

令和 6 年 5 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04935

研究課題名(和文) プラズモンと一分子エキシトンの強結合状態実証と一分子光異性化反応効率化への応用

研究課題名(英文) Demonstration of strong coupling between plasmon and single molecule exciton and application to increase efficiency of single molecule photoisomerization reaction

研究代表者

伊藤 民武 (Itoh, Tamitake)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・上級主任研究員

研究者番号：00351742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では二種類のホットスポット(HS)を用いてHS内の分子光学応答の増強現象を観測する手法の開発を行った。一種類目のHSは銀ナノ粒子(NP)2量体間隙数 $\text{nm}^3$ の領域、二種類目は銀ナノワイヤー(NW)2量体間隙を用いた。銀NP2量体のLPR散乱とSERSのスペクトル形状が一致する場合と大きく異なる場合があることを見出した。分析の結果、準放射型のLPRが電場増強を明らかにした。更に銀NW2量体のHSでも同様の場合があることを明らかにした。また銀NW2量体のHSの場合は伝搬型プラズモンも増強効果に寄与していることを明らかにした。これらはHSを用いた光化学反応計測法の開発に不可欠な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、準放射型プラズモン共鳴が表面増強分光などのプラズモニクスに普遍的に重要であることを示したことである。  
本研究の社会的意義は、この学術的意義を世界中で幅広く読まれている総説誌 (Chemical Reviews 123 (4), 1552-1634, 2023) に掲載したことである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a method to observe the enhancement phenomenon of molecular optical response within HS using two types of hot spots (HS). The first type of HS used a region with a silver nanoparticle (NP) dimer gap number  $\text{nm}^3$ , and the second type used a silver nanowire (NW) dimer gap. We found that the spectral shapes of LPR scattering and SERS of silver NP dimers are sometimes the same and sometimes very different. Analysis revealed that quasi-radiative LPR exhibits electric field enhancement. Furthermore, it was revealed that a similar case occurs in the HS of silver NW dimer. In addition, in the case of silver NW dimer HS, it was revealed that propagating plasmons also contributed to the enhancement effect. These findings are essential for the development of photochemical reaction measurement methods using HS.

研究分野：量子光学

キーワード：表面増強分光 準放射型プラズモン 超放射型プラズモン 銀ナノ粒子 銀ナノワイヤー

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の学術的背景は、共振器量子電磁力学(QED)で表される強結合状態を用いた微小共振器内の分子の光物理化学過程の制御技術の進展である。主にファブリーペロー(FP)型の共振器内に色素分子等を分散させた系で実証されており、制御技術は特に共振器の電磁場の真空揺らぎと分子分極を結合させた系で進展している。共鳴状態における共振器の真空揺らぎと分子エキシトン共鳴との結合エネルギー  $\hbar g$  は、式1の様に表示される。

$$\hbar g = \hbar \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\pi e^2 N f}{mV}} \quad (\text{式1})$$

ここで  $\epsilon$  と  $\epsilon_0$  は共振器内の媒質の比誘電率と真空の誘電率、 $e$  は電子の電荷、 $f$  は分子の振動子強度、 $N$  は分子の個数、 $m$  は自由電子の質量、 $V$  は共振器のモード体積である。ところで強結合状態とは、共振器と分子の両方の共鳴の位相緩和レートより両者の結合レート  $g$  が大きくなっている状態を指す。この状態では両共鳴は干渉となるため準位が二つに分裂する(図1)。この分裂は真空ラビ分裂(VRS)と呼ばれ、高エネルギー側と低エネルギー側に分裂した共鳴状態をそれぞれ upper coupled state(UCS)と lower coupled state(LCS)と呼ぶ。図1の矢印で示すように、VRSによって実効的な分子の遷移エネルギーは変化する。この変化は分子の遷移エネルギーだけでなく励起緩和過程や光化学反応を変化させる為、光触媒や太陽電池等へ応用する研究が進められている。式1から分かる様に共振器と分子系の強結合状態の形成は、共振器内に大量の色素分子 ( $N \gg 1$ ) を入れることで行われてきた。しかし、この条件では、共振器内に非結合の励起状態が dark state(DS)として存在している。DSの数は  $N - 1$  となるため、 $N \gg 1$  の場合はDSの影響が非常に強くなる。特にUCSを励起した時には励起エネルギーは速やかにDSへと緩和するため、UCSを介した光物理化学過程の制御には利用できないことになる。 $N=1$  に近づけてDSの影響を消滅させた場合、強結合状態を効率的に利用して光物理化学過程が制御可能となる。

