

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19178

研究課題名(和文)金・銀にかわる可視光プラズモニック合金材料の提案

研究課題名(英文)Coinage Metal-free Plasmonic Metal Alloys for Visible Spectrum

研究代表者

佐藤 良太(Sato, Ryota)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80629890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズの貨幣金属(金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu))が特異的に有する光学特性に可視域での局在表面プラズモン共鳴(SLPR)がある。本課題では、パラジウム(Pd)とインジウム(In)が規則的に配列した規則合金(B2-PdIn)の球状ナノ粒子を合成し、B2-PdInナノ粒子が貨幣金属ナノ粒子に類似したLSPR特性を有すことを実験的に証明した。また、理論計算を駆使することでB2-PdInと貨幣金属の電子構造の類似性を明らかにし、一方で、B2-PdInの結晶構造(価電子数の異なる異種元素が規則的に配列)に起因する、規則合金ならではの貨幣金属との相違点を光誘起電子ダイナミクスに見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Auナノ粒子溶液の発色起源がマイケル・ファラデーによって解明された1857年以降、理論的にも提案されなかった可視プラズモニック合金材料群を、貨幣金属以外の元素で創成することに成功した。貨幣金属にかわる新奇プラズモン材料の設計指針、即ち、プラズモニクスにおける広義の錬金術的材料創成の学術が確立されることによって、光学特性は同じであっても、化学特性は異なる材料の創製が可能になる。合金であれば元素の組み合わせは多様であり、候補材料も単一金属と比べてはるかに多く、特性制御もより平易になることから、研究の更なる深化による幅広い学術分野への波及効果や、社会実装可能な高性能光機能材料の開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：Localized surface plasmon resonance (LSPR) in the visible region is one of the optical properties of nano-sized coinage metals, namely, gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu). In this study, we succeeded in synthesizing spherical nanoparticles (NPs) of ordered alloy in which palladium (Pd) and indium (In) are regularly arranged (B2-PdIn) and experimentally demonstrating that B2-PdIn NPs have LSPR properties similar to coinage metals NPs. Also, by making full use of theoretical calculations, we clarified the similarity between the electronic structures of B2-PdIn and coinage metals. On the other hand, we found in photo-excited electron dynamics that the difference between the bimetallic ordered alloys and monometallic coinage metals due to the crystal structure of B2-PdIn in which different elements with different valence numbers are regularly arranged.

研究分野：無機合成化学、ナノ構造化学

キーワード：可視プラズモニクス 局在表面プラズモン共鳴(LSPR) 無機ナノ粒子 規則合金 金属間化合物 貨幣金属フリー 錬金術

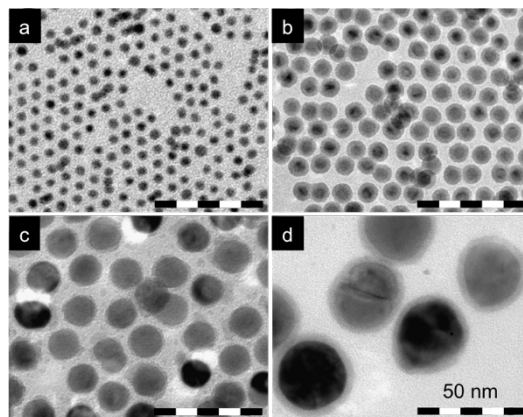
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 中世ヨーロッパの教会で見られるステンドグラスや、日本の伝統工芸品として知られる切子に使用されている鮮やかな赤色は「金赤」と呼ばれている。その名の通り、赤色の発色の正体はガラス内部に封じ込められたナノメートルサイズの「金 (Au)」である。Au はナノメートルサイズの微粒子 (ナノ粒子) になると「局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)」と呼ばれる自由電子の集団振動現象により緑色の光を吸収するため、その補色として赤色を呈する。吸収された光は近接場光として Au ナノ粒子表面に局在するため、漏斗が液体を集液するかの如く、LSPR によって光子を局所に集光することができる。そのため、表面増強ラマン散乱 (SERS) による分子センシングや色素分子の蛍光増強など、近接場光と吸着分子との相互作用は魅力的な研究対象となっている。近年では太陽光のようなエネルギー密度の低い低品位な光を高品位化し得る現象としても注目されており、創エネ・省エネ分野での応用も活発に検討されている。

