

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18600

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子における量子サイズ効果の理解とその物性応用

研究課題名(英文) Quantum-size effect on metallic nanoparticles, its implications and applications

研究代表者

石田 憲二 (Ishida, Kenji)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90243196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々は粒径が4nm程度の白金(Pt)ナノ粒子において、核スピン-格子緩和率($1/T_1$)の測定から10K以下の低温において金属的な振舞いから大きくずれ、 $1/T_1$ に明瞭なピークが見られることを見出した。その振舞いの粒径依存性やPt_{1-x}Cu_xやPt_{1-x}Pd_x、AuCuのナノ粒子を調べることから、我々が見出した異常はd電子の状態密度のみに起因した「量子サイズ効果」であり、久保先生により提唱されていた量子サイズ効果に電子相関の効果が存在することを示した結果と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子の核磁気共鳴の研究は1990年代まで盛んにおこなわれていたが、その後研究はほとんど行われていなかった。我々はd電子金属ナノ粒子に対しNMRを行うことから、Ptナノ粒子に対しd電子の状態密度に起因した「量子サイズ」効果を見出した。ナノ粒子の物理に対しては久保先生が提唱された量子サイズ効果が広く受け入れられているが、我々の発見はナノ粒子の物理に当時考えられていなかった電子相関の効果が存在することを示唆しているものと考えられる。今後電子相関の効果を取り入れた量子サイズ効果の理論が構築されることが望まれる。

研究成果の概要(英文)：We measured the nuclear spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$) of platinum (Pt) nanoparticles with a particle size of about 4 nm, and found that at low temperatures below 10 K, there is a large deviation from metallic behavior, accompanied with a peak at $1/T_1$. By examining the particle size dependence of this anomaly and investigating nanoparticles of Pt_{1-x}Cu_x, Pt_{1-x}Pd_x, and AuCu, we found that the anomaly was a "quantum size effect" caused only by the density of states of d electrons. This brings about a modification in the quantum size effect proposed by Prof. R. Kubo in 1962, and indicates the importance of the electron correlations in the quantum size effect.

研究分野：低温物性測定

キーワード：金属ナノ粒子 核磁気共鳴 核スピン-格子緩和率

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子とは金属粒子の大きさを数ナノメートルまで小さくした粒子のことである。1962年久保先生により、金属ナノ粒子の低温の電子状態には、粒子のサイズに起因した離散性（量子サイズ効果）が現れることが指摘された。これに対し電子の波動関数がナノ粒子の中心と表層で異なることを「表面効果」と呼ぶ。表面の酸化等はこの「表面効果」である。久保先生の指摘以降、この量子サイズ効果検出のためナノ粒子の研究は盛んに行なわれてきたが、量子サイズ効果の検出とその理解は金属ナノ粒子の作成が難しいこともあり、十分になされたという状況ではなかった。このような状況のもと、近年金属ナノ粒子生成において大きな進歩があった。ナノ粒子生成で重要な問題はナノ粒子表面の酸化である。この酸化を防ぐため、PVP（ポリビニルピロリドン）等の化学物質で覆われたナノ粒子が生成されるようになり（図1）、従来からの懸案であった表面の酸化の効果を防いだ試料の作成が可能となった。我々は最近、PVPでコートされた白金ナノ粒子のNMR測定から、量子サイズ効果と表面効果の分離及び量子サイズ効果の観測に成功した。この実験から明らかになったことは、電子の状態密度が離散化した状態ではフェルミエネルギーにギャップ $[\delta = (ND(\epsilon_F))^{-1}, N: \text{粒子数}, D(\epsilon_F): \text{状態密度}]$ が存在しており、ある種の絶縁体状態になっている可能性がある。今回我々が見出した異常は、今までのナノ粒子のNMR測定の報告になかった結果であり、ナノ粒子がもつ本質的な現象とも考えられるが、慎重に研究を行なっていく必要がある。もし本質的な効果であれば大変重要な発見と考えられる。

