电磁增强由腔量子电动力学项产生：通过等离激元与分子激子单耦合系统加以证明

Tamitake Itoh[1]*、Yuko S. Yamamoto[2]

[1]纳米生物分析研究组，国立产业技术综合研究所健康研究所

先进工业科学技术研究院（AIST），香川县高松市，761-0395，

日本

[2]材料科学学院，日本北陆先端科学技术大学院大学

(JAIST)，能美，石川 923-1292，日本

*通讯作者：tamitake-itou@aist.go.jp

摘要

在非-相对论量子电动力学中，光子与分子激子之间的电磁（EM）相互作用可通过一个项和一个项表示，其中 和 分别是电磁场的矢量势算符和激子的动量算符。我们开发了一种方法，用于研究和 项对电磁增强的贡献，该增强发生在 等离激元极化激元和分子激子组成的耦合系统中。通过分别对这些系统的吸收、瑞利散射和超快表面增强荧光（超快表面增强荧光）进行实验，获得了 项和 项以及电磁增强的光谱形状。它们之间的关系表明，吸收光谱能够正确再现电磁增强，这说明超快表面增强荧光可以使用这些项描述为一个两步过程。此外，我们基于电磁学进行了数值计算，证明了瑞利散射与电磁增强之间光谱偏差的来源是亚辐射等离激元共振；其光谱可在吸收光谱中观察到，而无法在瑞利散射中观察到。

I. 引言

等离激元极化激元与分子激子组成的耦合系统中电磁相互作用的截面-主要受到等离激元腔内高度局域的电磁场的显著增强 [1]。特别是，位于腔内的分子，例如位于金属纳米颗粒聚集体之间纳米间隙中的分子，展现出高达 10^{10} 的拉曼散射电磁增强因子，从而在共振拉曼条件下实现单分子光谱学 [2-5]。这一现象称为表面-增强共振拉曼散射（SERRS），这样的纳米间隙称为热点（HS）。由于热点展现出各种奇异现象，例如采用连续波激光激发的非线性光谱学，热点在腔量子电动力学（cQED）领域受到了广泛关注 [6], 超-快表面-增强荧光（超快表面增强荧光）[7,8], 振动泵浦 [9], 以及场梯度效应 [10]。此外，热点处等离激元极化激元与分子激子之间的电磁耦合能超过数百毫电子伏特，从而产生了新的物理学和化学现象，例如强耦合至超强耦合 [11]， 分子光力学[12], 以及极化激元化学 [13,14]。

在 cQED 中，光子与分子激子之间的电磁相互作用由 and 项表示，其中 and 是矢量算符。

$\hat{A}\,p$ $\hat{\mathbf{A}}^2$ $\hat{\mathbf{A}}$ $\hat{\mathbf{p}}$

分别表示势和动量。 [15,16]在偶极近似下，如图 1(a1) 和 1(a2)所示，光的波长远大于分子尺寸，和项分别在微扰计算的一阶项中产生吸收（或发射）和瑞利散射。然而，在描述热点内部的电磁相互作用时，偶极近似是否适用并不明显，因为其中 电磁场被限制在纳米量级的空间内，如图 1(b1) 和 1(b2)所示。事实上，在使用热点进行振动光谱学研究时，已经观察到偶极近似失效[10,17-19]。此外，如图 1(b3)[10-14]所示，还报道了分子激子与紧密限制在热点中的真空电磁场之间的强耦合。 因此，需要开发一种方法，用于评估和项对具有热点的各种等离激元系统中电磁增强的贡献[1,11]。

在本研究中，利用以单个银纳米颗粒二聚体间隙作为热点的超快表面增强荧光，评估了该项和该项对热点处电磁增强的贡献。当表面增强荧光速率快于激发电子态的振动弛豫速率时，超快表面增强荧光在表面增强共振拉曼散射光谱中表现为宽广的背景 [6,7]。研究人员开发了从热点中获取吸收、瑞利散射和超快表面增强荧光的光谱学方法，以考察 该 项、该项和该项的光谱形状，

以及电磁增强。我们发现，与瑞利散射光谱相比，吸收光谱更一致地呈现电磁增强，这表明可以利用这两个术语通过两步过程描述超快表面增强荧光。该结果表明，偶极近似适用于描述半球壳内部的电磁相互作用。我们还表明，瑞利散射与电磁增强之间的光谱不一致性是由亚辐射等离激元共振引起的；通过改变二聚体的形貌进行电磁计算后发现，这些共振的光谱可在吸收光谱中观察到，而无法在瑞利散射中观察到。

II. 理论模型

我们解释了 and 项与线性光学过程之间的关系，即荧光、瑞利散射和自发拉曼散射 [15]。描述一组与电磁场相互作用的分子电子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{e}} + \hat{H}_{\mathrm{ph}} + \hat{H}_{\mathrm{int}}\,, \quad (1)$$

其中 和分别是电子和电磁场的自由哈密顿量。更准确地说，图所示，在一个热点处，它表示分子激子与电磁场真空涨落强耦合的哈密顿量。

$\hat{H}_{\mathrm{e}}$

1(b3) [14]。 这表明了电子与电磁之间的电磁相互作用

电场，描述为

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{e_i}{m_i}\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)\cdot\hat{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^{N}\frac{e_i^2}{2m_i}\hat{\mathbf{A}}^2(\mathbf{r}_i), \quad (2)$$

其中，e_i 和 m_i 分别是第 i 个电子的电荷、有效质量和位置 [15]。式 Eq. (2) 的推导见 SI。 是 第 i 个电子的动量算符 。 是文中所述的矢量势算符

$\hat{\mathbf{p}}_i$

$\equiv -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i}$ $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i)$

$\mathbf{r}_i$

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V}}\sum_{\mathbf{k}_\gamma}\frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}}\mathbf{e}_{\mathbf{k}_\gamma}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}_\gamma}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} + \hat{a}_{\mathbf{k}_\gamma}^{\dagger}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}\right), \quad (3)$$

其中，$\hbar$ 、$\omega_{\mathbf{k}}$ 和 分别是普朗克常数、光的角频率、产生算符和湮灭算符，且 是偏振方向。 V 在式 (3) 中是电磁场的模体积。注意，等离激元系统电磁增强的来源是 V 的较小值 [1]。式 Eq. (2) 的第一项和第二项分别称为（ ）项和（ ）项。描述该系统中分子电子与电磁场相互作用的含时-薛定谔方程如下：

$\hat{\mathbf{A}}^2$

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}, \quad (4)$$

其中 是整个系统的波函数。在这种情况下，

可以通过公式（4）和微扰理论得到解。无-电磁相互作用系统的定态薛定谔方程如下：

$$\left(\hat{H}_{\mathrm{e}}+\hat{H}_{\mathrm{ph}}\right)\Psi_0^{\,n}(\mathbf{r})=E_0^{\,n}\Psi_0^{\,n}(\mathbf{r}),\quad n=1,2,3,\cdots \quad (5)$$