(2) 第 11 族元素に分類される金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu) は貨幣金属と呼称され、それらの単一および合金ナノ粒子は、本質的に (球状でキャリア密度制御せずに) 可視域に LSPR 吸収を示す唯一の材料群として長い間認識されてきた。無尽蔵とされる太陽光エネルギーの 52% は可視域に分布しており、有機分子や金属錯体、無機半導体にとって可視域の光は分子内電子遷移や配位子から中心金属への電荷移動 (LMCT)、バンド間遷移などを誘起する極めて重要な波長領域である。一方で、太陽光によってこれらの遷移過程を高効率化し得るプラズモン材料は、ここ 160 年来、実用的には第 11 族元素からなる単一金属や固溶合金のみであり、第 11 族元素以外の元素で構成される規則合金の報告は皆無に等しい。

(3) 前述の背景の下、我々は可視領域に LSPR 吸収を示す新たな金属ナノ材料として、インジウム (In) とパラジウム (Pd) の塩化セシウム型合金 (B2-PdIn) を世界に先駆けて発見した (図 1)。この発見は、貨幣金属元素を使用せずとも、その他の元素を巧みに組み合わせ、原子レベルで適切に配列させることで、本質的に (球状でキャリア密度制御せずに) 可視域に LSPR 特性を示す合金ナノ材料群を新たに提案できる可能性が高いことを端的に示しており、貨幣金属 (とりわけ Au や Ag) にかわる新奇可視プラズモニック合金材料の提案、即ち、プラズモニクスにおける広義の錬金術的材料創成への発展を期待させるものである。



### 2. 研究の目的

我々によって見出された B2-PdIn は、材料コストは Au よりも低く抑えられ、Pd 基合金であるため Ag よりも高い化学的安定性を有していることが推測されることから、Au や Ag の代替材料になり得るポテンシャルを十分に秘めている。本課題では、下記 (1) ~ (4) の 4 項目を目的の柱として研究を遂行し、Au や Ag にかわる可視プラズモニック合金材料の提案を最終目標とする。

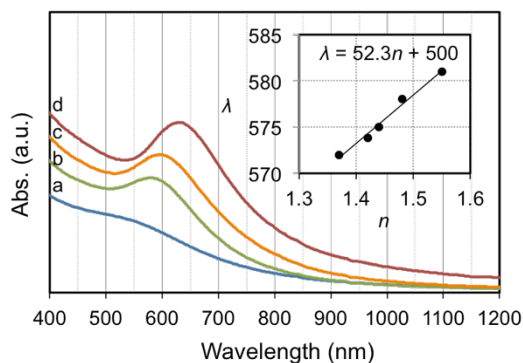


図 1 (a) 4 nm、(b) 7 nm、(c) 15 nm、(d) 31 nm B2-PdIn ナノ粒子の TEM 像と Vis-NIR 吸収スペクトル

(1) B2-PdIn ナノ粒子溶液の可視-近赤外 (Vis-NIR) 吸収スペクトル測定において、600 nm 付近に観測される吸収ピーク (図 1) が LSPR に起因することを実験的に証明する。

(2) B2-PdIn ナノ粒子のプラズモン特性を検証し、Au や Ag と比較することでプラズモニック材料としてのポテンシャルを評価する。

(3) B2-PdIn ナノ粒子が可視領域に LSPR 特性を示す起源 (重要因子) を理論計算によって解明する。

(4) 可視プラズモニック合金材料の設計指針を立案し、我々が既に発見している B2-PdIn 以外の新たな可視プラズモニック材料を提案するために、設計指針の立案に資する新奇材料群の探索を行う。

### 3. 研究の方法

(1) B2-PdIn ナノ粒子の可視プラズモニック特性の実証：走査透過電子顕微鏡 (STEM) による

電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた二次元マッピングにより、単一粒子表面における LSPR を可視化する。

(2)  $B2$ -PdIn ナノ粒子の可視プラズモニック材料としてのポテンシャル評価： $B2$ -PdIn ナノ粒子のモル吸光係数や  $Q$  値 (LSPR 吸収ピークのピーク波長と半値幅から算出) を導出し、Au ナノ粒子や Ag ナノ粒子の各々の値と比較する。

