

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286066

研究課題名(和文) プラズモン共鳴と強結合した単一色素分子をプローブとする光学応答増強場の定量的検証

研究課題名(英文) Quantitative analysis of enhanced optical responses under strong coupling regime between plasmon resonance and single dye molecule

研究代表者

伊藤 民武 (Tamitake, Itoh)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・健康工学部門・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) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：銀などのナノ粒子2量体と光とが共鳴すると2量体間隙1 nm程度の空間にこの高強度光が集まる。このような場所はホットスポットと呼ばれる。ホットスポットでは一分子分光が可能となるが、光と分子との相互作用には未知の点が多い。その原因として分光で用いられている近似が破綻していることや測定的不安定性がある。そこで本研究ではホットスポットにおいて2つの近似、Kasha則と弱結合を検証した。更にホットスポットではオングストロームの精度で分子の歪みや欠陥を測定できることを実証した。またナノワイヤーを用いることでホットスポットを10,000倍に拡大することに成功し、ホットスポットの分光学創生に貢献した。

研究成果の概要(英文)：If the two plasmonic nanoparticle (NP)s form a dimer, the light is localized within several cubic nanometers at its gap. The gap called a "hotspot" enables us single molecule spectroscopy. However, there are many unclear points and instability in the interaction between molecules and light in the hotspot. Thus, we first examined breakdowns of two approximations in conventional spectroscopy, Kasha rule and weak coupling using the hotspot. Further we demonstrated that distortion and defects in single carbon cluster can be measured with the resolution of angstrom using the hotspot. Finally we enlarged the hotspot by 10,000 times using plasmonic nanowire dimers. In this way, we contributed to newly create the spectroscopy of hotspot.

研究分野：量子光学

キーワード：表面増強分光 プラズモニクス 強結合 超高速蛍光 プラズモニックナノ粒子 プラズモニックナノワイヤー sp<sup>2</sup>カーボンクラスター

### 1. 研究開始当初の背景

金や銀などの金属ナノ粒子の伝導電子の集団振動(プラズモン)と伝搬光とが共鳴するとナノ粒子表面が高強度の局在光に覆われる。このナノ粒子が2量体を形成するとその間隙1 nm<sup>3</sup>程度の空間にこの高強度光が集まり更に強い局在光が発生する。このような場所はホットスポットと呼ばれる。自由空間とホットスポットとの光強度の比を電磁増強因子という。ホットスポットにおけるこの局在光と分子との電磁相互作用を分子分光に応用することで超高感度化が可能となる。その結果、一分子レベルで分子識別やその分子構造変化の測定が可能となる。特に超高感度化された分子分光として表面増強ラマン散乱(SERS)や表面増強蛍光(SEF)がよく知られおり世界中でその応用が進められている。

しかしながら、ホットスポットにおけるこの電磁相互作用では従来の理論で用いている様々な近似が破綻している可能性が指摘されている。従って、破綻の有無や破綻の程度を定量することが分子分光の超高感度化への応用において極めて重要となる。また、ホットスポットの体積が1 nm<sup>3</sup>程度の空間に制限されているために一分子の揺らぎが測定結果に深刻な不安定性を与える。従ってホットスポットの体積を拡大する必要がある。

このような背景において、分子と局在光がホットスポットにおいてどのような電磁気学的・物理的相互作用をしているか精密に定量的に解明することは非常に重要である。

### 2. 研究の目的

ホットスポット、即ち上記の1 nm<sup>3</sup>程度の空間に局在した光と分子との電磁気学的・物理的相互作用を金属ナノ粒子2量体間隙におけるプラズモン共鳴分光とSERSやSEF分光を用いて明らかにする。金属ナノ粒子2量体間隙を用いるのは局在光が最も強くなる形状であるためである。その電磁気学的・物理的相互作用解明のために下記の三つの目的を設定する。