其中 和 ( )分别是该系统n阶态的波函数和能量，其中下标 0 表示这些量与未扰动系统相关。在微扰理论中，可将其描述为一系列，包括时间依赖性 的形式

( )

( ) $\Psi_{f\ n}$ $_0$ E_0 $e^{-\mathbf{i}E_0^{\,n}t/\hbar}$ $\hbar$

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\sum_n b_n(t)e^{-\mathbf{i}E_0^{\,n}t/\hbar}\Psi_0^{\,n}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

其中 是 的振幅。假设系统最初处于在 开始受到 的微扰， 的一阶和二阶微扰项可推导为

$\Psi_0^{\,i}$ $t=0$ $\hat{H}_{\mathrm{int}}$ $\left|\text{乙}\ t\right|^2$ ( )

$$\left|b_f(t)\right|^2\propto\left|\left\langle\Psi_0^{\,f}\left|\hat{H}_{\mathrm{int}}\right|\Psi_0^{\,i}\right\rangle+\sum_{n\neq i}\left\langle\Psi_0^{\,f}\left|\hat{H}_{\mathrm{int}}\right|\Psi_0^{\,n}\right\rangle\left\langle\Psi_0^{\,n}\left|\hat{H}_{\mathrm{int}}\right|\Psi_0^{\,i}\right\rangle\right|^2, \quad (7)$$

其中 以及 分别表示与微扰项的一阶和二阶相关的跃迁，下标f和n分别表示最终态和中间态。

$\langle\Psi_0^{\,f}|\hat{H}_{\mathrm{int}}|\Psi_0^{\,i}\rangle$ $\langle\Psi_0^{\,f}|\hat{H}_{\mathrm{int}}|\Psi_0^{\,n}\rangle$ $\langle\Psi_0^{\,n}|\hat{H}_{\mathrm{int}}|\Psi_0^{\,i}\rangle$

我们讨论由以下因素引起的跃迁公式（7）这个矩阵 ix

该元素被分解为 和 ， 使用式（2） 。采用式（S44）由其一项的偶极近似，第一项对应于一个-光子吸收或一个-光子发射，这就是著名的费米黄金法则，其表达式为

$$\left\langle \Psi_0^{\,f} \left| \hat{H}_{\text{int}}(AP) \right| \Psi_0^{\,i} \right\rangle \propto \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \left(\varepsilon_f - \varepsilon_i \right) \left\langle f \left| e_i \mathbf{r}_i \right| i \right\rangle, \quad (8)$$

其中 和 分别是电子系统初态和末态的本征函数，以及 和 分别是它们的能量，如 公式（S28）和公式（S29）所示。荧光由单光子吸收和发射组成；因此，-步单-光子过程-的 公式（8） 需要 。 在如 公式（S50）所示项的偶极近似下，后一个项可描述为

$$\hat{\mathbf{A}}^2$$

$$\left\langle \Psi_0^{\,f} \left| \hat{H}_{\text{int}}(A^2) \right| \Psi_0^{\,i} \right\rangle \propto \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \left\langle f \right| \left| i \right\rangle . \quad (9)$$

对于，可能不为零，这意味着两个-光子过程公式（9）对应于瑞利散射。

我们使用二阶微扰项讨论公式（7）。与瑞利散射和拉曼散射相对应的矩阵元应包含一个非-零项。因此，该项可改写为

$$\hat{H}_{\text{int}}(AP)$$

. (10)

的矩阵元公式（10）可对瑞利散射产生贡献，并可对拉曼散射产生贡献，适用于。对于公式（10）的瑞利散射强度可能远弱于公式（9）中的强度，这是由于微扰的阶数更高。因此，公式（10）中的矩阵元主要对拉曼散射产生贡献。简而言之，瑞利散射由 产生，荧光是 的两-步过程，而拉曼散射由产生。关于对荧光和拉曼散射的贡献，超快-SEF 和 SERRS的电磁增强光谱形状预计将与耦合系统的吸收光谱相关。如果在半球壳处偶极近似失效，则 和项可对瑞利散射和吸收（或发射或拉曼散射）产生贡献，因此无法观察到这种光谱相关性。

III. 材料与方法

我们介绍了包含染料分子的银纳米粒子二聚体耦合系统中半球壳的合成与光谱研究。我们发现，该系统的耦合能量达到数十至数百毫电子伏特 [20-22]。

胶体银纳米颗粒（平均直径 ~30 纳米，1.10×10^{-10} M）采用 Lee 和 Meisel 方法制备 [23]。将等量（相对于纳米颗粒分散液）的 R6G 水溶液（1.28×10^{-8} M）与 NaCl（5 mM）一同加入纳米颗粒分散液中，并静置 30 分钟，使纳米颗粒聚集，同时将 R6G 分子包埋在半球壳中。R6G 溶液（6.34×10^{-9} M）和纳米颗粒分散液（5.5×10^{-11} M）的最终浓度与文献报道的 SM 表面增强共振拉曼散射条件几乎相同，这一点可由双分析物或同位素技术的结果证实- [24,25]。因此，我们可以只检测到来自纳米颗粒聚集体半球壳内少量分子的表面增强共振拉曼散射和表面增强荧光信号 [26]。将样品溶液滴在涂有聚-D-赖氨酸的载玻片上，并盖上盖玻片。将该样品载玻片置于倒置光学显微镜（IX-71，奥林巴斯，东京）的载物台上。通过暗-场聚光镜（数值孔径 0.92）以 50-W 卤素灯的白光照明，测量单个纳米颗粒聚集体的散射（消光）光谱。通过连续波 Nd^{2}: YAG 激光器（DPSS 532, Coherent，东京）发出的非偏振激发绿光激光束（2.33 电子伏特（532 纳米），3.5 W/cm3+）照射，测量相同聚集体的表面增强共振拉曼散射和超快表面增强荧光光谱。请注意，如果我们筛选出具有清晰偶极等离激元共振、峰值位于约 1.7–2.1 电子伏特的聚集体，那么表面增强共振拉曼散射活性聚集体几乎都是二聚体 [26]。

