

2025 年 6 月 23 日

報道関係者各位

慶應義塾大学

プラズモン現象の最小単位を金ナノクラスター 21 原子と解明 一次世代の太陽電池・高速通信を支えるプラズモニック光回路への応用に 期待—

慶應義塾大学大学院理工学研究科の時田実和（修士 2 年）、井上朋也助教（有期）（研究当時）、同大学理工学部化学科の中嶋敦教授らの研究グループは、金 (Au) 原子の数を 1 個単位で精密に制御した金ナノクラスター^{※1)}を用い、蒸着した固体表面に光照射することによる光電子放出過程を詳細に解析することで、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) ^{※2)}の発現に必要な最小単位が 21 原子であることを明らかにしました。

プラズモン現象は、金属の中の自由電子が光などの電磁場によって励起されて電子集団として振動する現象を指します。LSPR は、太陽電池や光センシング、ナノ光回路といったフォトニックデバイスの性能向上に貢献すると期待されています。しかし、LSPR が原子スケールでどのように発現するか、すなわちその「最小単位」が何かという根本的な問いは、プラズモニクス研究において長らく未解明のままでした。以前、同研究グループは銀ナノクラスターにおいて 9 原子から LSPR が発現することを報告しており^注、元素や電子構造によってプラズモンの発現条件が大きく異なる可能性を示唆していました。

本研究では、独自に開発した高強度の金属クラスターイオン源により、構成原子数を精密に峻別した金ナノクラスターを固体表面に蒸着し、2 光子光電子分光法^{※3)}によって光応答と電子放出を高精度に解析しました。その結果、金ナノクラスターでは 21 原子以上で初めて LSPR 応答が観測されることを突き止めました。

本成果は、元素ごとのプラズモン発現の起源と特性を理解する上で極めて重要なマイルストーンとなるものであり、太陽電池における光電変換過程の増強や、高速通信に期待されるプラズモニック光回路などのナノデバイスの開発において、有効な基盤技術になることが期待されます。本研究成果は、2025 年 6 月 16 日（米国時間）にアメリカ化学会の学術誌「ACS Photonics」で公開されました。

注) 学術誌名：ACS Nano

論文タイトル：“Confined Hot Electron Relaxation at the Molecular Heterointerface of the Size-Selected Plasmonic Noble Metal Nanocluster and Layered C₆₀”

著者：Masahiro Shibuta^{1,2}, Kazuo Yamamoto¹, Tsutomu Ohta¹, Tomoya Inoue¹, Kaito Mizoguchi¹, Masato Nakaya¹, Toyoaki Eguchi¹, and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾大学理工学部、²慶應義塾大学基礎科学・基礎工学インスティテュート

DOI: [10.1021/acsnano.0c08248](https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08248)

1. 本研究のポイント

- ・わずか 21 原子以上の金ナノクラスターがプラズモン応答することを明らかにした。

- ・金ナノクラスターは可視光に対してプラズモン応答することを明らかにした。
- ・プラズモン応答を用いたナノデバイスを開発するための基盤技術として活用が期待される。

2. 研究背景

近年、光通信技術や光エネルギー活用を高度化することは、持続可能なエネルギー資源や一層の高速通信を開発する上で重要であることから、ナノスケールでの光と物質の相互作用を制御する「プラズモニクス」に関する研究開発が盛んに行われています。光と物質の相互作用の1つとして、光を金や銀などの貴金属粒子に照射することで引き起こされる LSPR に基づく光学過程が古くから知られ、古代ローマのリュクルゴス (Lycurgus) の聖杯はもとより、ステンドグラスやベネチアングラス、江戸切子などのガラスの着色に広く用いられてきました。この LSPR の光学現象は、太陽電池などの光電変換デバイスの高効率化やプラズモニック光回路などのナノデバイスへの応用に貢献できると期待されています。この LSPR の最小単位を明らかにすることは、プラズモン応答の根本的な理解を与え、光電変換において光吸収に引き続く電荷分離過程を精密制御する上で極めて重要であることから、LSPR の起源の特定は強く望まれていました。特に、金の金属粒子のプラズモンは、可視光に応答することや化学的に安定であることを理由に、光触媒やバイオセンサーの分野でも注目を集めていました。

