

プラズモンクラスターの電子集団運動を用いた単一分子イメージング

(放送大・京大 ESICB) 安池 智一

少数の原子からなるクラスターは、一般に同種元素のバルク単体とは異なる物性を示す。特にバルクで化学的に安定な金属である金が、クラスターとなることで様々な反応に対する触媒として働くことは、多くの化学者にクラスター研究の重要性を知らしめた。密度汎関数理論と GRRM 法を組み合わせることで、小さなクラスターのポテンシャル面の全域探索が現実的となり、クラスターの理論研究は今後大きく発展するとの期待がある。しかしながら、高い準位密度に起因して複雑な電子状態をとる金属クラスターを相手にしたとき、電子状態の記述には今なお様々な問題がある。異性体間のエネルギー、反応ポテンシャル面における汎関数依存性は極めて大きく、実験家との緊密な協力に基づく計算の妥当性のチェックが不可欠である。

一方で実験的には、生成量の観点から分析手段が質量分析に限られることが多い。質量以外の分光学的な知見がない場合、網羅的な計算が必要となり、実用上有用なサイズのクラスターを研究対象とすることが難しい。本講演では、このギャップを埋めてクラスター研究の精密化に資するであろう、金属クラスターの電子集団運動を利用した高感度な近共鳴ラマン分光法の可能性 [1,2] を議論する。

図1に示したのは、ピラジン (Pyr) およびピラジン-Au₈ クラスター複合系 (Pyr-Au₈) のラマンスペクトルである。複合系のスペクトルは、Au₈ のプラズモン励起 (2.88eV) に近共鳴な条件で、全系の CPKS 方程式を解くことによって求めた。プラズモン励起によって、全体として 10⁶ 程度のスペクトル強度の増大が見られ、少量しか生成しないクラスターにおいても、分光学的な測定が可能となることが期待される。このような増強効果は、Au 以外の多くの金属クラスターにおいても存在し、多くのクラスターを舞台に起こる反応のその場観測を可能にすると期待される。

また、クラスターを探針に見立てれば、高い空間分解能を持つ高感度なイメージング手法の可能性も考えられる。図2は、Au₈ クラスターを Pyrazine 分子面に垂直に配置して2次元的に掃引し、1539cm⁻¹ のモードに対するラマン散乱の強度を図示したものである。矢印で示されたモードの原子変位に対応して HCCH の領域で高い強度が得られている。図1から分かるように、増強度にはモード依存性があるため、振動モードごとに異なる像を得ることも可能であり、例えば、骨格の breathing mode を使えば、分子の中心位置を正確に決めることも可能となる。

参考文献 [1] M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, Chem. Phys. Lett. **550** (2012) 52. [2] T. Yasuike, K. Nobusada, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 5424.

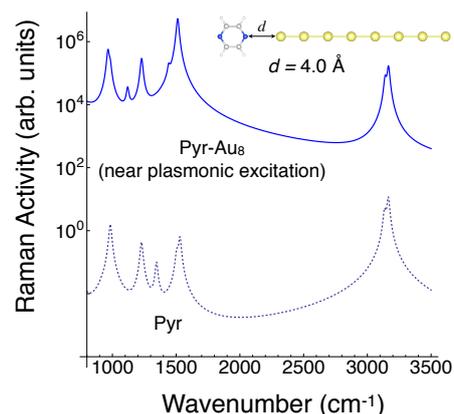


図 1: Au₈ のプラズモン励起による Pyrazine のラマンスペクトルの変化

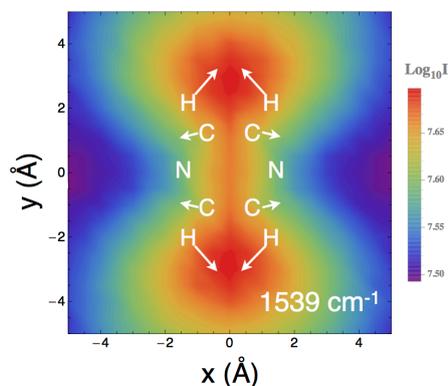


図 2: クラスターを探針として得られる増強ラマンイメージ図