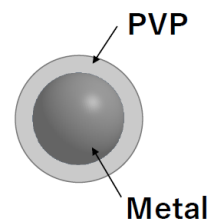


図1: ナノ粒子試料の概念図。金属ナノ粒子は化学物質のPVPで覆われ酸化を防いでいる。

2. 研究の目的

この量子サイズ効果による絶縁体状態を理解するために、状態密度の異なる金属元素との混晶系のナノ粒子や他のd電子元素のナノ粒子、d電子を含まないナノ粒子を系統的に調べ、どのような条件の時異常が見られるか、何が異常の原因か明らかにする。

3. 研究の方法

上記のようなナノ粒子は、京都大学理学部化学教室の北川宏教授のグループに協力頂き、今まで必要な試料は草田准教授より提供を受けている。ナノ粒子のNMR/NQR測定は当研究室の修士院生が主に行った。当研究室はNMR/NQRに特化した研究室であり、16TまでのNMR用超伝導磁石は保有している。

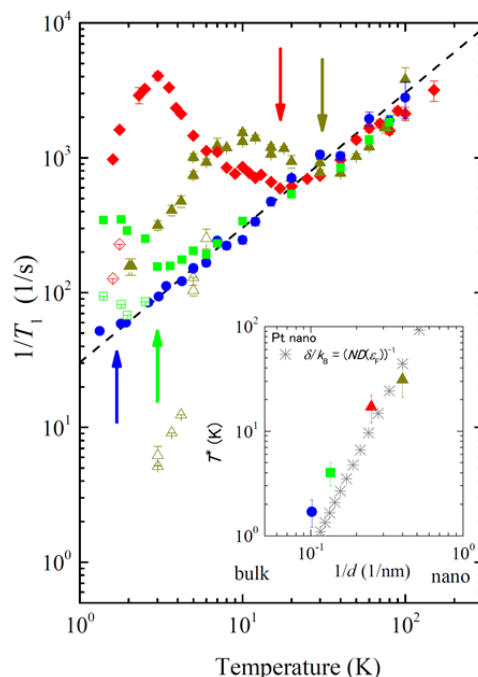


図2. 核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を各粒径の試料に対して測定したもの。ナノ粒子内部の信号で測定した。●: 9.8 nm, ■: 7.4 nm, ◆: 4.0 nm, ▲: 2.5 nm. 白抜きのはデータは低温で $1/T_1$ が分布した時の最も遅い緩和の成分を表す。点線はバルクPtの $1/T_1$ 。挿入図: $1/T_1$ が金属的振る舞いから外れる特徴的な温度 T^* を粒径の逆数に対してプロットしたもの。*はナノ粒子の半径に対する δ/k_B の値を示す。ナノ粒子の半径はとびとびの値を取るため δ/k_B も離散的な値を取る。[1]

4. 研究成果

期間中に下記の研究成果が得られた。

(1) Pt_{1-x}Pd_x ナノ粒子

周期表で Pt の上に位置する Pd との混晶系のナノ粒子を作成し ¹⁹⁵Pt-NMR を行なった。この系の試料では Pd ドープに伴い粒径が若干大きくなる傾向にあった。Pt_{1-x}Pd_x ナノ粒子の ¹⁹⁵Pt-NMR スペクトルは Pt 単体の NMR スペクトルと酷似しており、表面と内部(バルク)に位置する Pt-NMR 信号の分離もよかった。図 3 (a)は Pt_{1-x}Pd_x ナノ粒子内部

