

1P037

局在表面プラズモン-励起子間強結合状態の電気化学電位制御

(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¹

Electrochemical tuning of strong coupling state between Localized Surface Plasmon and Exciton

(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²)

○Atsuyori Ohnuki¹, Fumika Nagasawa¹, Kentaro Suzuki¹, Satoshi Yasuda^{1,2}, Kei Murakoshi¹

【序論】

光照射下の金属微粒子近傍に誘起される局在表面プラズモン(LSP) による電場内に, エネルギーの近接した色素分子の励起子が存在すると強い共鳴状態が生じ強結合状態が形成される. この時分極の位相が同位相ならばエネルギーの安定化, 逆位相ならば不安定化された2つのモードが形成され, エネルギー分裂 $\hbar\Omega_R$ が生じる. これは真空ラビ分裂と呼ばれ, 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. 本研究は系の電気化学電位制御を制御手法として, 電位に依存した金属微粒子の電子密度変化に起因する局在プラズモン共鳴エネルギーの変調や, 色素の酸化還元に伴う分子数変化による双極子強度変化によって, 強結合状態を任意に変調することを試みた. この手法により系の光学特性や化学反応性の自在制御が可能になる.

【実験】

Polystyrene (PS)ビーズの単層最密構造を, 親水化処理を行った導電性ガラス上へ構築し, Angle resolved nanosphere lithography (AR-NSL)法により, 角度を変えてAgを2回蒸着することによりPSビーズの間隙にAgの2量体構造を形成した(図1(a), (b)). 本手法では蒸着角度を変更することによって間隔距離を制御し, 異なるプラズモン共鳴エネルギー(E_{LSP})を有する構造体を形成することが可能である.

作成した基板に対し, 高い振動子強度を持ち, 電気化学的に酸化還元状態が制御可能な Nile Blue A 分子(図1(c)) の 10 μ M 水溶液を微量ずつ基板上に担持, 乾燥させる操作を繰

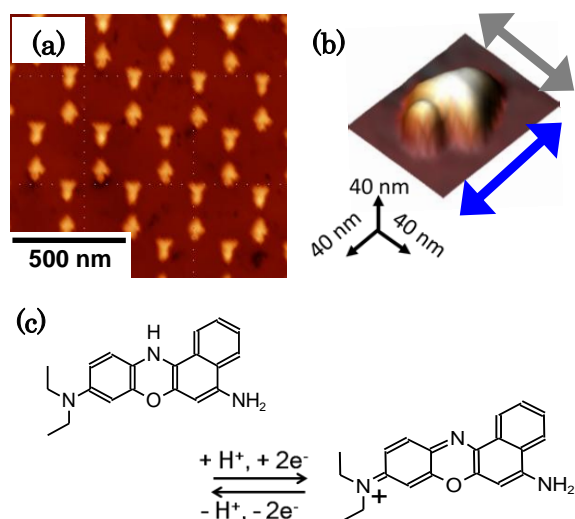


図1. (a) Ag 2量体構造の AFM 像, (b) AFM 像の立体図, (c) Nile blue A の酸化還元体の構造式.

り返すことで色素担持基板を作成した。また、異なる E_{LSP} を持つ基板に Nile Blue A 分子を担持し、 $\hbar\Omega_R$ の評価を行い強結合状態の形成を確認した。この色素担持基板を作用極に、対極に Pt 板、参照極には Ag / AgCl 電極を用いて、0.1 M NaClO₄ 水溶液中にて電気化学電位を制御し、*in-situ* 消光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

図 2 に Nile blue A 担持量を変化させて測定した Ag 2 量体基板の消光スペクトルを示す。比較のため、Nile Blue A 溶液、Ag 2 量体構造の消光スペクトルも示した。それぞれ共鳴波長の短波長側と長波長側に消光極大が確認され、エネルギー分裂が確認された。さらに、色素担持量の増大に従って、2つのモード間のエネルギー分裂幅 $\hbar\Omega_R$ の増大が確認された。

図 3 に Ag 2 量体における基板のプラズモン共鳴エネルギーに対する分裂エネルギーの反交差プロットを示す。 E_{LSP} と励起子のエネルギー(E_{Ex})が近接した 2.0 eV 付近において、最も大きな $\hbar\Omega_R$ が観測され、本系における強結合状態の形成が確認された。

以上より、初めて Nile Blue A を用いた強結合状態形成を行い、色素担持量および Ag 2 量体構造制御によりその制御を可能とした。

さらに本系を用いて電気化学電位制御下において、エネルギー分裂幅が Nile Blue A の酸化還元電位において変化する様子が確認され、電気化学電位による強結合状態制御に成功した。

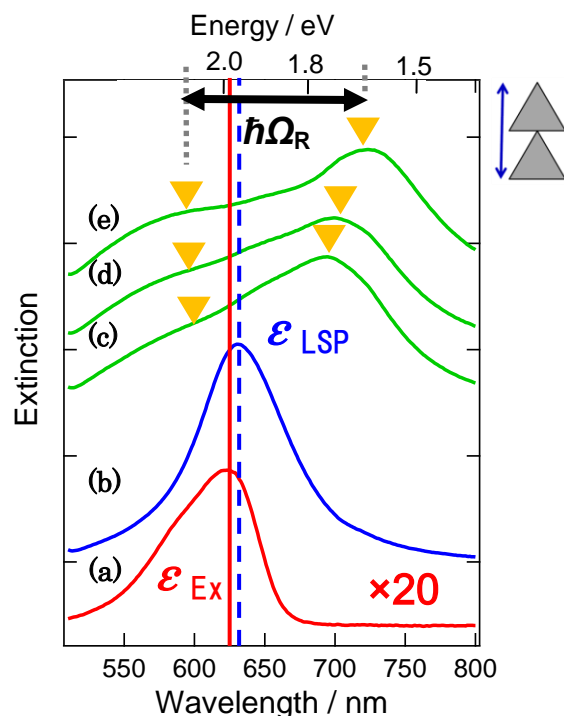


図 2. Ag 2 量体基板における消光スペクトルの Nile blue A 担持量依存性. (a) Nile Blue A の吸収スペクトル, (b) Ag 2 量体構造の消光スペクトル, (c) 0.32, (d) 0.64, (e) 0.96 nmol cm⁻² Nile Blue A 担持 Ag 2 量体の消光スペクトル.

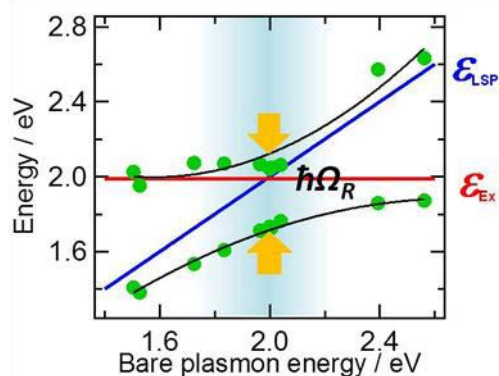


図 3. Ag 2 量体におけるプラズモンエネルギーに対する分裂後のエネルギー準位の反交差プロット.

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