≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 4, August 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.4.125

철원소를 함유한 분자기반 생체물질 나노입자들의 연 x선 방사광 분광 연구

이은숙 · 김대현 · 황지훈 · 이기호 · 강정수*
가톨릭대학교 물리학과, 경기 부천시 원미구 지봉로 43, 420-743

(2012년 7월 29일 받음, 2012년 8월 16일 최종수정본 받음, 2012년 8월 17일 게재확정)

이 연구에서는 헬리코박터 파이로리 페리틴, 헴, $NaM[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ 프러시안 블루(M=Co, Ni) 등의 분자기반 생체물질 나노입자들의 전자 구조를 연구하기 위하여 방사광을 광원으로 사용한 연 x선 광흡수 분광(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)과 연 x선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD) 분광법 실험을 수행하였다. 이 연구로부터 페리틴 나노 입자들을 구성하고 있는 Fe 이온들은 모두 거의 3가 (Fe^{3+})의 원자가 상태에 있으며, 프러시안 블루 나노 입자들 내의 Fe 이온들은 Fe^{2+}-Fe^{3+}의 혼합원자가 상태에 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 페리틴 내의 Fe^{3+} 이온들은 한 종류의 대칭성을 가진 국소 구조를 가지며, Fe 이온들의 자기모멘트는 모두 한 방향으로 정렬되어 있다는 사실을 발견하였다. 그리고 프러시안 블루 나노 입자들의 Fe 이온의 국소적 결합은 주로 $(CN)^-$ 리건드와의 결합에 의하여 결정된다는 것을 분광학적으로 알 수 있었다.

주제어 : 연 x선 광흡수 분광, 연 x선 자기 원편광 이색성, 페리틴, 프러시안 블루, 헴

I. 서 론

높은 큐리온도(T_C)를 갖는 새로운 자성체의 발견과 새로운 자기적 특성들에 대한 연구는 자기기록, 감지기 등의 응용연구의 측면에서뿐만 아니라 자성물리학 분야의 기초 과학적인 관점에서도 많은 관심을 받고 있다. 전자의 스핀을 기반으로 하는 자기소자 매체의 고밀도화를 위해서는 자기소자의 소형화와 나노사이즈의 새로운 나노 자성소재의 개발이 미래 원천 핵심 기술의 하나이다. 이러한 시도의 일환으로 유기물-리간드로 둘러싸인 자성 전이금속 분자들이 규칙적으로 조립된 분자자성체[1, 2], 혹은 단백질 껍질 속에 수백-수천 개 정도의 철 이온들이 들어 있는 생체 분자[3, 4], fcc 구조의 $A_nM[M(CN)_6]_m\cdot H_2O$의 일반 화학식을 가지고 있는 프러시안 블루계(Prussian Blue) 분자기반 자성체 등에 대한 연구가 활발하다[5, 6]. 전이금속 이온들을 함유한 분자자성체에서는 공명 양자 터널링 현상 등 매우 재미있는 자기적 물성들이 관찰된 바 있고[1, 2], 프러시안 블루계 분자기반 자성체는 이 물질을 구성하고 있는 전이금속 원소의 종류와 시료의 크기에 따라 스핀 전이 현상 등 여러 가지 물성의 변화를 보이므로 이러한 물성의 원인 규명은 매우 큰 중요성을 지닌다.

특히 철은 생체에 필수적인 물질로 중요한 연구대상이다. 생체분자 물질인 페리틴(ferritin) 은 모든 계의 유기체 속에 있는데, 간, 비장, 골수, 근육 등에 많이 존재한다. 페리틴은 내경이 약 8 nm이고 외경이 약 12 nm인 구 모양의 형태를 가진 철 저장 단백질(iron storage protein)로 핵심(core)과 단백질 껍질(protein shell)로 이루어져 있으며(Fig. 1(a) 참조),

*Tel: (02) 2164-4382, E-mail: kangjs@catholic.ac.kr

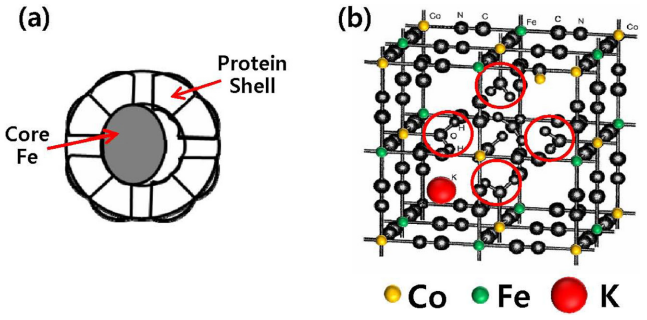

Fig. 1. (Color online) (a) Schematic sketch of the crystal structure of Ferritin. (b) Crystal structure of the $KCo[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$ Prussian Blue Analogue.