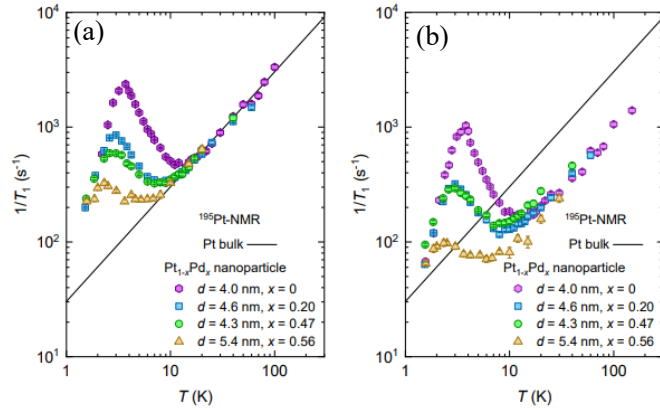


図 3：異なる濃度の Pt-Pd ナノ粒子において(a)内部の Pt から、(b)表面の Pt からの信号で観測された $1/T_1$ の温度依存性。

部からの Pt-NMR 信号で測定した $1/T_1$ 、(b)ナノ粒子表面からの Pt-NMR 信号で測定した $1/T_1$ の温度依存性を示す。図中の直線は Pt 金属が示す温度依存性である。Pt_{1-x}Pd_x ナノ粒子においても Pt 単体のナノ粒子が示した低温の異常は観測できる。またこの異常の振舞いは、スピン密度が異なる内部と表面において違いは見られていない、Pd ドープによって $1/T_1$ のピークの振舞いや金属的な振舞いからのずれは抑制されているが、これらは粒径サイズが大きくなった効果として理解できる。つまり Pd ドープは低温異常に何ら変化を与えていないように見える。これは Pd と Pt は電子状態が似ているためと考えられる。

(2) Pt_{1-x}Cu_x ナノ粒子[2]

今度は、s 電子が伝導を担う Cu との混晶系 Pt_{1-x}Cu_x のナノ粒子を作成し、低温の異常がどのように影響を受けるか調べた。図 4 は Pt_{1-x}Cu_x の ⁶³Cu-NMR、¹⁹⁵Pt-NMR の低温でのスペクトルである。金属の Cu のナイトシフトは+0.24%であるが、Pt が高濃度の試料ではシフトは負の値をもつ。これは Cu サイトにも Pt の電子情報が影響しているためと考えられる。Cu の濃度が濃くな

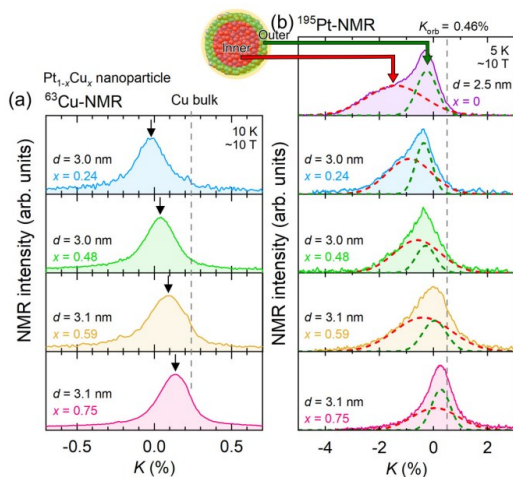


図 4：異なる濃度の Pt-Cu ナノ粒子で観測された ⁶³Cu と ¹⁹⁵Pt-NMR 信号[2]。

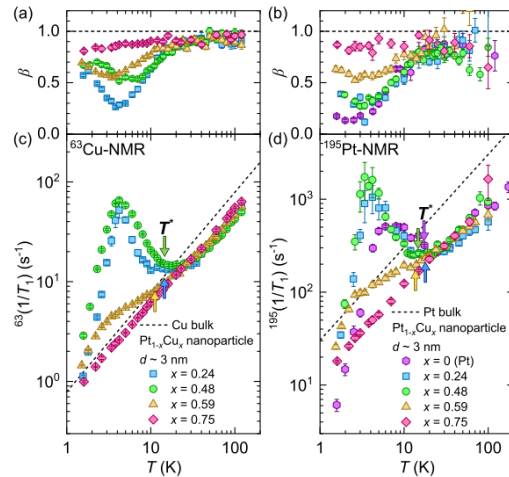


図 5：異なる濃度の Pt-Cu ナノ粒子において ⁶³Cu と ¹⁹⁵Pt-NMR 信号で測定された $1/T_1$ の温度依存性[2]。点線はそれぞれ Cu と Pt 金属の振舞い。

るにつれ Pt サイトで見られていた、負の成分を持つナイトシフトの信号は消え Pt と Cu のナイトシフトの振舞いはよく似てくる。大変興味深いのは両サイトの $1/T_1$ の振舞いで、Pt が濃いナノ粒子では、Pt ナノ粒子の振舞いと酷似しているが、Cu が 50% を超えると低温の異常は急激に抑制され、Cu が 0.75 の試料では低温の異常は見られない。この時、金属的な振舞いからずれ始める温度や $1/T_1$ のピークの温度には大きなシフトは見られなかった。図 6 に Pt-Cu バルク試料の状態密度の変化を、挿入図に粒径の大きさを 3nm に固定した時、状態密度の変化から期待される分散性が現れる温度を示す。もし Pt-Cu ナノ粒子において状態密度の変化が分散性に関係しているのであれば、金属的な振舞いからずれ始める温度は Cu の濃度に依存するはずである。しかしに Pt-Cu では分散性が見られる温度には大きな変化は見られなかった。また比較試料として AuCu のナノ粒子を作成したが、この試料には低温の異常は見られなかった。これらの結果は低温の $1/T_1$ の異常は d 電子の伝導が重要な役割を果たしていると考えられる。