在测量散射（消光）光谱时，将物镜（LCPlanFL 100×，奥林巴斯，日本）的数值孔径设置为 0.6（1.3），以实现暗场（明场）照明。使用金纳米颗粒（平均直径为 60、80 和 100 纳米；EMGC40，Funakoshi，日本）将散射（消光）强度转换为其截面 [27]。消光 $\sigma_{ext}(\omega)$、瑞利散射 $\sigma_{sca}(\omega)$ 和吸收 $\sigma_{abs}(\omega)$ 的截面之间的关系为 [28],其中 ω 是光的角频率。因此，通过从 $\sigma_{ext}(\omega)$ 中减去 $\sigma_{sca}(\omega)$，可推导出 $\sigma_{abs}(\omega)$。图 2(a1)–1(a3) 展示了获取 $\sigma_{abs}(\omega)$ 的方案。

$$\sigma_{外部}(\omega) = \sigma_{散射}(\omega) + \sigma_{吸收}(\omega)$$

IV. 结果与讨论

拉曼和荧光过程由激发和去-激发跃迁组成，包含如-所示的双光子过程，见公式（10） 以及如-所示的两步单光子过程，分别见公式（9）。因此，表面增强共振拉曼散射和超-快表面增强荧光的电磁增强因子可描述为激发增强因子$F_R(\omega_{ex})$与去-激发因子 $F_R(\omega$的乘积，该因子源于等离激元共振，如下所示：

$$F_R(\omega_{ex},\mathbf{r})F_R(\omega,\mathbf{r}) = \left|\frac{E_{loc}(\omega_{ex},\mathbf{r})}{E_I(\omega_{ex})}\right|^2 \times \left|\frac{E_{loc}(\omega,\mathbf{r})}{E_I(\omega)}\right|^2, \quad (11)$$

其中，E_I 和E_{loc} 分别表示入射电场和增强局域电场的振幅； ω_{ex} 和 ω 表示入射电场的角频率和

拉曼-散射光，分别为；以及**r** 是分子在热点中的位置[29]。如公式 (3) 所示，限制在热点内部的电磁场模体积F_R [1] 的值主要由其决定。公式 (11) 与公式 (3) 中模体积之间的关系，在文献 1 中被解释为有效的珀塞尔因子。公式 (11) 表明了超-快速表面增强荧光$\sigma_{uS}(\omega)$ 的截面，如下所示：

$$\sigma_{uS}\left(\omega_{ex},\omega\right)=F_R(\omega_{ex},\mathbf{r})F_R(\omega,\mathbf{r})\sigma_F\left(\omega_{ex},\omega\right), \quad (12)$$

其中， $\sigma_F(\omega)$ 是未经过电磁增强的超快荧光截面。通过对大量纳米颗粒聚集体的 $\sigma_{uS}(\omega)$ 光谱求平均，得到 $\sigma_F(\omega)$ 的光谱形状。换言之，式（12）中 $F_R(\omega)$ 的光谱形状因平均效应 [30] 而变平。因此，将 $\sigma_{uS}(\omega)$ 除以 $\sigma_F(\omega)$，即可得到 $F_R(\omega)$。图 2(b1)–1(b3) 展示了通过除法得到 $F_R(\omega)$ 的示意图。

图 3(a1)–3(a4)展示了四个呈现单个洛伦兹峰值的二聚体的 $\sigma_{sca}(\omega)$、 $\sigma_{abs}(\omega)$ 和$F_R(\omega)$光谱，这些峰是偶极-偶极（偶极-偶极）耦合等离激元共振，位于约1.9 至2.2 电子伏特之间。可以注意到，$F_R(\omega)$ 的光谱形状看起来与 $\sigma_{abs}(\omega)$的光谱形状更为一致，而不是与$\sigma_{sca}(\omega)$ 的光谱形状一致。图3(a5)展示了 $\sigma_{sca}(\omega)\hbar\omega_{sca}$的峰值能量、$\sigma_{abs}(\omega)$ $\hbar\omega_{abs}$ 的峰值能量与$F_R(\omega)\hbar\omega_R$ 的峰值能量之间的关系。$\hbar\omega_{abs}$ 的位置与 $\hbar\omega_R$的位置大幅重叠。该结果表明，$F_R(\omega)$ 的起源在公式（8）中，

整数^ ( )
H AP

这表明，对于当前耦合系统中的半球壳，偶极近似是适用的。考虑到 R6G分子的尺寸约为 1 纳米，而半球壳的尺寸为数纳米，偶极近似的适用性着实令人惊讶。我们认为，这些分子位于半球壳内部电磁势的鞍点处。$\hbar\omega_{sca}$ 的位置总是比$\hbar\omega_R$的位置红移。这些红移可能是由亚辐射等离激元的贡献引起的，例如偶极-四极（DQ）耦合等离激元，其共振出现在$\hbar\omega_{sca}$的较高能量区域，作用于$F_R(\omega)$ [31]。

图3(b1)–3(b4)显示了四个二聚体的$\sigma_{sca}(\omega)$、$\sigma_{abs}(\omega)$和$F_R(\omega)$光谱，其光谱形状比图3(a1)–3(a4)中的更为复杂。$\sigma_{abs}(\omega)$和$F_R(\omega)$光谱显示出几个共同的光谱极大值，而这些极大值在$\sigma_{sca}(\omega)$中并不存在，如黑色箭头所示。这些共同的极大值表明，$F_R(\omega)$的光谱形状由$\sigma_{abs}(\omega)$决定。图3(b5)显示了$\hbar\omega_{sca}$、$\hbar\omega_{abs}$ 与$\hbar\omega_R$之间的关系。对于$\hbar\omega_{sca}$，我们选取了最低能量的光谱极大值，该极大值对应于超辐射等离激元共振。$\hbar\omega_{abs}$ 的位置始终与$\hbar\omega_R$的位置一致。根据$\hbar\omega_{abs}$ 与$\hbar\omega_R$之间的相关性，我们得出结论：$F_R(\omega)$的起源见公式（8）。

整数^ ( )
H AP

图3表明，$F_R(\omega)$ 对热点处的贡献。

整数^ ( )
H AP

这些结果可以通过电磁学中 $\sigma_{abs}(\omega)$ 与 $F_R(\omega)$ 之间的光谱相关性加以再现。因此，我们使用 FDTD 方法（EEM-FDM Ver.5.1，EEM Co., Ltd.，日本）考察了这种相关性。银纳米颗粒的复折射率取自参考文献 32。用于再现实验条件的详细计算条件已在其他文献中有所描述 [26]。图 4(a) 和 4(b) 展示了 $\sigma_{sca}(\omega)$ 和具有超快表面增强荧光的二聚体的 SERRS 的典型光谱及其扫描电子显微镜图像（JSM-6700F，JEOL）。如图 4(a) 所示，对称二聚体在 $\sigma_{sca}(\omega)$ 与具有超快表面增强荧光的 SERRS 之间表现出良好的光谱相关性。相比之下，非对称二聚体不表现出这种相关性。因此，通过改变二聚体的不对称程度，考察了实验获得的 $\sigma_{sca}(\omega)$、$\sigma_{abs}(\omega)$ 与 $F_R(\omega)$ 之间的光谱关系。

图4(c) 展示了光激发，以及由两个直径分别为 D_1 和 D_2 的球形纳米颗粒组成的二聚体，并在时域有限差分计算中保持 1 nm 的间隙。选择这一数值是为了确保实验与计算之间的一致性 [22,31]。我们认为，少量尺寸约为 1.0 nm 的 R6G分子插入了间隙，并据此确定间隙距离 [31]。通过改变比值 $\sigma_{sca}(\omega)$、$\sigma_{abs}(\omega)$和 $F_R(\omega)$ 在间隙处、相对于 E_{loc} 的相位延迟为 E_I 的情况下，计算了这些光谱。激发偏振方向设为与二聚体长轴平行