단백질 껍질은 24개의 폴리펩티드(polypeptide) 기본 단위(subunit)로 구성되어 있다. 대부분의 척추동물의 페리틴은 heavy(heart type, H)와 light(liver type, L)의 두 개의 주 기본 구성 단위를 가지는데, H와 L의 각각의 무게는 H가 약 21 kDa, L이 약 19 kDa이다. 페리틴은 Fe^{2+} 이온을 산화시켜 Fe^{3+} 산화물 핵심(ferric oxide core)으로 변하게 하는 방식으로 핵심에 Fe를 저장하게 되고, 꽉 채운 페리틴의 핵심에는 약 4500개 정도의 Fe^{3+} 이온들이 들어갈 수 있다[3,4]. 페리틴 중, 헬리코박터 파이로리 페리틴(*Helicobacter pylori* ferritin: Hpf)은 Apo(아포), low-Fe-bound, intermediate, high-Fe-bound 상태 등 크게 4 가지로 분류된다. Apo는 단백질 껍질속에 Fe가 거의 없는 상태이고, low-Fe-bound state는 약 100개 정도, intermediate는 약 1000개, high-Fe-bound state는 약 4000개 정도의 Fe를 단백질 껍질 속에 포함하고 있다[7].

$ACo[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$(A=Na, K, Rb)형의 Co-Fe계 프러시

안 블루 유사계에서 관찰된 매우 특이한 현상은 빛에 유발된 스핀 전이(photo-induced spin transition) 현상으로 low-spin (LS) 상태의 Fe^{2+}-Co^{3+}에서 high-spin(HS) 상태의 Fe^{3+}-Co^{2+}로 원자가 및 스핀 상태의 전이가 일어난다고 보고된 바 있으며[5], FC와 ZFC 자기화 곡선에서는 스핀유리 형태의 거동이 관찰되었다[6]. $ACo[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$계 프러시안 블루 화합물의 결정구조는 Fig. 1(b)에서 보여 주고 있다. 이 그림에서 노란색과 연두색의 작은 구는 각각 Co와 Fe 이온들을 표시하며, 빨간색의 큰 구는 K 이온들을 표시한다. 그리고 (CN) 리건드와 H_2O 분자들은 검은색의 구들로 나타내었다. 한편 강유전체와 자성체를 이용한 복합나노(nano-composite) 입자들에 대한 연구에서 나노 입자들의 모양, 크기, 제조 조건 등을 조절함으로써 복합나노 입자의 여러 가지 물리적 성질들을 조절할 수 있음이 발견되었는데[8, 9], 이러한 발견은 복합 나노 물질이 자성과 강유전성을 동시에 나타내는 다기능 물질의 후보가 될 수 있음을 보여준다.

철 이온을 함유한 분자기반 자성체, 생체분자, 혹은 전이금속 분자자성체 등에서 관찰된 재미있는 자기적 물성들의 원인을 규명하기 위해서는 자성체 나노 입자들을 구성하고 있는 전이금속 이온의 원자가(valence state), 스핀배열 상태, 나노 입자들의 전자 구조의 연구가 매우 중요하다. 그러나 생체분자와 분자기반 자성체들의 시료의 크기에 따른 물성 변화의 원인 규명이나 이들의 전자 구조에 관한 체계적인 실험 연구는 아직 미흡한 실정이다. 또한 나노 사이즈에서의 전자 구조와 덩치(bulk) 상태의 전자 구조의 차이점에 관한 연구도 아직까지 보고된 바 없다. 나노 자성체 입자들의 전자구조와 스핀구조를 결정하려면 방사광을 이용한 분광학적 연구가 필수적이다. 특히 연 x선 자기 원편광 이색성(soft x-ray magnetic circular dichroism: XMCD)과 연 x선 광흡수 분광법(soft x-ray absorption spectroscopy: XAS)은 원소 특유의(element-specific) 국소적 전자 구조 및 스핀 구조를 직접 관찰할 수 있는 매우 좋은 실험 방법이다[10-13].

