

2P062

銀クラスター正イオン (8–35 量体) 光吸収スペクトル測定： スペクトル形状のサイズ・温度依存性

(九大院・理)○清村侑矢, 飛田健一朗, 伊藤智憲, 荒川雅, 寺寄亨

Optical absorption spectra of silver cluster cations up to 35 atoms: size and temperature dependence of spectral profiles

(Kyushu Univ.)○Yuya Kiyomura, Kenichiro Tobita, Tomonori Ito, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki

【序】金属粒子の光吸収スペクトルは、そのサイズに依存して顕著に変化する。金属原子では、原子軌道間の遷移に由来する鋭い吸収ピークが観測される。一方で、金属ナノ粒子では、電子の集団励起による表面プラズモン共鳴に由来する幅広なピークが観測される。したがって、電子の個別励起から集団励起への光学過程の変化が、原子が数個から数百個のクラスター領域で起こると考えられる。このような電子の励起挙動の変化を解明するため、銀クラスター正イオン (Ag_N^+) の光解離分光および光閉じ込め分光[1]に取り組んでいる。

【実験】実験装置を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法で生成した Ag_N^+ を四重極質量選別器でサイズ選別し、八極子イオンガイドで温度可変 (100–300 K) の線形イオントラップに導いた。トラップ内で約 0.5 秒間捕捉し、クラスターがバッファ He ガスと熱平衡に達した後、レーザー光を照射した。レーザー照射によるクラスターイオンの減少量から、光解離断面積を評価した。波長を変えながらこれらの操作を繰り返し、光解離スペクトルを得た。光閉じ込め分光では、装置内に共振器ミラーを設置し、同様の方法でクラスターをトラップ後、レーザーを照射し光電子増倍管で共振器からの出力信号光の強度波形を測定した。クラスターがある場合とない場合の信号光の減衰時定数 τ の変化から吸収断面積を評価した。この方法で、光解離に依らずに、クラスターの光吸収断面積を直接評価した。光源には、エキシマーレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 640, 610, 590) の第二高調波紫外光 (波長: 285–335 nm、光子エネルギー: 3.7–4.3 eV) を用いた。

【結果と考察】

(i) 2光子吸収の発現

図 2 に、310 nm (4.0 eV) のレーザー光照射時の解離収率と光強度との関係を示す。グラフの傾きから、 $N \leq 14$ では解離が 1 光子吸収過程であり、 $N \geq 15$ では 2 光子吸収過程であることが示された。これは、サイズの増加に伴って、吸収された光子エネルギーがより多数の振動

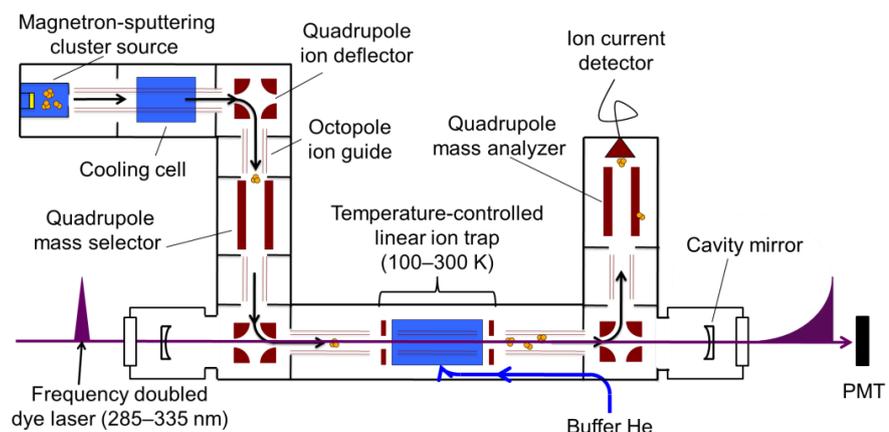


図 1. 実験装置概略図

モードに再分配される結果、1光子吸収では観測時間内に解離に至らなくなるためと考えられる。RRK理論に基づき1光子吸収の後に解離に要する時間を計算すると、 $N \geq 15$ では10 ms以上と見積もられた。実際には、バッファ He ガスとの衝突による冷却効果もあり、大きなサイズでは2光子吸収解離が発現した。