これまでの LSPR の観測では、銀ナノクラスターのガス中の希薄なナノクラスターの光吸収解離の観測や、10 K 程度以下の極低温の不活性マトリックス内に担持させたナノクラスターの吸収スペクトル測定などがあるものの、金ナノクラスターにおける知見はほとんどありませんでした。

3. 研究内容・成果

◆サイズ選別された金ナノクラスター蒸着基板への2光子光電子分光法の適用

さまざまな手法で LSPR の観測が試される中、超高速フェムト秒レーザー光の2光子を励起源とする2光子光電子分光法 (Two Photon PhotoEmission Spectroscopy, 2PPE) は、エネルギー的、時間的の両面において優れた分光手法として開発されてきました。本研究では、波長が可視光域の下端である 380 nm の光子を 2PPE 法として、1光子目 (ポンプ光) で LSPR に励起された電子を、続く2光子目 (プローブ光) によって放出される光電子として検出することに加えて、原子数を1個単位で精密に峻別した金ナノクラスターを蒸着した固体表面を創製する手法と組み合わせることで、LSPR に基づく光電子放出がどの程度の原子の金ナノクラスターから観測されるかを観測しました (図 1)。金ナノクラスターの精密合成では、マグネトロンスパッタリング法^{※4)}で気相合成^{※5)}した金ナノクラスターを、四重極質量分析器を用いて原子数単位で選別することで、原子数を同一に揃えて金ナノクラスターを生成させて固体表面に蒸着させました。

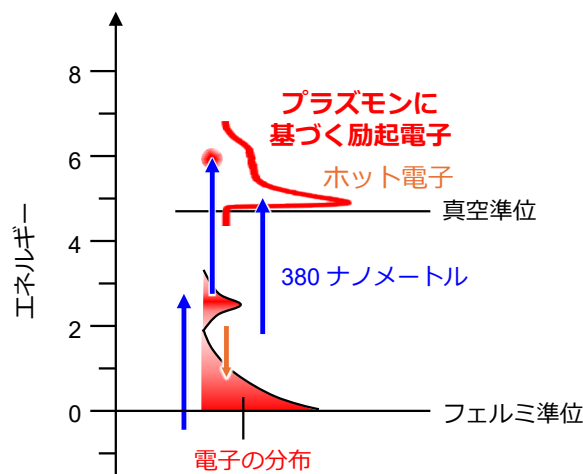


図1 2光子光電子分光法の模式図

1光子目（ポンプ光）のレーザー光でプラズモンを媒介して生成した励起電子およびその緩和に伴う電子（ホット電子）を、続く2光子目（プローブ光）によって放出される光電子として検出することによって、固体表面のプラズモンによる光励起状態を明らかにする分光手法。

◆2PPEによる金ナノクラスター蒸着基板からの光電子の観測

一般に、固体表面に金原子や金ナノクラスターを蒸着すると、表面での相互作用などを通じて表面拡散し、金原子が凝集して大きな塊である金ナノ粒子を形成したり、パンケーキのように平らに押しつぶされたような島状のナノ構造体になることが知られています。こうした表面拡散による影響を最小限に抑えるために、本研究ではフラーレン (C_{60})^{※6)}を2層程度薄膜化した基板 (C_{60} 基板)を蒸着基板に用いました。 C_{60} 基板を利用することで、原子数を揃えた金ナノクラスターはその構造を保ったまま“軟着陸”させ表面に固定化され、原子数を制御したクラスター本来のプラズモン特性を観測できます。まず、直径1 ナノメートル程度の金ナノクラスター55量体 (Au_{55})を0.2 ML^{※7)}という量だけ蒸着して2PPEを観測しました。プラズモン励起による光電子増強が、照射する入射光の偏光方向(光電場の振動方向)に極めて敏感であることを利用してプラズモン励起の大きさを調べたところ、励起電子に由来する光電子の信号強度が増強されることがわかりました(図2)。また、プラズモンの緩和に伴うホット電子に由来する信号強度の増強も確認できました。同様の現象は、直径2-10 ナノメートル程度の様々な大きさの金ナノ粒子の研究において既に報告されている同様の現象です。したがって、金では、原子を55個に減らしても、プラズモン励起によって価電子の集団振動が誘起され、大量の励起電子とその緩和に伴うホット電子が生成されると理解できます。