最後に Pt ナノ粒子、Pt-Pd ナノ粒子、Pt-Cu ナノ粒子において観測された、金属的な振舞いからずれる温度を粒径サイズの逆数でプロットした図を示す。Pt-Pd ナノ粒子の結果は Pt ナノ粒子から期待される線上にあり、Pd の d 電子と Pt の d 電子は性質が酷似していることを表していると考えられる。これに対し、Pt-Cu では d 電子の状態密度は変化せず、 d 電子の割合が減少していくので金属的な振舞いからずれる温度は変化しないものの、その異常の大きさが小さくなっていくものと考えられる。また変化の様子を見るとある濃度から急激に抑制されるように見える。この結果は、低温の異常が観測されるには閾値的な濃度が存在していることを示唆しているものと考えられる。

今期間の研究によって、我々が見出した低温異常は d 電子の伝導がもたらしていること、粒子サイズの逆数に関係していることが明らかとなった。粒子サイズの逆数に関係している点は久保先生の指摘と一致しているが、ナノ粒子全体の状態密度ではなく d 電子の状態密度が重要である点が明らかになったことは、従来考えられていた久保効果に変革をもたらす重要な結果と考えられる。

- [1] T. Okuno, M. Manago, S. Kitagawa, K. Ishida, K. Kusada, and H. Kitagawa, Phys. Rev. B **101**, 121406 (R) (2020).
 [2] S. Kitagawa, Y. Kinoshita, K. Ishida, K. Kusada and H. Kitagawa, Phys. Rev. B **109**, L041408 (R) (2024).
 [3] J. Banhart, P. Weinberger, and J. Voithländer, Phys. Rev. B **40**, 12079

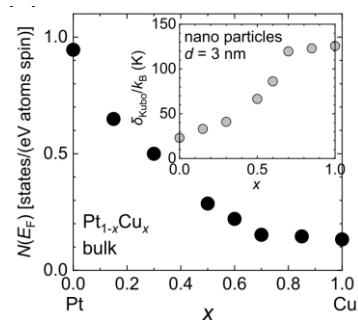


図 6: バルクの Pt-Cu 合金の状態密度の変化の様子[3]。挿入図は粒径を 3nm に固定した時に予想される金属的な振舞いからずれ始める温度[2]

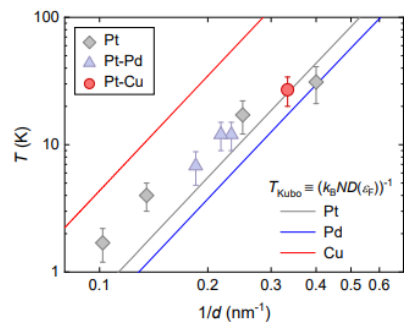


図 7: Pt, Pt-Pd, Pt-Cu ナノ粒子における金属的な振舞いからのずれる温度と粒径の逆数の関係。Pt-Pd ナノ粒子と Pt ナノ粒子の振舞いには良い一致が見られる

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 Kitagawa Shunsaku, Kinoshita Yudai, Ishida Kenji, Kusada Kouhei, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 109
2. 論文標題 Breakdown of Kubo relation in Pt-Cu nanoparticles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041408 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.L041408	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北川俊作
2. 発表標題 多元金属ナノ粒子における新奇量子サイズ効果
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木下雄大, 奥野友則, 北川俊作, 石田憲二, 草田康平, 北川宏
2. 発表標題 Pt-Cuナノ粒子のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tomonori Okuno, Shunsaku Kitagawa, Kenji Ishida, Kohei Kusada, and Hiroshi Kitagawa	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 17
3. 書名 Quantum Size Effect Probed by NMR Measurements	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------