이 연구에서는 XMCD와 XAS 분광법을 이용하여 Fe 이온을 기반으로 하는 Hpf 페리틴과 헴 생체분자들과 Fe, Co 이온들을 포함한 $NaM[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$(M=Co, Ni)형의 프러시안 블루계 자성체 등의 자성 나노 입자들의 전자 구조 및 스핀 구조를 연구하였다.

II. 실험방법

이 연구에 사용된 Hpf 시료들은 모두 분말(powder)형태로 준비하였다. Hpf 결정을 10 mM Fe^{2+} 황산암모늄 용액에 녹이면 Hpf 결정이 붉은색을 띠는데. 이것은 철이 단백질에 의해 산화되는 것을 나타낸다. Apo(아포), low-Fe-bound, intermediate, high-Fe-bound 상태는 실온에서 다음과 같이 준비되었다. 정화한 Hpf 결정을 모액(0.13 M Hepes, pH 7.5, 0.26 M sodium citrate, 20 % isopropanol)에 녹이면 low-Fe-bound 상태라 한다. low-Fe 상태를 10 mM 에틸렌디아민사아세트산과 10 mM 디티온산나트륨이 포함되어 있는 모액에 0.5 h 반응시키면 Apo 상태가 된다. low-Fe 상태를 각각 0.1~0.3 mM과 1~10 mM Fe^{2+} 황산암모늄과 2 mM 아디티온산염을 포함하는 모액에 0.5~2 h 반응시켜 intermediate와 high-Fe-bound 상태의 Hpf 시료를 준비하였다[7]. $NaCo[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$형의 프러시안 블루계 나노입자들의 제조 과정은 다음과 같다. 우선 0.07 g의 $K_3[Fe(CN)_6]$을 3 ml의 formamide에 희석시킨 후(용액 A), 여기에 0.07 g의 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$와 2 ml의 formamide(용액 B)를 추가한 후 잘 섞어 주었다. 이러한 과정은 상온에서 진행되었다. 이러한 반응을 거치면 혼합물은 검은 자주색으로 변하는데 이 혼합물을 약 2시간 정도 더 흔들어 주었다. 다음 단계로 원심분리기를 사용하여 고체입자들을 분리시킨 후 물로 3번 씻어주고 잘 말렸다[14]. 헴시료의 제조과정은 참고문헌[15]에 기술되어 있는 과정과 같다.

연 x선 광전자 흡수 분광(XAS) 실험과 연 x선 자기 원편광 이색성(XMCD) 실험은 포항 가속기 연구소(PLS)의 2A 언듈레이터 빔라인에서 이루어 졌다. 분석 챔버의 기본 진공은 약 1×10^{-10} Torr의 초고진공 상태였다. XAS/XMCD 측정에는 원편광된 빛을 사용하였으며, 실험 데이터는 시료의 전류를 측정하는 총 전자 산출법(total electron yield: TEY)을 이용하여 저장하였다. XMCD 측정을 위하여 시료에 걸어준 외부 자기장은 약 6000 G(0.6 T)였다. 측정 시 시료들의 온도는 약 80 K과 상온(300 K)에서 모두 데이터들을 측정하였다. 하지만 이 시료들이 모두 절연체인 이유로 인하여 80 K에서는 시료들이 charging 현상을 나타내어 측정 데이터들의 질이 매우 나빠 이 논문에서 보고하는 데이터들은 모두 상온에서 측정한 데이터들이다. 이 논문에 사용한 XAS 및 XMCD 스펙트럼들의 에너지 분해능은 입사 빛 에너지(hν)가 hν = 700 eV 근처에서 약 100 meV이다. 이 논문에 사용한 모든 데이터들은 입사 빛의 세기(flux)에 대하여 규격화된 데이터들이다.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 2(a)는 high-state 페리틴 시료, 헴 시료, 2 종류의 $NaM[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$(M=Co, Ni) 형의 프러시안 블루 시료들의 Fe 2p3d 전이에 의한 Fe 2p XAS 스펙트럼을 보여 준다. Fe 2p XAS 스펙트럼은 주로 Fe 2p 내각준위에서 비어있는 3d 상태로의 전이를 반영하므로 각 시료의 Fe 이온에서