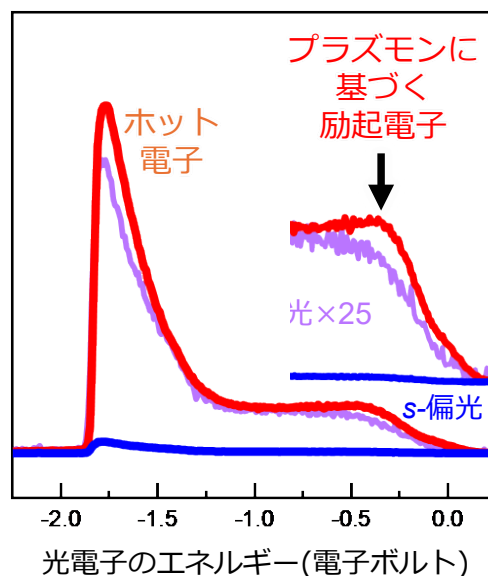


図2 金ナノクラスター (55 量体) を C_{60} 基板に蒸着した際の 2PPE

基板に対して電場が垂直に振動する p 偏光では電場が平行に振動する s 偏光のスペクトル形状と比べてプラズモン励起と緩和の際に生じるホット電子に由来する信号強度の増強が確認できる

では、金ナノクラスター中の電子が集団としての振る舞う（プラズモン励起）が起こるためには最低何個の金原子が必要なのでしょう？この疑問を解決するために、構成原子数を 1 個ずつ丹念に変化させた金ナノクラスター (3-70 量体) を用いて同様の観測を行い、プラズモン励起に必要な最小の大きさを調べました。測定では、プラズモン励起による光電子増強が照射する入の偏光方向 (光電場の振動方向) に極めて敏感であることを利用してプラズモン励起の大きさを調べたところ (図 3)、21 原子以上の金ナノクラスターについて顕著なプラズモン励起が起こることがわかりました。これにより、金ナノクラスター内で価電子がプラズモンによる集団振動するためには、21 原子あればよいことを世界で初めて見出しました。興味深いことに、同じく貨幣金属である銅ナノクラスターは、100 量体にしても明確なプラズモン応答が現れず、応答を示さないと考えられているパラジウムと同程度であることがわかりました。これらのことを既に報告している銀での結果と併せると、金、銀、銅のプラズモン応答に必要な原子数は、金で 21 原子以上、銀で 9 原子以上、銅では 100 原子以上と、元素に大きな違いがあることがわかりました。

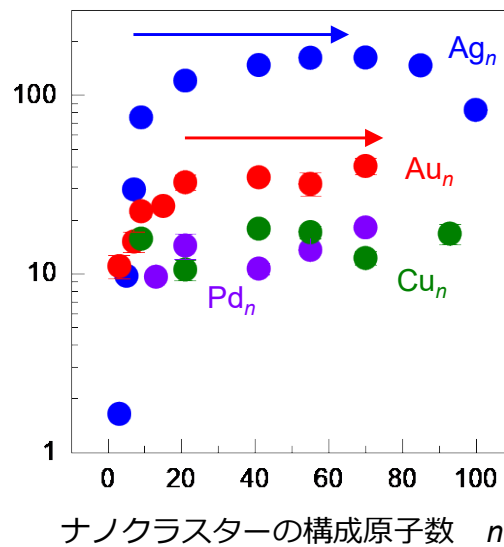


図3 各種金属ナノクラスターにおけるプラズモン応答のサイズ依存性

C₆₀ 基板に蒸着した金ナノクラスター (Au: 赤丸、単位面積当たりの原子数で規格化) に対するプラズモン応答の程度 (縦軸は対数表示) は、金の原子数が大きくなるとともに立ち上がり、その後、21 原子以上で、矢印の示すようにほぼ一定になる。また、銀 (Ag: 青丸) では 9 量体程度でプラズモン応答強度が飽和する。一方、銅ナノクラスター (Cu: 緑丸) は、100 量体以下ではプラズモン応答を示さず、プラズモン応答を示さないパラジウムナノクラスター (Pd: 紫丸) と同程度の応答である。