(3)  $B2$ -PdIn における可視 LSPR 現象の起源の解明：第一原理計算によって  $B2$ -PdIn の電子構造 (特にフェルミ準位近傍の状態密度 (DOS)) や光励起電子ダイナミクスを計算する。光励起電子ダイナミクスは第一原理計算プログラム「SALMON」(引用文献①) を利用し、光によって励起された電子のダイナミクス (動力学的挙動) を実時間実空間で可視化する (引用文献②)。 $B2$  構造という特徴的な規則合金構造を有している点や、遷移 (d ブロック) 金属と典型 (p ブロック) 金属の合金であることなど、 $B2$ -PdIn の特徴に着目し、得られた種々の計算結果から Au や Ag との共通点や相違点を洗い出すことで、 $B2$ -PdIn の特異性が何に起因しているのか、その重要因子を注意深く探る。

(4) 新奇可視プラズモニック合金材料の探索：上記 (3) の検討から推測された重要因子に基づき、 $B2$ -PdIn と同様に可視域近傍での LSPR 挙動が期待される合金材料を推測し、実験と理論の両観点から検証する。

#### 4. 研究成果

(1)  $B2$ -PdIn ナノ粒子の可視プラズモニック特性の実証：7 nm の  $B2$ -PdIn ナノ粒子溶液において、溶媒の屈折率  $n$  の変化に伴って吸収ピーク波長  $\lambda$  が一次の関係で変化することが事前検討で確認された (図 1)。これは LSPR に起因する吸収ピークに特徴的な傾向であり、線形関係における  $n$  の係数は屈折率感度と呼ばれる。52.3 nm/RIU という値は Au や Ag の屈折率感度に近いことから、 $B2$ -PdIn が Au や Ag と同様に可視プラズモン材料であることが強く示唆された。しかしながら、LSPR 由来の吸収である直接的な証拠ではないため、STEM-EELS によって単一粒子における表面プラズモンモードの直接観測を試みた。Vis-NIR 吸収スペクトルより、31 nm の  $B2$ -PdIn ナノ粒子はクロロホルム中で 646 nm (1.92 eV) に吸収ピークを有する (図 1)。一方、SiN 支持膜上に散布された 31 nm の単一  $B2$ -PdIn ナノ粒子では、粒子表面近傍の損失スペクトルにおいて明確な損失ピークが観測され、そのピークトップは 1.94 eV であった。損失エネルギー 1.6 eV から 2.1 eV までのスペクトル強度を積算した値で STEM 像に対応する二次元マップを作成すると、粒子表面近傍における顕著なエネルギー損失が確認された (図 2)。以上の結果は、可視領域の光のエネルギーに相当する 1.6 eV (775 nm) から 2.1 eV (590 nm) 程度のエネルギーで LSPR が誘起されることを示しており、 $B2$ -PdIn が可視プラズモニック合金材料であることが実験的に証明された。

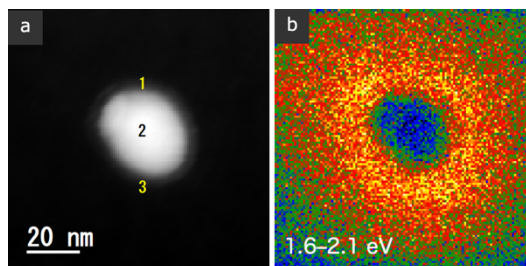


図 2 31 nm  $B2$ -PdIn ナノ粒子の (a) STEM 像と (b) エネルギー損失マッピング像

(2)  $B2$ -PdIn ナノ粒子の可視プラズモニック材料としてのポテンシャル評価： $B2$ -PdIn ナノ粒子の Vis-NIR 吸収スペクトルで観測された LSPR 吸収ピークより、性能指数である  $Q$  値を求めたところ、約 2.6 という値が得られた。球状の Au ナノ粒子および Ag ナノ粒子の  $Q$  値はそれぞれ 6 および 3 程度であることから、 $B2$ -PdIn は Au や Ag よりもより長波長 (低エネルギー) 側に LSPR 吸収を示す一方で、Au に近い  $Q$  値を有することが判明した (図 3)。この傾向はモル吸光係数でも同様であり、球状の Au ナノ粒子および Ag ナノ粒子における粒子 1 モル個あたりのモル吸光係数がそれぞれ  $6 \times 10^7$  および  $5 \times 10^8$   $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度であるのに対し、 $B2$ -PdIn ナノ粒子のモル吸光係数は  $3 \times 10^7$   $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  程度であった。また、 $B2$ -PdIn はナノ粒子のサイズ増大に伴う LSPR 波長の長波長シフトが大きく、粒径を最適化することで、既存材料の球状金属ナノ粒子では困難であった近赤外域近傍の光の高効率利用を可能とする新規プラズモン材料になり得る可能性が示唆された。

