

局在表面プラズモン-励起子強結合状態の形成・制御

Controlled Formation Strong Coupling between Localized Surface Plasmon and Dye Exciton

北大院理¹, JST さきがけ², 大貫 温順¹, 長澤 文嘉¹, 鈴木 健太郎¹, 保田 諭^{1,2}, 村越 敬¹Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO², [○]Atsuyori Ohnuki¹, Fumika Nagasawa¹, Kentaro Suzuki¹, Satoshi Yasuda^{1,2}, Kei Murakoshi¹

E-mail: ohnuki.atsuyori@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】 光照射下の金属微粒子に励起される局在表面プラズモンと、色素分子が励起した励起子が同じエネルギーを持ち強く結合すると、一定のエネルギー分裂が生じる。これは真空ラビ分裂と呼ばれ、エネルギーの異なるモード形成による光吸収・発光特性の変調[1] や、新規化学反応経路の形成が期待されているが、その結合状態を制御する手法は限られている。本研究で用いる系の電気化学電位制御は、電子密度変化による局在プラズモン共鳴波長の変化や、色素の酸化還元に伴う分子数変化が制御可能であり、結合状態制御の新たな制御因子となる。この自在制御によって、系の化学反応性の変化や新規物性の発現等が期待される。

【結果・考察】 Fig. 1 に色素担持によるスペクトル変化を示す。色素の吸収エネルギー(Fig. 1, a) に接近する局在表面プラズモン共鳴エネルギーを持つ Ag 二量体を作成し、原子間力顕微鏡(AFM) 像(Fig. 2, a), 消光スペクトル(Fig. 1, b) にて基板の評価を行った。この基板に対して微量の Nile Blue A 分子を担持, 乾燥させる操作を繰り返すことで、2つのモード間のエネルギー分裂幅 $\hbar\Omega_R$ の増大が観測された(Fig. 1, c-e). また, $\hbar\Omega_R$ の色素数 n に対するプロット(Fig 2, b) からは、強結合状態に見られる $\hbar\Omega_R \propto n^{1/2}$ の比例関係が成立し、本系における強結合形成が確認された。この基板を作用極にして電気化学電位を変化させると、Nile Blue A の酸化還元電位において $\hbar\Omega_R$ が変化する挙動が観測された。以上、電気化学電位を用いた強結合状態制御が実現した。

発表においては、電気化学 *in-situ* 散乱スペクトル測定における系の可逆性や、調和振動子モデルに基づく結合エネルギーの定量的評価の詳細について報告する。

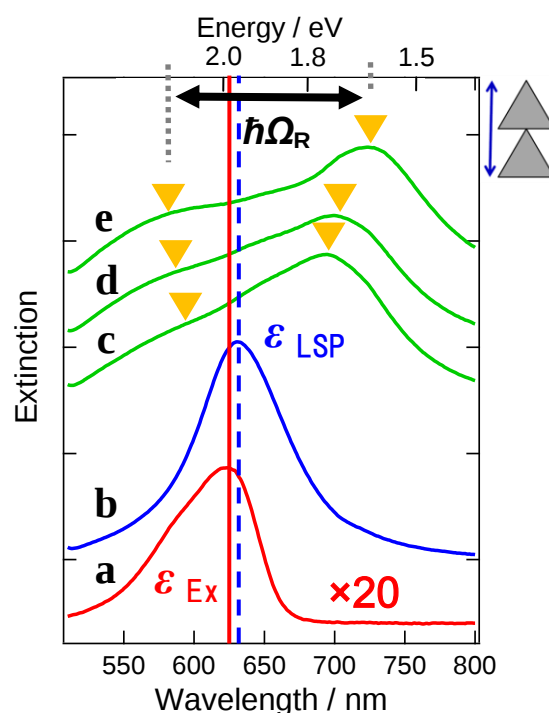


Fig. 1 Extinction spectrum : (a) Nile Blue A, (b) Ag dimer, (c)–(e) NB deposited Ag dimer.

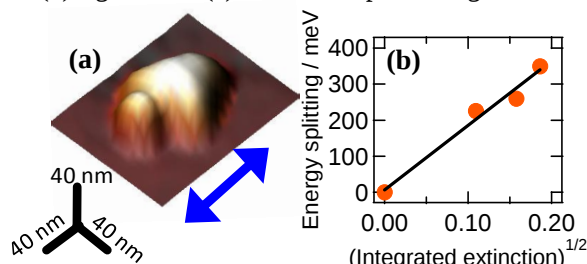


Fig. 2 (a) AFM Image of Ag dimer, (b) Energy splitting as a function of Integrated extinction.

[1] F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 14-19.