(1)ホットスポットにおける局在光と分子との電磁相互作用について、通常の分光で用いられている2つの近似則、Kasha則、弱結合近似が破綻しているか否かを実験的に検証する。本研究では上記、の破綻を単一の銀ナノ粒子2量体間隙を用いて理論・実験の両面から測定する。そしてプラズモン共鳴と近似則破綻との関係を直接明らかにする。その結果、分子とプラズモン共鳴との電磁相互作用を取り扱う枠組みを実験的に構築する。

(2)ホットスポットにおける局在光と分子との光物理的相互作用の結果として生じる分子の構造変化を一分子レベルで精密に測定可能か否かを検証する。通常の有機分子の場合、構造変化に伴うスペクトル変化が複雑な

ためこの構造変化は未知スペクトルの出現として観測されると予想できる。しかしながらこのような観測では電磁相互作用がどのような構造変化を観測可能にしているのか具体的に分からず定量的な議論ができない。そこで本研究ではスペクトルの帰属が精密に行われているカーボンナノクラスターを用いクラスターの構造変化をGバンドやDバンドの変化として定量的に議論することを目的とする。

(3)ホットスポットは金や銀などの金属ナノ粒子2量体の間隙に体積1 nm<sup>3</sup>程度の空間として制限されている。従って一分子の1nm程度の僅かな揺らぎが測定結果に深刻な不安定性を与える。この問題を解決するため、金属ナノ粒子2量体の代わりに金属ナノワイヤー2量体を用いその間隙をホットスポットとして利用可能であることを証明する。金属ナノワイヤーは10μm程度の長さのものを化学合成する技術が確立されている。従って10μm程度の長さの間隙を作成しホットスポットとして利用する。そしてホットスポットの体積を従来の10,000倍に増加させSERSやSEF分光の安定化を達成する。またナノワイヤー2量体間隙の電磁増強因子がナノ粒子2量体の間隙の電磁増強因子との比較評価も行う。

### 3. 研究の方法

(1)と(2)については電磁増強因子が最も大きいとされる銀ナノ粒子2量体間隙を用いる。この間隙に単分子の色素分子を吸着させることで、「近似の破綻や分子構造変化を引き起こしているプラズモン共鳴」と「その影響を受けている単一分子」をそれぞれ実験的に特定しながら、の現象を単分子レベルで系統的に観測する。(3)については10μm程度の長さの銀ナノワイヤー2本を長軸方向に並べその間隙に生じると期待されるホットスポットを用いる。

(1)分子の遷移確率  $P$  は、プラズモン共鳴場の状態密度を  $\rho$ 、そのエネルギーを  $\omega$ 、分子の電子遷移の始状態  $|i\rangle$  と終状態  $|f\rangle$ 、光による摂動を  $M$  とすると、フェルミの黄金律の式から

$$P \propto \rho(\omega) \langle f | M | i \rangle \quad (1)$$

と書ける。式1を用いると、の近似破綻はそれぞれ以下のように表現できる。

ホットスポットにおけるプラズモンと分子との電磁相互作用の結果、光励起分子がKasha則が想定する速度の数百倍で脱励起する。この脱励起は励起電子状態の振動励起状態からの新しい蛍光スペクトル成分として測定できる。

位相緩和時間以内にプラズモン共鳴と分子が励起エネルギーを交換することで、両者が干渉し新しい量子状態を形成する ( $\rho(\omega)$  と  $\langle i | M | f \rangle$  とが量子干渉して強結合状態が生成する)。この強結合状態の有無はプラズモ

ン共鳴スペクトルの分裂(強結合状態 on)と融合(強結合状態 off)として測定できる。因みに弱結合状態とはこの分裂が無視できるくらい結合が小さい場合である。

(2)我々は予備実験において単一の銀ナノ粒子2量体間隙に吸着した少数の色素分子が単一のカーボンクラスターに変換する現象を見出している。この変換は色素のSERSスペクトルがGバンドやDバンドに変化するという過程として観測される。本研究ではこのGバンドとDバンドの時間変化を詳細に観察することでカーボンクラスターの歪みや欠陥の生成消滅がオングストロームレベルで測定評価可能か検証する。カーボンクラスターの歪みはGバンドとDバンドの強度比から測定評価できる。また、カーボンクラスター欠陥の生成消滅はGバンドとDバンドの分裂やシフトから測定評価できる。この様な測定は従来は大面積のグラフェンを用いて行われてきた。本研究ではその論文等をデータベースとして利用する。