(ii) スペクトルの評価

図3に、室温(300 K)および低温(100 K)での光解離スペクトルをそれぞれ●、▲で示す。 $N \leq 14$ のサイズでは、解離収率を光子数で規格化したもの、 $N \geq 15$ のサイズでは、解離収率を光子数の2乗で規格化したものをプロットした(図の左の軸)。1光子解離では、光吸収後に確実に解離が起きたため、これは光解離断面積に相当する。2光子解離では吸収断面積を評価できないため、光閉じ込め分光を行ってそれを評価した。12, 20, 25 量体について行った光閉じ込め分光の結果を、合わせて図3に□で示す。ここでは、時定数の変化を Ag_N^+ の数密度で規格化して算出した光吸収断面積をプロットした(図の右の軸)。 $N \leq 14$ では、光解離と光閉じ込め法で断面積が一致し、これらのサイズでは光解離スペクトルを光吸収スペクトルとみなせる。 $N \geq 15$ では、光閉じ込め法ではスペクトルの測定領域が狭い範囲に限定されたが、光閉じ込め法で測定したスペクトルの一部と2光子解離のスペクトルが一致したため、断面積は光閉じ込め法、スペクトルの形状は2光子解離で評価し解析を行った。

(iii) 光吸収の起源

スペクトルの形状に着目すると、 $N \leq 14$ では、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。低温でピークが鋭くなり、中心波長が高エネルギー側へシフトしたことから、分子軌道間の遷移に由来する吸収と結論した。一方で、 $N \geq 15$ では $N \geq 25$ で、吸収の中心波長が約 4.0 eV、線幅が約 0.3 eV の、ほぼ同一の形状になることが見出された。また、 $N \geq 25$ では、低温でもスペクトルに変化がなかった。これらのスペクトル形状と吸収断面積から、各サイズの1原子あたりの振動子強度を求めた結果、9, 12 量体では 0.1 程度であったが、 $N \geq 25$ では 0.2 - 0.3 で、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の振動子強度と同程度の値が得られた。

以上のように、小さいサイズで見られたサイズ・温度に依存するスペクトルは、サイズの増加とともにサイズ依存性が次第に失われた。特に $N \geq 25$ では類似のスペクトル形状となり、線幅と振動子強度は、表面プラズモン共鳴と同程度の値となった。このように、 $N \geq 25$ での 4.0 eV の吸収を、個別励起から電子の集団励起への過渡状態に特徴的な電子遷移と考えて注目している。

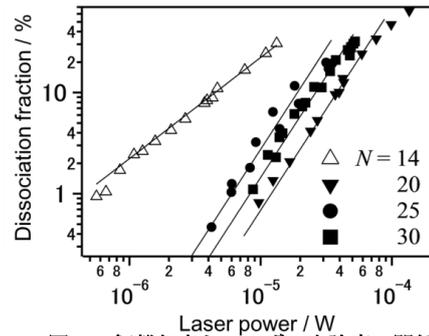


図2. 解離収率とレーザー光強度の関係

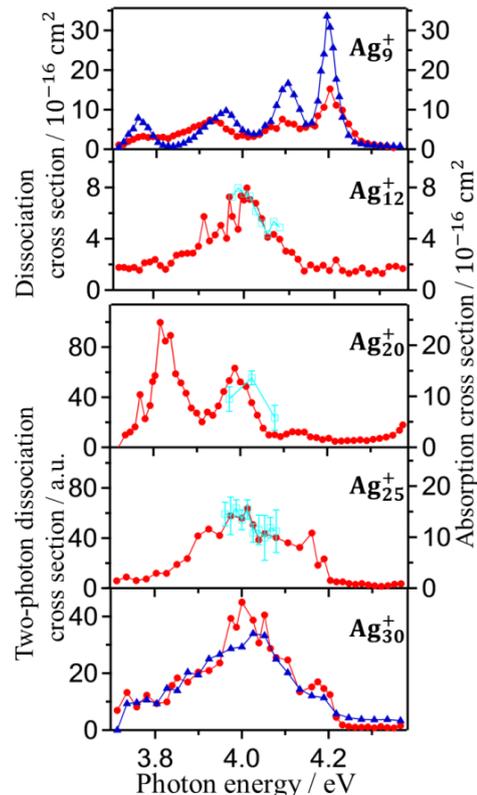


図3. Ag_N^+ の電子スペクトル
光解離スペクトル (● : 300 K, ▲ : 100 K)
[$N=20, 25, 30$ は 2 光子解離]と光閉じ込め法
で測定した吸収断面積 (□ : 300 K)

[1] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).