

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620017

研究課題名(和文) 金属クラスターの成長に伴う表面プラズモン共鳴の発現過程

研究課題名(英文) Emergence of surface-plasmon resonance upon metal-cluster growth

研究代表者

寺寄 亨 (Terasaki, Akira)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60222147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属粒子の吸収スペクトルはサイズに依存し、金属原子は原子軌道間の電子遷移を示す鋭い吸収ピーク、金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴に由来する幅の広い吸収バンドを特徴とする。このように、一電子励起から集団励起への変化が、原子数が数個から数十個のクラスター領域で起きると考えられる。この挙動の解明を目的に、銀クラスター2～35量体の光吸収分光に取り組んだ。その結果、およそ25量体を境に、小さなサイズでは比較的鋭い複数の吸収ピークからなる一電子遷移スペクトル、大きなサイズではほぼ同一の形状の幅広いスペクトルが得られた。後者のように、ナノ粒子の成長過程で現れる特徴的な吸収スペクトルを初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：Metal particles exhibit size-dependent features in their optical absorption spectra; an atom shows rich structures in the spectrum originating from single-electron transitions between atomic orbitals, whereas a nanoparticle is characterized by a broad spectrum due to collective excitation of electrons by surface-plasmon resonance. This project focused on elucidation of the change in the character of transitions from single-electron to collective excitation as the particle grows from an atom to clusters, and further to nanoparticles. Photodissociation-action spectroscopy was performed to measure optical absorption spectra of size-selected silver cluster ions ( $Ag_n^+$ ) in the size range from  $n = 2$  to 35. The spectra below  $n = 25$  showed sharp peaks indicating a single-electron behavior, whereas those of larger sizes were broadened to a structure-less profile, which implies breakup of single-electron excitation at  $n > 25$  toward surface-plasmon resonance of silver nanoparticles.

研究分野：ナノ物質科学

キーワード：金属クラスター 銀 吸収スペクトル 光解離 電子遷移 光学応答

## 1. 研究開始当初の背景

金、銀などの金属元素からなる直径数～数十ナノメートルの微粒子は、表面プラズモン共鳴と呼ばれる電子励起を示す。これは巨大共鳴とも呼ばれ、非局在化された多数の価電子が集団励起されるため、通常の分子よりも振動子強度が4～5桁も大きな、極めて強い光吸収を持つ。このときに発生する大きな分極が、微量物質のセンサーやナノスケール領域にエネルギーを局所集中するプラズマ処理などに利用され、工学的にも広範な研究が進められている。ところが、ナノ物質研究の進化に伴って数ナノメートル以下の超微粒子やさらにはクラスターを扱うときに、このプラズモン状態がどこまで維持されるのか、プラズモンが破綻した時に有効な新たな概念は何か、などの問題が、基礎科学が取り組むべき大きな課題となっていた。

これらの課題には、原子数(サイズ)が揃った金属クラスターの光学特性、特に光吸収スペクトルを測定する実験が必須であるが、従来、試料が極めて希薄で測定感度が不十分なために困難であった。我々は、それまでに開発してきた独自の超高感度分光法がこの問題の克服に有効と考え、本研究を着想した。我々の研究手法の最大の特色は、原子の数を1個単位で精密に制御した孤立状態の金属クラスターを試料として、その吸収スペクトルを測定できることにある。

研究開始当初までに、銀クラスターを試料として、9量体  $Ag_9^+$  の実験に成功していた。このサイズでは、電子は集団的にではなく、むしろ個別に励起されること、つまり、表面プラズモン共鳴を示す「金属」よりもむしろ「分子」的に振る舞うことが示唆された。そこで、クラスターの原子数を変えながら、特に大きなサイズに向けて同様の測定を行ってゆけば、電子準位がバンド構造を形成して、電子が集団励起されるようになる過程を捉えることができるだろうと考えた。理論的には50量体を超えると次第にバンド形成に至るという予測が報告されており、理論と比較できる実験データを初めて得ることを計画した。

離散的な電子準位がバンド形成に至る過程は、主に化学者が取り組む分子軌道論の立場からも、物理学者のバンド理論の立場からも、未開の領域であり、原子・分子の世界と固体とを橋渡しする新しい学問分野として大きな重要性を持つ。一方で、金属ナノ粒子に特有な光学過程の利用は工学的にも広範な応用展開が見込まれ、より微細化が進むナノデバイスの設計指針など、現行のナノテクノロジーが近い将来に直面する根幹の問題に対して先進的な成果を与えることになる。