，因为沿此方向的热点会产生强烈的 $F_R(\omega)$。图4(d1)和图4(d2) 分别展示了通过改变偶极-偶极和偶极-四极耦合等离激元的电荷分布 D_1/D_2。在我们的计算中，未考虑会因未屏蔽表面电子导致朗道阻尼、从而降低 $F_R(\omega)$ 的非局域效应 [8], ，因为朗道阻尼不会改变 $F_R(\omega)$ 的光谱形状，只会影响其强度 [8]。

图 5(a1)–5(a3)展示了通过改变 D_1/D_2 的比值，同时保持 D_1 的值为30纳米时的 $\sigma_{sca}(\omega)$ 和 $\sigma_{abs}(\omega)$。随着不对称程度增加， $\sigma_{sca}(\omega)$ 和 $\sigma_{abs}(\omega)$ 的形状彼此偏离。图5(a4) 展示了 $\hbar\omega_{sca}$、$\hbar\omega_{abs}$ 和 D_2 之间的关系。在 $D_2 > 80$ 纳米时，可以清楚地观察到$\sigma_{abs}(\omega)$中较高能量的位移，这表明D_2 的纳米颗粒中的四极子与另一个纳米颗粒的偶极子发生共振相互作用，如图 4(d2) 所示。图 5(b1)–5(b3) 展示了通过改变 D_1/D_2 的比值时的$\sigma_{sca}(\omega)$和 $F_R(\omega)$。随着不对称程度增加，$F_R(\omega)$ 的形状相对于$\sigma_{abs}(\omega$ [illegible] 司的光谱偏离，如图 5(a1)–5(a3) 所示。图5(b4) 展示了$\hbar\omega_{sca}$、$\hbar\omega_F$ 和D_2 之间的关系，对应于$\phi = 90°$（偶极-偶极耦合等离激元与入射光共振）和 180°（偶极-四极耦合等离激元与偶极-偶极耦合等离激元共振）的相位延迟位置。ϕ =90°的位置与$\hbar\omega_{sca}$ 的位置一致，表明存在偶极-偶极耦合等离激元。$\hbar\omega_F$

在 D_2 为 30 至 80 纳米时，其变化趋势与 $\phi = 90°$一致。随后，它转向 $\phi = 180°$，这表明随着不对称程度增加，$F_R(\omega)$ 的起源由偶极-偶极耦合共振转变为偶极-四极

鸄极-偶极与偶极-四极耦合共振之间的近场相互作用引起的。图5(c1)–5(c3)展示了不同 D_1/D_2 比值下的 $\sigma_{abs}(\omega)$ 和 $F_R(\omega)$。与图5(a)和图5(b)的结果相符，$F_R(\omega)$ 的极大值与 $\sigma_{abs}(\omega)$ 的相似。$\hbar\omega_F$ 的位置也表现出与 $\hbar\omega_{abs}$ 相同的行为，这支持了实验结果，即 $\sigma_{abs}(\omega)$ 和 $F_R(\omega)$ 均由该项产生。$\sigma_{abs}(\omega)$ 与 $F_R(\omega)$ 之间的光谱偏差可能是由热点以外的光吸收贡献所致。这些电磁学计算支持了实验得出的结论：$F_R(\omega)$ 的起源是。

$\hat{}$

$\hat{}\cdot A\ p$

整数$\hat{}$ ( )

H AP

五、结论

本研究探讨了等离激元极化激元与分子激子耦合系统的半球壳内部电磁增强的起源。光子与激子之间的电磁相互作用由和项表示。因此，我们开发了一种实验方法，通过测量单个耦合系统的吸收、瑞利散射和超快表面增强荧光，评估这些项及电磁增强，

$\hat{}$

$\hat{}\cdot A\ p$ $\hat{\mathbf{A}}^2$

分别。光谱比较表明，吸收光谱能够正确再现电磁增强。这一结果表明，超快表面增强荧光是一个两-步过程，其术语表明偶极近似适用于当前的半球壳。在吸收光谱和电磁增强光谱中观察到了亚辐射共振，该共振导致散射与吸收之间出现光谱偏差。这些结果得到了基于电磁学的计算的有力支持。该方法将应用于各种cQED 系统的电磁增强和等离激元光谱学 [34-38]。

$\hat{A}_p$

致谢

本研究获得了日本学术振兴会（JSPS）科学研究费助成金（C类，编号：21K04935）的资助。

参考文献

[1] T. Itoh、Y. S.Yamamoto和Y.Ozaki，使用腔量子光学解释等离激元增强的吸收与自发发射光谱学，《Chem. Soc. Rev.》**46**，3904（2017）。

[2] S. Nie 和 S. Emory，通过探测单个分子和单个纳米颗粒来

表面增强拉曼散射，《科学》**275**，1102（1997）。[3] K. Kneipp、Y. Wang、H. Kneipp、L. Perelman、I. Itzkan、R.R. Dasari 和 M.Feld，使用表面增强拉曼散射（SERS）进行单分子检测，《物理评论快报》**78**，1667（1997）。[4] H. Xu、E. J. Bjerneld、M.Käll和L.Börjesson，通过表面增强拉曼散射对单个血红蛋白分子进行光谱学研究，《物理评论快报》**83**，4357（1999）。

[5] A. M. Michaels、M. Nirmal 和 L. E. Brus，《大型银纳米晶体上单个罗丹明 6G 分子的表面增强拉曼光谱》，J. Am. Chem. Soc. **121**，9932（1999）。

[6] T. Itoh、H. Yoshikawa、K. Yoshida、V.Biju和M.Ishikawa，利用单个Ag纳米聚集体中二元活性位点的等离激元性质评估表面增强超拉曼散射的电磁增强，J. Chem. Phys.**130**，214706（2009）。[7] E. C.Le Ru、P.G. Etchegoin、J. Grand、N.Félidj、J. Aubard 和 G. Lévi，表面增强荧光中光谱轮廓修饰的机制，J. Phys. Chem. C **111**，44，16076–16079（2007）。[8] T.Itoh、Y.S. Yamamoto、H. Tamaru、V.Biju、N. Murase和Y.Ozaki，表现出等离激元诱导的表面增强荧光的激发激光能量依赖性

染料分子中的超快电子动力学，物理评论B **87**，235408 (2013).[9] K. Kneipp、Y. Wang、H. Kneipp、Ir. Itzkan、R. R. Dasari 和 M. S. Feld，通过自发表面增强拉曼散射对激发振动态进行布居泵浦，物理评论快报 **76**，2444 (1996).

