univ., ¹Saskatchewan Univ., ²Rani Channamma Univ., ³CROSS)

はじめに

ナノ・マイクロスケール磁気ディスクや強磁性ドットの磁化反転過程において、スピンの渦構造をとるスピンのボルテックス (以下 SV) が形成されることが広く知られている。最近我々は、中空 Fe_3O_4 サブミクロン粒子の 1 次反転曲線 (FORC) 測定から、中空粒子でも SV 状態が $T=10\text{K}\sim 300\text{K}$ の広温度範囲で実現する一方、Verwey 転移温度 ($T_v\sim 120\text{K}$) 以上で、SV 状態が不安定化することを見出した¹⁾。本研究では、中空粒子における SV 状態とその形成過程を明らかにすることを目的に偏極中性子小角散乱実験を行ったので報告する。

実験方法

中空 Fe_3O_4 サブミクロン粒子(平均粒径: $417.4\pm 0.8\text{ nm}$, 平均孔径: $211\pm 1\text{ nm}$)において、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の大観を用いて偏極中性子小角・広角散乱実験(磁場範囲 $H=1\sim -1\text{ T}$, 温度範囲 $T=10\sim 300\text{ K}$)を行った。中性子の入射方向に垂直な水平方向に磁場を印加し、磁場垂直方向の磁気散乱強度 $I(Q)_{v, \text{mag}}$ 及び磁場平行方向の磁気散乱強度 $I(Q)_{h, \text{mag}}$ を測定した。

実験結果

Fig. 1(a), (b)に $T=10\text{K}$ における $I(Q)_{v, \text{mag}}$, $I(Q)_{h, \text{mag}}$ の磁場依存性をそれぞれ示す。飽和状態である 1 T では、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$ において $Q=0.01\text{ \AA}^{-1}$ でブロードなピークが観測された。磁場の減少とともに、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$ の全体的な強度は減少し、SV 形成が示唆される $H=-0.03\text{ T}$ で強度が最小値を示すことが分かった。また、正磁場(or 1 T)で観測された $Q=0.01\text{ \AA}^{-1}$ のピークは $H=-0.03\text{ T}$ では消滅し、代わりに $Q=0.015\text{ \AA}^{-1}$ で新たなピークが観測された。一方、 $I(Q)_{h, \text{mag}}$ では、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$ とは逆に、磁場の減少とともに強度は増加し、 $H=-0.03\text{ T}$ で最大を示した。 $H=1\text{ T}$ では、飽和状態を反映して磁場垂直方向の磁気散乱強度が最大となる一方、低磁場($H=-0.03\text{ T}$)では磁場垂直方向及び平行方向の磁気散乱強度が同程度になることが分かった。

また、広角散乱から、Bragg ピーク強度が面指数に依存して $H=-0.03\text{ T}$ 近傍で最大あるいは最小を示すことを見出した。以上の結果は、低磁場($H=0\sim -0.03\text{ T}$)で SV が形成されているという FORC の実験結果と一致する。

謝辞

本中性子散乱実験はユーザープログラム (課題番号 2018B260) のもと、J-PARC 物質・生命科学実験施設で実施した。

参考文献

- 1) M. Chiba et al., AIP. Adv. 9, 035235 (2019)

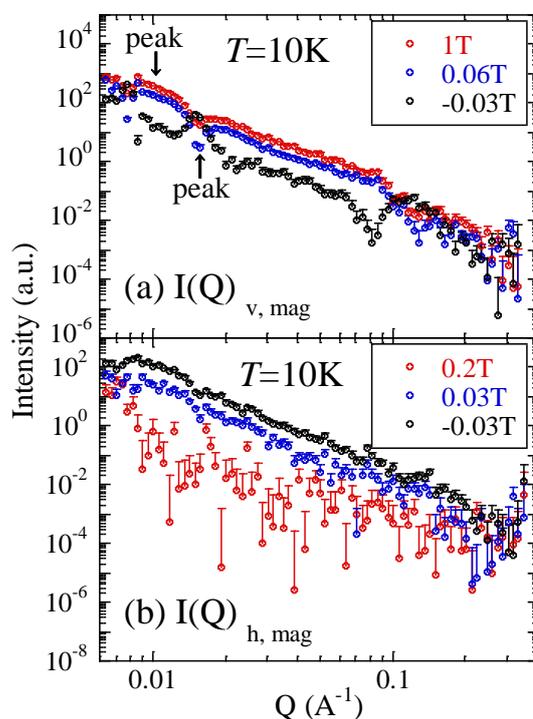


Fig. 1 Magnetic field dependence of magnetic scattering intensity in the (a) vertical and (b) horizontal directions at $T=10\text{K}$. For clarity, only upper limit of error bars is shown.

$L1_0$ -FePd/ α -Fe ナノ粒子に生ずる二種類の交換結合の可視化

松本憲志¹、佐藤良太²、チュイン・タン・トゥイ²、佐久間紀次³、寺西利治²

(¹京大院理、²京大化研、³トヨタ自動車)

Visualized Two Types of Exchange Coupling in $L1_0$ -FePd/ α -Fe Nanocomposite Magnets

Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Thang Thuy Trinh, Noritsugu Sakuma[†], Toshiharu Teranishi

(Kyoto Univ., [†]Toyota Motor Corp.)