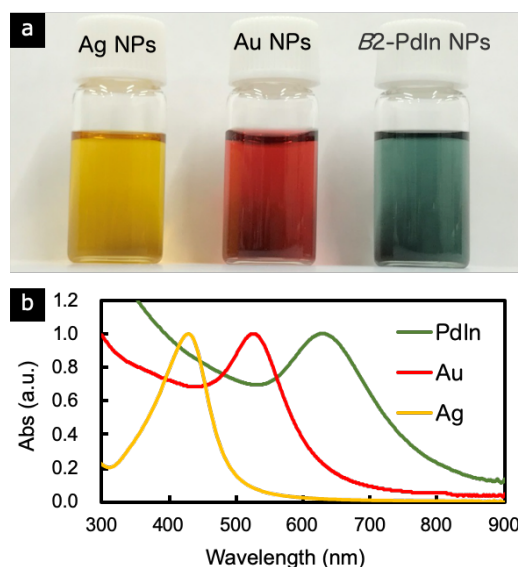


図 2 Au、Ag、 $B2$ -PdIn ナノ粒子溶液の (a) 写真と (b) UV-Vis-NIR 吸収スペクトル

(3) B2-PdIn における可視 LSPR 現象の起源の解明：第一原理計算によって B2-PdIn クラスターのフェルミ準位近傍の DOS を計算したところ、その電子構造は貨幣金属に酷似しており、フェルミ準位近傍の電子（自由電子）は sp 軌道性の高いバンド（sp バンド）を占有していることが判明した。LSPR はこの自由電子が集団振動する現象であるが、より強く束縛された内核の電子（束縛電子）は主に d バンドを占有しており、束縛電子は自由電子の集団振動とは逆位相で振動することが Au クラスターの光励起電子ダイナミクスから明らかになっている（引用文献②）。この現象はスクリーニングと呼ばれ、Au では全ての原子の束縛電子が一様にスクリーニングに関与している。興味深いことに、B2-PdIn では In の d バンドを占有する束縛電子は Pd の d バンドを占有する束縛電子よりもより強く束縛されているため、スクリーニングへの寄与が極めて小さく、異種元素からなる合金特有の貨幣金属との相違点が認められた。以上の結果を受け、電子構造と結晶構造の重要性を検証するために、Cu と酷似する DOS を有する規則合金として知られる L1<sub>0</sub>-ZnPd（引用文献③）のナノ粒子を合成したところ、UV-Vis-NIR 吸収スペクトルにおいて B2-PdIn ナノ粒子のような吸収ピークは観測されなかった。以上の結果は、電子構造のみならず、規則合金の結晶構造も重要因子の一つであることを強く示唆している。

(4) 新奇可視プラズモニック合金材料の探索：上述の検討から示唆された重要因子を基に、設計指針の立案に資する新規材料群の探索に注力した。その結果、可視域やその近傍に LSPR を発現し得る有望な B2 合金材料を複数種にわたって発掘し、実際に化学的または物理的な手法を用いてナノ粒子やナノ構造体を形成することで LSPR 吸収ピークの発現に成功した。本課題における研究成果は、我々が最初に発見した B2-PdIn が例外的な材料ではない事を証明しており、種々の規則合金材料が貨幣金属に変わる新たな可視プラズモニック金属材料になり得ることを端的に示している。

