

TD-DFT計算による銀クラスター正イオンの 電子励起における集団性の評価

¹九大院理, ²放送大, ³京大ESICB

○藤本 周平¹, 河野 聖¹, 荒川 雅¹, 安池 智一^{2,3}, 寺寄 亨¹

Collectivity indices of electronic excitations in silver cluster cations evaluated by TD-DFT calculation

○Shuhei Fujimoto¹, Satoshi Kono¹, Masashi Arakawa¹, Tomokazu Yasuike^{2,3},
Akira Terasaki¹

¹ *Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

² *The Open University of Japan, Japan*

³ *ESICB, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 Optical responses of silver cluster cations, Ag_N^+ , in the size range of $N = 9-35$ are analyzed by quantum chemical calculation based on TD-DFT. The calculation derives electronic transition energies and oscillator strengths associated with each transition, which are compared with optical absorption spectra measured by photodissociation spectroscopy combined with cavity ringdown measurement for absolute cross sections. The results of calculation well-reproduce size-dependent increase in the oscillator strength (per 5s electron) observed by experiment, which becomes larger as the size grows and approaches a value reported for silver nanoparticles at $N = 35$. The computational result is further analyzed to derive a collectivity index, n^* , for each transition to evaluate the effective number of elementary excitations involved in the transition. The increase observed for n^* at $N = 20-30$ is consistent with experimental results, suggesting emergence of collective excitation in these sizes.

【序】 銀原子の光吸収は、原子軌道間の電子遷移に起因し、鋭いピークとなる。一方、銀ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴に由来する幅広い吸収スペクトルを示し、この光吸収には数多くの素励起が寄与していると考えられている。このような電子励起の質的な変化が、原子が数個から数十個のクラスター領域で起こると考えて研究に取り組んでいる。我々がこれまでに行った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]の結果から、 $N = 20-30$ で励起挙動の変化が示唆されている。これを理論的にも裏付けるために、TD-DFT 計算を行い、励起に含まれる有効素励起数を与える collectivity index, n^* [2]を用いて電子励起の集団性の評価を試みた。

【方法】 密度汎関数法に基づく量子化学計算によって Ag_N^+ の光学応答を調べ、電子遷移の解析を行った。光学応答計算に先立って基底関数および有効内殻ポテンシャルとして LanL2DZ、交換相関汎関数として B3LYP を用いた構造最適化を行い、得られた構造に関して、長距離での交換相互作用を正確に考慮可能な CAM-B3LYP 汎関数を用いた TD-DFT 法により、遷移エネルギー、遷移振幅および振動子強度を求めた。得られた結果に基づいて、光解離分光の測定結果に対応する 4 eV 近傍の各電子遷移の遷移振幅の解析から collectivity index を求め、励起の集団性を評価した。複数の安定構造が得られた場合は、最安定構造もしくは光解離スペクトルの形状を良く再現する構造を選んでサイズ依存性を議論した。

【結果・考察】

(1) **実験結果**：まずこれまでに得られた光解離スペクトルの測定結果について述べる。代表的な結果を Fig. 1 に示すように、 $N \leq 23$ ではサイズ依存性の大きいスペクトルが観測されたのに対し、 $24 \leq N \leq 35$ では 4 eV 近傍にいずれも類似した幅広いピークが観測された。さらに光閉じ込め分光を行って吸収断面積を定量化し、各サイズで最も強い吸収ピークの振動子強度を求め、5s 電子の数で規格化した結果をプロットして、Fig. 2 のように振動子強度のサイズ依存性 (●) を得た。これは、サイズとともに大きくなり、35 量体ではナノ粒子の表面プラズモン共鳴[3]と同程度の 0.3 に達した。吸収スペクトルと振動子強度のサイズ依存性を示すこれらの実験結果から、 $N=20-30$ で電子の集団励起の発現が示唆された。