## 2. 研究の目的

以上の背景に基づいて、ナノスケールよりも小さな金属クラスターの電子構造を超高感度測定する我々独自の分光法で、クラスタ

ーを構成する金属の原子数を1つつ変えながら、各々の吸収スペクトルを測定する挑戦的な実験研究を推進する。原子数が数個の小さなクラスターから直径が1 nmに近づく数十量体までの実験を行い、吸収スペクトルの形状と強度から、サイズごとの特徴を評価する。表面プラズモン共鳴に特徴的な幅広いスペクトルや大きな吸収断面積がどのサイズで発現するか、離散的な電子準位が金属原子の集合とともに如何にバンドを形成するかに着目し、その過程を解き明かす。さらに、構造の対称性などの要因で巨大な光吸収が引き起こされるクラスター種を突き止めることなどにより、プラズモンの概念が成立しなくなるクラスター領域で有効となる新たな光学過程の概念を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 高濃度クラスターの発生

研究の実施には、これまでに開発してきた真空実験装置を用いた。実験の手順は、次の通りである。まず、マグネトロンスパッタ法で高強度の金属クラスターイオンを連続的に発生し、八極子イオンガイドでこれらを四重極質量選別器に導いた。質量選別後のイオン電流量は100 pA～1 nAであり、世界最高レベルの強度を得た。ただし、今回目的とするような分光実験は、従来、試料が極めて希薄なために不可能とされてきた。すなわち、原子数(サイズ)の揃ったクラスターは真空中にビームとして発生されるが、通常1 cm<sup>3</sup>中に僅か10<sup>3-4</sup>個ほどである。我々は、これら微量なクラスターをイオントラップで大量に捕捉し、10<sup>7</sup>個/cm<sup>3</sup>を超えるイオン密度を持つ高濃度試料を作り出した。

### (2) サイズに応じた装置条件の最適化

一般に、クラスターの生成条件や搬送条件はサイズによって最適な条件が異なるため、目的のサイズに応じた調整が必要である。そこで、次の手順に従ってクラスターの生成・搬送・蓄積条件の最適化を行った：

- ・クラスターのサイズ分布は、クラスター源の温度やガス流量、放電パワーなどの生成条件に依存するため、目的のサイズに応じてこれらの最適条件を探索し、発生強度を増強した。

- ・発生したクラスターを搬送するイオンガイドは、質量数が増すほど低周波の交流電場(RF)が有利である。目的のサイズに応じた発振周波数を持つ複数のRF電源を自作し、搬送・捕捉特性を高効率化した。

このようにして、クラスター源、イオンガイド、イオントラップの最適化を進め、目的のサイズのクラスターを効率良く生成、搬送、捕捉する技術を確立した。

### (3) 光解離法によるスペクトル測定

サイズ選別されたこれらクラスターの吸

吸収スペクトルの測定には、光解離法を用いた。つまり、光吸収に伴う余剰エネルギーで、クラスターは構成原子を放出して小さなサイズに解離する。光吸収の結果として起きるこの解離過程の収率を測定し、これを吸光度と読み替えて吸収スペクトルを作用スペクトルとして得た。解離後に生成するイオンを効率よく検出できるため、感度の高い測定が可能である。ただし、小さなクラスターは確実に解離するためこの手法の適用が可能だが、10 量体を超えるサイズになると、クラスターが余剰エネルギーを保持できるため、解離に至らない可能性がある。そこで、光照射後にイオントラップで1秒程度の保持時間を設け、光を吸収したクラスターの解離を確実にするように工夫し、光吸収と等価な光解離スペクトルを測定した。

これらの準備の下に、銀クラスターイオン ( $Ag_n^+$ ) の光解離分光実験に取り組んだ。銀ナノ粒子では、380 nm 付近に表面プラズモン共鳴による吸収ピークが発現することが知られており、ナノ粒子よりも小さなクラスターではさらに短い波長（高エネルギー側）に吸収が現れると予想される。実際に、既にスペクトル測定を行った銀9量体では300 nm 近傍に吸収が観測されており、この波長域で測定を行った。光源には、エキシマレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 640, 610, 590) の第二高調波として発生した紫外光 (波長: 285–335 nm、光子エネルギー: 3.7–4.3 eV) を用いた。さらに、スペクトルの特徴を捉えるために、温度依存性の測定は欠かせない。本実験では、イオントラップを液体窒素で冷却し、バッファ He ガスと捕捉されたクラスターとの間の熱平衡を利用して低温での実験も試み、室温 (300 K) および 100 K での測定を行った。

