単一銀ナノ粒子 2 量体間隙に生じたプラズモン・分子エキシトンの強結合系の吸収断面積分光

Absorption cross-section spectroscopy of single strong coupling system between plasmon and molecular exciton resonance generated at silver nanoparticle dimer junctions

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]

AIST[1], JAIST[2], RIKEN[3] ○Tamitake Itoh[1], Yuko S. Yamamoto[2], Takayuki Okamoto[3]

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

【序】金や銀などのナノ粒子 2 量体間隙ではプラズモン共鳴と吸着分子の共鳴との結合レートが両共鳴の位相緩和レートを超える為、強結合状態が形成されている[1]。真正共鳴の場合、結合エネルギーの$1/\sqrt{N}$ だけ個々の分子の共鳴エネルギーは変化する(N は強結合に関与する分子数)[2]。従って、N～1 の場合、結合エネルギー数 100 meV の系では分子の共鳴エネルギーが大きく変調されるため、光化学反応などの光吸収エネルギー依存性が変化すると期待できる [3]。今回、この変化を測定する手法確立の為、単一銀ナノ粒子 2 量体と少数色素分子からなる強結合系の吸収分光測定を行った。

【実験と計算】対物レンズの NA を変化(NA 0.6 と NA 1.3)させることで単一金ナノ粒子の散乱・消滅断面積スペクトルを測定しその差から吸収断面積スペクトルを評価とした。そして、銀ナノ粒子 2 量体と少数色素分子からなる強結合系に適用した。銀ナノ粒子分散液 (~10^{-10} M)/ローダミン 6G(~10^{-9} M)/NaCl (5 mM)の混合水溶液をガラス基板上に滴下し SERRS 失活前後で散乱・消滅断面積スペクトルを測定し吸収断面積スペクトルを算出した。そして、そのスペクトル変化を結合振動子モデル[2]で評価した。

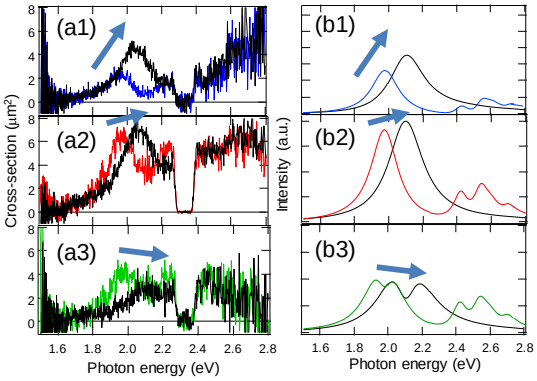

Fig. 1 Experimental blue-shifts in cross-section spectra of scattering (a1), extinction (a2), and absorption (a3) with losing activity in SERRS. Calculated ones of scattering (b1), extinction (b2), and absorption (b3) with losing coupling energy.

【結果と考察】Fig. 1(a1 から a3) は実験で得られた強結合系の散乱・消滅・吸収断面積スペクトル変化(矢印の方向)。SERRS が失活すると共鳴ピークが短波長化していることが分かる。Fig. 1(b1 から b3) は計算で得られた強結合系の散乱・消滅・吸収断面積スペクトル変化(矢印の方向) 。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実験を定性的に再現しているのが分かる。銀ナノワイヤー２量体などを用いた評価も行う [4] 。

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

[2] T. Itoh, and Y. S. Yamamoto, ***J. Chem. Phys.* 149**, 244701 (2018).

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

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

© 2019年 応用物理学会