

## プラズモン場を用いたラマン分光理論

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>京大ESICB

○竹中将斗<sup>1</sup>, 岩佐豪<sup>1,2,3</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup>

### A theoretical study of plasmon enhanced Raman spectroscopy

○Masato Takenaka<sup>1</sup>, Takeshi Iwasa<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Plasmonic fields are widely utilized to enhance Raman spectroscopic signals up to  $10^{14}$  times because the plasmon excited at the metal nanostructures enhances the incident light and scattered light for the Raman signals from molecules by several orders of magnitudes. In addition, it is known that the field gradient changes the Raman selectivity. Previous studies investigated the effect of quadrupole interaction that couples the molecular quadrupole moment and the first-order derivative of an electric field. However, the quadrupole interaction is not necessarily sufficient to deal with the strongly varying electric fields at the molecular scale correctly. In this study, we developed a theoretical method to calculate Raman spectra with plasmonic fields by using the multipolar Hamiltonian which includes all of the multipolar interactions. With this method, we investigate a model system for a tip enhanced Raman spectroscopy of benzene. The spectra reflected the effect of spatial structure of the electric fields around the tip modeled by tetrahedral Au<sub>20</sub> cluster, which cannot be considered with just the quadrupole interaction term.

**【序】** プラズモンは金属中の自由電子が集団で振動する励起状態であり、金属表面近傍に強く局在した電場を生じる。このプラズモンが作る電場は入射光に比べて数桁強く、これを利用するとラマンスペクトルのピーク強度が大きく増強されるため、金属ナノ粒子を利用した表面増強ラマン分光法(SERS)や金属探針を利用したチップ増強ラマン分光法(TERS)など様々な手法へと応用されている。一方で、プラズモン場に特有な電場の強度勾配によって、通常のラマンスペクトルのピーク選択則が崩れることが知られている<sup>[1]</sup>。理論計算の先行研究においては、分子の双極子分極率に加えて四重極子分極率を考慮した計算により、通常のラマンスペクトルでは禁制なピークを再現できることが報告されている<sup>[2]</sup>。しかし、近年では金属ナノ構造体をナノメートルスケールで作成することが可能であり、その周囲に生じる電場は金属ナノ構造体の形状に依存して強度分布が大きく異なり<sup>[3]</sup>、四重極子相互作用までの近似では不十分である。今回は、多重極ハミルトニアン<sup>[4]</sup>を用いることで任意の電場の空間構造の効果を完全に取り入れたラマンスペクトルの計算手法の開発を行い、ベンゼンについてTERSのモデル計算を行った結果を報告する。

**【計算手法】** ラマン分光では対象分子の誘起双極子が生成する散乱光を観測する。そのため、本手法では非一様な電場により生じる誘起双極子モーメントを電子状態計算によって求め、ラマンスペクトルの計算を行う。具体的には、振動する外場の下で電子ダイナミクスを計算し、生じた誘起双極子モーメントのフーリエ変換を行うことで周波数領域での誘起双極子モーメントを求める。電子ダイナミクスの計算のため、実

時間実空間密度汎関数法に基づいた計算プログラム SALMON<sup>[5]</sup>に多重極ハミルトニアンに基づいた電場と分子の相互作用項を実装した。誘起双極子モーメントの基準座標微分の計算のために、分子中の各原子の位置をわずかに変位させた構造について誘起双極子モーメントを求め、この微分を中央差分近似によって計算した後、変換行列により基準座標微分へと変換した。TERS のモデル計算として、金属探針の先端に生じる電場を考慮したベンゼンのラマンスペクトルを計算した。金属探針は Fig. a の四面体構造の Au<sub>20</sub> クラスタでモデル化し、Turbomole を用いた TDDFT 計算によって電子励起状態を計算し、基底状態との電子密度の差である差電子密度がつくる静電場を計算した (Fig. b-c)。この電場が時間に対して単振動するとして実時間電子ダイナミクス計算に取り込んだ。

