

# 金・銀ナノ粒子の低コスト代替材料となるアルカリ金属をドーピングしたプラズモニックナノ粒子の応用

BIOVIA® Materials Studio®ソフトウェアを使用した計算科学的アプローチ

BIOVIAはマラヤ大学の電子工学科と共同で、LiやNaをドーピングしたAl-XおよびCu-X(X=Li,Na)ナノ合金粒子が銀や金のナノ粒子に代わる安価なプラズモニック材料として応用できるかどうかを評価するために、BIOVIA Materials Studioを使ってその電子および光学特性を体系的にシミュレーションしました<sup>1</sup>。その結果、粒子表面をドーピングしたAl<sub>12</sub>Xクラスターにおいて3~11eVという非常に大きなバンドギャップが示されました。この特性から、AlやCu粒子にLiやAlをドーピングしたナノ粒子は銀や金に替わる非常に安価な代替材料になると考えられ、触媒、光電子、紫外線吸収への応用が期待されます。

## 概要

プラズモニック・メタ材料は、表面プラズモンで利用される金属ナノ粒子です。表面プラズモンは、電磁場により発生する物質中での自由電子の集団振動で、金属誘電体による光の干渉で生成されます。現在、このようなプラズモン系はスーパーレンズ<sup>2</sup>、内科治療<sup>3</sup>、診断装置<sup>4</sup>、太陽電池<sup>5</sup>、触媒<sup>6</sup>などのさまざまな分野での応用が研究されています。

## 背景

従来、プラズモニック材料には主に銀や金が使用されてきました。銀は、可視光線および近赤外線の領域において光損失が最も少ないとされています。しかしナノファブリケーションの観点で見ると、銀は比較的劣化が早く、均一な薄膜を構成する厚さのしきい値が12~13nm程度であるため、変換光学(TO)およびその他のマイクロデバイスやナノデバイスへの応用に最適であるとは言えません。代替のプラズモニック材料には、安価で豊富に存在し、紫外線および可視光線の領域で表面プラズモン共鳴を示すAlとCuが挙げられますが、この2種類の金属は銀や金よりも光損失やプラズモン損失が大きく、多くの場合、実質的に利用が制限されます。一方、プラズモニック材料への有用性が報告されているナノ金属の中で、リチウム、ナトリウム、カリウムは、吸収効率が最大であること、さらに光周波数のバンド間遷移損失が非常に低いことが示されています。特に遷移損失においては、銀や金と比較しても、同等または優れていることが認められています。また、自由電子に類似した挙動を最も強く示すため、可視光線から紫外線の領域で非常に活発な表面プラズモン共鳴(SPR)が起こります。

このため、自由電子を持つ金属(アルカリ金属)をAlおよびCuのナノ粒子にドーピングすることで、AlおよびCuのナノ粒子の光学特性を改善できる可能性があると考えられます。

## 目的

プラズモニック材料としての応用の可能性を調査するために、ドーピングした中性クラスターAl<sub>12</sub>XおよびCu<sub>12</sub>Xの電子および光学特性の体系的なシミュレーションを行いました。この研究では、図1のように単一のAl原子またはCu原子をアルカリ金属原子(X=Li,Na)に置換してバイメタル・クラスターAl<sub>12</sub>XおよびCu<sub>12</sub>Xを作成しています。ドーピングしたバイメタル・クラスターの安定性と反応性を解析するために、密度汎関数理論に基づいて、構造最適化を行ってから、結合エネルギー、HOMO-LUMOギャップ、垂直イオン化ポテンシャル(VIP)、垂直電子親和力(VEA)を計算しました。また、TDDFT(時間依存密度汎関数理論)に基づいてクラスターの光学的スペクトルを予測しました。

