

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年 5月18日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04593

研究課題名(和文) 化学合成された非磁性金属ナノ構造体の磁気光学応答：電子構造・マグネトプラズモン

研究課題名(英文) Magneto-optical properties of chemically-synthesized nanoarchitectures made of non-magnetic metals: Electronic structures and magnetoplasmon

研究代表者

八尾 浩史 (Yao, Hiroshi)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：20261282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学合成された様々なナノ物質系の磁気円二色性(MCD)を評価した。その結果、(1)アルカンチオール保護のAgナノ粒子のMCDスペクトルは表面プラズモン(LSPR)領域で1次微分型の大きな信号を示したが、そのローブは左右非対称である事を見出した。(2)バンド間遷移とLSPRが重なるAuについて、LSPRが消失するサイズの粒子の信号を利用する事でAuナノ粒子のマグネトプラズモンの分離に成功した。(3)様々なAgナノプリズムのMCD応答を評価し、双極子型と四重極子型で著しい違いを観測した。四重極型LSPRでは単一ピークの信号を示し、LSPRのモードを容易に識別する手法と成り得る可能性を提案した。

研究成果の概要(英文)：Magneto-optical (MO) properties of non-magnetic metal nanoparticles were examined by magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy. (1) In Ag nanospheres, a derivative-like MCD signal was observed. The magnetoplasmonic oscillation with a lower frequency provided a stronger MO amplitude compared to that with a higher frequency giving asymmetric bisignated lineshapes. (2) MO activity was demonstrated in Au nanoparticles. We found an efficient method to separate the effects of intraband Drude and interband transitions in MCD spectra using an approximation that the optical response of the nanoparticle with a size for the disappearance of LSPR is dominated by interband transitions. (3) In Ag nanoprisms, a derivative-like MCD signal was observed at the energy of dipolar LSPR. In contrast, that for in-plane or out-of-plane quadrupolar LSPR showed a single peak that corresponds to the position of its extinction maximum, suggesting that MCD spectroscopy is effective for easy identification.

研究分野：物理化学

キーワード：磁気円二色性 マグネトプラズモン 配位子保護金属ナノ粒子 局在表面プラズモン ファラデー効果  
魔法数 魔法数クラスター

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 磁場の影響のもとで円偏光が物質中を進む時に受ける様々な変調(磁気光学効果)は、物質の電子遷移が左右の円偏光に対して同等でない応答を示す事から生じる。特に、磁場環境下での左右円偏光に対する物質の吸収応答の違いは「磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism: MCD)」と呼ばれ、一般に磁性材料に於いては大きな効果(応答)を示すが、非磁性金属に対しては殆どその効果が観測されないのが普通である。

(2) 直径がおおよそ 2 nm 以下の貴金属(Au や Ag)ナノクラスターは、いわゆる分子的な振る舞いをする化合物である。一方、そのサイズが 2 nm より大きくなると、いわゆる金属的振る舞いをするナノ粒子となり、ナノ構造体内部の自由電子の共鳴振動に起因する局在型「表面プラズモン共鳴(LSPR)」が発現する。LSPR が出現する波長(周波数)は、金属の種類やサイズ、形状(球形・ロッド状...等)、配列、周りの媒体の誘電率などに大きく依存する事はよく知られた事実であり、また、ナノ粒子表面においては、入射光電場に対して数倍から数十倍の大きさの光電場増強も誘起される。この様な観点から近年、金属ナノ構造体を利用したプラズモニクスの研究が、基礎・応用の両分野において著しく発展している。

ところで、金属ナノ粒子の LSPR は入射光の電場振動成分と共鳴応答する事で発現するが、別の視点から考えると、左円偏光と右円偏光で考えた時の「circular

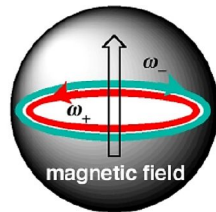


図1: マグネトプラズモンの発現

plasmonic mode」の周波数が全く同じである事に対応する。もしこの状況下で磁場をかけたらどうであろうか。左回りの circular plasmonic mode は円周の外側にローレンツ力を受け、右回りの mode は内側に力を受ける。その結果、復元力に差が現れるため、2つの circular plasmonic mode の周波数は分裂する(  $\omega_+$  と  $\omega_-$ : 図 1 参照)。これがマグネトプラズモンと呼ばれるものである。研究開始当時、非磁性金属の磁気光学応答に関わる研究のほとんどは、理論的要素の高いものや、リソグラフィを用いてプリデバイスを作製する様な応用的立場を意識したものが中心であり、化学的な立場からプラズモニクスを俯瞰する研究、即ち、ナノ構造体(ナノ粒子)の形態や組成、とりわけ、表面状態(構造)などに着目して研究された例はほぼ皆無であった。

