

Experimental and Theoretical Studies on Size-Dependent Optical Responses of Free Silver Cluster Cations: Geometry Evolution and Emergence of Collective Excitation of Electrons

河野, 聖

<https://hdl.handle.net/2324/7182297>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 河野 聖

論文名 : Experimental and Theoretical Studies on Size-Dependent Optical Responses of Free Silver Cluster Cations: Geometry Evolution and Emergence of Collective Excitation of Electrons

(銀クラスター正イオンの光応答特性の実験および理論的研究: サイズ成長に伴う幾何構造の変化と集団電子励起の発現)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

数〜数百個の金属原子から成るサブナノメートルサイズの「金属クラスター」は、その特異な性質から長く研究対象とされてきている。特に注目されるのはその光学特性であり、例えば銀クラスター正イオン Ag_N^+ の光解離分光研究では、9 量体で 94%、21 量体で 64% の価電子由来の振動子強度を捉え、集団電子励起の発現を確認したと報告されている [Tiggesbäumker et al., *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 42]。一方、スペクトル形状・振動子強度ともに、それとは大きく異なる測定結果が報告されている [Collings et al., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 490]。また振動子強度の定量性を議論した研究も限定的である。理論研究もなされてきたが、銀クラスターの実在の構造に基づき集団性を定量的に評価した研究はない。本研究は、未だに議論が続く銀クラスターの光応答特性の解明に、新たな分光法と理論手法で挑むことを目的とした。序章につづき、第二章で実験手法を詳述した後、サイズ選別した Ag_N^+ ($N = 2\text{--}92$) に対し、先ず目的サイズの生成条件を探り (第三章)、そののち光吸収を間接的に測定する光解離分光 (第四章)、直接的に測定するキャビティリングダウン分光 (第五章)、そして理論計算による集団性の評価 (第六章) を行った。これら一連の実験・理論研究で、幾何構造と相関したスペクトル形状の変化の観測、光吸収断面積の定量的な測定に基づく振動子強度の評価、さらにその理論的な解釈を確立し、集団電子励起の発現過程を明らかにした。

マグネトロンスパッタ源におけるクラスター成長の解析 (第三章)

本研究で用いたマグネトロンスパッタ法では、放電で生じた Ar^+ を銀プレートに衝突させ、はじき出された銀原子・イオンを He ガスで冷却・凝集し、 Ag_N^+ を生成する。その際、放電で生ずるプラズマから、励起状態の Ag, Ar, He 原子に由来する発光が観測される。この発光スペクトルと、同時に測定した Ag_N^+ の質量スペクトルとからクラスター成長過程を解析した。放電電力依存性のデータと本研究で提案するクラスター成長の統計的モデルから、放電電力の増大からの予想ほどには銀原子の密度は増加しないことが見出され、大きなサイズの生成には、緩衝 He ガスの圧力を適切に調節してスパッタされた銀原子の拡散を抑えることが効果的であることを突き止めた。

光解離分光: 光応答のスペクトル形状のサイズ依存性 (第四章)

サイズ選別した気相銀クラスター正イオンに対して光解離分光を行った。イオントラップを用い

てイオンの高密度化と温度制御を図り、2 量体から 92 量体まで、サイズ毎に光解離スペクトルを得た。14 量体以下は測定エネルギー領域 2.8–5.0 eV 全域にわたり多数の吸収を示した一方、19 量体以上は特定のエネルギー領域に集中した 1 本もしくは 2 本の吸収を示した。後者は振動子強度の集中という集団電子励起の特徴と合致する。更に、Clemenger–Nilsson モデル[Clemenger, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1359] (クラスターを調和振動子様のポテンシャルを持つ回転楕円体と見なし、量子準位に収容された価電子の全エネルギーが最小になるように、その変形度合いを求めるモデル) により予測した銀クラスターの構造を、実験の吸収スペクトルの形状と対比した結果、ピーク 1 本の吸収は球対称、2 本は扁長型の構造に対応することが 46 量体まで見出された。この傾向はナノ粒子／ナノロッドの集団電子励起の特徴と合致し、 Ag_N^+ ($N \geq 19$) の集団電子励起を示唆する結果を得た。一方、47 量体以上では、自由電子のエネルギーの単純な総和よりも、配位数など各原子の配置の効果が優勢となり、球対称な 55 量体、扁長型の 71 量体など、上のモデルの予測とは異なる幾何構造が出現した。むしろこれらは密度汎関数理論による最適化構造に対応し、92 量体に至るまでのほぼすべてのサイズについて、本研究で初めて実験的な構造予測を行った。

キャビティリングダウン分光：光吸収断面積の定量化（第五章）

第四章の光解離分光により、19 量体以上で振動子強度の局所的集中が示された。しかし、この解離過程は多光子過程のため、光吸収断面積の定量的な評価が困難だった。そこで微弱な光吸収を超高感度に検出可能なキャビティリングダウン分光 (CRDS) を行い、 Ag_N^+ の真の光吸収スペクトルを得た。1 光子吸収で解離する小さいサイズでは、光吸収断面積と光解離断面積とが一致した。一方、大きいサイズでは、光吸収断面積の定量的な測定値とともに、多光子解離スペクトルよりも幅広い、光吸収の本来のスペクトル形状を得た。そこで、1 光子解離領域のサイズでは光解離スペクトルを、多光子解離のサイズでは CRDS による光吸収スペクトルをそれぞれ採用し、光吸収断面積とスペクトル形状とから有効なエネルギー領域における電子遷移の振動子強度を実験的に評価した。こうしてサイズ依存性を調べた結果、サイズの増大に伴う振動子強度の集中が定量的に示された。

集団性指標による電子励起の集団性の理論評価（第六章）

第四章、第五章の分光実験で、振動子強度が特定のエネルギー領域に集中する光吸収の挙動を明らかにしたが、本章ではその電子励起の集団性について理論的な評価を試みた。その手法として、励起に関与する有効励起数を定量的に評価する「集団性指標」[Yasuike et al., *Phys. Rev. A* **2011**, *83*, 013201] を取り入れた。その評価に先立ち、密度汎関数理論および線形応答密度汎関数理論を用いて、本研究の実験結果を再現する Ag_N^+ の幾何構造および光励起スペクトルを得た。更にパルス光に応答して生じる励起状態を記述する理想プラズモン状態[Yasuike, private communication]を構築し、これに対して集団性指標を評価した。その結果、19 量体以上のサイズで電子励起が集団性を伴うことを示唆した分光実験の結論が、理論的にも支持された。

以上、銀クラスター正イオン Ag_N^+ について、光吸収スペクトルの形状と吸収断面積を定量的に測定する実験研究と、集団性指標を評価する理論研究とを、構成原子数を一つずつ変えながら緻密に行い、これらを総合して、19 量体以上のサイズで集団電子励起が発現することを結論した。加えて、電子励起のモードを反映するスペクトルの形状が、サイズ成長に伴う幾何構造の変化に従って発展する様子を見出した。本研究は集団電子励起の発現の本質に迫る新たな方法を示したものであり、この方法論がクラスター科学のさらなる発展に寄与することが期待される。