このような制御を可能とする共振器の要件として、モード体積が分子サイズ程度であることと共鳴が可視域にあることが必要となる。この二つの要件を満たす共振器として挙げられるのが銀や金のナノ粒子(NP)二量体の間隙である。この二量体間隙では  $10^{10}$  倍に及ぶ電場増強因子  $F_R$ (式2)が生じており、一分子の表面増強ラマン散乱(SERS)も測定可能となる。

$$F_R = \frac{Q(\lambda/n)^3}{4\pi^2 V} \left( \frac{\Delta\omega_R}{\Delta\omega_R + \Delta\omega_{NR}} \right) \quad (\text{式2})$$

ここで  $Q$  は共振器の  $Q$  値、 $\Delta\omega_R$  と  $\Delta\omega_{NR}$  は放射と非放射のレートである。NP二量体のプラズモン共鳴でこの間隙の  $V$  は数  $\text{nm}^3$  となり、数分子でもVRSを示すことが報告されている。この様な間隙をホットスポット(HS)と呼ぶ。そこで本研究では特に可視域で強いプラズモン共鳴を発現する銀NPの二量体間隙を共振器として採用した。式1と式2を比べるとSERSの  $F_R$  もモード体積の関数となっている。従って、二量体間隙の  $F_R$  の評価をSERSを用いて行った。その時に二量体のプラズモン共鳴レーラー散乱とSERSのスペクトル形状が一致する場合と大きく乖離する場合があることを見出した。従来の測定では両者はほぼ一致していたため、プラズモン共鳴レーラー散乱の変化でVRSを評価することが可能だと想定していたが、その想定と相反する場合があることは解決を要する重大な課題である。

## 2. 研究の目的

(1) 銀NPの二量体のプラズモン共鳴レーラー散乱と  $F_R$  のスペクトル形状の乖離の原因を明らかにして、正しく  $F_R$ 、つまりHSにおける  $V$  の波長依存性、を求める手法の開発することを目的とした。この乖離が少ない場合の  $F_R$  は両方のNPの双極子プラズモンの結合プラズモン、つまり双極子-双極子型プラズモンによって発現していることは既に確かめている。故にこの乖離は双極子-双極子プラズモンとは異なる結合プラズモンが生じさせている可能性が高い。この可能性を明らかにする。本目的は共振器QEDを用いた光物理化学過程の制御だけでなく、SERSを含めた表面増強分光の効率化においても重要である。

(2) 当初の研究計画では銀ナノワイヤー(NW)二量体間隙のHSを用いて光物理化学過程の観測を行う予定であった。NW二量体間隙ではHSの体積がNP二量体間隙と比較して10,000倍に増大するメリットがある。従って、NW二量体についても  $F_R$  を求める手法の開発することを目的とした。

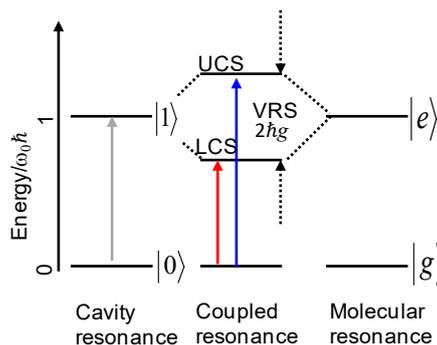


図1 共振器共鳴状態と分子共鳴状態の強結合の結果生じる結合共鳴。真空ラビ分裂によって二つに分裂する。分裂エネルギーは結合エネルギーの2倍となる。

### 3. 研究の方法

研究目的(1)について、単一銀 NP 二量体のプラズモン共鳴レーリー散乱と  $F_R$  のスペクトル測定法を確立する。そして NP 二量体の形状を走査型電子顕微鏡測定を行い、その形状に基づいて電磁解析計算を行い実験結果を再現する。プラズモン共鳴レーリー散乱と  $F_R$  のスペクトル乖離が計算で再現された場合、近接電場の位相から  $F_R$  に寄与しているプラズモン共鳴の起源を明らかにする。また遠方電場の散乱パターンから近接電場で予想された起源が妥当か否か明らかにする。次に  $F_R$  のスペクトル測定法を開発する。二量体の  $F_R$  は共振器 QED と長波長近似に基づけば、二量体の吸収スペクトルと一致する。吸収スペクトルは消滅スペクトルから散乱スペクトルを引くことで得ることが出来る。故に明視野照明法(消滅スペクトル)と暗視野照明法(散乱スペクトル)を組み合わせると吸収分光法で開発する。そして  $F_R$  と吸収のスペクトルを比較する。

