

近接場振動分光法の理論計算

(住友化学) 竹中 将斗

t.masato0315@frontier.hokudai.ac.jp

プラズモン共鳴により生じる近接場は、赤外分光法やラマン分光法に応用されており、金属表面近傍に強く局在した電場による増強で通常より高感度な測定が可能となっている。また、プラズモン場は分子レベルで空間構造が不均一であり、電気四重極遷移[1]やラマン禁制遷移[2]を引き起こすことが知られている。

近年では走査型トンネル顕微鏡の金属探針をプラズモン場の発生源として用いたチップ増強ラマン分光 (STM-TERS) において単分子スケールでの空間分解能が達成され、分子の振動モードごとに得られるピーク強度の空間分布が異なることが明らかになっている[3]。このようなナノスケールでの分光の理論解析のためには電場の空間構造を考慮した理論計算が必要になるが、そのような計算は汎用的な量子化学計算プログラムでは行うことが出来ない。通常、分子と電場の相互作用計算には分子を点双極子とみなす双極子近似が用いられているが、近接場との相互作用を取り扱うためにはこの近似を越えた計算手法が必要となる。そのため、我々は分子を分極場として扱う多重極ハミルトニアン[4]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振動分光計算手法の開発を行ってきた[5-7]。

本発表では我々が開発した近接場の空間構造を考慮したラマン振動分光計算手法[7]について報告する。我々の手法は実時間実空間 TDDFT 計算を用いており、近接場による電子ダイナミクスから誘起双極子モーメントを求め、その基準座標微分からピーク強度を計算している。開発した手法を用いて、STM-TERS を模したラマンスペクトルの計算をベンゼンに対して行った。非共鳴条件でのピーク強度は分子振動の対称性と電場の空間構造を反映した選択則で説明できる。一方共鳴条件では、非共鳴条件下の選択則に加え、励起状態ごとの遷移双極子モーメントの大きさがピーク強度に強く影響することや、電場の対称性による禁制励起が分子の振動による対称性の崩れにより許容となる振電相互作用が重要であることが明らかになった。

[1] M. Takase et al., *Nat. Photonics*, **7**, 550–554 (2013).

[2] Z. Zhang et al., *Nanoscale*, **5**, 4151–4155 (2013).

[3] R. B. Jaculbia et al., *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 105 (2020).

[4] T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Rev. A*, **80**, 043409 (2009).

[5] T. Iwasa, M. Takenaka, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **144**, 124116 (2016).

[6] M. Takenaka, T. Taketsugu, T. Iwasa, *J. Chem. Phys.*, **152**, 164103 (2020).

[7] M. Takenaka, T. Taketsugu, T. Iwasa, *J. Chem. Phys.*, **154**, 024104 (2021).