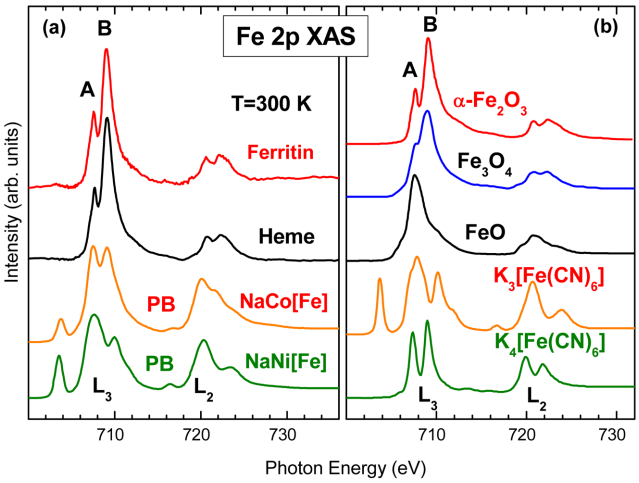

Fig. 2. (Color online) (a) Fe 2p XAS spectra of high-state ferritin, Heme, and NaM[Fe(CN)$_6$]·H$_2$O (M=Co, Ni) Prussian Blue analogues. (b) Fe 2p XAS spectra of reference Fe oxides, including trivalent α-Fe$_2$O$_3$, mixed-valent Fe$_3$O$_4$, and divalent FeO. Also shown are Fe 2p XAS spectra of K$_3$[Fe^{3+}(CN)$_6$] and K$_4$[Fe^{2+}(CN)$_6$] [17] cyanide molecules.

3d 준위에 몇 개의 전자가 차 있는지에 따라 스펙트럼의 모양이 달라지므로, Fe 이온의 원자가를 알 수 있는 좋은 실험 방법이다. 분자기반 나노 생체물질을 구성하고 있는 Fe 이온들이 어떤 원자가 상태에 있는지 알기 위하여, Fig. 2(b)에서 몇 가지 대표적인 Fe 산화물 참고 물질들의 Fe 2p XAS 스펙트럼들을 보여 주었다. 여기서는 우선 명목상의 원자가(nominal valence)가 각각 2가 (Fe^{2+}), 3가(Fe^{3+}), Fe^{2+}-Fe^{3+}의 혼합원자가 상태인 Fe 산화물에 해당하는 FeO[16], α-Fe$_2$O$_3$[17], Fe$_3$O$_4$[16]의 Fe 2p XAS 스펙트럼들과 분자결합을 하고 있는 K$_3$[Fe^{3+}(CN)$_6$] [18]과 K$_4$[Fe^{2+}(CN)$_6$][18] 시안화물 분자들의 Fe 2p XAS 스펙트럼들을 선택하였다. 이 비교에 의하면 페리틴과 헴 시료들의 Fe 2p XAS 스펙트럼의 모양이 Fe^{3+}가 상태인 α-Fe$_2$O$_3$와 매우 유사한 반면 FeO와 Fe$_3$O$_4$와는 상당히 다른 것을 알 수 있다. 따라서 이들에서 Fe 이온들의 원자가가 Fe^{3+} 상태에 매우 가깝다는 것을 알 수 있다.

한편 프러시안 블루 시료들의 시료들의 Fe 2p XAS 스펙트럼의 모양은 K$_3$[Fe^{3+}(CN)$_6$]와 K$_4$[Fe^{2+}(CN)$_6$]이 섞인 형태를 보인다. 이 논문에는 포함시키지 않았으나 K$_3$[Fe^{3+}(CN)$_6$]와 K$_4$[Fe^{2+}(CN)$_6$]의 스펙트럼들이 각각 분자 결합된 Fe^{2+} 상태와 Fe^{3+} 상태를 대변한다고 가정하고, K$_3$[Fe^{3+}(CN)$_6$]와 K$_4$[Fe^{2+}(CN)$_6$]의 XAS 스펙트럼들의 가중 합(weighted sum)을 이용하여 NaCo[Fe(CN)$_6$]·H$_2$O의 XAS 스펙트럼을 fitting 보았는데, 이 fitting 결과에 의하면 Fe 원자가는 약 v(Fe) ≈ 2.4를 얻었다[19]. 그러므로 프러시안 블루 시료들 내의 Fe 이온들은 Fe^{2+}-Fe^{3+}의 혼합원자가 상태에 있다는 것을 알 수 있다. 그러므로 프러시안 블루의 빛에 유발된 스핀 전이현상을 단순하게 LS Fe^{2+}-Co^{3+} → HS Fe^{3+}-Co^{2+}의 원자가/스핀 전이에 의한 것으로 해석하는 것은[5] 무리가 있다고 생각된다.