(3)現在、銀ナノワイヤーは10 $\mu\text{m}$ 程度の長さのものを化学合成する技術が確立されている。この銀ナノワイヤー分散液を低濃度の色素分子溶液と混合しガラス上に分散蒸発させる。蒸発過程で形成された銀ナノワイヤー二量体がその間隙に色素分子を担持することでSERS活性を持が生じると予想できる。ナノワイヤー二量体の間隙をホットスポットとして機能しているか否かはSERS像とプラズモン共鳴散乱像との比較から明らかにできる。ナノワイヤーが二量体を形成することで短軸側のプラズモン共鳴の波長が長波長化するため、プラズモン共鳴散乱像を観察すると二量体の領域だけ識別できる。この領域とSERS活性な領域とを比較することで銀ナノワイヤー二量体間隙でSERSが生じていることを証明できる。

#### 4. 研究成果

(1) ホットスポットにおける局在光と分子との電磁相互作用における近似則の破綻の測定評価

ホットスポットにおけるKasha則の破綻は励起電子状態の振動励起状態からのSEFスペクトルとして測定できる。このスペクトル成分は振動緩和を殆ど経ずに放射されるため励起波長とほぼ同じ波長となる。それに対して通常のKasha則の破綻が無い場合のSEFは励起電子状態の振動規定状態から発する。つまり通常のSEFスペクトルは蛍光スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルの積として表される。Kasha則が破綻している場合は前述のスペクトル成分が生じるためSEFスペクトルはこのような積では表すことはできない。

そこで我々は通常の蛍光スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルとの積で再現し

たSEFスペクトルと実測されたSEFスペクトルとの比較を行った。この結果、実測されたSEFには再現したスペクトルにはないレーザー波長付近の成分が存在するを見出した。この発見は従来認識されていなかったスペクトル成分をSEFは持つことを初めて実験的に証明した画期的な結果である。また、理論的に予測されていたフェムト秒のオーダーで減衰する超高速蛍光を実証した初めての結果でもある。

ホットスポットにおけるプラズモンと分子の強結合状態はSERS発現時におけるプラズモン共鳴スペクトルの分裂ととして測定できる。そこで単一分子レベルでSERSを発現している単一の銀ナノ粒子2量体についてプラズモン共鳴スペクトルとSERSスペクトルの時間分解測定を行った。その結果、SERS発現時において分裂を示していたプラズモン共鳴スペクトルがSERS失活と共にスペクトル分裂が解消し単一の共鳴スペクトルになるを見出した。この結果は単一分子レベルでプラズモンと分子の強結合状態を測定した初の結果である。

次に我々はこのスペクトル分裂からプラズモンと分子の結合エネルギーを導出した。この導出はプラズモンと分子を振動子と近似し両者を結合させてその結合強度を変化させることで行った。その結果、見積もられた結合エネルギーは2量体間隙の数 $\text{nm}^3$ に光が閉じ込められていることを示唆した。この結果はSERSの増強度を定量的に説明できることも示している。

(2) ホットスポットにおける単一カーボンナノクラスターの構造変化の測定評価  
単一のカーボンクラスターに変換された少数の色素分子のSERSスペクトルのin situ時間分解測定を行った。カーボンクラスターへの変換はSERSスペクトルに $\text{sp}^2$ カーボンナノクラスターに特徴的なG線とD線が現れることで確認した。この変換現象の重要な点は単一の $\text{sp}^2$ カーボンクラスターのG線とD線を計測しているために極めて線幅が細いことである。従って、従来は不可能だった0.1nm程度以下の構造揺らぎをG線とD線の強度比の時間変化から観察することに成功した。また、単一カーボンクラスター内にできた様々な種類の単一の欠陥の生成消滅をG線やD線の分裂と融合から詳細に観察することにも成功した。これらは全て初の結果である。また、これらの $\text{sp}^2$ カーボンシステムの揺らぎを平均化なしでin situ測定する手法は本手法しかない。