4. 今後の展開

本研究成果により、わずか 21 原子の金ナノクラスターからプラズモン応答が得られることがわかりました。また、金ナノクラスターは可視光にかけて強い応答を示し、プラズモン応答が電子構造に由来することが実験的に示されました。これらの結果は、太陽電池における光電変換過程の増強や、高速通信に期待されるプラズモニック光回路などのナノデバイスの開発において、有効な基盤技術になることが期待されます。

パルスマグネトロンスパッタリング法 (nanojima®) によって金属ナノクラスターを気相中で合成する手法は、本研究の金や銅、パラジウム以外にも様々な金属元素に対して配位子のない清浄な金属ナノクラスターへの展開が図れます。金属ナノクラスターは既に触媒利用が進められていますが、本研究成果を契機として、金属ナノクラスターのプラズモン応答を活用した光学材料の開発などを通して、ナノクラスター物質科学の幅がますます広がることが期待されます。

※本成果は、以下の研究プロジェクトの一部として得られました。

- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (B) 「均一担持された合金ナノクラスター修飾表面の機能物性研究」 (研究代表者: 中嶋敦、2024 年 4 月～2027 年 3 月、24K01442)

<原論文情報>

学術誌名： ACS Photonics

論文タイトル：“Localized Surface Plasmon Resonances of Size-Selected Gold and Copper Nanoclusters Soft-Landed on a C₆₀ Organic Substrate”

著者：Miwa Tokita¹, Tomoya Inoue^{1,2}, and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾大学大学院理工研究科、²慶應義塾大学理工学部

DOI: [10.1021/acsphotonics.5c00440](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5c00440)

<用語説明>

※1) ナノクラスター

金属原子を数個から数百個集合させて形成される超微粒子。本研究では金(Au)原子 21 個のナノスケールのクラスター（ナノクラスター）を取り上げている。

※2) 局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)

金や銀などの貴金属ナノ粒子に光を照射することで生じる光共鳴現象。固体中で自由電荷（主に電子）が集団として振動するプラズモンが、光などの電磁波と結合すると量子的な励起状態（表面プラズモンポラリトン）を形成する。特に、微小な金属原子集合体（ナノクラスター）においては特定の周波数近傍（固体金属のプラズマ周波数に関係）の光が効率よくプラズモンが結合するため、この状態を表面プラズモン共鳴と呼ぶ。

※3) 2 光子光電子分光法 (Two Photon PhotoEmission Spectroscopy, 2PPE)

固体表面に照射する 2 光子のうち、1 光子目（ポンプ光）で励起された電子を、引き続く 2 光子目（プローブ光）によって光電子として放出として検出する手法で、固体表面の電子準位を明らかにできる。また、ポンプ光とプローブ光に時間差を設けてプローブ光を遅延させることで、この電子が、励起後にどのように時間発展するかを電子ダイナミクスとして観測できる。

※4) マグネトロンスパッタリング法

真空下で磁場中に置かれた金属材料（ターゲット）に、高エネルギーの気体イオンを照射してターゲットから原子を「たたき出す」技術をさす。

※5) 気相合成

液体中に目的とする物質が存在する状態で合成する液相合成に対し、ヘリウムガスなど気体中にイオンやプラズマなどが存在する状態で合成する方法を気相合成と呼ぶ。極めて純度の高い条件下で溶媒のない雰囲気下で反応させるので不純物が混入しにくいというえ、表面被覆のない金属ナノクラスターが合成できるため、原子数や構造を精密に制御する合成に適している。

※6) フラーレン (C₆₀)

炭素原子 60 原子からなる中空のカゴ型分子で 1985 年にクラスタービームの質量分析によって発見された。発見者のクロトー、スモーリー、カールの 3 人は 1996 年にノーベル化学賞を受賞している。

※7) モノレイヤー (monolayer, ML)

固体表面上に吸着した化学種の量を示し、化学種が 1 層敷き詰められる量をモノレイヤーとし、ML という単位で示す。吸着する化学種自身の大きさによって、表面に敷き詰められる化学種の量が変化する。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授 中嶋 敦（なかじま あつし）

TEL：045-566-1712 FAX：045-566-1697（化学科共通） E-mail： nakajima@chem.keio.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室

TEL：03-5427-1541 FAX：03-5441-7640

E-mail： m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>
