

銀クラスター正イオンの光吸収分光： 光閉じ込め法による吸収断面積の測定

(九大院・理)○清村侑矢, 飛田健一朗, 荒川雅, 寺寄亨

Optical absorption spectroscopy of silver cluster cations:

Measurement of absorption cross sections by the photon-trap technique

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

【序】金属粒子の光吸収スペクトルがサイズに依存して顕著に変化する現象に注目して研究を行っている。例えば銀ナノ粒子は、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い吸収ピークを示し、強い光吸収で誘起される電場増強作用が、バイオセンサーやガス検知、がん細胞の切除など様々な面で工学的に利用されている。一方、金属原子では、原子軌道間の電子遷移に由来する鋭い吸収ピークが観測される。このような電子励起過程の変化が、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。本研究では、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]に取り組み、クラスター領域での電子励起挙動の変化の定量的な解析を試みた。

【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。光解離分光では、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、装置内に高反射率の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した後にレーザーを照射し、共振器からの出力信号光を光電子増倍管で受光し、その強度波形をオシロスコープで測定した。信号光の減衰時定数 τ をクラスターがある場合とない場合とで測定し、それらの差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。

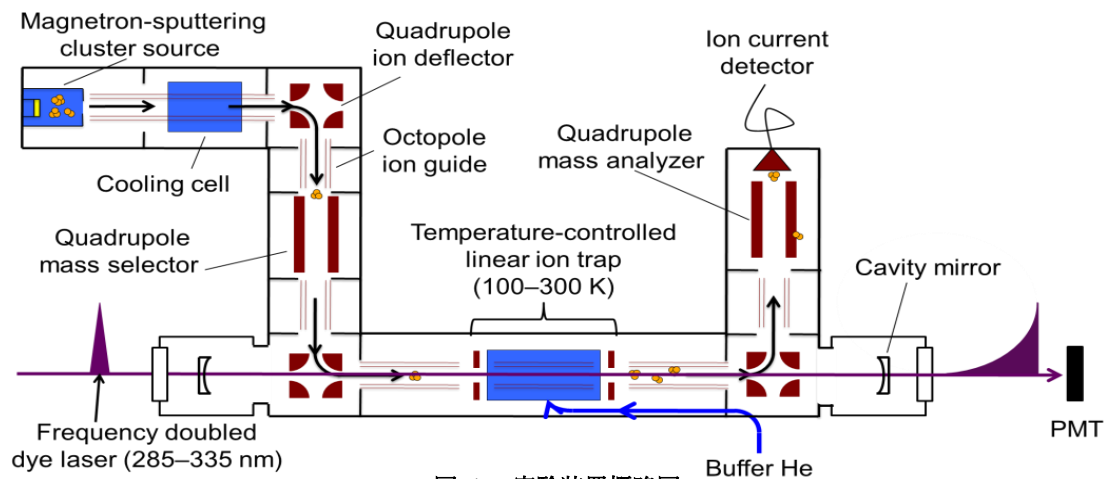


図 1. 実験装置概略図

【結果と考察】

(i) スペクトルの測定

図 2 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。1 光子で解離した $N \leq 14$ のサイズでは、解離収率を光子数で規格化したもの、2 光子で解離した $N \geq 15$ 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, 35 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 2 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たため、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、光閉じ込め法の測定領域は狭いスペクトル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。

(ii) 光吸収の定量評価

スペクトルの形状に着目すると、 $N \leq 14$ では、図 2 の Ag_9^+ 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。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。これは、冷却により電子が振動量子数のより低い準位に集中したためと考えられる。以上より、分子軌道間の遷移に由来する吸収と結論した。一方、 $N \geq 25$ では、図 2 の Ag_{25}^+ , Ag_{35}^+ のように、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、 Ag_{35}^+ の測定結果のように低温でもスペクトルに変化がなかった。そこで、この $N \geq 25$ における幅広なピークに着目し、1 原子あたりの振動子強度を評価した。その結果、図 3 に示すように、1 原子あたりの振動子強度はサイズと共に徐々に増加し、35 量体では 0.3 に達した。これは、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴と同程度の値である[2]。

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、振動子強度が表面プラズモン共鳴と同程度の値となった。このように、 $N \geq 25$ において 4.0 eV 近傍に現れる吸収を、表面プラズモン共鳴の前兆を示す電子遷移と考えている。

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

[2] T. R. Jensen et al., *J. Phy. Chem. B* **104**, 10549 (2000).

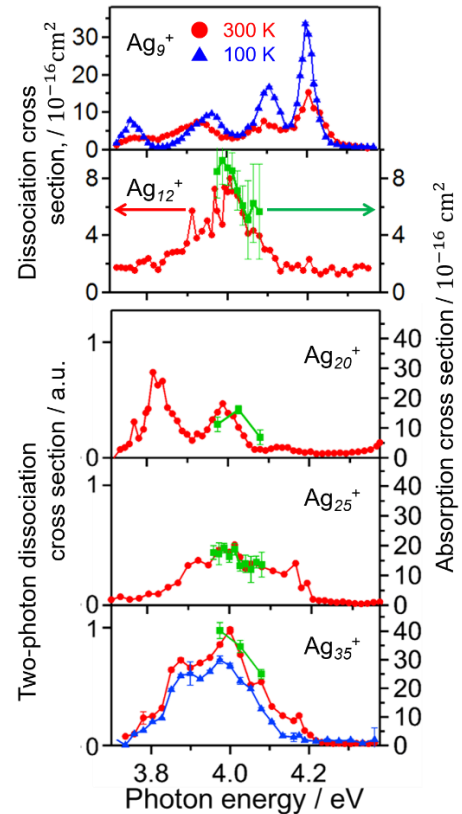


図 2. Ag_N^+ の光吸収スペクトル
光解離法 (●: 300 K, ▲: 100 K)
と光閉じ込め法 (■: 300 K)

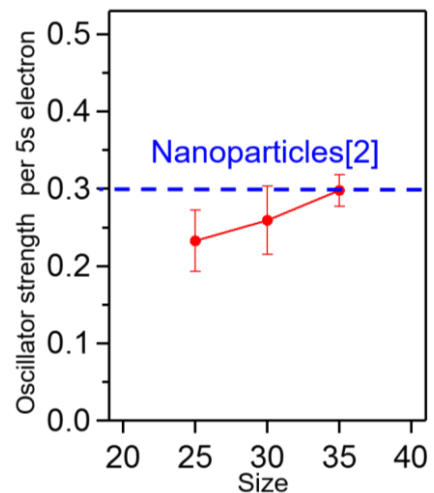


図 3. 1 原子あたりの振動子強度