

## プラズモン増強ラマン散乱による単一分子イメージングの振動モード依存性

(放送大<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) 安池 智一<sup>1,2</sup>

Mode dependence in single-molecule imaging by plasmon-enhanced Raman scattering

(The Open Univ. of Japan<sup>1</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>2</sup>) T. Yasuike<sup>1,2</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]。ナノ粒子に比べてより小さな、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が存在する [2]。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、理想的なプラズモンを有する Na クラスターとピラジン ( $C_4H_4N_2$ ) 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詳細な検討を行う。とくに、クラスターを用いた単一分子イメージングにおける最適条件を探るために、増強度のクラスターサイズ・配向依存性について議論する。

**【Na クラスターによるプラズモン増強ラマン散乱】** 図 1 に示したのは、ピラジン (Pyr) およびピラジン-Na クラスター複合系 (Pyr-Na, Pyr-Na<sub>20</sub>) のラマンスペクトルである。複合系のスペクトルは Na, Na<sub>20</sub> のプラズモン励起に近共鳴な条件で、全系の CPKS 方程式を解くことによって求めた。計算に用いた交換相関汎関数は LC-PBE, 基底関数は LanL2DZ である。ピラジンの分子平面と最近接の Na との距離は 5.0 Å とした。Pyr-Na<sub>20</sub> についてはクラスターの底面 (B) および頂点 (T) のいずれの側でピラジン分子と接するかによる違いも示してある。プラズモン励起によって、全体として  $10^4 \sim 10^6$  程度のスペクトル強度の増大が見られることが分かる。古典電磁気学的な描像に立つと、このようなスペクトル強度の増大は、プラズモン物質の近傍に生じる近接場による電場増強に起因すると考えられる。この観点に立てば、より大きなクラスターの方が集団運動に参加する電子が多く付随する近接場も大きくなるため、より強い増強を示すはずであるが、図 1 に見られるように Pyr-Na の方がより顕著な増強効果を示している。このことは、クラスターサイズが小さく、クラスターと分子が近接した場合には、プラズモン励起によってクラスターに誘起される電子運動と分子系の直接的な相互作用についての考察が必要であることを示唆する。

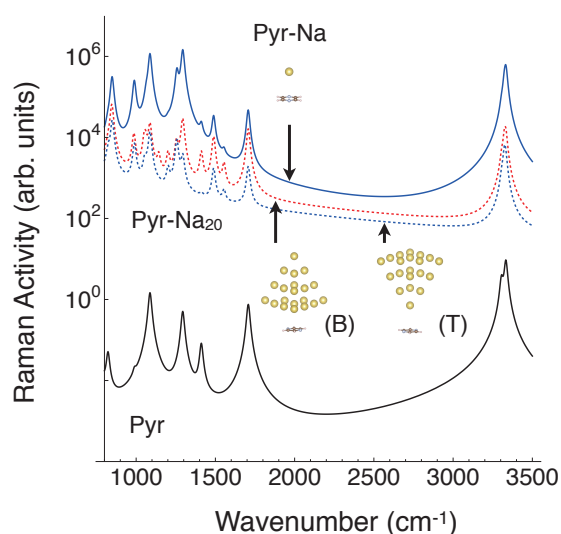


図 1: Na クラスターとの複合系におけるピラジンのラマンスペクトルの変化

**【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  $\alpha(\omega)$  の基準座標微分の絶対値の二乗に比例する。電子遷移  $0 \rightarrow n$  に近共鳴であると仮定すると、 $\alpha(\omega)$  の基準座標  $Q_i$  による偏微分は以下のように書き直すことができる：

$$\frac{\partial \alpha(\omega_{0n})}{\partial Q_i} \sim \frac{1}{2\epsilon} \int \left( \rho_{Q^{(0)}+\epsilon Q_i}^{0n}(\mathbf{r}) - \rho_{Q^{(0)}-\epsilon Q_i}^{0n}(\mathbf{r}) \right) r d\mathbf{r},$$

ここで  $\rho_{Q^{(0)}\pm\epsilon Q_i}^{0n}(\mathbf{r})$  は、平衡点  $Q^{(0)}$  から基準座標  $Q_i$  の方向に  $\pm\epsilon Q_i$  ずらした構造で求めた遷移密度分布である。つまり、プラズモン共鳴ラマン散乱の強度は、これらの差をとった「差遷移密度分布」によって決まると考えるのが微視的に正しい立場であると言えよう。

図 2 (a), (b) にはそれぞれ、Na-Pyr, Na<sub>20</sub>-Pyr について、ピラジンの 1294 cm<sup>-1</sup> のモードの差遷移密度分布を示した。これを見ると Na-Pyr の場合には縦 ( $z$ ) 軸方向に双極的な分布になっており、 $\partial\alpha_{zz}/\partial Q$  が大きな値を持つことが分かる (対応する励起は  $z$  方向の直線偏光で励起されている)。一方、Na<sub>20</sub>-Pyr でもピラジン分子の微小変形によって差遷移密度分布が示す電子運動自体は大きく変化するものの、その空間分布は上式の積分値が小さくなるようなものとなっている。すなわち、Na<sub>20</sub>-Pyr の増強効果が小さいのは、分子振動との結合による電子運動変化の形状が増強に寄与しないものであったためであると言える。

**【プラズモンクラスターによるイメージング】** 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、クラスターを探針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が原理的に可能となる。図 3 は、Na をピラジン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が、実際にモードに依存したイメージとなっていることが分かる。イメージを見ると 2 次元平面における振動の対称性が分かるから、このようなイメージング手法によって、吸着の配向を特定した一分子観測が可能となるものと考えられる。

**【参考文献】** [1] Y. Fang, N.-H. Seong, D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388. [2] C. Yannouleas, R. A. Broglia, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 5793. [3] M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **550** (2012) 52. [4] T. Yasuike, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 5424.

(a) Na-Pyr



(b) Na<sub>20</sub>-Pyr

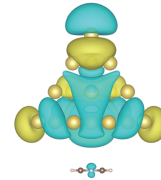


図 2: 差遷移密度分布のモード依存性

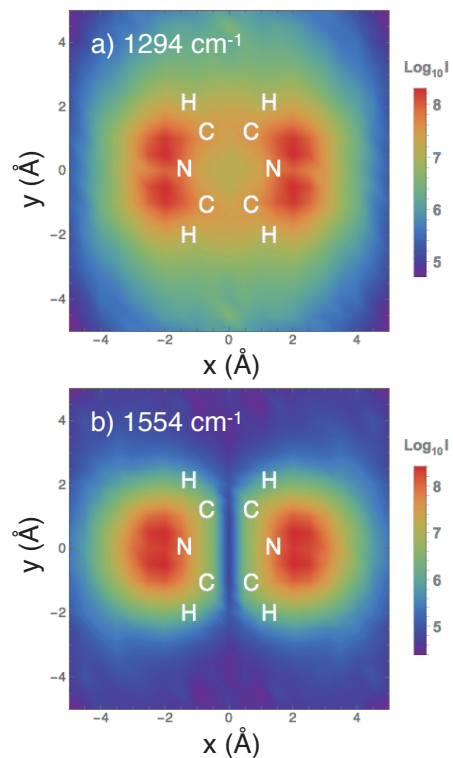


図 3: クラスターを探針として得られる増強ラマンイメージ図