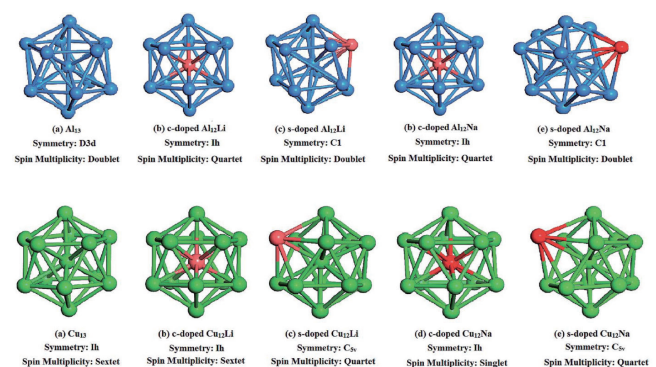


図1. 構造最適化したAl<sub>12</sub>XおよびCu<sub>12</sub>Xのクラスター・モデル

## 計算方法

モデリングおよびシミュレーション・ソフトウェアBIOVIA Materials StudioのDMol<sup>3</sup>モジュールを使用して、スピン依存密度汎関数理論(DFT)に基づき、Al<sub>12</sub>XおよびCu<sub>12</sub>Xのバイメタル・クラスターの構造特性、エネルギー特性、光学特性を計算しました<sup>7-10</sup>。すべての中性クラスターの構造は、対称性を課すことなく最適化されています。交換相関汎関数には、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)を使用しました。基底関数には、分極関数を考慮した数値局在基底(DNP)を使用しました。内殻電子は擬ポテンシャルで取り扱い、相対論的効果を考慮したDFT Semi-core Pseudopotentialsを使用しました。軌道のカットオフ半径は、5.0Angstrom、スミアリング幅は0.001Haとしています。安定構造および自己無撞着な電子状態を得るために、SCFサイクルでの電子密度の収束基準を10<sup>-6</sup>とし、構造最適化における閾値は、全エネルギー差は10<sup>-6</sup>Ha、最大の力は0.002Ha/Angstrom、最大変位収束は0.005Angstromとしています。イオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の計算では、極性クラスターの安定構造は中性クラスターと同一と仮定しているため、実質的な算出結果は垂直IP(VIP)および垂直EA(VEA)となります。光学特性の計算では、TDDFTに基づく断熱局所密度近似(ALDA)を使用して吸収スペクトルをシミュレーションしています。

## 計算結果

表1は、Al<sub>13</sub>と、Al<sub>12</sub>Xの表面および中心付近にLiおよびAl原子をドーブしたときの束縛エネルギー(BE)、垂直イオン化ポテンシャル、垂直電子親和力、HOMO-LUMOギャップを示しています。表面へのドーブをsドーブ、中心付近へのドーブをcドーブとそれぞれ表記します。

クラスター	BE	VIP	VEA	HOMO-LUMO ギャップ
Al <sub>13</sub>	33.44	6.82	3.01	1.16
Al <sub>12</sub> Li (cドーブ)	30.89	6.59	2.82	1.29
Al <sub>12</sub> Li (sドーブ)	32.23	6.25	1.84	1.08
Al <sub>12</sub> Na (cドーブ)	27.94	6.09	2.47	1.22
Al <sub>12</sub> Na (sドーブ)	31.68	6.03	2.39	1.06

表1. Al<sub>13</sub>およびAl<sub>12</sub>Xクラスターの束縛エネルギー(BE)、垂直イオン化ポテンシャル(VIP)、垂直電子親和力(VEA)、HOMO-LUMOギャップ(単位はすべてeV)

図2および図3a/bは、ドーブしたクラスターの吸収スペクトルを示しています。振動子強度は、励起エネルギーの関数として表されます。実験結果を比較できるように、それぞれのスペクトルに対してローレンツ関数(0.1eVの半値全幅)で幅付けしています。それぞれ、1~6eVと3~11eVのCuクラスターとAlクラスターの結果が示されています。Cu<sub>13</sub>のスペクトルは、3.55eVを中心とする非常に強く狭いバンドで、5eV付近で複数の弱い遷移を示しています。クラスター表面または中心付近のいずれかのCu原子1つをアルカリ金属に置換すると、メイン・バンドが広がります。具体的には、表面をLiまたはNaでドーブした場合、2.2eVを超えるエネルギー領域全体の光応答が向上し、対象のエネルギー領域全体に新しいピークが分散されています。これはUV領域で顕著に表れており、可視光領域でもかなり強い分散が見られます。同様に、中心付近の原子を置換するとUV領域で特に強い光学分散が見られ、可視光領域よりも大きく分散しています。

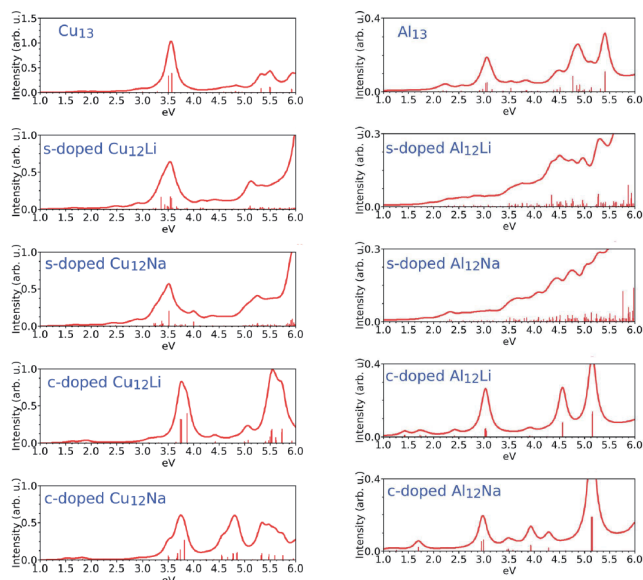


図2. Cu<sub>13</sub>クラスターおよびCu<sub>12</sub>X(X=Li,Na)クラスターの吸収スペクトル

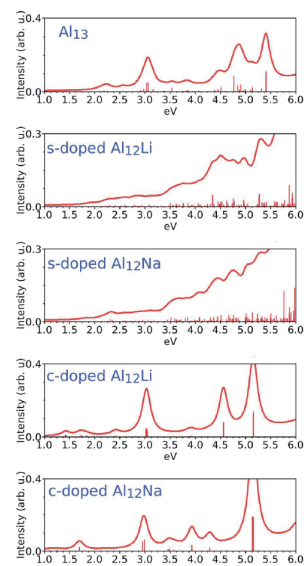


図3 a. Al<sub>13</sub>クラスターおよびAl<sub>12</sub>X(X=Li,Na)クラスターの吸収スペクトル(1~6eV)