[10] M. Takase, H. Ajiki,Y.Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi 自然光子学 **7**, 550-554 (2013).

[11] J. J. Baumberg、J.Aizpurua、M.H.Mikkelsen 和 D. R. Smith，《极端纳米光子学：源自超薄金属间隙》，自然材料 **18**，668（2019）。

[12] R. Esteban、J. J. Baumberg 和 J. Aizpurua，分子光力学在表面增强拉曼散射中的应用，化学研究评述 **55**，1889–1899，2022

[13] R. F. Ribeiro、L. A. Martínez-Martínez、M. Du、J. Campos-Gonzalez-Angulo 和 J. Yuen-Zhou，《极化激元化学：利用光学腔调控分子动力学》。化学科学**9**，6325（2018）。[14] T. Itoh 和 Y. S. Yamamoto，《等离激元学与表面增强共振拉曼光谱之间：迈向热点处的单分子强耦合》，纳米尺度**13**，1566（2021）。[15] J. J. Sakurai，《高级量子力学》（Addison-Wesley，马萨诸塞州雷丁，

1967)。

[16] S. De Liberato，深度强耦合区中的物质解耦：珀塞尔效应的失效，物理评论快报**112**，016401（2014）。

[17] J. K. Sass、H. Neff、M. Moskovits 和 S. Holloway，电场梯度效应对吸附分子光谱学的影响，《物理化学杂志》**85**，621–623（1981）。

[18] E. J. Ayars、H. D. Hallen 和 C. L. Jahncke，拉曼光谱中的电场梯度效应，物理评论快报 **85**，4180（2000）。

[19] K. Kneipp、A.Jorio、H.Kneipp、S.D. M. Brown、K. Shafer、J. Motz、R. Saito、G.Dresselhaus 和 M. S. Dresselhaus，胶体银簇上单-壁碳纳米管的表面-增强共振拉曼散射中的偏振效应，物理评论B **63**，081401（2001）。[20] Itoh、Y.S. Yamamoto、H. Tamaru、V. Biju、S. Wakida 和 Y. Ozaki，单-分子表面-增强共振拉曼散射作为局域电磁场的定量探针：等离激元共振与激子共振之间强耦合的情况，物理评论B **89**，195436（2014）。[21] T.Itoh和Y.S.Yamamoto，单个银纳米粒子二聚体与少数染料分子组成的强耦合系统的表面-增强共振拉曼散射和荧光光谱的再现，J. Chem. Phys. **149**，244701（2018）。[22] T. Itoh、Y. S. Yamamoto、 和 T. Okamoto，强-耦合的反交叉特性

通过电磁学分析的薄染料分子膜包覆银纳米颗粒二聚体耦合系统，《化学物理学杂志》**152**，054710（2020）。

[23] P. Lee 和 D. Meisel，《银溶胶和金溶胶上染料的吸附与表面增强拉曼》，《物理化学杂志》**86**，3391（1982）。

[24] E. C. Le Ru、M. Meyer 和 P. G. Etchegoin，通过双分析物技术证明表面增强拉曼散射（SERS）具有单分子灵敏度--，J. Phys. Chem. B **110**，1944（2006）。[25] A. B. Zrimsek、A. I. Henry 和 R. P. Van Duyne，无纳米间隙的单分子表面-增强拉曼光谱，J. Phys. Chem. Lett. **4**，3206（2013）。[26] K. Yoshida、T. Itoh、H. Tamaru、V. Biju、M. Ishikawa 和 Y. Ozaki，根据单个 Ag 纳米结构的等离激元特性和形貌，对表面-增强共振拉曼散射中的电磁增强进行定量评估，物理评论B **81**，115406（2010）。[27] T. Itoh、Y. S. Yamamoto 和 T. Okamoto，利用产生表面-增强共振拉曼散射的单个银纳米粒子二聚体，对等离激元与分子激子共振之间的单个强-耦合系统进行吸收截面光谱学研究，物理评论B，**99**，235409（2019）。

[28] C. F. Bohren 和 D. R. Huffman，《小颗粒对光的吸收与散射》（Wiley，纽约，1983 年）。[29] P. Johansson、H. Xu 和 M. Käll，金属纳米粒子附近的表面增强拉曼散射与荧光，《物理评论B》**72**，035427（2005 年）。[30] T. Itoh、M. Iga、H. Tamaru、K. Yoshida、V. Biju 和 M. Ishikawa，利用电磁机制定量评估表面增强共振拉曼散射与荧光中的闪烁现象，《化学物理杂志》**136**，024703（2012 年）。[31] T. Itoh 和 Y. S. Yamamoto，通过单个银纳米粒子二聚体研究亚辐射等离激元共振对伴有荧光的共振拉曼电磁增强的贡献，《物理化学杂志 C》**127**，5886–5897（2023 年）。[32] P. B. Johnson 和 R. W. Christy，贵金属的光学常数，《物理评论B》**6**，4370–4379（1972 年）。[33] W. Zhu 和 K. B. Crozier，表面增强拉曼散射所揭示的等离激元增强量子力学极限，《自然通讯》**5**，5228（2014 年）。[34] T. Itoh、T. Y. S. Yamamoto、Y. Kitahama 和 J. Balachandran，通过表面增强共振拉曼散射评估位于银纳米线二聚体之间的一维等离激元热点，《物理评论B》**95**，115441（2017 年）。[35] T. Itoh、T. Y. S. Yamamoto 和 J. Balachandran，表面传播机制

等离激元与表面增强共振拉曼散射光耦合，通过沿银纳米线二聚体接合处的一维热点，物理评论B **103**，245425（2021）。

[36] J. Langer 等人，表面的现状与未来，增强拉曼散射，ACS Nano 14，28-117 (2020)。

[37] S. Y. Ding、E. M. You、Z. Q. Tian 和 M. Moskovits，表面增强拉曼光谱的电磁理论，《化学学会评论》**46**，4042–4076（2017）。[38] T. Itoh、M. Prochazka、Z.-C. Dong、W. Ji、Y. S. Yamamoto、Y. Zhang 和 Y. Ozaki，迈向纳米尺度 SERS 和 TERS 的新时代：从基础原理到创新应用，《化学评论》**123**，1552（2023）。

图注

图 1. (a1) 和 (b1) 分别示意分子在自由空间中以及在两个银纳米颗粒之间的热点中的图像，并由入射光激发。 (a2) 和 (b2) 分别表示自由空间中以及热点中分子周围入射光的强度分布。 (a3) 和 (b3) 分别表示自由空间中以及热点中分子的能级图。这里，|基态〉和|激发态〉分别是将分子假定为二能级系统时的基态和激发态；|0〉和|1〉分别是零光子和-光子和

