

Title	構成原子数を規定した金-銀合金ナノクラスターの光学応答特性の評価
Sub Title	Evaluation of optical response for gold-silver alloy nanoclusters with defined number of constituent atoms
Author	井上, 朋也(Inoue, Tomoya)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2024
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2023.)
JaLC DOI	
Abstract	銅、銀、金の貨幣金属のナノ粒子は、可視-紫外光領域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる光吸収を示し、その吸収率や吸収波長などが粒子サイズや形状、元素組成に応じて変化する。しかし、粒子サイズが1nm以下の合金化されたナノクラスター(NC)領域におけるLSPR特性は、量子化された離散的な電子構造が異種金属の合金化によって複雑化し、単純な古典電磁気学で取り扱うことができず、その理論体系の構築には定量的な実験が求められる。そこで本研究では、合金NCのLSPR応答性能の精密評価を目的として、気相環境で合成した清浄な金-銀合金NC(AuAg_m; n,mは構成原子数)を、そのサイズと組成を単一にして有機基板上に均一に表面担持させ、その光学応答を2光子光電子分光法(2PPES)によって評価した。金-銀合金NCのAu1Ag12を対象として、気相において金-銀合金ターゲットを用いた高強度NCビーム源にて生成し、質量選別することで単一組成のNCを精密・大量合成した。合成したAu1Ag12はフラーレン(C60)で予め表面修飾した基板にソフトランディングさせ、埋没や解離、凝集などの蒸着後におけるサイズ・組成の変化を防いだ。この試料を超高真空を保持させた状態で2PPESシステムに搬送し、分光測定を行った。その結果、金に1原子置換したAu1Ag12では380nm程度の近紫外光領域において光吸収による信号増強を新たに観測した。同じ構成原子数の純銀NC(Ag13)では、この波長領域で信号増強が観測されないことから、添加した金原子による電子準位の新たな形成が示唆された。また、量子化学計算から近紫外光領域における吸収が、金に局在化した遷移であることが示され、添加した金原子に起因する電子素励起が銀NCのLSPRと共鳴することで信号増強されたものと考えられる。この結果は、合金NCでは、光学応答特性が連続的に変化するのではなく、新規な準位を独立に形成されることを示している。 Nanoparticles of coinage metals such as copper, silver, and gold exhibit optical absorption, called localized surface plasmon resonance (LSPR), in the visible-ultraviolet (UV) light region, where the absorption rate and absorption wavelength vary with particle size, shape and elemental composition. However, the LSPR properties in the alloyed nanoclusters (NCs) with a particle size of less than 1 nm cannot be treated by simple classical electromagnetics because the quantized electronic structure becomes complicated by alloying with different metals. Thus, to establish the theoretical system for LSPR of alloy NCs, quantitative and precise experiments are required. In this study, gold-silver alloy NCs (AuAg_m) synthesized in a gas phase were uniformly surface supported on an organic substrate keeping their size and composition, and the optical response was measured by two-photon photoelectron spectroscopy (2PPES). The enough Au1Ag12 NCs generated using a high-intensity NC beam source with a gold-silver alloy target in a gas phase were precisely mass-selected and soft-landed on the substrate pre-modified with fullerenes (C60) to prevent their size and composition changes after deposition, such as burial, dissociation and aggregation. The sample substrates were transported to the 2PPES system under ultra-high vacuum conditions, where the spectroscopic measurements were performed. As a result, a new signal enhancement was observed in the near-UV light region around 380 nm for Au1Ag12. In the pure Ag13 NCs with the same number of constituent atoms, no signal enhancement was observed in this wavelength region, suggesting the formation of a new electronic level due to the substituted Au atom. Even in quantum chemical calculations, since the absorption in the near-UV light region is estimated as an Au-localized transition, the signal enhancement could be derived from the resonance between the elementary excitation of the substituted-Au atom and the LSPR of Ag12 NCs. This result indicates that the optical properties in alloy NCs do not change continuously, but rather change independently through forming new electronic levels.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2023000010-20230252

2023年度 学事振興資金（個人研究） 研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教（有期）	補助額	300千円 （A）