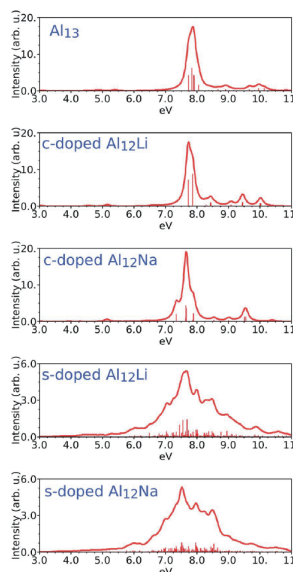


図3 b. Al<sub>13</sub>クラスターおよびAl<sub>12</sub>X(X=Li,Na)クラスターの吸収スペクトル(3~11eV)

## 結論

本研究では、 $Al_{12}X$ クラスターと $Cu_{12}X$ クラスターのHOMO-LUMOギャップが大きく、電子親和力が非常に低いことから、陰イオンの反応性が高いことがわかりました。よって、ドーピングしたクラスターは、触媒への応用において、金および銀ナノ粒子の代替材料として優れていることが結論付けられます。光吸収の計算結果はさらに興味深いもので、LiまたはNaをAlまたはCuのクラスターにドーピングした場合に、 $Al_{12}X$ クラスターと $Cu_{12}X$ クラスターの両方の吸収バンドギャップが著しく増大しました。特に、sドーピングした $Al_{12}X$ クラスターでは3~11eVという非常に大きなバンドギャップが見られました。これらのナノ合金は、従来の金および銀ナノ粒子と比較しても、コストの面だけでなく可視光スペクトルの相殺的干渉を排除するという点でも戦略的なメリットとなります。バイメタル・クラスターが実用的に発展し、プラズモニック太陽電池などに応用されれば、デバイス効率を大きく向上することが可能です。今回の成果は、触媒や太陽電池に応用できる安価なナノ合金の材料技術の大きな発見と言えます。また、sドーピングした $Al_{12}X$ クラスターは、繊維業界、食品業界、がん治療における紫外線治療に応用できるUV吸収材料およびエミッターとして十分な可能性があるかと判断されます。

## 参考文献

1. S. Debnath, S. Mohd Said, F. Rabilloud, A. Chatterjee, M. M. Rashid and A. Mainal RSC Advances, 2015, 5, 58128-58135 .
2. D. Melville and R. Blaikie, Optics Express, 2005, 13, 2127-2134.
3. L. R. Hirsch, R. Stafford, J. Bankson, S. Sershen, B. Rivera, R. Price, J. Hazle, N. Halas and J. West, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003, 100, 13549-13554.
4. D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, C. M. Miller and M. B. Cortie, Nano letters, 2007, 7, 3808-3812.
5. V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. Schropp, H. A. Atwater and A. Polman, Optics express, 2010, 18, A237-A245.
6. S. Debnath, S. M. Said, M. F. Roslan, M. F. M. Sabri and B. D. Long, RSC Advances, 2015, 5, 7665-7672.
7. B. Delley, The Journal of Chemical Physics, 1990, 92, 508-517.
8. B. Delley, The Journal of Chemical Physics, 2000, 113, 7756-7764.
9. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 1996, 77, 3865-3868.
10. B. Delley, Physical Review B, 2002, 66, 155125.

ダッソー・システムズの**3D**エクスペリエンス・プラットフォームでは、**11**の業界を対象に各ブランド製品を強力に統合し、各業界で必要とされるさまざまなインダストリー・ソリューション・エクスペリエンスを提供しています。

ダッソー・システムズは、**3D**エクスペリエンス企業として、企業や個人にバーチャル・ユニバースを提供することで、持続可能なイノベーションを提唱します。世界をリードするダッソー・システムズのソリューション群は製品設計、生産、保守に変革をもたらしています。ダッソー・システムズのコラボレーティブ・ソリューションはソーシャル・イノベーションを促進し、現実世界をより良いものとするためにバーチャル世界の可能性を押し広げています。ダッソー・システムズ・グループは140カ国以上、あらゆる規模、業種の約19万社のお客様に価値を提供しています。より詳細な情報は、[www.3ds.com](http://www.3ds.com) (英語)、[www.3ds.com/ja](http://www.3ds.com/ja) (日本語) をご参照ください。