## 2. 研究の目的

MCD を中心とする分光測定を通して、 化

学的に合成した非磁性金属ナノクラスター、特に、興味深い構造に起因して特徴的な電子構造を持つ Au あるいは Ag の魔法数ナノクラスターや、そこに Pd 等のヘテロ原子をドープした多元金属ナノクラスターの電子状態を高精度に解析する事、 化学的に合成した、様々なサイズや形態(球・プレート等)、組成を持つ非磁性金属ナノ構造体(Au や Ag ナノ構造体)が発現するマグネトプラズモンの特性を明らかにし、これらナノ構造体の磁性・内部組成・形態、とりわけ表面状態との関連を明らかにする事、が研究目的である。

については、構造が決定、あるいは理論的に推測されている魔法数 Au あるいは Ag ナノクラスターや、二元金属ナノクラスター(特に Au や Ag を中心とし、ヘテロ原子がドープされた系)の溶液合成およびその MCD 計測を行い、理論計算から予測されている構造・電子状態の情報も利用して電子構造の高精度解析を行う。 に関しては、金属的振る舞いをする比較的サイズの大きな金属ナノ構造体を、様々な配位子・界面活性剤を巧みに利用して化学的に合成し、そのマグネトプラズモン特性を解析して、ナノ構造体の磁性、サイズ、組成、形態や表面状態との関連等を明らかにする。

## 3. 研究の方法

次に示す各手法により、本研究を実施した。

(1) MCD 応答にみる非磁性金属(魔法数)ナノクラスターの電子状態の高精度解析、具体的には、水溶性チオール配位子やホスフィン配位子で保護された Au や Ag、あるいは Pd 原子がドープされたナノクラスターの作製とポリアクリルアミド電気泳動による分画、その試料の同定、更には電子吸収・MCD 測定、合わせて同時デコンボリューション法による電子状態の高精度解析を行った。

(2) 様々な金属イオンの溶液還元法を適用して種々のサイズを持った球状の非磁性貴金属ナノ粒子を作製し、それぞれのマグネトプラズモン特性を、MCD 計測を通じて評価、特にサイズや表面状態との関連を調べた。

(3) ナノ構造体の形と LSPR 特性に注目し、様々な形状を持つ貴金属ナノ構造体(ナノプレート、ナノキューブ等)の作製を試みると共に、MCD 測定によってその異方性ナノ構造体のマグネトプラズモン特性を詳しく調べた。更にプラズモン共鳴周波数の制御を目指して AuAg 合金型ナノ構造体を作製し、そのマグネトプラズモン特性の評価も試みた。

## 4. 研究成果

(1) 様々なサイズや形態・組成を持つ非磁性金属(貴金属)ナノ構造(ナノクラスターが

らナノ粒子まで)の化学合成、MCD 測定による電子状態の高精度解析、更にはプラズモニックナノ金属が有する「マグネトプラズモン」の特性を明らかにする事を目的に研究を展開した。

(2) 水溶性チオール配位子で保護された Au や Ag、あるいは Pd 原子が合金化されたナノクラスタの作製とゲル電気泳動による分画・同定、更には吸収・CD・MCD 測定を中心とする分光的評価により、魔法数クラスタの詳細な電子状態に関する知見を得た。

グルタチオンを配位子に、Au ナノクラスタに Pd 原子をドーピングする 2 元合金系ナノクラスタ作製に成功した。このクラスタはコアシェル構造を取り、Pd(core)-Au(shell)であった。その UV-vis 吸収特性には特徴的な構造が無いにも拘わらず、CD 信号には大きな正負のコットン効果が見られた。この原因を MCD 測定によって調べた所、隠れた電子遷移の存在が明らかとなった。また AuAg 2 元系合金系ナノクラスタの作製にも取り組み、魔法数分画を行った。その結果、25 量体、18 量体のクラスタを選択的に取り出す事に成功し、その不斉光学応答に関する新しい知見を得る事ができた。特に Ag を高濃度ドーピングした時、AuAg18 量体のクラスタに限って不斉光学応答は増大化した。

