

単一銀ナノ粒子 2 量体を使ったプラズモンと分子エキシトンの強結合系の散乱・消滅分光

Scattering and extinction spectroscopy of single strong coupling system between plasmon and molecular exciton resonance using silver nanoparticle dimers

産総研健工¹, 北陸先端大², 理研³, [○]伊藤 民武¹, 山本 裕子², 岡本 隆之³

AIST¹, JAIST², RIKEN³ [○]Tamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto², Takayuki Okamoto³

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

【序】金属ナノ粒子 2 量体間隙ではプラズモン共鳴と吸着分子の共鳴との間の光子交換レートが両共鳴の位相緩和レートを超えるため強結合状態が形成されている[1]。強結合状態では分子の励起状態のエネルギーがプラズモンによって変調を受けて変化する[2]。従って、強結合系を利用した新規光化学反応等が期待されている[3]。その評価には強結合系の光吸収のスペクトル測定が必要となる。単一金属ナノ粒子の光吸収スペクトル測定には光熱顕微分光が用いられてきた[4]。我々は対物レンズの NA のみを変化させることで単一 2 量体の散乱・消滅スペクトルを測定しその差から吸収スペクトルを評価可能とすることを試みた。

【実験と計算】断面積の定量の為に直径 60, 80, 100 nm の金ナノ粒子を暗視野 (NA 0.6) と明視野 (NA 1.3) で集光することで散乱・消滅スペクトルを測定し Mie 散乱計算と比較した。銀ナノ粒子分散液 ($\sim 10^{-10}$ M)/ローダミン 6G ($\sim 10^{-9}$ M)/NaCl (5 mM) の混合水溶液をガラス基板上に滴下しレーザー光 (532 nm) で SERRS 活性を確認した後で散乱・消滅スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig. 1 は実験で得られたプラズモン共鳴の散乱スペクトルと消滅スペクトルと SERRS スペクトルの時間変化である。SERRS が失活するとプラズモン共鳴ピークが短波長化していることが分かる。散乱スペクトルの変化についてはプラズモン共鳴と分子エキシトン共鳴との結合エネルギーの減少として解析してきた[2]。今回、消滅スペクトルについてもこの解析を行うことで強結合系の吸収スペクトルの知見を得る。ナノワイヤー 2 量体間隙を用いたより安定したな計測も行う[5]。

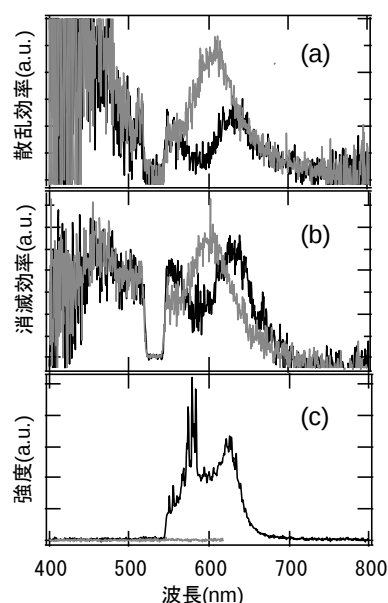


Fig. 1 Blue-shifts in plasmon spectra in scattering (a) and extinction (b) with losing activity in SERRS with SEF spectra (c).

[1] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, Y. Ozaki, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3904 (2017).

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, arXiv preprint arXiv:1803.01154 (2018).

[3] T. W. Ebbesen, *Acc. Chem. Res.* **49**, 2403 (2016).

[4] M. Yorulmaz, S. Nizzero, A. Hoggard, L. Wang, Y. Cai, M. Su, W. Chang, and S. Link, *Nano Lett.* **15**, 3041 (2015).

[5] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, Y. Kitahama, J. Balachandran, *Phys. Rev. B* **95**, 115441 (2017).