(3) 銀ナノワイヤー2量体を用いたホットスポットの体積の拡大

長さ10 $\mu\text{m}$ 程度の銀ナノワイヤー分散液を低濃度の色素分子溶液と混合しガラス上に分散蒸発させSERS活性を有する銀ナノワイヤー二量体の作成に成功した。ナノワイヤ

一量子体間の隙がホットスポットとして機能していることをSERS像とプラズモン共鳴散乱像との比較から明らかにした。また偏光測定によりナノワイヤー二量子体の短軸側のプラズモン共鳴の電磁増強効果でSERSを発生していることを確認できた。このナノワイヤー二量子体を境界条件として電磁解析計算で電磁増強因子を見積もったところナノワイヤー二量子体間の電磁増強因子はナノ粒子二量子体間の電磁増強因子より10倍程度低いことが示された。また、SERS像に見出された干渉縞はナノワイヤー二量子体の長軸方向に発生するファブリーペロー共鳴の結果であることが分かった。これらの結果はナノワイヤー二量子体間隙を用いることでホットスポットの体積を従来の10,000倍に増加させた初の結果である。また電磁増強因子はプラズモン共鳴とファブリーペロー共鳴の相乗効果で表されることを初めて明らかにした。

以上、本研究では今まで未知な部分が多かったホットスポットにおける分子とプラズモンの相互作用を様々な手法を用いて明らかにした。ホットスポットにおける分子とプラズモンの電磁相互作用においては従来の蛍光とは大きく異なる超高速蛍光が発生していることを明らかにした。またプラズモンと一分子が量子力学的に干渉し新しい混合状態が生じていることを明らかにした。更に、ホットスポットを用いると数オングストロームの精度で分子の歪みや欠陥の生成消滅が測定できることを明らかにした。これらの非常に興味深い現象を観測可能とするホットスポットであるがその体積は数 $\text{nm}^3$ に過ぎず測定は非常に難しい。しかしナノ粒子の代わりにナノワイヤーを用いることでこのホットスポットの体積を10,000倍に増加させこの測定の困難さを緩和する道筋を開いた。

この様に、本研究では分子と局在光がホットスポットにおいてどのような電磁相互作用をしているか精密に定量的に解明することでホットスポットの量子光学と言える新しい分野を切り開く先鞭をつけた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8件)

Itoh, Tamitake, Yamamoto, Yuko S., Kitahama, Yasutaka, Balachandran, Jeyadevan, One-dimensional plasmonic hotspots located between silver nanowire dimers evaluated by surface-enhanced resonance Raman scattering, PHYSICAL REVIEW B, 査読有、95巻、2017、115441  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.115441

Itoh, Tamitake, Yamamoto, Yuko S., Suzuki, Toshiaki, Kitahama, Yasutaka, Ozaki, Yukihiro, Darkfield microspectroscopy of nanostructures on silver tip-enhanced Raman scattering probes, APPLIED PHYSICS LETTERS, 査読有、108巻、2016、115441  
DOI: 10.1063/1.4939982

Itoh, Tamitake, Yamamoto, Yuko S., Recent topics on single-molecule fluctuation analysis using blinking in surface-enhanced resonance Raman scattering: clarification by the electromagnetic mechanism, ANALYST, 査読有、141巻、2016、5000-5009  
DOI: 10.1039/c6an00936k

Yamamoto, Yuko S., Fujime, Y., Takahashi, Naosh, Nakanishi, Shunsuke, Itoh, Tamitake, Formation mechanism of plasmonic silver nanohexagonal particles made by galvanic displacement reaction, RSC ADVANCES, 査読有、6巻、2016、31454-31461  
DOI: 10.1039/c6ra00685j

Yamamoto, Yuko S., Itoh, Tamitake, Why and how do the shapes of surface-enhanced Raman scattering spectra change? Recent progress from mechanistic studies, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, 査読有、47巻、2016、78-88  
DOI: 10.1002/jrs.4874