#### 4. 研究成果

金属クラスターの光吸収スペクトルのクラスターサイズ (構成原子数) 依存性を調べ、電子の挙動の変化を捉える研究を推進した。具体的には、銀クラスター正イオンを試料とし、8–35 量体 ( $Ag_n^+$ ;  $n = 8–35$ ) の領域で光解離スペクトルを測定した。その際、解離生成イオンを質量分析して調べたところ、1個もしくは2個の銀原子が解離したイオンが主に生成することが分かった。これら複数のイオン生成量を同時に測定することが困難だったため、解離生成イオンではなく、むしろ親イオンの減少量を検知する測定法で光解離断面積を評価した。

##### (1) 1光子過程と2光子過程

まず、光解離スペクトルと光吸収スペクトルの等価性を確認するために、クラスターが1光子吸収で解離に至るかどうかを、解離収率のレーザー光強度への依存性を測定して調べた。その結果、14量体以下では1光子解離が確認され、これらのサイズでは、光解離

スペクトルを吸収スペクトルと等価と考えることが示された。

一方、15量体以上は2光子解離と確認された。これは、サイズの増加に伴って振動の自由度が増す結果、吸収された光子エネルギーが多数の振動モードに再分配され、1光子では解離までに長い時間を要するためと考えられる。統計理論 (RRK 理論) に基づいて1光子吸収の後に解離に要する時間を計算すると、20量体以上では10 ms 以上と見積もられた。光照射後にトラップ内で1秒程度の保持時間を設けて1光子解離に十分な時間を確保したつもりだったが、実際には、数 ms の間にバッファ He ガスとの衝突で内部エネルギーを失う効果があり、大きなサイズのクラスターの解離には2光子分の余剰エネルギーを要したものと推察した。

これら15量体以上の大きなサイズ領域では、2光子解離スペクトルを測定した。一般に、2光子目の吸収は波長によって顕著な構造を示さないと予想されるため、2光子解離スペクトルの構造も、1光子吸収と同様に、主に基底状態から第1励起状態への遷移の特徴を捉えているものと考えている。

##### (2) 室温での測定結果

まず、イオントラップを室温に設定して測定を行った。いくつかのサイズについて、図1にスペクトルを示す。上述のように、 $Ag_9^+$  は1光子吸収スペクトル、 $Ag_{20}^+$ 、 $Ag_{25}^+$ 、 $Ag_{35}^+$  は2光子吸収スペクトルである。一連の測定の結果、20量体程度以下では、図1の  $Ag_9^+$ 、

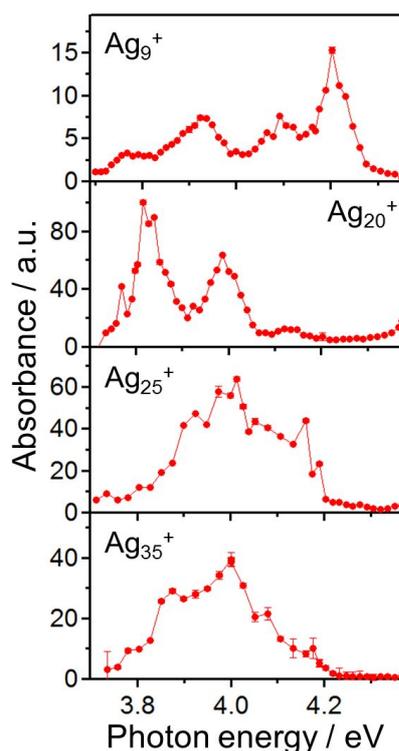


図1. 銀クラスターイオン ( $Ag_n^+$ ) の光解離収率を測定して得た吸収スペクトル。

Ag<sub>20</sub><sup>+</sup>のように、複数の吸収ピークからなる構造に富んだスペクトルが観測された。これら小さなサイズでは電子の集団励起はまだ発現せず、分子的な描像を示唆していると考えた。一方、25~35量体のスペクトルは、図1のAg<sub>25</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>35</sub><sup>+</sup>に代表されるように、吸収の中心はおよそ310 nm (4.0 eV)、線幅は約25 nm (0.3 eV)で幅広く顕著な構造がなく、サイズによらずほぼ同一の形状になることが見出された。これら共通したスペクトル形状は、表面プラズモン共鳴の前兆と捉えることができると考えた。