研究目的(2)について、単一銀 NW 二量体の  $F_R$  スペクトルの新しい測定法を確立する。SERS には背景光として超高速表面増強蛍光(超高速 SEF)が重なる。超高速 SEF は SERS と同様に  $F_R$  によって発生しているため、超高速 SEF スペクトルから  $F_R$  スペクトルを導出することが可能となる。ところで大量の銀 NP 凝集体の超高速 SEF スペクトルでは  $F_R$  スペクトルが平均化されている。故にその平均化された  $F_R$  スペクトルで単一銀 NW 二量体の超高速 SEF スペクトルを割り算することで単一銀 NW 二量体の  $F_R$  スペクトルを導出できる。この結果の妥当性を研究目的(1)と同様に電磁解析計算を行い分析する。

### 4. 研究成果

本研究では二種類の HS を用いて HS 内で分子光学応答増強を引き起こす  $F_R$  のスペクトル測定を可能とする手法の開発を行った。一種類目の HS は可視光域で最も  $F_R$  が大きいとされる銀 NP2 量体間隙数  $\text{nm}^3$  の領域を用いた。二種類目は銀 NW2 量体間隙を用いた。

最初に NP2 量体の HS のプラズモン共鳴による電場増強効果を可視化する為に  $F_R$  スペクトルの評価法をレーリー光散乱分光法と SERS 分光法を組み合わせ構築した。その結果、プラズモン共鳴レーリー散乱スペクトルと SERS スペクトルの形状が一致する場合と大きく異なる場合があることを見出した。電磁解析法を用いて HS の  $F_R$  による電場位相を詳細に再現し分析したところ、超放射型の双極子-双極子結合(DD)型プラズモン共鳴ではなく、準放射型の双極子-四重極子結合 (DQ) 型プラズモン共鳴が  $F_R$  を支配している可能性があることが明らかになった。電子顕微鏡測定から非対称な 2 量体が DQ 型プラズモン共鳴による  $F_R$  を強く発現していることが分かった。この結果は小さい方の NP の双極子と大きな方の NP の四重極子が結合して DQ プラズモン共鳴を発現していることを明らかにしている[1]。また電磁解析法で再現した NW2 量体からの光放射パターンも DD 型プラズモン共鳴のそれから大きく逸脱しており、DQ 型プラズモン共鳴の寄与を含めると合理的にその逸脱が説明できた[2]。

DQ 型プラズモン共鳴は準放射型なのでレーリー散乱スペクトルでは測定が難しい。共振器 QED から  $F_R$  スペクトルは吸収スペクトルと同じ形状をすることが知られている。そこで明視野照明法と暗視野照明法で得られた NP2 量体の消滅スペクトルと散乱スペクトルから吸収スペクトルを導出する手法を開発した。得られた吸収スペクトルはレーリー散乱スペクトルより  $F_R$  スペクトルに近い形状を示しており共振器 QED の予測が実証された。また、電磁解析法を用いて HS のレーリー散乱スペクトル、吸収スペクトル、 $F_R$  スペクトルを再現し実験で実証した結果を再現できた[3]。

銀 NW2 量体の HS でも同様に DQ 型プラズモン共鳴が  $F_R$  を支配している場合がある。しかし NW2 量体の場合は全ての照射光の殆どが吸収で失われるため、消滅スペクトルと散乱スペクトルから吸収スペクトルを導出する手法が上手く適用できなかった。そこで超高速 SEF スペクトルを利用して  $F_R$  スペクトルを導出する手法を開発し電磁解析法で評価した。具体的には研究方法で説明した様に大量の銀 NP 凝集体の超高速 SEF スペクトルで単一銀 NW 二量体の超高速 SEF スペクトルを割り算することで単一銀 NW 二量体の  $F_R$  スペクトルを導出した。導出した  $F_R$  スペクトルはレーリー散乱スペクトルから逸脱している場合があり、電磁解析法を用いた計算から DQ 型プラズモン共鳴によって生じていることが明らかになった[4]。

銀 NW2 量体の HS の場合は局在型のプラズモン共鳴だけでなく伝搬型である表面プラズモンも電場増強効果に寄与している可能性がある。この可能性を SERS 光が NW 間隙を伝搬する現象を用いて明らかにした。電磁解析法を用いた計算から SERS 光伝搬現象に寄与している表面プラズモンは結合モード同士の結合モードという高次の結合モードであることも明らかになった[5]。

以上のように本研究では電場増強現象における準放射型のプラズモン共鳴の重要性とその評価法を示した。従来は超放射型のプラズモン共鳴を利用して HS を用いた光化学反応計測法の開発が行われていた。しかし、今後はこの開発に準放射型プラズモン共鳴の応用が可能となる。従って今後の研究の進展に弾みが付いたと言える。

[1] T. Itoh and Y. S. Yamamoto, J. Phys. Chem. C 127, 5886–5897 (2023).