	氏名	井上 朋也	氏名（英語）	Tomoya Inoue		
研究課題（日本語）						
構成原子数を規定した金－銀合金ナノクラスターの光学応答特性の評価						
研究課題（英訳）						
Evaluation of optical response for gold-silver alloy nanoclusters with defined number of constituent atoms						
1．研究成果実績の概要						
銅、銀、金の貨幣金属のナノ粒子は、可視-紫外光領域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる光吸収を示し、その吸収率や吸収波長などが粒子サイズや形状、元素組成に応じて変化する。しかし、粒子サイズが1 nm以下の合金化されたナノクラスター(NC)領域におけるLSPR特性は、量子化された離散的な電子構造が異種金属の合金化によって複雑化し、単純な古典電磁気学で取り扱うことができず、その理論体系の構築には定量的な実験が求められる。そこで本研究では、合金NCのLSPR応答性能の精密評価を目的として、気相環境で合成した清浄な金-銀合金NC(AunAgm；n,mは構成原子数)を、そのサイズと組成を単一にして有機基板上に均一に表面担持させ、その光学応答を2光子光電子分光法(2PPES)によって評価した。金-銀合金NCのAu1Ag12を対象として、気相において金-銀合金ターゲットを用いた高強度NCビーム源にて生成し、質量選別することで単一組成のNCを精密・大量合成した。合成したAu1Ag12はフラーレン(C60)で予め表面修飾した基板にソフトランディングさせ、埋没や解離、凝集などの蒸着後におけるサイズ・組成の変化を防いだ。この試料を超高真空を保持させた状態で2PPESシステムに搬送し、分光測定を行った。その結果、金に1原子置換したAu1Ag12では380 nm程度の近紫外光領域において光吸収による信号増強を新たに観測した。同じ構成原子数の純銀NC(Ag13)では、この波長領域で信号増強が観測されないことから、添加した金原子による電子準位の新たな形成が示唆された。また、量子化学計算から近紫外光領域における吸収が、金に局在化した遷移であることが示され、添加した金原子に起因する電子素励起が銀NCのLSPRと共鳴することで信号増強されたものと考えられる。この結果は、合金NCでは、光学応答特性が連続的に変化するのではなく、新規な準位を独立に形成されることを示している。						
2．研究成果実績の概要（英訳）						
Nanoparticles of coinage metals such as copper, silver, and gold exhibit optical absorption, called localized surface plasmon resonance (LSPR), in the visible-ultraviolet (UV) light region, where the absorption rate and absorption wavelength vary with particle size, shape and elemental composition. However, the LSPR properties in the alloyed nanoclusters (NCs) with a particle size of less than 1 nm cannot be treated by simple classical electromagnetics because the quantized electronic structure becomes complicated by alloying with different metals. Thus, to establish the theoretical system for LSPR of alloy NCs, quantitative and precise experiments are required. In this study, gold-silver alloy NCs (AunAgm) synthesized in a gas phase were uniformly surface supported on an organic substrate keeping their size and composition, and the optical response was measured by two-photon photoelectron spectroscopy (2PPES).The enough Au1Ag12 NCs generated using a high-intensity NC beam source with a gold-silver alloy target in a gas phase were precisely mass-selected and soft-landed on the substrate pre-modified with fullerenes (C60) to prevent their size and composition changes after deposition, such as burial, dissociation and aggregation. The sample substrates were transported to the 2PPES system under ultra-high vacuum conditions, where the spectroscopic measurements were performed. As a result, a new signal enhancement was observed in the near-UV light region around 380 nm for Au1Ag12. In the pure Ag13 NCs with the same number of constituent atoms, no signal enhancement was observed in this wavelength region, suggesting the formation of a new electronic level due to the substituted Au atom. Even in quantum chemical calculations, since the absorption in the near-UV light region is estimated as an Au-localized transition, the signal enhancement could be derived from the resonance between the elementary excitation of the substituted-Au atom and the LSPR of Ag12 NCs. This result indicates that the optical properties in alloy NCs do not change continuously, but rather change independently through forming new electronic levels.						
3．本研究課題に関する発表						
発表者氏名 （著者・講演者）	発表課題名 （著書名・演題）	発表学術誌名 （著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月 （著書発行年月・講演年月）			