(3) 様々なチオールで表面保護された、サイズが 2 nm 以上のプラズモニック貴金属ナノ粒子 (Au および Ag ナノ粒子) の化学合成と磁気光学応答測定に関わる研究を実施した。特に、Ag はバンド間遷移と表面プラズモン共鳴に関わるバンド内遷移がエネルギー的に分離されているため、マグネトプラズモンの特徴を高精度に測定、解析することができる。この様な観点から、まずアルカンチオールで保護されたサイズの異なる Ag ナノ粒子を作製し、その MCD 測定を行った。その結果、表面プラズモン出現領域では 1 次微分型 (derivative-like) の大きな MCD 信号が観測されたが、そのローブの形は低エネルギー側の方が信号強度は大きく、左右非対称であった (図 2 に代表的なスペクトルを示す)。

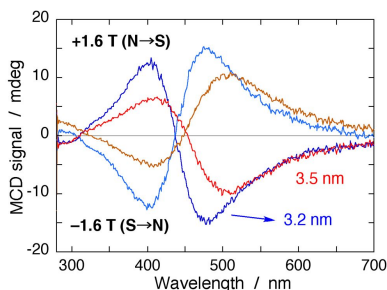


図 2 アルカンチオール保護 Ag ナノ粒子の MCD 応答

また、サイズが大きい粒子程、マグネトプラズモンの信号強度は大きくなり、非対称性も小さくなった。この非対称性の原因は、円偏光に因って誘起される自由電子の円運動が粒子の最表面側にはみ出すことにより、チオ

レート電子状態を巻き込んだ結果である事を明らかにした。更に、チオレート保護 Au ナノ粒子も作製し、マグネトプラズモンの特徴を調べた。Au の場合はバンド間遷移がプラズモン共鳴領域と重なるため、定量的な解析は容易ではない。しかし、プラズモンが消失する閾値の 2 nm のナノ粒子の信号を巧みに利用してプラズモン共鳴とバンド間遷移を実験的に分離できる手法を見出すと共に、それを利用して Au ナノ粒子が示すマグネトプラズモン信号の非対称性に関する新たな知見を得た。

(4) 様々な形態を持つ銀ナノ構造体の化学合成と、その MCD 測定を中心とする局在表面プラズモン (LSPR) 応答 (マグネトプラズモン) の特徴を、特にプラズモンモードの違いに注目して解明する研究に注力した。まず、Ag ナノプリズムの化学合成と磁気光学応答に関わる研究に取り組んだ。Ag ナノプリズムの作製は相当の複雑さを伴ったが、様々なアスペクト比を有する Ag ナノプリズムの作製に成功し、その MCD 応答を世界で初めて明らかにした。消衰 (extinction) スペクトルには双極子型 LSPR に起因する吸収の他に、in-plane 及び out-of-plane モードの四重極子型 LSPR に起因する吸収が明瞭に観測され、形態が高度に制御されたナノプリズムである事が分かった。一方、MCD 応答は双極子型と四重極子型で著しい違いが観測された。双極子型 LSPR では、これまで同様に derivative-like な信号が観測されたが、四重極子型 LSPR では、単一ピークの信号であった。これは明らかに自由電子の磁場に対する応答の違いがある事を示し、その理由を電子に対するローレンツ力の働き方の違いから説明する事に成功した。更にこの現象を詳細に検討するため、四重極子型 LSPR がより明瞭に示す Ag ナノキューブの作製にも取り組み、MCD 評価を行った。その結果、確かに四重極子型 LSPR の MCD 応答は単一ピークを示すものの、より厳密には、吸収ピークに比べてブルーシフトを示す事が分かった。この理由は未だ明らかではないが、四重極子型マグネトプラズモンに複数の信号が含まれている可能性を示唆しているものと思われる。