그런데 여기서 한 가지 특이한 발견 사실은 프러시안 블루 시료들의 Fe 2p XAS 스펙트럼의 모양이 고체상태의 Fe^{3+} 상태의 산화물의 스펙트럼 모양과는 매우 다른 반면, 분자 상태의 K$_n$[Fe^{3+}(CN)$_6$](n = 3, 4)의 스펙트럼 모양과 매우 유사하다는 점이다. 이러한 차이점은 NaM[Fe(CN)$_6$]·H$_2$O(M=Co, Ni) 프러시안 블루의 Fe 이온들이 (CN)$^-$ 리건드와 매우 강한 공유 결합(covalent bonding)을 하고 있지만 H$_2$O의 O(산소)에는 매우 약하게 결합되어 있다는 사실을 반영하는 것으로 보인다. Fig. 1(b)의 ACo[Fe(CN)$_6$]·H$_2$O계 프러시안 블루 화합물의 결정 구조를 보면, Fe 원자의 가장 가까운 이웃 원자들은 (CN)$^-$ 리건드이며 Co 원자의 가장 가까운 이웃 원자들은 H$_2$O 분자들임을 알 수 있다. 그러므로 이러한 결정 구조는 프러시안 블루에서 Fe 이온과 이웃 이온들과의 결합이 K$_n$[Fe(CN)$_6$] 시안화물 분자들에서와 유사하게 주로 (CN)$^-$ 리건드와의 결합에 의하여 결정된다는 Fe 2p XAS의 발견을 뒷받침한다고 생각된다.

Fig. 3(a)는 high-state 페리틴 시료의 Fe 2p XMCD 스펙트럼을 보여 준다. 윗 패널의 검은색과 빨간 색의 스펙트럼은 각각 오른 편광에 의한 흡수스펙트럼과 (ρ+) 왼 편광에 의한 흡수스펙트럼을 (ρ–) 나타내며, 아래 패널에서 보여 준 파란색의 스펙트럼은 ρ+와 ρ–의 차이(Δρ = ρ$^+$-ρ$^-$)를 나타내

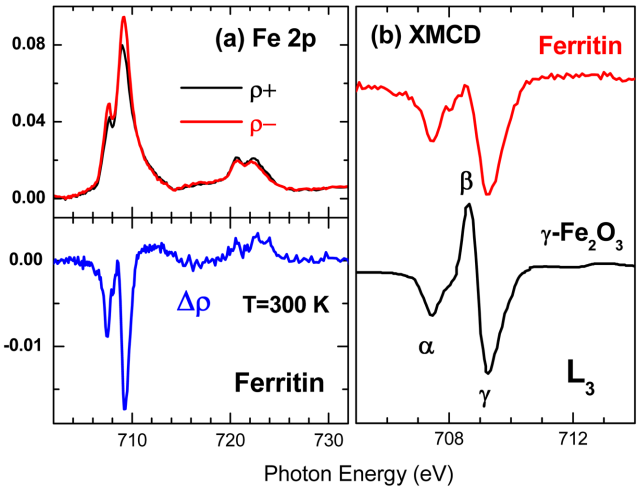

Fig. 3. (Color online) (a) Fe 2p XMCD spectra of high-state ferritin. The top panel shows the two Fe 2p absorption spectra, obtained with different photon helicities, one with the right circular polarization (ρ+) and the other with the left circular polarization (ρ–). The bottom panel shows the difference between them (Δρ = ρ$^+$-ρ$^-$), which corresponds to the XMCD spectrum. (b) Comparison of the Fe 2p XMCD spectra of high-state ferritin and γ-Fe$_2$O$_3$.

는데, Δρ가 XMCD 스펙트럼에 해당한다. 일반적으로 XMCD 스펙트럼에 대한 합 규칙(sum rule)을 적용하여 전이금속 원소의 2p XMCD 스펙트럼을 정량적으로 분석하면 해당 전이금속 이온의 스핀자기 모멘트와 오비털 자기 모멘트를 각각 결정할 수 있으나[13], 이번 연구에 사용된 페리틴 시료의 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 질이 그다지 좋지 못하여 정량적인 분석을 생략하고 대신 대표적인 Fe 산화물 참고물질의 Fe 2p XMCD 스펙트럼과 비교하여 페리틴 시료의 스핀 구조를 이해하고자 한다(Fig. 3(b) 참조). 또한 다른 종류의 페리틴 시료들과, 헴시료, 프러시안 블루 시료들에 대해서도 XMCD 측정을 시도하였으나 시료들의 charging 문제 때문에 Fe 2p XMCD 스펙트럼을 얻지 못하였다.