Itoh, Tamitake, Yamamoto, Yuko S., Biju, Vasudevanpilla, Tamaru, Hiroharu, Wakida, Shin-ichi, Fluctuating single  $\text{sp}(2)$  carbon clusters at single hotspots of silver nanoparticle dimers investigated by surface-enhanced resonance Raman scattering, AIP ADVANCES, 査読有、5巻、2015、127113  
DOI: 10.1063/1.4937936

Yamamoto, Yuko S., Ozaki, Yukihiro, Itoh, Tamitake, Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering, JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C-PHOTOCHEMISTRY REVIEWS, 査読有、21巻、2014、81-104  
DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.10.001

Itoh, Tamitake、Yamamoto, Yuko S.、Biju, Vasudevanpillai、Tamaru, Hiroharu、Biju, Vasudevanpillai、Wakida, Shin-ichi、Ozaki, Yukihiko、Single-molecular surface-enhanced resonance Raman scattering as a quantitative probe of local electromagnetic field: The case of strong coupling between plasmonic and excitonic resonance、PHYSICAL REVIEW B、査読有、89 巻、2014、195436

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195436

〔学会発表〕(計 5 件)

Tamitake Itoh, Demonstration of SERS mechanism and development of platforms for SERS detection, Japan-Taiwan Medical Spectroscopy International Symposium, 淡路夢舞台国際会議場、2016/12/06

Tamitake Itoh, Examination of strong interaction between plasmon and molecular exciton by surface enhanced spectroscopy, 9th Nano Congress2016, Manchester、2016/08/02

Tamitake Itoh, Nanoscale spectroscopy by surface enhanced Raman scattering: Interaction between single molecule and optical electric field localized within 1 nm, Annual meeting / International symposium of the Spectroscopical Society of Japan 2016, 大阪大学基礎工学部、2016/05/25

Tamitake Itoh, Modification of Fermi's golden rule at plasmonic metal nanoparticle junctions investigated by surface enhanced spectroscopy, 日本化学会第 96 春季年会 アジア国際シンポジウム-光化学ディビジョン-, 同志社大学 京田辺キャンパス、2016/03/20

Itoh, Tamitake、Yamamoto, Yuko S.、田丸博晴、Biju Vasudevan Pillai、脇田慎一、尾崎幸洋、Electromagnetic strong coupling system composed of Ag nanoparticle dimer and dye molecules evaluated by a classical coupled-oscillator model、筆頭・登壇、Pachifichem2015、ハワイ ホノルル、2015/12/15

〔図書〕(計 3 件)

Itoh, Tamitake、Yamamoto, Yuko S.、Near-field interaction between single

molecule and an electromagnetic field at "hotspot" generated by plasmon resonance、Chapter 2, pp 23–37 ACS Symposium Series, Vol. 1245、American Chemical Society、2016/12/20

伊藤民武、プラズモン共鳴によって数ナノメートル程度の空間に局在した電磁場と 1 分子との相互作用、pp 92–95 光化学 光化学協会会誌, Vol. 47、光化学協会、2016/08

伊藤民武、表面プラズモンの分光学: 表面増強ラマン散乱、pp 381–396 分光研究, Vol. 64、日本分光学会、2015

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 化学剤の検知方法

発明者: 伊藤民武(30)、瀬戸康雄(30)、今井裕一(40)

権利者: 伊藤民武(30)、瀬戸康雄(30)、今井裕一(40)

種類: 特願

番号: 2016-207096

出願年月日: 2016/10/21

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 民武 (ITO, Tamitake)

産業技術総合研究所・健康工学研究部門・主任研究員

研究者番号: 00351742

(2) 研究分担者

田丸 博晴 (TAMARU, Hiroharu)

東京大学、大学院工学系研究科(工学部)、准教授

研究者番号: 30292767

(3) 連携研究者

中西 俊介 (NAKANISHI, Shunsuke)

香川大学、工学部、教授

研究者番号：30155767

(4)研究協力者

山本裕子 (Yamamoto, S Yuko)  
香川大学, 工学部, 特別研究員 RPD  
研究者番号：00598039