## 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 17 件)

- H. Yao, T. Shiratsu, Multipolar surface magnetoplasmon resonances in triangular silver nanoprisms studied by MCD spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 査読有, 761–768 (2017)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11216
- H. Yao, S. Tsubota, Water-soluble

phosphine-protected Au<sub>9</sub> clusters: Electronic structures and nuclearity conversion via phase transfer, *Chem. Phys.*, **493**, 査読有, 149–156 (2017)  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2017.07.001  
H. Yao, T. Shiratsu, Improving the quality of electrophoretically-fractionated chiral Au<sub>38</sub>(SG)<sub>24</sub> nanoclusters through a stepwise phase-transfer extraction process: Absorption and CD spectroscopic study, *Chem. Lett.*, **46**, 査読有, 104–107 (2017)  
DOI: 10.1246/cl.160946  
H. Yao, T. Enseki, Organic ion-pair charge-transfer (IPCT) nanoparticles: Synthesis and photoinduced electrochromism, *Langmuir*, **33**, 査読有, 219–227 (2017)  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03618  
A. Mototsuji, T. Shoji, Y. Wakisaka, K. Murakoshi, H. Yao, Y. Tsuboi, Plasmonic optical trapping of nanometer-sized J-/H-dye aggregates as explored by fluorescence microspectroscopy, *Opt. Express*, **25**, 査読有, 13617–13625 (2017)  
DOI: 10.1364/OE.25.013617  
H. Yao, Chiral ligand-protected gold nanoclusters: considering the optical activity from a viewpoint of ligand dissymmetric field, *Prog. Nat. Sci. Mater. Intl.*, **26**, 査読有, 428–439 (2016)  
DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.08.006  
H. Yao, R. Kobayashi, Y. Nonoguchi, Enhanced chiroptical activity in glutathione-protected bimetallic (AuAg)<sub>18</sub> nanoclusters with almost intact core-shell configuration, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 査読有, 1284–1292 (2016)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09429  
H. Yao, T. Shiratsu, Individual and collective modes of surface magnetoplasmon in thiolate-protected silver nanoparticles studied by MCD spectroscopy, *Nanoscale*, **8**, 査読有, 11264–11274 (2016)  
DOI: 10.1039/C6NR00631K  
H. Yao, M. Iwatsu, Water-soluble phosphine-protected Au<sub>11</sub> clusters: Synthesis, electronic structure and chiral phase-transfer in a synergistic fashion, *Langmuir*, **32**, 査読有, 3284–3293 (2016)  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00539  
H. Yao, T. Funada, Organic nanoparticles of an extended  $\pi$ -conjugated styryl dye: Modulation of fluorescence peak energy and intensity in the near-infrared (NIR) region, *J. Photochem. Photobiol. A*, **330**, 査読有, 140–149 (2016)  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.08.003  
H. Yao, C. Fukui, Size and morphology

effects on the fluorescence properties of  $\pi$ -conjugated poly(*p*-phenylene) polyelectrolyte nanoparticles synthesized via polyion association, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 査読有, 2945–2953 (2016)  
DOI: 10.1039/C5TC03337C  
T. Shiratsu, H. Yao, Magnetic circular dichroism (MCD) of thiolate-protected plasmonic gold nanoparticles: Separating the effects of interband transitions and surface magnetoplasmon resonance, *J. Nanophoton*, **10**, 査読有, 046004 (2016)  
DOI: 10.1117/1.JNP.10.046004  
C. Fukui, H. Yao, Fluorescent  $\pi$ -conjugated polymer nanoparticles: A new synthetic approach based on nanoagglomeration via polyion association, *J. Mater. Res.*, **30**, 査読有, 10–18 (2015)  
DOI: 10.1557/jmr.2014.244  
R. Ueno, H. Yao, Influence of surface protonation-deprotonation stimuli on the chiroptical responses of (*R*)-/(*S*)-mercaptosuccinic acid-protected gold nanoclusters, *Chem. Lett.*, **44**, 査読有, 171–173 (2015)  
DOI: 10.1246/cl.140953  
T. Funada, T. Hirose, N. Tamai, H. Yao, Organic nanoparticles of malachite green with enhanced far-red emission: Size-dependence of particle rigidity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 査読有, 11006–11013 (2015)  
DOI: 10.1039/c5cp00031a  
H. Yao, Y. Ishikawa, Finite size effect on magneto-optical responses of chemically modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles studied by MCD spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 査読有, 13224–13230 (2015)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03131  
H. Yao, Chiral ligand-protected bimetallic nanoclusters: How does the metal core configuration influence the nanocluster's chiroptical responses?, *MRS Proceedings (Gold-Based Materials and Applications; 2015 MRS Spring Meeting)*, **1802**, 査読有, mrs15-2125548 (2015)  
DOI: 10.1557/opl.2015.385