[2] T. Itoh and Y. S. Yamamoto, J. Phys. Chem. B 127, 4666–4675 (2023).

[3] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, J. Chem. Phys. 159, 2 034709 (2023).

[4] T. Itoh and Y. S. Yamamoto, J. Chem. Phys. 160, 024703 (2024).

[5] T. Itoh, T. Y. S. Yamamoto, and J. Balachandran, Phys. Rev. B 103, 245425 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tamitake Itoh and Yuko S. Yamamoto	4. 巻 160
2. 論文標題 Electromagnetic enhancement spectra of one-dimensional plasmonic hotspots along silver nanowire dimer derived via surface-enhanced fluorescence	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 24703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0179985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamitake Itoh and Yuko S. Yamamoto	4. 巻 159
2. 論文標題 Demonstration of electromagnetic enhancement correlated to optical absorption of single plasmonic system coupled with molecular excitons using ultrafast surface-enhanced fluorescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 34709
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0156641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamitake Itoh and Yuko S. Yamamoto	4. 巻 127
2. 論文標題 Correlated polarization dependences between surface-enhanced resonant Raman scattering and plasmon resonance elastic scattering showing spectral uncorrelation to each other	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4666, 4675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.3c01878	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamitake Itoh, Marek Prochzka, Zhen-Chao Dong, Wei Ji, Yuko S. Yamamoto, Yao Zhang, and Yukihiro Ozaki	4. 巻 123
2. 論文標題 Toward a New Era of SERS and TERS at the Nanometer Scale: From Fundamentals to Innovative Applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 1552, 1634
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemrev.2c00316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Limei Liu, Pablo Martinez Pancorbo, Ting-Hui Xiao, Saya Noguchi, Machiko Marumi, Hiroki Segawa, Siddhant Karhadkar, Julia Gala de Pablo, Kotaro Hiramatsu, Yasutaka Kitahama, Tamitake Itoh, Junle Qu, Kuniharu Takei, Keisuke Goda	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Scalable, Wearable Surface-Enhanced Raman Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2200054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202200054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Tamitake Itoh and Yuko S. Yamamoto	4. 巻 127
2. 論文標題 Contribution of Subradiant Plasmon Resonance to Electromagnetic Enhancement in Resonant Raman with Fluorescence Examined by Single Silver Nanoparticle Dimers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5886, 5897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itoh Tamitake, Yamamoto Yuko S., Balachandran Jeyadevan	4. 巻 103
2. 論文標題 Propagation mechanism of surface plasmons coupled with surface-enhanced resonant Raman scattering light through a one-dimensional hotspot along a silver nanowire dimer junction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.245425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xiao Ting-Hui, Cheng Zhenzhou, Luo Zhenyi, Isozaki Akihiro, Hiramatsu Kotaro, Itoh Tamitake, Nomura Masahiro, Iwamoto Satoshi, Goda Keisuke	4. 巻 12
2. 論文標題 All-dielectric chiral-field-enhanced Raman optical activity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1,7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-23364-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 伊藤 民武
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱と伝搬型や非放射型のプラズモンとの関係
3. 学会等名 日本分光学会関西支部2022年度第1回（令和4年度）講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tamitake Itoh and Yuko S. Yamamoto
2. 発表標題 Surface enhanced Raman spectroscopy of one-dimensional hotspots along gap between two nanowires
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013)（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 民武、山本裕子、ジャヤデワン バラチャンドラン
2. 発表標題 Enhancement and propagation of resonant Raman light coupled with surface plasmons through one-dimensional hotspots located between silver nanowire dimers
3. 学会等名 The 11th Asian Photochemistry Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 民武、山本裕子、岡本 隆之
2. 発表標題 Surface-enhanced resonant Raman scattering and fluorescence spectra reproduced by electromagnetic coupling energy between plasmonic and molecular excitonic resonance
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 民武
2. 発表標題 銀ナノ粒子二量体のプラズモンとその間隙に吸着した色素分子のエキシトンとの強結合
3. 学会等名 日本分光学会 赤外・ラマン分光部会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 裕子  (Yamamoto S. Yuko)  (00598039)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授    (13302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------