Fig. 3(b)에서는 페리틴 시료의 XMCD 스펙트럼을 참고물질로 선택한 준강자성 바닥 상태를 가지는 γ-Fe_2O_3의 XMCD 스펙트럼을[17] 비교하였다. 페리틴 시료의 Fe 2p XMCD 스펙트럼의 $L_2(2p_{1/3})$ 부분은 다소 noisy하고 선모양이 broad하여 선모양을 분석하기가 쉽지 않으므로, XMCD 스펙트럼 중 $L_3(2p_{2/3})$ 부분만 확대하여 비교하였다. 먼저 참고물질인 γ-Fe_2O_3은 스피넬 구조를 가진 준강자성 물질로 α와 γ 피크들은 둘 다 정팔면체 대칭성(octahedral symmetry: O_h)을 가진 Fe^{3+} 이온들에 의한 피크이며, β 피크는 정사면체 대칭성(tetrahedral symmetry: T_d)를 가진 Fe^{3+} 이온들에 의한 피크이다. γ-Fe_2O_3의 XMCD 스펙트럼에서 α와 γ 피크들의 부호(< 0)와 β 피크의 부호(> 0)가 반대인 이유는 γ-Fe_2O_3 스피넬 산화물에서 O_h site의 Fe^{3+} 이온에 의한 자기모멘트와 T_d site의 Fe^{3+} 이온에 의한 자기모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬해 있기 때문이다. 그런데 O_h site의 자기모멘트가 T_d site의 자기모멘트 보다 커서 전체적으로는 준강자성을 가지게 된다. 이와는 대조적으로 페리틴 시료의 XMCD 스펙트럼에서는 γ-Fe_2O_3의 α와 γ 피크에 해당하는 피크들은 관찰되지만, β 피크에 해당하는 피크는 거의 무시할 정도이다. 그러므로 이러한 비교로부터 페리틴 내의 Fe^{3+} 이온들은 O_h 한 종류의 대칭성만을 가지고 있으며, Fe^{3+} 이온들의 자기모멘트는 모두 한 방향으로 정렬되어 있다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

이 연구에서는 방사광을 이용한 연 x-선 흡수 분광법(XAS)과 연 x선 자기 원편광 이색성(XMCD)을 이용하여 Fe 이온들을 포함하고 있는 분자기반 나노 생체물질인 헬리코박터 파이로리 페리틴과 헴, $NaM[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$(M=Co, Ni) 형의 프러시안 블루 시료들을 구성하고 있는 Fe 이온들의 국소적 원자가 상태와 스핀 구조를 포함한 전자 구조를 연구하였다. Fe 2p XAS 측정 결과로부터 헬리코박터 파이로리 페리틴을 구성하고 있는 Fe 이온들은 모두 거의 +3가의 원자가 상태에 있다는 것과 프러시안 블루 시료들 내의 Fe 이온들은 Fe^{2+}-Fe^{3+}의 혼합원자가 상태에 있다는 것을 발견하였다. 헬리코박터 파이로리 페리틴의 Fe 2p XMCD 측정결과에 의거하여 페리틴 내의 Fe^{3+} 이온들의 자기모멘트는 모두 한 방향으로 정렬되어 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 프러시안 블루의 Fe 이온과 이웃 이온들과의 결합은 주로 $(CN)^-$ 리건드와의 결합에 의하여 결정 되어지며 Fe 이온의 3d 오비털과 O 리건드(H_2O의 O)의 2p 오비털과의 결합은 매우 약하다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 연 x선 분광 실험 연구로부터 분자기반 나노 생체물질들은 Fe와 주위 리건드 이온들 간의 국소적 결합 방식에 따라 이들을 구성하고 있는 Fe 이온들의 원자가가 결정되며, 따라서 Fe 이온들의 국소적 원자가가 이들의 자기적 물성에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구에 사용된 페리틴, 헴, 프러시안 블루계 시료들을 각각 제공해 주신 김경현 교수님(고려대학교), 김필 교수님(가톨릭대학교), 양인상 교수님(이화여자 대학교)과 페리틴의 자기적 물성에 관하여 좋은 정보와 토론을 해 주신 서병진 교수님(가톨릭대학교)께 감사 드린다. 그리고 방사광 실험에 도움을 주신 2A 빔라인의 김재영 박사님께도 감사 드린다. 이 논문은 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(No. 2011-0022444), 방사광 분광 실험이 수행된 포항가속기 연구소는 교육과학기술부(MEST)와 포스텍의 지원을 받고 있다.