[学会発表](計13件)

Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao, Magnetic circular dichroism (MCD) in silver nanospheres and nanoprisms: Detection of surface magnetoplasmon resonances, Chirality 2017 / ISCD-29, 平成 29 年 7 月 11 日, 早稲田大学(東京都新宿区)  
白津太助, 八尾浩史, 多重極子モード局在表面プラズモン共鳴を発現する銀ナノキューブの磁気円二色性, 第 68 回 コロイドお

よび界面化学討論会, 平成29年9月6日, 神戸大学(兵庫県神戸市)

藤井拓斗, 八尾浩史, 白津太助, 上田光一, 水戸毅, NMR 測定による白金ナノ粒子の電子状態, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 平成 29 年 9 月 21 日, 岩手大学(岩手県盛岡市)

Hiroshi Yao, Ryota Kobayashi, Enhanced optical activity in chiral thiolate-protected bimetallic AuAg clusters with core-shell configuration, Molecular Chirality Asia 2016, 4 月 20-22 日, グランフロント大阪(大阪府大阪市)

Hiroshi Yao, Chiral thiolate-protected bimetallic nanoclusters: Effect of core-shell configurations on their chiroptical activity, XXV International Materials Research Congress, 平成 28 年 8 月 15 日, カンクン(メキシコ)

八尾浩史, 圓石智基, イオン対電荷移動(IPCT)型有機ナノ粒子の作製と光誘起エレクトロクロミズム, 第 67 回 コロイドおよび界面化学討論会, 平成 28 年 9 月 24 日, 北海道教育大(旭川市)

八尾浩史, 小林亮太, キラルチオレート保護 AuAg 二元金属ナノクラスター: コアシェル構造が不斉光学応答に与える影響, 第 67 回 コロイドおよび界面化学討論会, 平成 28 年 9 月 22 日, 北海道教育大(旭川市)

白津太助, 八尾浩史, 銀ナノ粒子・銀ナノプリズムが示す局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の磁気光学応答, 第 67 回 コロイドおよび界面化学討論会, 平成 28 年 9 月 24 日, 北海道教育大(旭川市)

白津太助, 八尾浩史, チオレート保護プラズモニック金属ナノ粒子の磁気光学応答, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 平成 28 年 11 月 15 日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)

Chiaki Fukui, Hiroshi Yao,  $\pi$ -Conjugated poly(*p*-phenylene) polyelectrolyte nanoparticles: Synthesis and spectroscopic characterization, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 平成 27 年 11 月 25 日, アルカス佐世保(長崎県佐世保市)

Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao, Azobenzene-thiol-protected Ag nanoparticles: Synthesis, surface photoisomerization and related optical/magneto-optical properties, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 平成 27 年 11 月 25 日, アルカス佐世保(長崎県佐世保市)

Hiroshi Yao, Chiral ligand-protected bimetallic nanoclusters: How does the metal core configuration influence the nanocluster's chiroptical responses?, 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, 平成 27 年 4 月 6-10 日, サンフランシスコ(アメリカ合衆国)

八尾浩史, 表面保護金属ナノクラスターの

キラリ機能: 合成・構造・不斉光学応答とそのメカニズム, シンポジウム モレキュラー・キラリティー-2015, 平成 27 年 6 月 13 日, 早稲田大学(東京都新宿区)

〔図書〕(計 1 件)

H. Yao, Monolayer-protected metal nanoclusters with chirality: Synthesis, size fractionation, optical activity and asymmetric transformation, In "Handbook of Nanoparticles", ed. by M. Aliofkhaei; Springer, (Heidelberg), Chapter 8, 1439 (191-216) (2016)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等  
<https://researchmap.jp/read0183673/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八尾 浩史(YAO, Hiroshi)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20261282

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

( )