18a-C14-2

銀ナノ粒子2量体と色素で構成されたプラズモン一分子双極子強結合系 の古典的結合振動子モデルを用いた評価

Evaluation of plasmon-molecular dipole strong coupling system composed of Ag

nanoparticle dimer and dye using a classical coupled-oscillator model

産総研健工¹,東大院工²,関学理工³ ^O伊藤 民武¹,山本裕子¹,田丸 博晴²,

バスデバンピライ ビジュ¹, 脇田 慎一¹, 尾崎 幸洋³

AIST¹, Univ. Tokyo², Kwansei-gakuin Univ.³, ^OTamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto¹, Hiroharu Tamaru², Vasudevanpillai Biju¹, Shin-ichi Wakida¹, Yukihiro Ozaki³

E-mail: tamitake-itou@aist.go.jp

【序】金や銀のナノ粒子2量体の間隙ではプラズモンによる状態密度の増大効果のため、分子の 光励起・脱励起レートは自由空間に存在している時に比べてそれぞれ10⁴ 倍程度増大する[1]。そ の結果、励起電子が振動緩和前に発光遷移する現象(超高速蛍光)が観測される[2]。この様な系で はプラズモンが位相緩和前に分子分極とエネルギーを交換している状態(強結合状態)が達成され ている可能性が高い。この可能性を前回報告したプラズモン共鳴変化[3]を古典的結合振動子モデ ル[4]で評価することで検証した。

【実験】銀ナノ粒子分散液 (~10⁻¹⁰ M)/ローダ ミン 6G(<10⁻⁸ M)/NaCl (10 mM)の混合水溶液 をガラス基板上にスピンコートし倒立顕微鏡 に配置した。そして、白色光とレーザー光(波 長 532 nm)で銀ナノ粒子2量体を交互に暗視野 照明、落射照明することで SERS スペクトル とプラズモン共鳴スペクトルを電子冷却 CCD 付き分光器で交互に測定した。

【結果と考察】FIG. 1A と 1B は、それぞれ SERS とプラズモン共鳴の時間変化である。





プラズモン共鳴が短波長シフトするのと同時に SERS スペクトルの短波長成分の相対的増加と消 滅が起きていることが分かる。FIG. IC と ID は、古典的結合振動子モデルにおいてプラズモン双 極子と分子双極子との結合定数を減少させた時に起きる共鳴のスペクトル変化である。結合定数 の減少(500 to 0 meV)とともにラビ分裂やファノ干渉など強結合の特徴が解消してゆくのが分かる。 多くの SERS を発現している 2 量体について計算結果は実験結果をよく再現していた。これは観 測されたプラズモン共鳴変化が強結合の解消過程を表わしている可能性を示している

[1] T. Itoh, M. Iga, H. Tamaru, K. Yoshida, V. Biju, M. Ishikawa, J. Chem. Phys., 136, 024703 (2012).

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, Phys. Rev. B (accepted).

[3] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, 応物 2013 年春季講演会.

[4] X. Wu, S. K. Gray, and M. Pelton Opt. Express 18, 23633 (2010).