

Na クラスターのプラズモン励起における集団性とラマン増強機構への寄与  
 (分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 国立台湾大<sup>3</sup>) 安池 智一<sup>1,2</sup>, 野田 真史<sup>1</sup>, 信定 克幸<sup>1,2</sup>, 林 倫年<sup>3</sup>

Collectivity of plasmonic excitations in sodium clusters and its relation to Raman enhancement  
 (IMS<sup>1</sup>, GUAS<sup>2</sup>, NTU<sup>3</sup>) T. Yasuike<sup>1,2</sup>, M. Noda<sup>1</sup>, K. Nobusada<sup>1,2</sup>, M. Hayashi<sup>3</sup>

【序】金属ナノ粒子は一般に可視領域に著しく強い吸収を持ち、それはバルク金属におけるプラズマ集団振動からの類推によって粒子内の局在プラズモン励起に起因すると考えられている。局在プラズモンの強い光応答特性は、表面増強ラマン分光へ応用され単一分子分光を可能にするなどその有用性に注目が集まっている [1]。一方で、構成原子数が数個から数十個であるような金属クラスターにおいても、プラズモンに対応する励起状態の存在が知られてきた [2]。この状態への遷移双極子モーメントは著しく大きく、和則の観点から粒子内のほとんどの電子がその励起に関与するとされている。本研究では、小さな Na クラスターにおけるプラズモンに対応する励起状態について、励起の集団性に注目した解析を行い集団性の発現メカニズムを明らかにする。さらに、プラズモン励起波長近傍での近共鳴ラマンとしてのクラスター表面増強ラマン効果について、プラズモン励起による電子運動と分子振動の関連の観点から議論を行う。

【Na クラスターにおけるプラズモン励起】密度汎関数理論 (DFT) に基づく実空間グリッド法計算プログラムに Kohn-Sham 基底状態に対する周波数領域の線形応答理論を実装し、励起状態および光吸収スペクトルの計算を行った。Na 原子はノルム保存擬ポテンシャルによって 3s 電子のみを露に取り扱い、交換相関汎関数には Perdew-Zunger の局所密度近似を用いた。直線状の  $\text{Na}_n$  ( $n = 6, 10, 14$ ) に対して得られた吸収スペクトルを図 1 に示す。図示したエネルギー領域には  $n = 6, 10, 14$  に対してそれぞれ 40, 63, 84 の双極子許容状態が存在するが、光吸収に関与する状態はごく少数に留まっていることが分かる。また、クラスターの構成原子数を増やすと、灰色で示したクラスター全体に非局在化した双極子的な遷移密度を持つ  $\Sigma$ ,  $\Pi$  励起の遷移モーメントが原子数に比例して大きくなることを見て取れる。さらにクラスターサイズを大きくするとこの傾向はより顕著になることが知られ [3],  $\Sigma$ ,  $\Pi$  励起は連続的にバルクプラズモンへと繋がると考えられる。遷移モーメントの集中現象は、対応する励起における電子運動の集団性を示唆する。

【プラズモン励起状態における集団性】各励起状態における particle-hole および hole-particle 対の励起振幅  $X_{ia}, Y_{ia}$  から、各励起空間における遷移密度行列を

$$\mathbf{T}_{i,a}^x = \frac{X_{ia}}{\sum_{ia} X_{ia}^2}, \quad \mathbf{T}_{i,a}^y = \frac{Y_{ia}}{\sum_{ia} Y_{ia}^2}$$

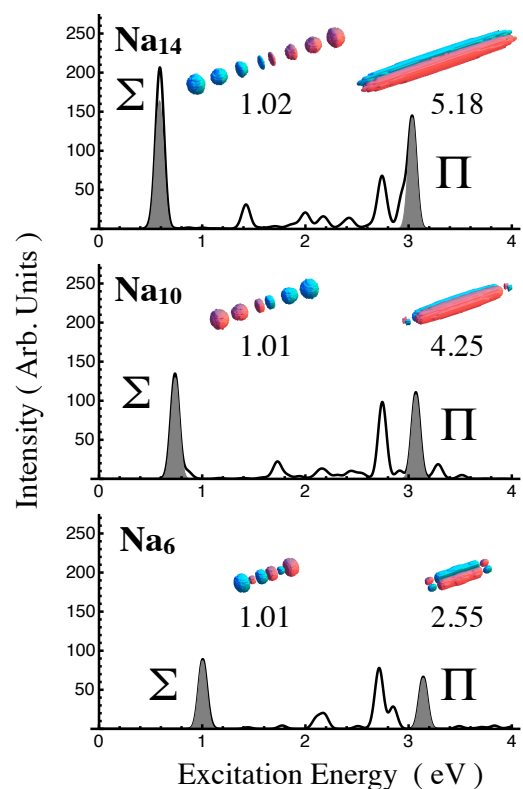


図 1: 吸収スペクトルと遷移密度 (図中数字は集団性指標)

