色素コートされた銀ナノ粒子2量体間隙に生じたプラズモン・分子エキ シトン共鳴の強結合の古典電磁気学的計算による評価

Evaluation of strong coupling between plasmon and molecular exciton resonance at silver

nanoparticle dimer junctions using classical electromagnetism

産総研健工¹, 北陸先端大², 理研³, ^O伊藤 民武¹, 山本 裕子², 岡本 隆之³

AIST¹, JAIST², RIKEN³ ^OTamitake Itoh¹, Yuko S. Yamamoto², Takayuki Okamoto³

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

【序】表面増強ラマン散乱が生じる金属ナノ粒子2量体間隙ではプラズモン共鳴と吸着色素分子 のエキシトンとが電磁気学的に強結合している[1,2]。この強結合はプラズモン共鳴周波数をエキ シトンのエネルギーに対して掃引し真空ラビ分裂を観測することで証明される。しかしその様な 掃引を2量体に対して実験的に行うことは難しい。本研究では古典電磁気学的計算を用い、色素 膜でコートされた2量体のプラズモン共鳴について膜厚などを変化させて真空ラビ分裂の挙動を 定量的に評価した。評価には共振器量子電磁力学に基づいた結合振動子モデルを用いた。

【計算】 色素コートされた金属球の2量体の散乱スペクトルは準静電近似でR. Ruppinの手法に従い多重極まで考慮して導出した[3]。スペクトルに表れるプラズモン共鳴を色素膜厚、間隙間距離、周辺屈折率を変化させて掃引した。観測結果を色素コート回転楕円体の計算結果と比較した。結合振動子モデルはプラズモン振動子と色素の多準性を考慮した5つの振動子から構成した。

【結果と考察】Fig. 1(a1, a2) は電磁気学的計算で得ら れた2量体と回転楕円体の散乱断面積スペクトルの色 素膜厚依存性である。膜厚の増加とともにピークは広 帯域化し二つに分裂している。二量体はより薄い膜厚 で分裂が現れる。Fig. 1(a3)は結合振動子モデルによる 結合エネルギー依存性である。電磁気学的計算結果を このモデルはよく再現した。その結果、電磁気学的計 算のスペクトル分裂は最も低エネルギー側と高エネ ルギー側の電子遷移に基く共鳴の低エネルギーシフ トと高エネルギーシフトソフトであり、分裂幅からは 結合エネルギーを見積もれないことが分かった。二量 体は周辺屈折率を掃印した場合、最も明確に真空ラビ



Fig. 1 Dye film thickness dependence of scattering spectra for (a1) ellipsoidal nanoparticle (NP) (0 to 10 nm) and (a2) NP dimer (0 to 0.5 nm). (a3) Coupling energy dependence of scattering spectra for coupled oscillators (0 to 250 meV). (a4) Vacuum Rabi splitting by changing refractive index of surrounding medium of dimer (1 to 2.0).

分裂が現れることが分かった(Fig. 1(a4))。ナノワイヤー2量体などを用いた評価も行う[4]。

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

[2] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, and T. Okamoto, Phys. Rev. B 99, 235409 (2019).

[3] R. Ruppin, *Physica A* **178**, 195 (1991).

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