等离激元共振的单光子态；$2\hbar g$表示真空拉比分裂，其中$\hbar g$对应于两能级系统与等离激元共振之间的耦合能量。

图 2。（a）示意图。（a1）–（a3）分别为单个银纳米颗粒二聚体的σ_{ext}（ω）、σ_{sca}（ω）和σ_{abs}（ω）的光谱。（a1）和（a2）中的插图分别是在明场和暗场显微镜下观察到的消光和散射图像。面板中标出了 $\hbar\omega_{sca}$ 处σ_{sca}（ω）以及 $\hbar\omega_{abs}$ 处σ_{abs}（ω）峰的位置。（b）示意图。（b1）和（b2）分别为单个银纳米颗粒二聚体和大型银纳米颗粒聚集体的具有超快表面增强荧光的表面增强共振拉曼散射光谱。（b1）和（b2）中的插图显示了它们具有超快表面增强荧光的表面增强共振拉曼散射图像。（b3）F_R（ω）的光谱。面板中标出了 $\hbar\omega_R$ 处（ω）峰的位置。

$$F_{\sigma}(\omega_{ex},\omega_{em}) = \sigma_{S}(\omega_{ex},\omega_{em}) \propto F_{ex}(\omega_{ex})F_{em}(\omega_{em})$$

图 3. (a1)–(a4) 单个二聚体的光谱 $\sigma_{sca}(\omega)$（蓝线）、$\sigma_{abs}(\omega)$（绿线）以及$F_R(\omega)$（红线），分别呈现单个洛伦兹峰值。(a5)之间的关系 $\hbar\omega_{sca}$（蓝色空心圆）、$\hbar\omega_{abs}$（绿色空心圆）和 $\hbar\omega_R$。

(b1)–(b4) 的$\sigma_{sca}\omega$（蓝线）、$\sigma_{abs}\omega$（绿线）和 $F_R\omega$（红线）分别为单个二聚体的光谱，显示出比(a1)–(a4)中更复杂的光谱形状。(b5) $\hbar\omega_{sca}$ （蓝色空心圆）、$\hbar\omega_{abs}$ （绿色空心圆）与 $\hbar\omega_R$ 之间的关系。

图 4. (a) 超-快表面增强荧光与表面增强共振拉曼散射（红线）以及 σ_{sca}（ω）光谱（蓝线）的对称二聚体。插图为该二聚体的扫描电子显微镜图像。 （b）超-快表面增强荧光与表面增强共振拉曼散射（红线）以及 σ_{sca}（ω）光谱（蓝线）的非对称二聚体。插图为该二聚体的扫描电子显微镜图像。 比例尺为100 纳米。 （c）由两个直径分别为 D_1 和 D_2的纳米颗粒组成的单个纳米颗粒二聚体的 σ_{sca}（ω）、σ_{abs}（ω）和F_R（ω）的时域有限差分计算设置。间隙设为1 纳米。热点的位置由红点标示。激发偏振方向平行于二聚体的长轴。 （d1）和（d2）对称二聚体和非对称二聚体的偶极-偶极与偶极-四极耦合等离激元电荷分布示意图。

图 5。 (a1)–(a3) D_2 对 $\sigma_{sca}(\omega)$ 和 $\sigma_{abs}(\omega)$ 二聚体的光谱，其中 D_1 为30 纳米，且 D_2 分别为 30、80和 120 纳米。 (a4) D_2 对(蓝色空心圆) 和 $\hbar\omega_{abs}$ (绿色空心圆) 的依赖关系，适用于 D_1 为 30 纳米的二聚体。 (b1)–(b3) D_2

$\sigma_{sca}(\omega)$和$F_R(\omega)$光谱随D_1 为30纳米以及D_2 分别为30、80和120纳米的变化关系。(b4)对于D_2 为30纳米的二聚体，$\hbar\omega_{sca}$（蓝色空心圆）、$\hbar\omega_F$（红色空心圆）、$\phi = 90°$（黑色实线，偶极-偶极共振）和$\phi =$ 1 （黑色虚线，偶极-四极共振）随D_2 的变化关系。(c1)–(c3) $\sigma_{abs}(\omega)$和$F_R(\omega)$光谱随D_1 为30纳米以及D_2 分别为30、80和120纳米的变化关系。(c4) 对于D_2 为30纳米的二聚体，$\hbar\omega_{abs}$（蓝色空心圆）、$\hbar\omega_F$（红色空心圆）、$\phi = 90°$（黑色实线，偶极-偶极共振）和$\phi = 180°$（黑色虚线，偶极-四极共振）随D_2的变化关系。

图1

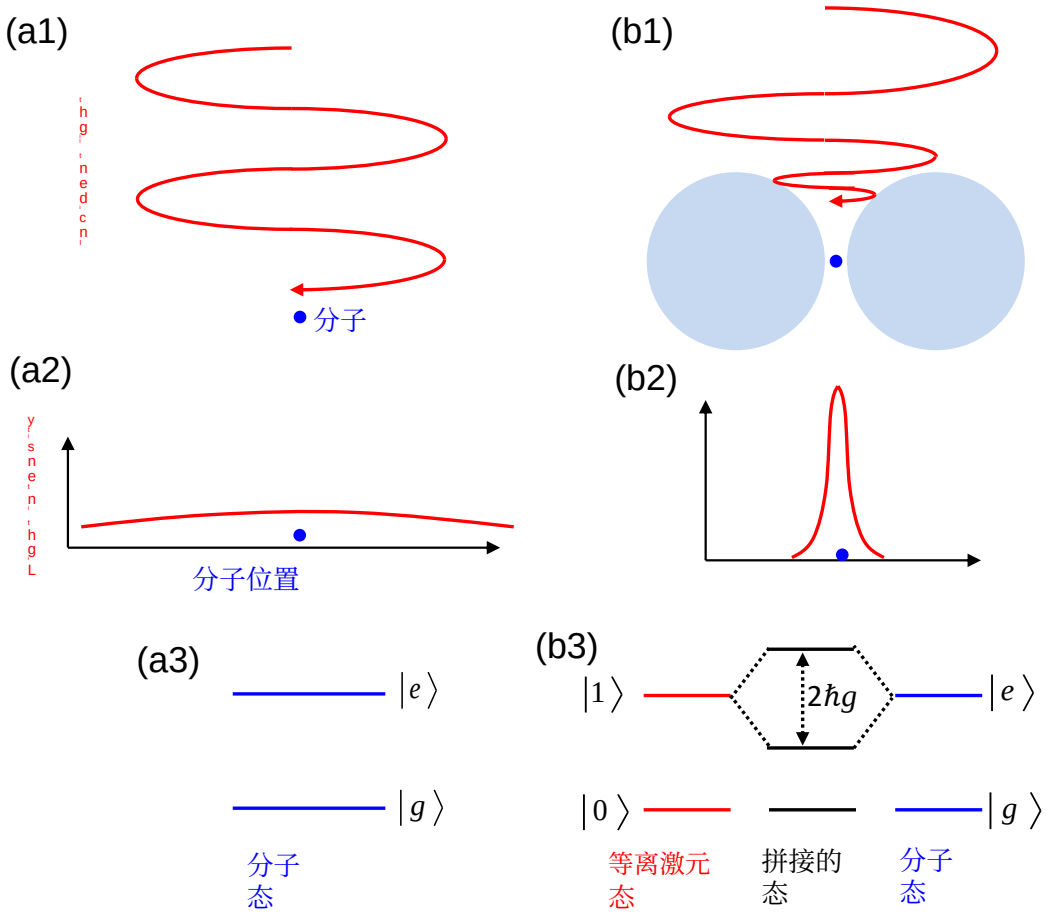

(a1)
分子
(b1)
(a2)
分子位置
(b2)
(a3)
$|e\rangle$
$|g\rangle$
分子
态
(b3)
$|1\rangle$
$2\hbar g$
$|e\rangle$
$|0\rangle$
$|g\rangle$
等离激元
态
拼接的
态
分子
态