(2) **振動子強度の計算結果**：この結果を理論的に裏付けるために行った TD-DFT 計算で得られた遷移エネルギーと振動子強度を、Fig. 1 に青線で示す。特に $N \geq 23$ の大きなサイズでは遷移エネルギーの計算値は実験値からややずれていたため、低エネルギー側の遷移に注目して、吸収帯に含まれる遷移の振動子強度の合計値を算出した。同様の解析をサイズ毎に行った結果を Fig. 2 に ■ で示す。光解離スペクトルを良く再現した $N = 11, 12$ では、実験と理論計算の結果が定量的に一致した。他のサイズでは実験と理論の一致は必ずしも完全ではなかったが、サイズに伴って振動子強度が増加する傾向が再現された。

(3) **Collectivity index, n^* の評価**：さらに、Fig. 2 の振動子強度の算出に用いた各遷移について、励起に関与する素励起数を表す指標 n^* を計算した。Fig. 3 に、 n^* の平均値をサイズ毎に示す。結果にはサイズとともに大きくなる傾向が見られ、振動子強度の増加と類似の挙動を示している。このため、振動子強度の増大に伴って電子の集団性がより顕著になっていると推察した。

このように、振動子強度の増加傾向が観測されたサイズ領域に注目して TD-DFT 計算を行った結果、振動子強度の増大が励起の集団性の発現 (n^* の増加) を伴っていることが明らかになり、実験で示唆された励起挙動の変化を支持する理論解析結果が得られた。

【参考文献】

- [1] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- [2] T. Yasuike, K. Nobusada, and M. Hayashi, *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (2011).
- [3] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *J. Phy. Chem. B* **104**, 10549 (2000).

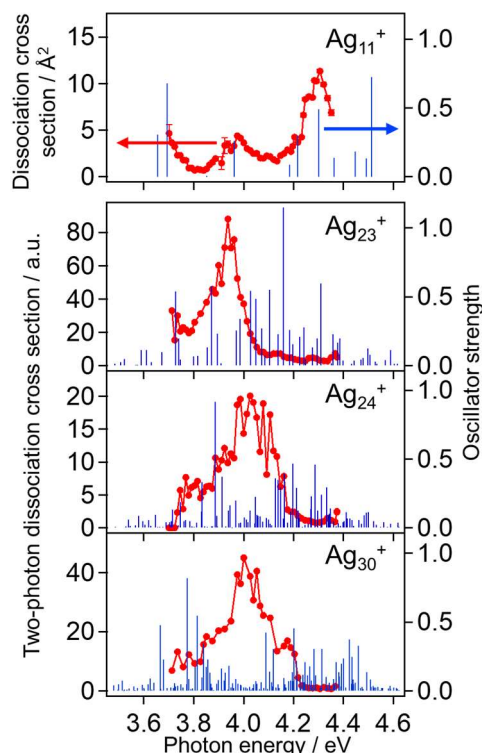


Figure 1. Photodissociation spectra of Ag_N^+ (●) and theoretical transitions indicating oscillator strengths

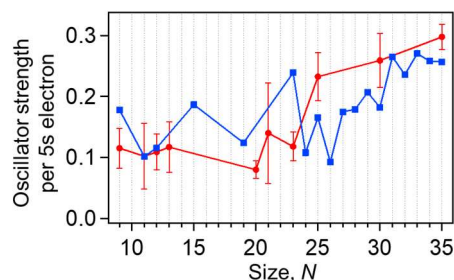


Figure 2. Size-dependent oscillator strengths of Ag_N^+ per 5s electron (●: experiment, ■: TD-DFT)

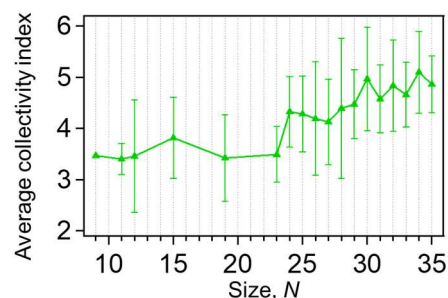


Figure 3. Size dependence of average collectivity index, n^* , of Ag_N^+ calculated by TD-DFT