球殻微粒子の光吸収における量子サイズ効果

慶大理工　　江藤　幹雄

§1. 序

金属超微粒子における量子サイズ効果については、1962年に久保の論文 [1] が発表されて以来、多くの研究がなされて来た。その効果は光吸収スペクトルにも現れる。光吸収のピーク位置は集団励起モード (表面プラズモン) の固有振動数 ω_S に対応するが、その値は古典論での結果 $\omega_P/\sqrt{3}$ (ω_Pはバルク・プラズモンの固有振動数) からシフトする。また吸収ピークの線幅も系のサイズと共に変化し、それは Landau damping の機構で生じることが示される [2]。

最近、球殻状の金属微粒子が実験で作製され、その光吸収のサイズ依存性を観測することが可能となった。Zhou らは、半導体微粒子 (Au_2S) の表面が金属 (Au) で置き換わった系を水溶液中に実現し、その光吸収を測定した [3]。金属の球殻部分が厚くなるにつれ、(i) 2 種類の表面プラズモンの振動数が互いに近づくこと、(ii) 吸収の線幅が次第に sharp になること、という興味深い結果を報告している。また Martin らは、C_{60} 分子の表面に金属をコートした系を研究している [4]。

本論文の目的は、球殻微粒子の光吸収を理論的に研究し、実験結果と比較することである。まず、古典電磁気学の範囲での考察を行う (§2)。古典論の問題点を明らかにした後、量子サイズ効果を究明するため、久保公式から出発した第 1 原理からの計算を実行する。§3 で Hartree-Fock (HF) 及び Random Phase Approximation (RPA) の定式化を解説した後、計算結果を §4 で述べる。最後の章 (§5) でその考察を行う。

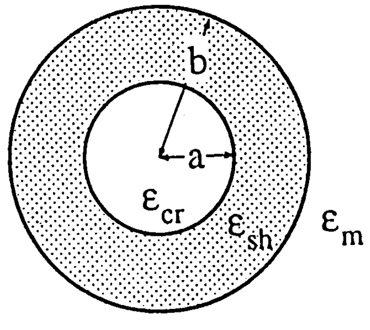

図 1: 球殻微粒子のモデル。

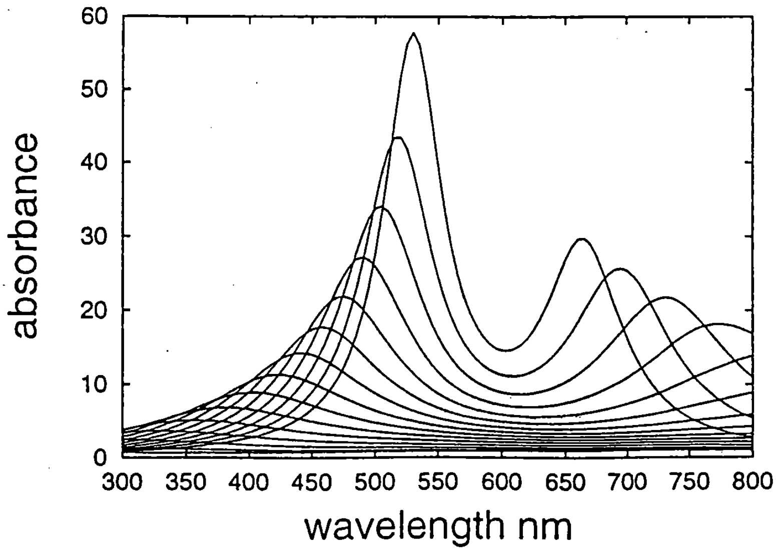

図 2: 吸収率の波長依存性 (古典電磁気学の結果)。外径は $b = 4.0$nm に固定、内径 $a = b - 0.2 \times n$nm ($n = 1 \sim 15$) で吸収率は n と共に増大している。電子密度は Au のバルクでの値を採り、また$\epsilon_m/\epsilon_0 = 1.33$, $\epsilon_{cr}/\epsilon_0 = 6.5$ とした。