【研究背景】 軟/硬磁性相間に働く交換結合は、ナノレベルで構造設計することにより軟磁性相の磁化反転を抑制することが可能であり、あたかも高磁化・高保磁力を有する単相磁石として振る舞うナノコンポジット磁石 (Nanocomposite magnet: NCM) が形成できると期待されてきた^[1]。ところが、様々な組み合わせの NCM がこれまで報告されてきたものの、単相磁石に比べて異方性磁場から保磁力を引き出すことが困難であった^[2]。さらに、NCM の保磁力は磁区間の相互作用、結晶子径、形状だけでなく軟/硬磁性相間の界面応力、体積比、相分離形態などが支配因子になりうるため^[2,3]、NCM の保磁力が引き出せない要因が不明瞭のままであった。そこで我々は、相図上共存が可能な $L1_0$ -FePd と α -Fe からなる NCM の単磁区ナノ粒子をターゲットにして、粒径、体積比、相分離形態を制御することにより NCM の保磁力支配因子の解明を試みた。

【実験方法】 単分散なナノ粒子を形成するために、(1) 立方体 Pd ナノ粒子 (平均稜長 14, 19, 23, 26 nm) の合成 (図 1a)、(2) Pd ナノ粒子への FeO_x 相の均一被覆 ($\text{Fe}/\text{Pd} = 53/47, 62/38, 66/34, 73/27, 75/25$ at%) (図 1b)、(3) 還元雰囲気下、530 ~ 590 °C、1 ~ 25 h での熱処理 (図 1c) の逐次合成で $L1_0$ -FePd/ α -Fe NCM を合成した。得られた試料は TEM 観察、粉末 XRD 測定、EDX 元素マッピング、XRF 測定により同定した。また、軟/硬磁性相間の交換結合の有無は 300 K における SQUID による FORC 測定から判断した。

【実験結果】 Pd/ FeO_x コア/シェルナノ粒子 (19 nm Pd、 $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$ at%) を水素雰囲気下で 540 °C、5、10、15、20、25 h で熱処理を施したところ、熱処理時間の増加に伴い保磁力の単調減少が見られた。ところが、粉末 XRD パターンから算出された $L1_0$ -FePd 相の規則化度は単調に増加し、Fe の結晶子径は変化しなかった。さらに、1 h と 25 h の熱処理で得られた NCM の相分離形態はコアシェル構造からヤヌス構造へ変態することが元素マッピングにより確認されたが、5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料の構造変態を視覚的に区別することは困難であった (図 1d,e)。つまり、電子顕微鏡観察で統計的に議論できない極わずかな相分離形態変化が NCM の保磁力減少に強く寄与していることが示された。ここで興味深いことに、FORC 解析を行ったところ 5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料はすべて高保磁力の NCM と低保磁力の NCM で構成され、熱処理時間の増加に伴い低保磁力 NCM の割合が増加することが分かった (図 1f)。これは、合成過程から考えられるわずかな相分離形態変化に伴う微少 Fe 厚増加が、ある臨界厚を境に $L1_0$ -FePd/ α -Fe 間の交換結合を劇的に弱くすることを示唆している。さらに、異なる Pd 粒径、異なる Fe/Pd 組成比から形成された NCM に対しても同様に二種類の交換結合の割合が保磁力を支配することが分かり、NCM の保磁力は極めて敏感に Fe 相の厚みに依存することが明らかになった^[4]。

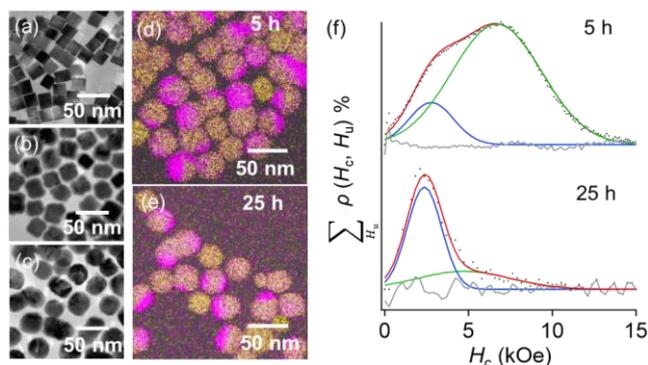


図1. (a) 19 nmのPdナノ粒子、(b) $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$ at%のPd/ FeO_x コア/シェルナノ粒子、(c) b)に対する5 h、540 °Cの熱処理後のTEM像。また、(d) 5 hまたは(e) 25 h、540 °Cで熱処理した場合でのEDX元素マッピング像(黄: Pd、紫: Fe)と(f) それぞれのFORC解析から得られた保磁力分布(黒点: 実測値、赤・青・緑: フィッティング曲線、灰: 実測とフィッティングの残差)。

参考文献

[1] R. Skomski *et al.*, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15812. [2] N. Sakuma *et al.*, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2806. [3] Q. Song *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164. [4] K. Matsumoto *et al.*, *Nanoscale Adv.*, in press.