### 【結果・考察】

一様電場と非一様電場についてラマンスペクトルのピーク強度とその x, y, z 成分を比較したものを Fig. d-f に示す。一様電場の①のピークは誘起双極子モーメントの x, y 成分由来である。これは、ベンゼン環の伸縮により、分極率が変化するためであると説明できる。一方で非一様電場の①のピークは誘起双極子モーメントの z 成分由来である。Fig. b, c の電場分布に着目すると、電場の z 成分の強度がベンゼン環の中心から離れるにつれて小さくなっていることがわかる。そのため、ベンゼン環の伸縮によって分子が受ける電場の強度が変化し、誘起双極子モーメントに変化が生じたと考えられる。②から④のピークも同様に電場の構造によって生じたピークであると考えられる。この計算結果から、電場の空間構造を反映したスペクトルが得られており、TERS のようなナノスケールでの分光では電場の空間構造の非一様性が重要であることが示された。

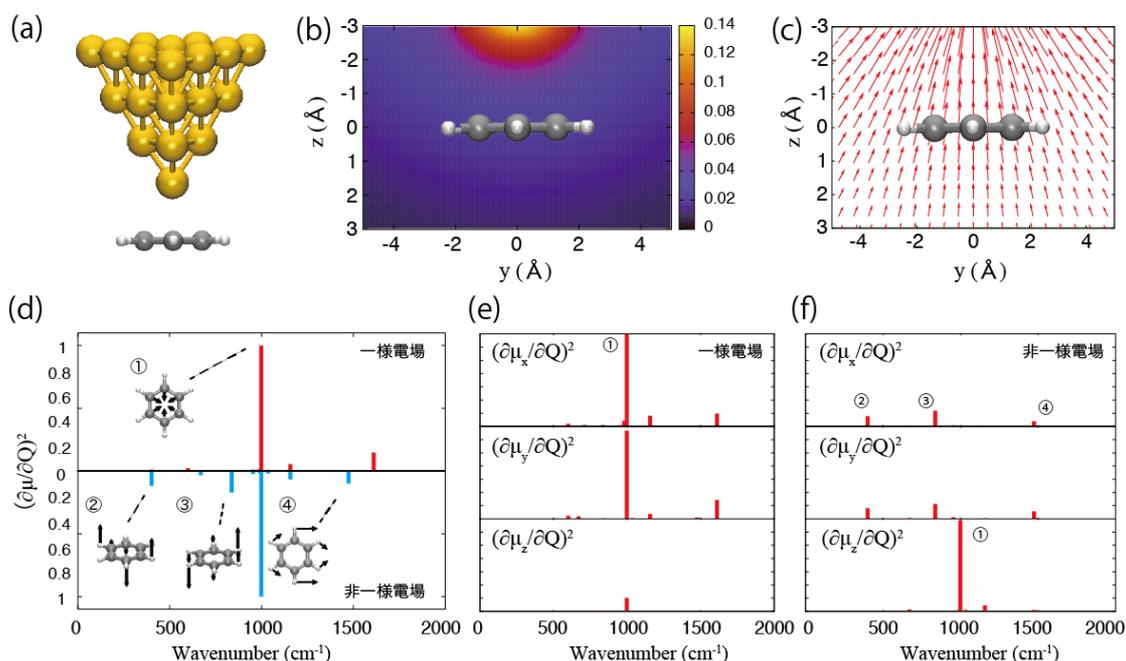


Fig. (a) Computational model. (b)(c) Electric field intensity and lines of yz plane. (d) Raman spectra by uniform electric fields and plasmonic fields. (e)(f) XYZ components of peak intensity.

### 【参考文献】

- [1] M. Moskovits, D.P. DiLella, and K. J. Maynard, *Langmuir* 4, 67-76 (1988). [2] E. J. Ayars and H.D. Hallen, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4180 (2000). [3] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* 107, 7607-7617 (2003). [4] T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Rev. A* 80, 043409 (2009). [5] M. Noda et al, *J. Compute. Phys.* 265, 145-155 (2014).