§2. 古典電磁気学による計算

モデルとして図 1 のような球殻微粒子を考える。外径 b、内径 a で囲まれた部分は金属で、その外側、内側はそれぞれ誘電率 $\epsilon_{\rm m}$, $\epsilon_{\rm cr}$の誘電体である。微粒子の大きさは電場の波長よりも短い場合を考え (長波長極限)、従って外部電場は空間的に一様とする。計算の概要は以下の通りである。

(1) まず外部電場 $\mathbf{E}_{\rm ex}(\omega)$ がかかっている場合の球殻内での内部電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)$ を求める。それは古典電磁気に従って Laplace 方程式を解くことで計算される。

(2) 微粒子の分極 $\mathbf{P}$ は、RPA の範囲で、内部電場及び独立電子系の分極率 $\alpha_0(\omega)$ を用いて次式のように書かれる。

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) = \alpha_0(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega). \tag{1}$$

ここで分極率 $\alpha_0(\omega)$ は

$$\alpha_0(\omega) = \sum \frac{f_s - f_t}{\hbar\omega + \varepsilon_s - \varepsilon_t + i\delta}|(P_z)_{st}|^2, \tag{2}$$

で与えられる (ε_sは 1 電子の固有エネルギー、f_s は Fermi 分布関数)。それを球殻に閉じこめられた独立電子系に対して計算する。

(3) 最後に、光吸収スペクトルは外場の成す仕事率の表式を用いて求められる [5]。

その計算結果を図 2 に示した。図は$\epsilon_{\rm m}/\epsilon_0 = 1.33$, $\epsilon_{\rm cr}/\epsilon_0 = 6.5$ の場合の吸収係数の波長依存性を表している。球殻が厚くなるに従って、2 つの吸収ピークの位置が互いに近づくこと、それらの線幅が次第に狭くなること、がわかる。この特徴は Zhou らの実験結果 [3] と良く一致するものである。また球殻内外の誘電率$\epsilon_{\rm cr}$, $\epsilon_{\rm m}$ を変えると、吸収スペクトルが定性的にも変化することが明らかになり [5]、それは球殻の周りの分極の効果の重要性を示唆している。

以上の計算では Coulomb 相互作用の効果は (1) 式右辺の内部電場を通じて考慮されている。しかし古典電磁気学では、誘起電荷は球殻の表面に δ関数的に分布していると仮定している。実際には誘起電荷は Fermi 波長 ($\lambda_{\rm F}$) 程度に広がっているため、$\lambda_{\rm F}$が系のサイズに比べて無視できない場合、その近似は非常に深刻になる。その領域を扱うためには久保公式から出発し、また Coulomb 相互作用を第 1 原理からの計算で考慮することが必要となる。

§3. HF-RPA 法

外部電場 $\mathbf{E}_{\rm ex}(\omega)$ に対する分極 $\mathbf{P}(\omega)$ の応答 $\alpha_e(\omega)$, $\mathbf{P}(\omega) = \alpha_e(\omega)\mathbf{E}_{\rm ex}(\omega)$, は久保公式によって次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\alpha_{\rm e}(\omega) &= \langle\langle P_z; P_z\rangle\rangle_\omega \\ &\equiv \frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty \langle[P_z(t), P_z]\rangle e^{-i\omega t-\delta t}.\end{aligned} \tag{3}$$

ここで分極率 $\langle\langle P_z; P_z\rangle\rangle_\omega$ を Hartree-Fock (HF) の 1 電子軌道 $\psi_r(\mathbf{r})$ で展開する。Green 関数 $\langle\langle a_r^\dagger a_{r'}; P_z\rangle\rangle_\omega$ は RPA で次の関係式を満たす。

$$\langle\langle a_r^\dagger a_{r'}; P_z\rangle\rangle_\omega = G^{(0)}_{r,r'}(\omega)(P_z)_{r',r}$$

$$+ \sum_{s,s'} G^{(0)}_{r,r'}(\omega)(V_{sr's'r} - V_{sr'rs'})\langle\langle a^\dagger_s a_{s'}; P_z\rangle\rangle_\omega, \tag{4}$$

$$G^{(0)}_{r,r'}(\omega) = \frac{f_{r'} - f_r}{\hbar\omega - (E_r - E_{r'}) - i\delta}. \tag{5}$$

