

## プラズモン増強ラマン散乱を用いた結合選択的単一分子イメージング

(放送大<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 総研大<sup>3</sup>) 安池 智一<sup>1</sup>, 信定 克幸<sup>2,3</sup>

Bond-selective single molecular imaging by plasmon-enhanced Raman scattering

(OUJ<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, GUAS<sup>3</sup>) T. Yasuike<sup>1</sup>, K. Nobusada<sup>2,3</sup>

**【序】** 金属ナノ粒子は一般に可視領域に著しく強い吸収を持ち、この吸収はバルク金属におけるプラズマ集団振動からの類推によって粒子内の局在プラズモン励起に起因すると考えられている。局在プラズモンの強い光応答特性は、表面増強ラマン (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 分光へ応用され、単一分子分光を可能にするなどその有用性に注目が集まっている [1]。構成原子数が数個から数十個であるような金属クラスターにおいても、プラズモンに対応する励起状態の存在が知られている [2]。この状態への遷移双極子モーメントは著しく大きく、和則の観点から粒子内のほとんどの電子がその励起に関与するとされている [3]。最近我々は、このような金属クラスターに吸着した分子のラマン散乱が、プラズモン励起によって増強されることを見だし、その機構が従来言われてきたプラズモン物質近傍の近接場による増強効果とは異なっている可能性を指摘してきた [4,5]。本研究では、Au<sub>8</sub> クラスターと Pyrazine (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) 分子の複合系において、プラズモン励起エネルギー近傍での近共鳴ラマンとしてのプラズモン増強ラマン効果について、(i) 近接場による電場増強、(ii) プラズモン励起による電子運動と分子振動の相関という2つの観点から増強機構の詳細な検討を行う。また、後者の増強機構から導かれる振動モードに依存したイメージング手法についても議論する。

**【プラズモン増強ラマン散乱と近接場】** 図1に示したのは、Pyrazine および Pyrazine-Au<sub>8</sub> クラスター複合系のラマンスペクトルである。図中の Pyr は Pyrazine 分子単独の、Pyr-Au<sub>8</sub>(fully-coupled) は複合系のスペクトルである。Pyr-Au<sub>8</sub>(fully-coupled) は Au<sub>8</sub> のプラズモン励起 (2.88eV) に近共鳴な条件で、全系の coupled-perturbed Kohn-Sham 方程式を解くことによって求めた。計算に用いた交換相関汎関数は PBE、基底関数は LanL2DZ である。Pyrazine の N 原子と Au<sub>8</sub> の末端間の距離 ( $d$ ) は 4.0 Å とした。プラズモン励起によって、全体として 10<sup>6</sup> 程度のスペクトル強度の増大が見られることが分かる。従来この増強は、プラズモン物質の近傍に生じる近接場による電場増強効果であると考えられてきた。近共鳴条件下で、プラズモン励起によって生じる近接場  $\vec{E}_{\text{NF}}$  は

$$\nabla \cdot \vec{E}_{\text{NF}} = 4\pi \frac{\rho_{\text{p}}(\mathbf{r})}{\delta E} \vec{\mu}_{\text{p}} \cdot \vec{E}_0$$

から求めることができる。ここで  $\rho_{\text{p}}(\mathbf{r})$  はプラ

ズモン励起に付随する遷移密度分布、 $\delta E$  はデチューニング、 $\vec{\mu}_{\text{p}}$  はプラズモン励起の遷移双極子モーメント、 $\vec{E}_0$  は入射電場である。具体的に計算してみると、 $d = 4.0 \text{ \AA}$  で近接場の電場強度は  $\sim 24.7|\vec{E}_0|$  となる。図1の Pyr-Au<sub>8</sub>(near field) は、このようにして求めた近接場を考慮した

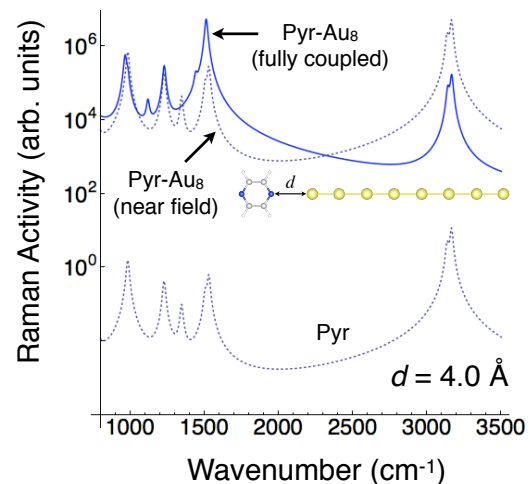


図1: Au<sub>8</sub> のプラズモン励起による Pyrazine のラマンスペクトルの変化

Pyrazine のラマンスペクトルであり、上記と同程度の増強を与えていることが分かる。しかしながら、Pyr-Au<sub>8</sub>(fully coupled)で見られる増強度のモード依存性については、電場増強の観点からこれを説明することはできない。