### (3) スペクトルの温度依存性

電子遷移の特徴をさらに調べるために、イオントラップを冷却し、約100 Kでの実験を行った。その結果、20量体以下のサイズでは、室温条件ではやや幅の広がったスペクトルが、100 Kまで冷却すると先鋭になった。これは冷却されたクラスターでは振動励起準位の占有数が減少し、より多くが基底状態に分布するためと解釈した。また、14量体以下の1光子吸収スペクトルについて、吸収断面積を定量的に評価し、スペクトルの面積強度から振動子強度を算出した結果、これらの電子遷移には複数の電子は関与せず、一電子遷移が支配的であると結論した。この結果は、上述のスペクトル形状からの予想と合致した。一方で、25~35量体では、100 Kにおいても、スペクトルの形状、強度ともに、室温の場合とほとんど同様の測定結果を得た。このことから、これら大きなサイズの吸収スペクトルは本質的に幅の広がりを持ち、電子励起の集団性を示唆するものと解釈した。

### (4) サイズ依存性の解釈

25~35量体で得られたスペクトルは、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の吸収スペクトルについて100 nmから1.7 nmまでのサイズ依存性を報告した先行研究と比較することができる。この先行研究では、大きな銀ナノ粒子の波長400 nm近傍の表面プラズモン吸収が、サイズの減少とともに短波長にシフトし、直径1.7 nm (約150原子)で約325 nmに至ることが報告されている。本実験で捉えた310 nmの吸収はその外挿上にあり、小さなクラスターからナノ粒子への過渡状態に特徴的な電子遷移を捉えたものと注目される。

### (5) 結論

以上の研究結果から、およそ25量体を境に、小さなサイズでは分子軌道間の一電子遷移が支配的であると結論した。一方で、25~35量体については、電子の集団励起を明確には結論できないが、ナノ粒子の成長過程で現れる特徴的な吸収スペクトルと考えられ、少なくとも表面プラズモン共鳴への変化の前兆を捉えたかと解釈している。このように、一電子励起から集団励起への変化に特徴的な

注目すべき電子遷移スペクトルを得る成果を上げた。

これらの成果は国内外の学术界において極めて高く評価され、この研究に従事した博士課程3年・伊藤智恵が、平成26年6月には国際会議30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics、同年9月には国内の物理化学分野の研究者の多くが集う分子科学討論会において、2件の優秀ポスター賞を受賞した。これら優れた業績で、伊藤はさらに九州大学において学生表彰を受け、若手人材の育成としても大きな成果を上げた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Niemeyer, B. Langbehn, T. Möller, A. Terasaki, B. von Issendorff, and J. T. Lau “Magnetic moments of chromium-doped gold clusters: the Anderson impurity model in finite systems,” *Phys. Rev. Lett.* **114**, 087202/1-6 (2015). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.087202
- (2) T. Ito, G. Naresh Patwari, M. Arakawa, and A. Terasaki “Water-induced adsorption of carbon monoxide and oxygen on the gold dimer cation,” *J. Phys. Chem. A* **118**, 8293-8297 (2014). 査読有  
DOI: 10.1021/jp501111f

〔学会発表〕(計19件)

- (1) 飛田健一郎、伊藤智恵、清村侑矢、荒川雅、寺崎亨：「銀クラスター正イオン(8-35量体)の光解離分光：サイズ増加にともなう2光子吸収の発現」  
日本化学会 第95春季年会 2015年3月26-29日(千葉県・船橋市)
- (2) 伊藤智恵、飛田健一郎、荒川雅、寺崎亨：「銀クラスター正イオン8-20量体の光解離分光：サイズ増大によるスペクトルおよび解離過程の変化」  
第8回分子科学討論会 2014年9月21-24日(広島県・東広島市)
- (3) T. Ito, K. Tobita, M. Arakawa, and A. Terasaki, “Photodepletion spectroscopy of silver cluster cations in a temperature-controlled ion trap”  
Seventeenth International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 17) 2014年9月7-12日(福岡市)
- (4) T. Ito, K. Tobita, M. Arakawa, and A. Terasaki, “Photodissociation spectra of isolated silver cluster cations: size and temperature dependence”

30th Symposium on Chemical Kinetics and  
Dynamics 2014 年 6 月 4-6 日 (兵庫県・  
姫路市)

- (5) 伊藤智慧、荒川 雅、寺崎 亨 : 「線形イ  
オントラップに捕捉した銀クラスター正  
イオンの光解離分光」  
第 7 回分子科学討論会 2013 年 9 月 24-27  
日 (京都市)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

寺崎 亨 (TERASAKI, Akira)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号 : 6 0 2 2 2 1 4 7

(2) 連携研究者

荒川 雅 (ARAKAWA, Masashi)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号 : 1 0 6 1 0 2 6 4

(3) 研究協力者

伊藤 智慧 (ITO, Tomonori)  
飛田 健一郎 (TOBITA, Kenichiro)