ここで E_rは HF の固有エネルギー、$V_{sr's'r}$は Coulomb 相互作用の matrix element を表す。この Green 関数を用いて、分極率は

$$\alpha_e(\omega) = \sum_{r,r'} (P_z)_{r,r'}\langle\langle a^\dagger_r a_{r'}; P_z\rangle\rangle_\omega, \tag{6}$$

にように書かれる。この結果は、バルク極限では (1) 式の定式化と一致することが示される [6]。

この関係式を図 1 のモデルに適用する。但し、電子は ∞ の potential によって球殻内に閉じこめられ、また $\epsilon_{\rm cr} = \epsilon_{\rm m} = \epsilon_0$ と仮定した。球殻内には一様な正の電荷を分布させて neutrality を保った。電子配置が closed shell の場合のみを扱ったが、この場合計算式が非常に簡単化される [7]。また、レベル間隔が $k_{\rm B}T$に比べて大きい場合を考えて、$T = 0$ での計算を行った。

§4. 計算結果

図 3(A) に外径を $b = 7.2$ Å, 電子密度を Wigner-Seitz 半径 $r_s = 3$ に固定した球殻の光吸収, $\Im\alpha_e(\omega)$, を示す。1 電子レベルの離散性を反映した細かい構造が現れるが、非常に大きな吸収ピークが 2 つ見られる。球殻が厚くなるに連れて それらのピークの位置が次第に近づいて行く。(ある程度厚くなった系