で定義する． $\mathbf{T}$  行列の非ゼロ特異値を並べたベクトル  $\lambda$  は自然軌道表示の励起演算子ベクトルと見なすことができる [4]． $\lambda$  に於ける有効励起対の数  $n^* = 1/\sum_i |\lambda_i|^4$  は励起の集団性の指標として有用である． $\text{Na}_{14}$  の  $\Sigma$ ,  $\Pi$  励起に対する  $n^*$  は (2つの励起空間での重み平均として) それぞれ 1.02, 5.18 となり, これらの双極型運動は集団性の観点において大きく異なることが分かった． $\Sigma$  励起の大きな遷移モーメントは集団運動の結果ではなく, 一つの励起電子対が分子軸に沿った長距離に渡る双極型運動をすることにその原因がある．一方で  $\Pi$  励起においては, 励起電子対の大部分が関与した集団的な運動によって遷移モーメントの集中が起きている． $\Pi$  励起の集団性は, 縮重した複数の素励起が同程度の強さで結合することによって生じる [5]．

**【Pyrazine-Na クラスタにおけるプラズモン励起と分子振動の相関】** 金属ナノ粒子と同様に小さな Na クラスタに吸着した場合にも, 分子は孤立分子に比べて非弾性ラマン散乱の強度が著しく増大する．直線  $\text{Na}_4$  クラスタの末端にピラジンの窒素原子が吸着した仮想的な構造を考え,  $\Sigma$  励起に近共鳴な励起光を照射した際の電子の時間発展を, 実空間 DFT 法によって追跡した． $\text{Na}_4$  の長軸方向を  $x$  とし, 入射光は  $x$  方向の直線偏光とした．図 2(a) はこのときの誘起双極子の  $x$  成分の時間発展  $d_x(t)$  (青は全体, 赤はピラジン部分の寄与) で,  $\text{Na}_4$  のプラズモン励起によってピラジン部にも同位相の誘起双極子モーメントが生じていることが分かる．対応する遷移密度の  $\omega$  成分  $\Delta\rho^\omega(\mathbf{r})$  [図 2(b),  $\omega$  は入射光の角振動数] を見ると, これは  $\Sigma$  モードのプラズモン運動の空間分布と重なる位置にピラジンが吸着したためであることが理解できる．つまり, ピラジンの分子振動は Na クラスタのプラズモンの電子運動と空間的に相関し得る．非弾性ラマン散乱の強度は分極率の基準振動微分に比例し, これは例えば  $xx$  成分について以下のように書き直すことができる．

$$\frac{\partial\alpha_{xx}(\omega)}{\partial Q_i} \sim \int \left( \Delta\rho_{Q_i^{(0)+\epsilon Q_i}}^\omega(\mathbf{r}) - \Delta\rho_{Q_i^{(0)-\epsilon Q_i}}^\omega(\mathbf{r}) \right) x d\mathbf{r}$$

右辺被積分関数の括弧内は平衡点から基準振動  $Q_i$  の方向に  $\pm\epsilon Q_i$  ずらした構造で求めた遷移密度の  $\omega$  成分の差であり, この差遷移密度分布によってラマン散乱の強度が決まる．図 3(a),(b) はそれぞれ増強モード, 非増強モードに対する差遷移密度分布であり, 増強モードではクラスタ全体に非局在化していることが分かる．つまり, ある振動モード方向の構造変化がプラズモンの電子運動に大きな影響を与える場合にそのモードは著しい増強を受けると理解することができる．吸着分子の振動モードに対するプラズモン励起の敏感な応答性は, プラズモン励起がクラスタ全体に非局在化していることに起因している．

**【参考文献】** [1] Y. Fang, N.-H. Seong, D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388. [2] C. Yannouleas, R. A. Broglia, *PRA* **44** (1991) 5793. [3] J. Yan, Z. Yuan, S. Gao, *PRL* **98** (2007) 216602. [4] I. Mayer, *CPL* **437** (2007) 284. [5] T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, *PRA* **83** (2011) 013201.

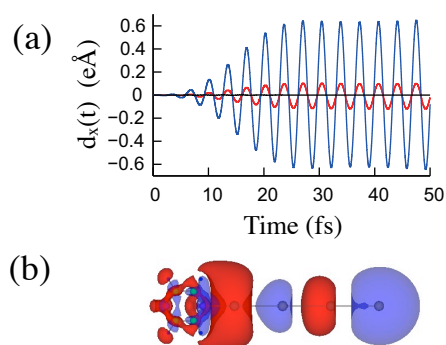
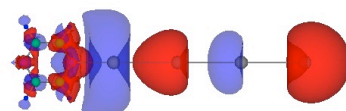


図 2: (a) 誘起双極子の時間発展 (b) 対応する遷移密度

(a) Enhanced mode



(b) Non-Enhanced mode

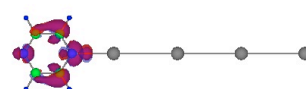


図 3: 基準振動方向の変化に伴う遷移密度の変化 (a) 増強モード:  $1557 \text{ cm}^{-1}$  (b) 非増強モード:  $1260 \text{ cm}^{-1}$