참고문헌

[1] D. Getteschi, A. Caneschi, L. Pardi, and R. Sessoli, Science **265**, 1054 (1994).
[2] B. Babara and L. Gunther, Phys. World **12**, 35 (1999).
[3] D. D. Awschalom, J. F. Smyth, G. Grinstein, D. P. DiVincenzo, and D. Loss, Phys. Rev. Lett. **68**, 3092 (1992).
[4] S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann, and M. Chaparala, Science **268**, 77 (1995).
[5] D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P. A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antoniett, and C. Sanchezet, Nat. Mater. **3**, 787 (2004).
[6] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanda-Riba, S. R. Shinde, S. B. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh, Science **303**, 661 (2004).
[7] K. J. Cho, H. J. Shin, J.-H. Lee, K.-J. Kim, S. S. Park, Y. Lee, C. Lee, S. S. Park, and K. H. Kim, J. Mol. Biol. **390**, 83 (2009).
[8] S. Mornet, C. Elissalde, O. Bidault, F. Weill, E. Sellier, O.

Nguyen, and M. Maglione, Chem. Mater. **19**, 987 (2007).
[9] D. H. Kim, H. J. Lee, G. Kim, Y. S. Koo, J. H. Jung, H. J. Shin, J.-Y. Kim, and J.-S. Kang, Phys. Rev. B **79**, 033402 (2009).
[10] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
[11] G. van der Laan and I. W. Kirkman, J. Phys. Condens. Matter **4**, 4189 (1992).
[12] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
[13] J.-S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, W. S. Jeon, D.-Y. Jung, S. W. Han, K. H. Kim, K. J. Kim, and B. S. Kim, J. Kor. Phys. Soc. **40**, L402 (2002).
[14] N. Van Minh, P. Kim Phu, and I.-S. Yang, J. Kor. Phys. Soc. **53**, 3559 (2008).
[15] O.-H. Kwon, S. Kim, D.-H. Hahm, S. Y. Lee, and P. Kim, J. Microbiol. Biotechnol. **19**, 604 (2009).
[16] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R. L. White, Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
[17] J.-Y. Kim, T. Y. Koo, and J.-H. Park, Phys. Rev. Lett. **96**, 047205 (2006).
[18] C. C. dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, and M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6653 (2000).
[19] E. S. Lee and J.-S. Kang, unpublished data (2012).

Soft x-ray Synchrotron Radiation Spectroscopy Study of Molecule-based Nano Bioparticles Containing Fe

Eunsook Lee, D. H. Kim, Jihoon Hwang, Kiho Lee, and J.-S. Kang*
Department of Physics, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

(Received 29 July 2012, Received in final form 16 August 2012, Accepted 17 August 2012)

By employing soft x-ray absorption spectroscopy (XAS) and soft x-ray magnetic circular dichroism (XMCD), the electronic structures of molecule-based nano bioparticles, such as *Helicobacter pylori* ferritin (*H. pylori* ferritin), Heme, $NaM[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$-type Prussian Blue (M=Co, Ni) analogue, have been investigated. The measured Fe 2p XAS spectra reveal that Fe ions are trivalent (Fe^{3+}) in *H. pylori* ferritins, while they are in the Fe^{2+}-Fe^{3+} mixed-valent states in $NaM[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ Prussian Blue analogues (M=Co, Ni). According to the Fe 2p XMCD spectrum of high-state *H. pylori* ferritin, all the Fe^{3+} ions have the same local symmetry and their magnetic moments are aligned in the same direction. It is also found that the Fe 3d orbitals in $NaM[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ have a strong covalent bonding to $(CN)^-$ ligands, but with a very weak bonding to the 2p orbitals of O ligands.

Keywords : XAS, XMCD, ferritin, prussian blue analogue, heme