

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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	寺 寄 亨
	副 査	九州大学	教授	中 野 晴之
	副 査	九州大学	准教授	大 橋 和彦
	副 査	九州大学	准教授	堀 尾 琢哉
	副 査	放送大学	教授	安 池 智一

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金、銀などの金属ナノ粒子は、バルク固体とは異なる特徴的な光吸収を示し、古くからステンドグラスなどの呈色で知られている。最近では、伝導電子の集団的な励起に伴う強い光吸収が、局所的な電場増強を利用した高感度センサーに展開されるなど、その応用分野がプラズモニクスとして進んでいる。一方、原子単独では原子軌道間の個別の電子励起が光吸収を支配し、集団的な電子励起とは対照的である。河野聖氏は、これらの観点から、原子の集合に伴って金属ナノ粒子が電子励起の集団性を獲得してゆく過程の解明を研究テーマに据え、構成原子数（サイズ、 N ）とともに変化を遂げる銀クラスター正イオン Ag_N^+ の光吸収について、実験・理論研究を展開した。

第 1 章の序論では、まず金属ナノ粒子における集団電子励起の発見とその研究についてまとめ、続いて、さらに小さなサブナノメートル領域のクラスターでは集団電子励起の発現が自明ではないことに触れ、金属クラスターの分光に関する先行研究を紹介した。特に、銀クラスターに対して過去に多くの研究がなされてきたものの、孤立系のデータが乏しいこと、そして理論計算との対応づけが可能な光吸収断面積・振動子強度の定量的なデータがないことを指摘した。その上で、孤立したサイズ選別クラスター Ag_N^+ を研究対象とし、2 量体から 92 量体に至る広範なサイズで定量的な光吸収スペクトルを取得して、特定の共鳴波長域に振動子強度が集中することと、多数の個別励起が寄与することの、2つの観点に基づいて電子励起の集団性を明らかにする研究方針を述べた。

第 2 章では実験方法について詳述し、マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源、質量分析法によるサイズ選別、クラスターを運搬するイオンガイド、蓄積するイオントラップなど、手作りの実験装置を紹介した。特に、定量的な光吸収スペクトルを得る手段として、試料を高濃度化するとともに定量化するイオントラップ、光吸収量を定量化する光解離分光法とキャビティリングダウン分光法を採用したことを述べた。

引き続き研究成果が述べられ、まず第 3 章で河野氏は、生成した Ag_N^+ の質量スペクトルに加え、マグネトロン放電領域の発光スペクトルからクラスター成長過程を分析する研究を着想した。統計的モデルに基づく解析で、質量スペクトルのサイズ分布から銀原子密度を、発光スペクトルの強度

から銀原子数をそれぞれ評価し、放電電力を変えながらこれらの相関を調べた。その結果、銀原子数の増加からの予想ほどにはクラスター成長が見られないことを見出し、スパッタされた銀原子の拡散を適量の緩衝 He ガスで抑制するなどの工夫で、大きなサイズのクラスター発生法を確立した。

第4章では、光解離分光により、2 量体から 92 量体までサイズ毎のスペクトル測定が行われた。14 量体以下は測定エネルギー領域 2.8–5.0 eV の全域にわたり多数の吸収が確認された一方で、19 量体以上では 4.0 eV 前後に振動子強度が集中した 1 本もしくは 2 本の吸収が認められた。特に 19 量体以上で見られた吸収帯の数は、幾何構造と対応づけて考察された。すなわち、単一の吸収は球対称なクラスター構造、2 本の吸収は扁長型の構造を想起させるものであり、実際にこれがモデル計算および密度汎関数理論による最適化構造に一致した。このような幾何構造と吸収帯の数との対応はナノ粒子・ナノロッドの集団電子励起で知られており、以上の結果から Ag_N^+ における集団電子励起の発現が示唆された。一方で、これら比較的大きなサイズでは多光子解離が支配的となり、スペクトル形状は議論できるものの、光解離断面積の定量的な決定が困難なことが問題となった。

そこで第5章では、光解離に依らず直接に光吸収を検知する実験として、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が行われた。光吸収断面積の定量的評価には試料密度の決定が重要であり、実験に先立ってトラップ内部の Ag_N^+ の密度分布を光解離法で測定し、光の共振器モードとイオン分布の重なりを最適化して信頼性の高い吸収断面積の評価法を確立した。1 光子解離領域のサイズでは光解離スペクトルを、多光子解離領域のサイズでは本手法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から振動子強度を評価した結果、サイズの増加とともに振動子強度が集中し、電子励起の集団性が顕著となる様子が定量的に示された。

第6章では、電子励起の集団性について理論的な評価が議論された。その手法として、吸収に関与する有効励起数を定量的に評価するために安池らが導入した「集団性指標」を取り入れた。まず、密度汎関数理論および線形応答密度汎関数理論により、実験結果を定量的に再現する Ag_N^+ の幾何構造および光吸収スペクトルを得た。さら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」を構築し、その集団性指標を評価した。その結果、サイズとともに集団性が增大する傾向が確認され、実験結果と併せて Ag_N^+ における集団性の発現を裏づけた。

第7章の総括のように、本研究は、サイズ選別した孤立系 Ag_N^+ の定量的な光吸収スペクトルを独自の実験手法で測定し、振動子強度の集中と幾何構造に応じて発展するスペクトル形状の変化を捉えたとともに、吸収に関与する個別励起の数が増加する傾向を理論的にも捉え、これらを以てサイズとともに Ag_N^+ が電子励起の集団性を獲得してゆく様子を明らかにした。本学位論文は金属種として Ag を取り上げて集中的な研究を行ったが、Au、Cu、Al など、プラズモニクスで注目される他の金属種への研究展開も期待される。

以上のように、河野聖氏は、サイズ選別した孤立系 Ag_N^+ を研究対象として、光吸収スペクトルの形状と吸収断面積とを定量的に測定する実験研究を、構成原子数を一つずつ変えながら緻密に展開したとともに、その理論的な解釈を確立し、集団的な電子励起の発現過程を明らかにした。これらの成果は、原子からナノ粒子へのサイズ成長を橋渡しする金属ナノクラスターの科学において、その光物性の本質に深い洞察を加えたものであり、極めて学術的意義の高い研究成果である。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。