

プラズモン共鳴と分子マルチエキシトン共鳴との強結合下における 共鳴ラマンと蛍光の増強・消光因子

Enhancement and quenching factor for Resonance Raman and fluorescence under
strong coupling between plasmonic and multiple-molecular excitonic resonance

産総研健工¹, 北陸先端大², [○]伊藤 民武¹, 山本 裕子²,

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

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によって吸着分子の遷移レートが極端に増強し単分子の表面増強ラマン散乱(SERS)分光も可能となる。このような間隙はホットスポット(HS)と呼ばれる[1]。HS ではプラズモン共鳴と単分子分極の強結合状態や分子の増強放射遷移レートが分子の振動緩和レートを超えることによって発生する超高速表面増強蛍光(超高速 SEF)などの共振器電磁力学的現象も観測されている[2,3]。従って、HS の分子光学応答を定量するにはこれらの新規現象を取り込んだ評価法の開発が重要である。本研究では強結合状態の分析から HS における共鳴ラマンと蛍光の両方について増強因子と消光因子を導き出し、これらの因子から SERS と SEF スペクトルを再現するモデルを作成した。そして再現結果と実験で得られた SERS と SEF スペクトルとの比較評価を行った。

【実験と計算】銀ナノ粒子分散液 ($\sim 10^{-10}$ M)/ローダミン 6G($\sim 10^{-9}$ M)/NaCl (10 mM)の混合水溶液をガラス基板上に滴下し、白色光とレーザー光(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測定した[5]。

【結果と考察】Fig. 1a は実験で得られた SERRS と SEF の重なったスペクトルの時間変化(a1: 0 s→a4: 125 s)である。時間とともに包絡線ピークが高強度化高エネルギー化し消滅する。Fig. 1b 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を減少させた時(b1: 600 meV→b4: 10 meV)に起きる SERRS と SEF スペクトルの変化である。結合エネルギーの減少とともに蛍光量子収率を増加させることで実験結果が再現することが分かった。この結果は結合エネルギーの減少とともに消光因子が減少し、同時に超高速増強蛍光が通常の増強蛍光に変化していると解釈できた。ナノワイヤー 2 量体間隙の HS を用いたより安定したな計測も行う[4]。

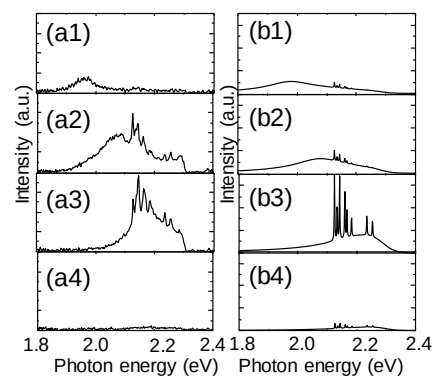


Fig. 1 (a) Temporal changes in SERRS and SEF. (b) Coupling energy dependence of calculated SERRS and SEF. Coupling energies for (a1) to (a4) are 600, 400, 100, and 10 meV. Rates for (a1) to (a4) are 0.1, 0.1, 0.3, and 0.99.

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

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, S. Wakida, Y. Ozaki, *Phys. Rev.*, **B 89**, 195436 (2014).

[3] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, *Phys. Rev.*, **B 87**, 235408 (2013).

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