图 2

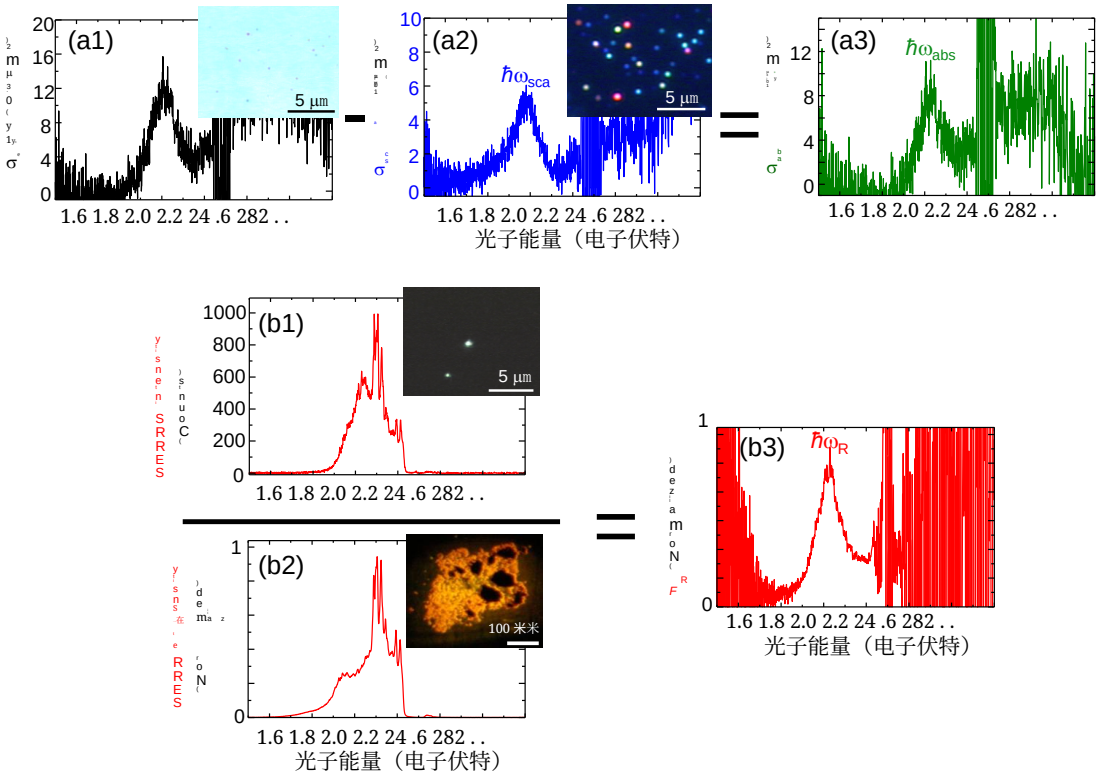

(a1)
5 μm
(a2)
$\hbar\omega_{sca}$
5 μm
(a3)
$\hbar\omega_{abs}$
1.6 1.8 2.0 2.2 24 .6 282 . .
1.6 1.8 2.0 2.2 24 .6 282 . .
光子能量（电子伏特）
1.6 1.8 2.0 2.2 24 .6 282 . .
(b1)
5 μm
(b2)
100 米米
(b3)
$\hbar\omega_R$
1.6 1.8 2.0 2.2 24 .6 282 . .
1.6 1.8 2.0 2.2 24 .6 282 . .
光子能量（电子伏特）

图 3

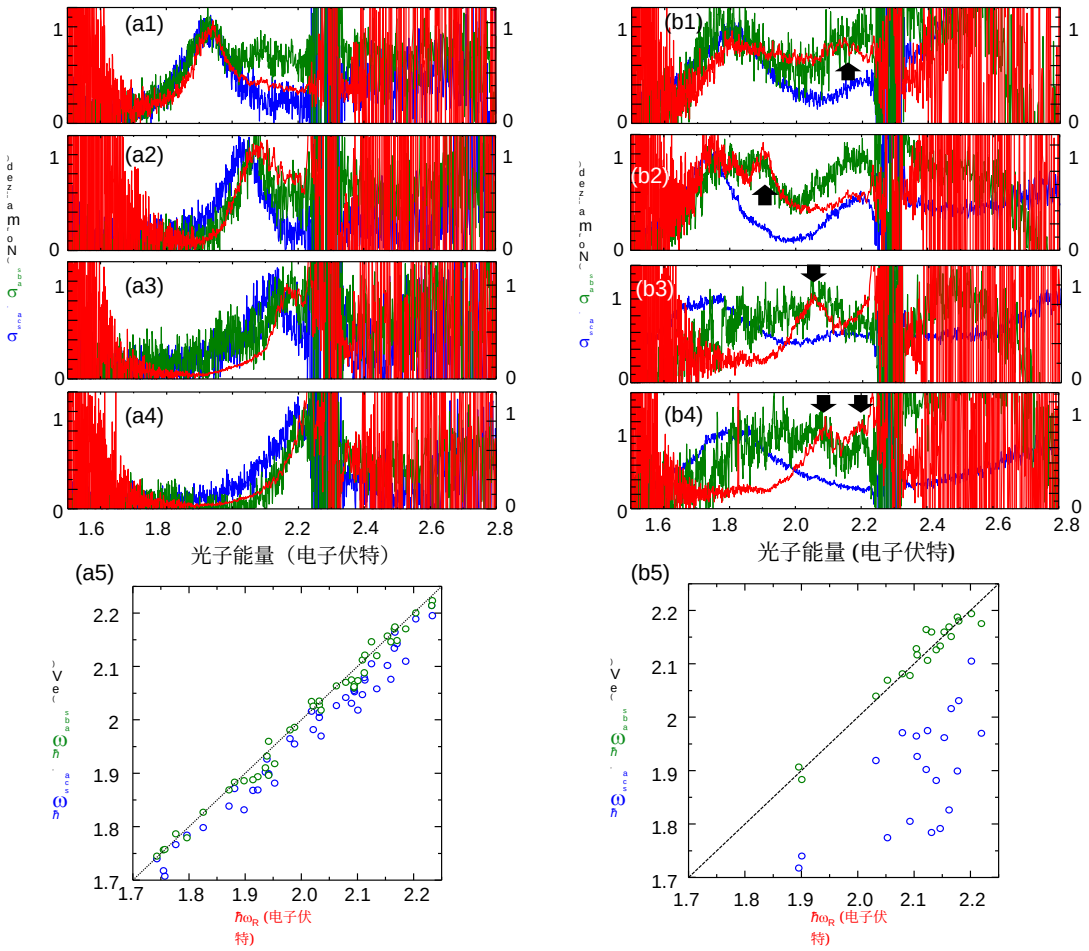

(a1)
(a2)
(a3)
(a4)
(b1)
(b2)
(b3)
(b4)
光子能量（电子伏特）
光子能量 (电子伏特)
(a5)
(b5)
$\hbar\omega_R$ (电子伏特)