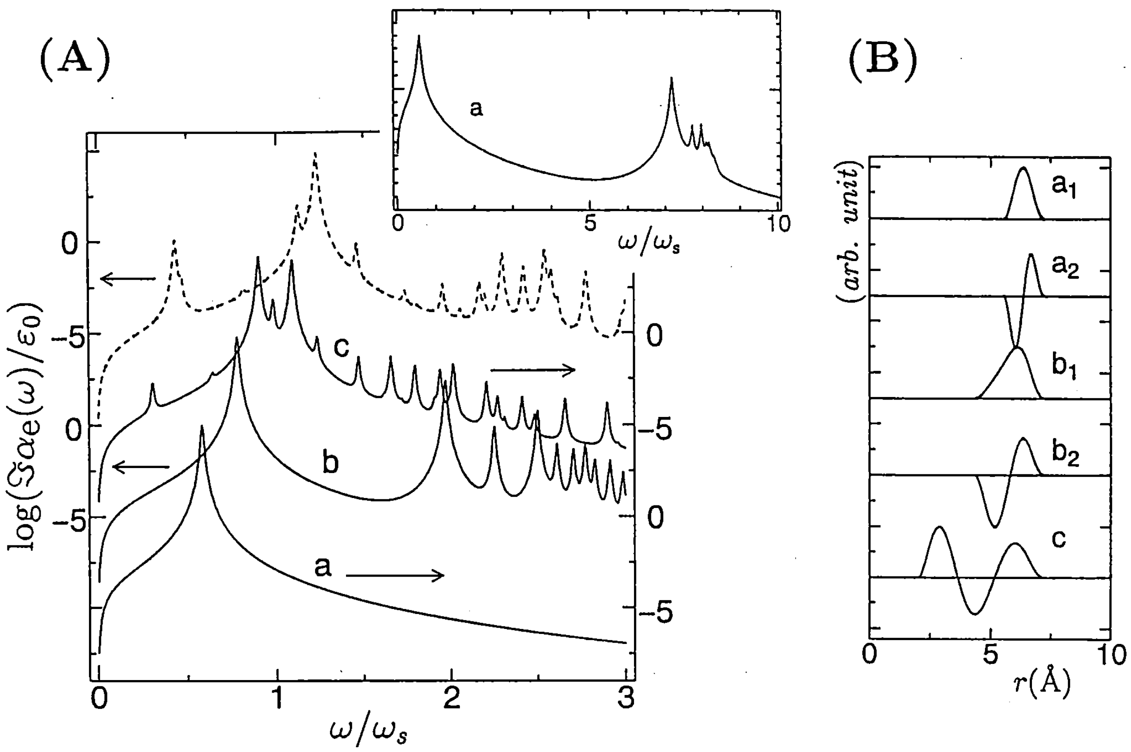

図 3: (A) 吸収率の振動数依存性 (HF-RPA の結果)。外径 $b = 7.2$Å、Wigner-Seitz 半径 $r_s = 3$ の場合で、電子数 N (内径と外径の比 a/b) はそれぞれ **(a)** 50 (0.77), **(b)** 62 (0.66), **(c)** 90 (0.28)。破線は半径 b の球 (N=92) の結果を示す。(B) 吸収ピークでの誘起電荷の動径分布。$\mathbf{a_1}$,$\mathbf{b_1}$は低エネルギー側のピークに、$\mathbf{a_2}$,$\mathbf{b_2}$は高エネルギー側のピークに対応。**c** では最大ピークでの結果を示す。

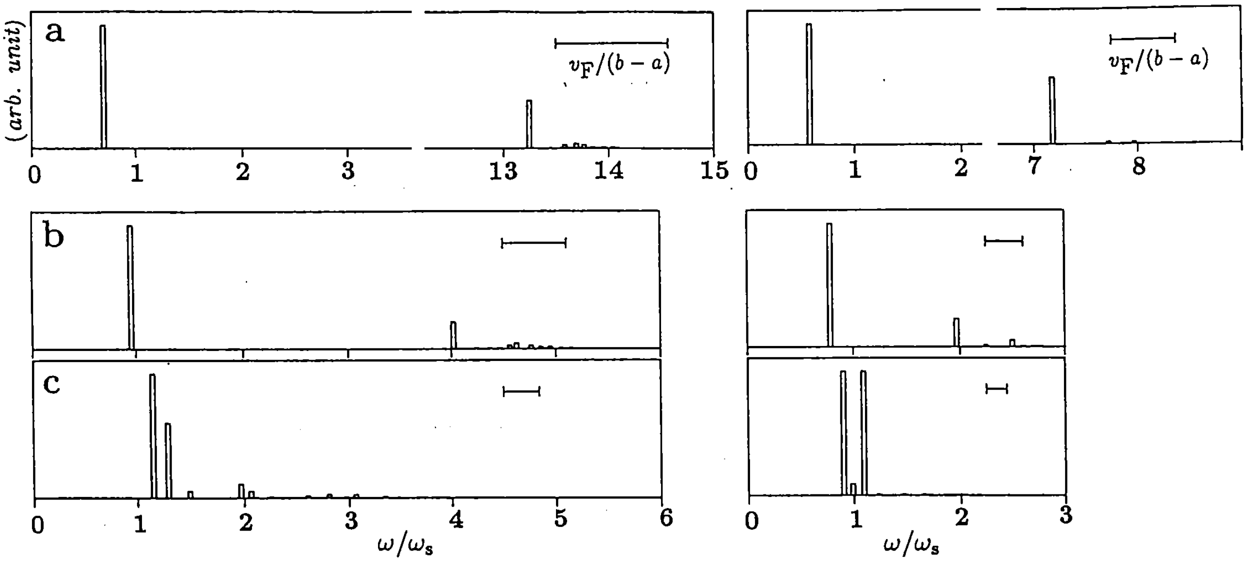

図 4: 振動子強度の分布の振動数依存性。左図は $r_s=1$ 、右図は $r_s=3$ の場合を表す。電子数 N は (a) 50, (b) 72, (c) 90 。外径 b は $a=0$ の場合に N=92 になるように固定し、内径 a を動かした。

c ($a/b=0.28$) では 2 つのピークの区別は出来ない。)