#### <引用文献>

- ① SALMON (Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience)  
<https://salmon-tddft.jp> (最終閲覧日：2020年6月10日)
- ② K. Iida, M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11317.
- ③ A. P. Tsai, S. Kameoka, Y. Ishii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 3270.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Thang Thuy Trinh, Noritsugu Sakuma, Tetsuya Shoji, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, Toshiharu Teranishi	4. 巻 1
2. 論文標題 Formation of Strong L10-FePd/ -Fe Nanocomposite Magnets by Visualizing Efficient Exchange Coupling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 2598-2605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9na00225a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 佐藤良太、飯田健二、川脇徳久、寺西利治
2. 発表標題 貨幣金属を含まない可視プラズモニック合金ナノ材料の創出
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haruka Takekuma, Ryota Sato, Kenji Iida, Tokuhisa Kawawaki, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Synthesis and Plasmonic Properties of Pseudo-Coinage Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金子諒太、佐藤良太、立津慶幸、寺西利治
2. 発表標題 Fe-Ni-Pd三元系合金ナノ粒子の合成と磁気特性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤良太
2. 発表標題 湿式化学合成による半導体ナノ粒子の精密構造制御
3. 学会等名 日本学術振興会 光電相変換125委員会 セミナー「精密合成化学が拓く新たな光電相互変換工学」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Sato, Kenji Iida, Tokuhisa Kawawaki, Katsuyuki Nobusada, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Alchemy for Plasmonics: Coinage Metal-Free Visible-Plasmonic Nanoalloys
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Sato, Kenji Iida, Tokuhisa Kawawaki, Haruka Takekuma, Shigehisa Egawa, Katsuyuki Nobusada, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Alchemy for Plasmonics: Coinage Metal-Free Visible-Plasmonic Nanoalloys
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Yasutomi Tatetsu, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 First Synthesis of Mille-Feuille FePd <sub>3</sub> Framework by the Introduction of a Third Element
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤良太
2. 発表標題 無機ナノ粒子の精密構造制御と高機能化
3. 学会等名 技術新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 新素材分科会 講演会「ナノ粒子・サブナノ粒子の精密デザインとその可能性」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本憲志、佐藤良太、立津慶幸、寺西利治
2. 発表標題 微量第三元素の固溶性を駆動力とした新奇規則合金ナノ粒子の形成
3. 学会等名 ナノ学会 第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤良太、飯田健二、川脇徳久、寺西利治
2. 発表標題 貨幣金属を含まない可視プラズモニック合金ナノ材料の創出
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤良太、飯田健二、川脇徳久、江川鎮永、信定克幸、寺西利治
2. 発表標題 プラズモニクスにおける錬金術 - 貨幣金属フリー可視プラズモニック合金ナノ粒子の創出 -
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Sato, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Nano-Pseudomorphic Chemistry: Epoch-Making Chemical Transformation for Nanomaterial Synthesis
3. 学会等名 Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤良太、江川鎮永、寺西利治
2. 発表標題 元素選択的ガルバニック置換反応の発見とナノ仮晶合成への展開
3. 学会等名 第68回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 江川鎮永、佐藤良太、寺西利治
2. 発表標題 ナノ仮晶合成によるPd-In合金ナノ粒子の形態制御と光学特性
3. 学会等名 第68回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryota Sato, Hsin-Lun Wu, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Nano-pseudomorphic chemistry: creating new nanomaterials based on epoch-making material transformation
3. 学会等名 7th International Colloids Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 佐藤良太、江川鎮永、寺西利治
2. 発表標題 元素選択的ガルバニック置換反応によるPd基金ナノ粒子の仮晶合成
3. 学会等名 ナノ学会第15回大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 可視光プラズモニック合金ナノ粒子、その製造方法、及びその用途	発明者 佐藤良太、寺西利治、川脇徳久、信定克幸、飯田健二	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-159786	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>第15回ナノ学会において「Nanoscale Horizons Award」を受賞  <a href="http://www.ac-square.co.jp/nano/award_NH.html">http://www.ac-square.co.jp/nano/award_NH.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	飯田 健二  (Iida Kenji)  (20726567)	北海道大学・触媒科学研究所・准教授    (10101)	
連携研究者	川脇 徳久  (Kawawaki Tokuhisa)  (60793792)	東京理科大学・理学部第一部応用化学科・助教    (32660)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	治田 充貴 (Haruta Mitsutaka) (00711574)	京都大学・化学研究所・准教授  (14301)	
連携研究者	信定 克幸 (Nobusada Katsuyuki) (50290896)	分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授  (63903)	
連携研究者	倉田 博基 (Kurata Hiroki) (50186491)	京都大学・化学研究所・教授  (14301)	
連携研究者	寺西 利治 (Teranishi Toshiharu) (50262598)	京都大学・化学研究所・教授  (14301)	