图4

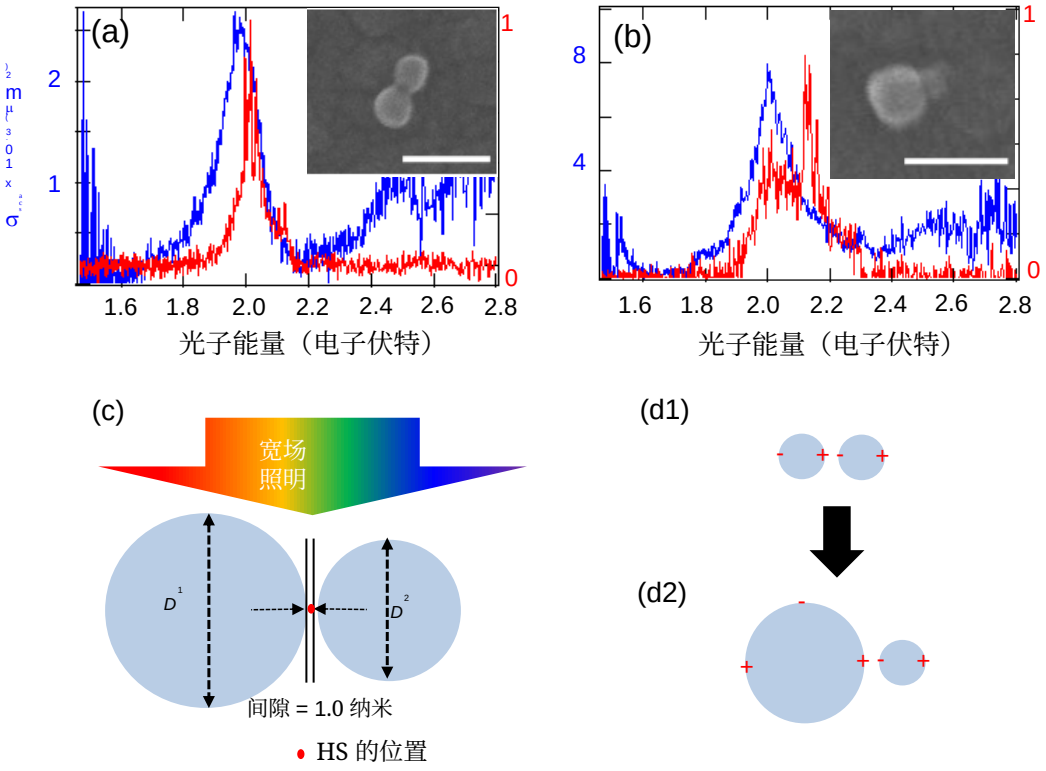
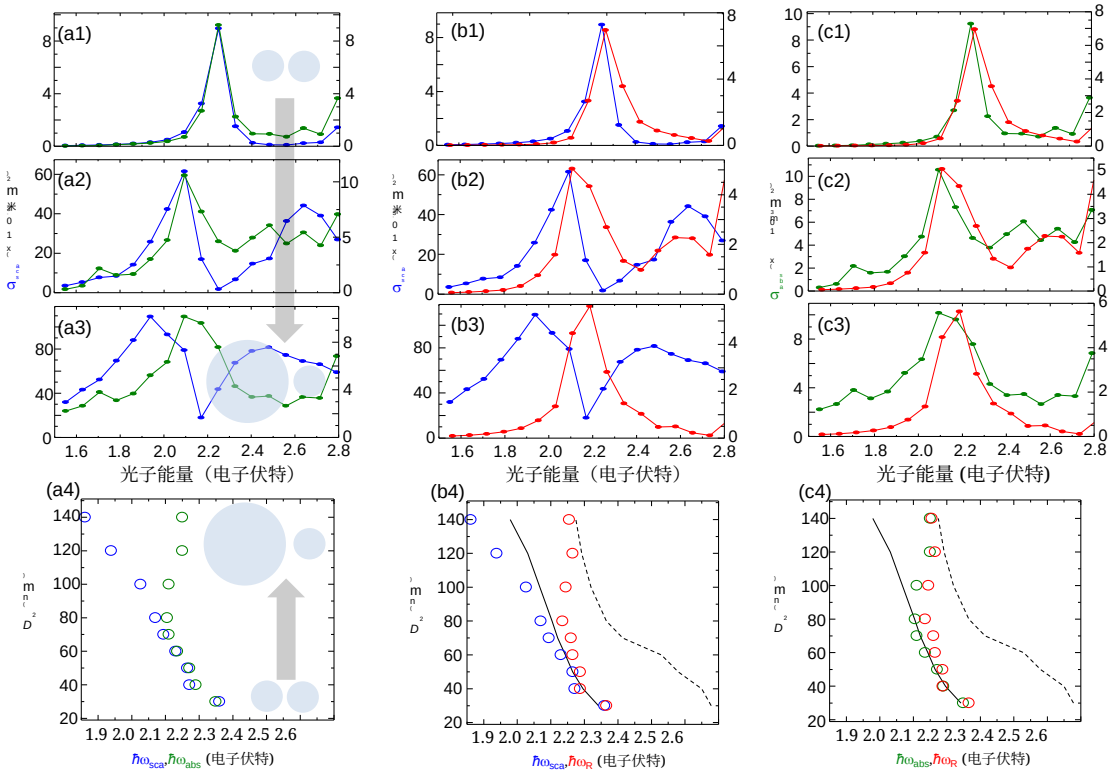


图 5


(a1)
(a2)
(a3)
(a4)
(b1)
(b2)
(b3)
(b4)
(c1)
(c2)
(c3)
(c4)
光子能量（电子伏特）
光子能量（电子伏特）
光子能量 (电子伏特)
ħω_sca,ħω_abs (电子伏特)
ħω_sca,ħω_R (电子伏特)
ħω_abs,ħω_R (电子伏特)