

銀ナノ粒子 2 量体間隙に形成されたプラズモニックホットスポット における表面増強ラマン散乱と強結合効果の関係

Relationship between surface-enhanced resonant Raman scattering and strong coupling at
plasmonic hotspots formed between silver nanoparticle dimer

産総研健医工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】金や銀のナノ粒子 2 量体間隙ではプラズモン共鳴による電場増強効果によってラマン散乱効率が 10^{10} 程度増大し共鳴ラマン散乱では単一分子検出が可能となる[1]。この間隙はホットスポット(HS)、この増強現象は表面増強共鳴ラマン散乱(SERRS)と呼ばれる。HS では単一分子のプラズモンと少数分子のエキシトンとが電磁力的強結合系を形成している可能性がある[2]。SERRS と強結合効果の起源は共にプラズモンと分子エキシトンとの結合エネルギーである。しかしながら両者は独立して扱われてきた。今回、SERRS から導いた結合エネルギーで強結合効果を再現する従来からの試みをまとめた[2]。また、単一分子強結合で新たに可能となる物理化学反応について検討した[2]。

【理論】HS の体積から真空電場振幅を導き色素の振動子強度から双極子モーメントを導き、両者の積から結合エネルギーを導いた。古典電磁気学的計算で結合エネルギーを検証した[3]。HS の体積からパーセルファクターを導いた。そして HS における量子効率を仮定して SERRS 増強度に変換した。HS の吸収散乱分光で量子効率を検証した[4]。

【実験】HS に色素を吸着させ (上図)、プラズモン共鳴、SERRS を測定した。SERRS 強度と色素のラマン断面積から SERRS 増強度を導いた。プラズモン共鳴スペクトル変化を結合振動子モデルで再現することで結合エネルギーを導いた。その結合エネルギーとから SERRS 増強因子とスペクトル変化(中図)を導いた。また、色素の多準位性がスペクトル変化に与える影響を評価した(下図)。

【結論】実験と計算の比較から一分子レベルで強結合系を形成していることが分かった。この場合、従来の多分子の強結合系とは異なる物理化学反応が起きることを当日紹介する。

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

[2] T. Itoh and Y. S. Yamamoto, *Nanoscale* (accepted).

[3] T. Itoh, et al., *J. Chem. Phys.*, **152**, 054710 (2020).

[4] T. Itoh, et al., *Phys. Rev. B*, **99**, 235409 (2019).

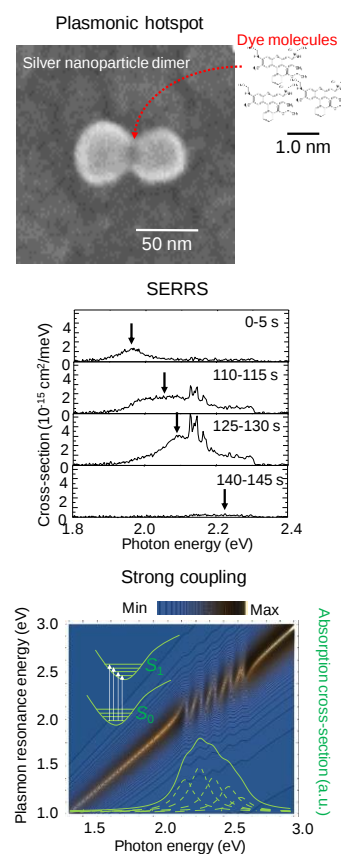


FIG. (top) Silver nanoparticle dimer contains dye molecule in the hotspot. (middle) SERRS spectral change of the dye molecule. (bottom) Anti-crossing by strong coupling between dye and plasmon of the dimer