**【電子運動と分子振動の相関に基づく増強メカニズム：モード依存性】** 非弾性ラマン散乱の強度は周波数依存分極率の基準振動微分に比例し、これは例えば  $zz$  成分について以下のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial \alpha_{zz}(\omega)}{\partial Q_i} \sim \int \left( \Delta \rho_{Q^{(0)+\epsilon Q_i}(\mathbf{r})}^{\omega} - \Delta \rho_{Q^{(0)-\epsilon Q_i}(\mathbf{r})}^{\omega} \right) z d\mathbf{r}$$

右辺被積分関数の括弧内は平衡点から基準振動  $Q_i$  の方向に  $\pm \epsilon Q_i$  ずらした構造で求めた遷移密度の  $\omega$  成分の差であり、この差遷移密度分布によってラマン散乱の強度が決まる。遷移密度分布は電子運動の空間パターンを表すから、分子振動によるその変化分である差遷移密度は、分子振動と電子運動がどのように結合するかを表している。図2は  $1539 \text{ cm}^{-1}$  および  $3164 \text{ cm}^{-1}$  の基準振動に対応する差遷移密度分布であり、その振幅は図1に見られるそれぞれの増強度に応じたものになっている。このことから、プラズモン増強ラマン散乱は、電子運動と分子振動の直接的な結合によって起こっていると結論付けられる。

**【プラズモンクラスターによるイメージング】** 上記で見たようにラマン散乱の増強が電子運動と分子振動の結合によるものであれば、クラスターを探针に見立てることにより、振動モードごとに異なる像を与えるイメージング手法が原理的に可能となる。図3は、Au<sub>8</sub>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、ラマン散乱の強度を図示したものである。図3aは図2上に示されたモードに対するものであり、この振動モードにおける原子の運動に対応してHCCHの領域で強い像が得られることが分かる。同様に、N原子が大きく動くモードを選べばN原子の場所を定めることができる。また、骨格のbreathing mode ( $981 \text{ cm}^{-1}$ )を使うことで、図3bに示したように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] Y. Fang, N.-H. Seong, D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388. [2] C. Yannouleas, R. A.

Brogia, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 5793. [3] J. Yan, Z. Yuan, S. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 216602. [4] M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **550** (2012) 52. [5] T. Yasuike, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 5424.

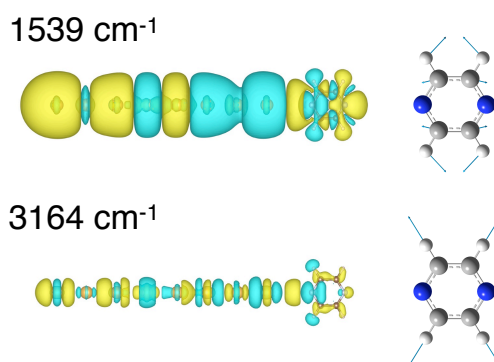


図2: 差遷移密度分布のモード依存性

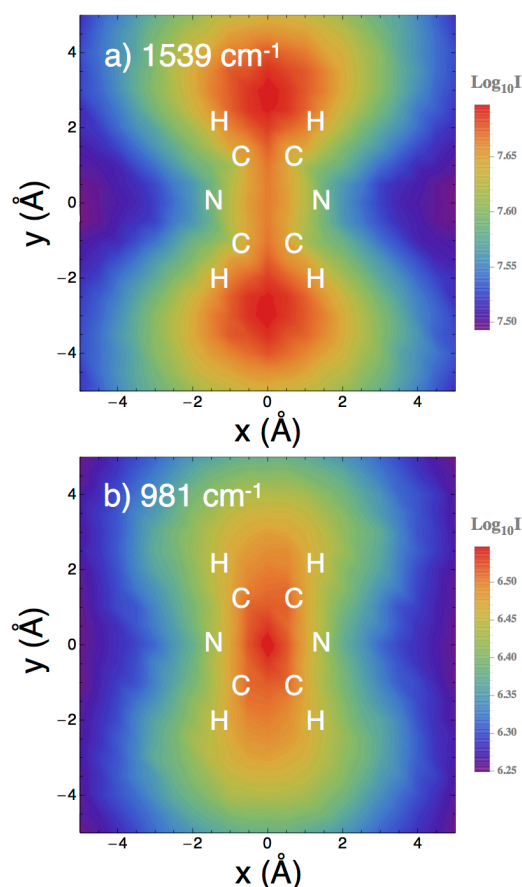


図3: クラスターを探针として得られる増強ラマンイメージ図