図 3(B) は各吸収ピークでの誘起電荷分布を表している。(誘起電荷は $\cos\theta$ に比例することが示され [7] 、図では $\theta=0$ での動径方向依存性を示す。) これを見ると、低エネルギー側のピークでは動径方向にはノードがなく、高エネルギー側のそれでは 1 つのノードを持つことがわかる。

線幅の議論を行うには、振動子強度を導入するのが便利である。分極率は振動子強度の重みで複数の Lorentian を重ね合わせた形で書ける [7] 。図 4 にその分布を示した。

まず低エネルギー側のピークに着目すると、最大の振動子強度 1 つだけから構成されていることがわかる。これは 1 電子レベルの離散性に起因している。Hartree-Fock で得られる基底状態を見ると、薄い球殻系 **a** (**b**) で電子は 1s, 1p, 1d, 1f, 1g (1s, 1p, 1d, 1f, 1g, 1h) レベルを占有する。非占有軌道の中では 2s レベルは 1h (1g) レベルより非常に高い所に位置する [7,8] 。従って、最大の振動子強度は主として $1g\rightarrow 1h$ ($1h\rightarrow 1i$) の励起から形成される。一方、残りの振動子強度は $1l\rightarrow 2l'$ ($l, l'=$ s, p, d,$\cdots$) の多くの励起から構成され、従ってそれらの位置は、最初の振動子強度から高エネルギー側に大きく離れる。

図 4 中の高エネルギー側のピークは、それら多くの振動子強度から構成される。その広がりは非対称で、高エネルギー側に裾野を引く様子が見られる。その線幅はおおよそ $v_F/(b-a)$ と一致していることがわかる。

§5. 結論と考察

まず古典論の結果 (図 2) と量子論の結果 (図 3) を比べると、ピークの大小関係が逆になっている (図 2 の横軸が波長になっていることに注意) 。それは誘電関数 ϵ_{cr}, ϵ_m の効果のためで、それらを ϵ_0 にすると

図3と同じ大小関係になる [5]。いずれの結果でも、球殻が厚くなるにつれて2つのピークは互いに近づき合う。よって、ピーク位置のサイズ依存性に関しては、両者の結果は基本的に一致していると言える。

一方線幅に関しては、量子論では (i) 低エネルギー側の鋭いピーク、(ii) 高エネルギー側の非対称性、と言うエネルギー・レベルの離散性を反映した特徴が現れた。それらは古典論では説明出来ない量子サイズ効果である。球状の微粒子と比較すると、球殻微粒子では量子サイズ効果がより容易に現れる可能性がある。Zhou らの実験 [3] ではその効果がはっきりと見られる程には系が小さくないが、C_{60} 分子の表面に金属をコートした系 [4] 等ではその観測が期待される。

最後に線幅の起源について述べる。線幅が $v_F/(b-a)$ と一致する結果は、その原因が微粒子表面での散乱であるかのように思われる。が、今、表面の効果は Schrödinger 方程式の境界条件として扱っているだけで、そこでの非弾性散乱の効果は入っていない。ゆえに、線幅の原因は Landau 減衰の機構によるものである。その議論はすでに球状の微粒子に対して、川端、久保によってなされている [2]。

この研究は川村 清教授 (慶大理工) との共同研究によるものである。

参考文献

[1] R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).

[2] A. Kawabata and R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1765 (1966).

[3] H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama and J. W. Haus, Phys. Rev. **B50**, 12052 (1994).

[4] T. P. Martin, S. Frank, N. Malinowski, U. Näher, F. Tast, K. Wirth and U. Zimmermann, in the proceedings of *Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters* (Kobe, 1994).

[5] K. Kawamura, N. Urata and M. Eto, in the proceedings of *Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters* (Kobe, 1994).

[6] 川村 清: 日本物理学会誌 **44**, 245 (1989).

[7] M. Eto and K. Kawamura: Phys. Rev. **B51**, 10119 (1995).

[8] T. Inaoka: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2490 (1994).