

格子プラズモン—分子励起子強結合系における分子の空間分布制御

Spatial Distribution of Dye Molecules Coupled to Surface Lattice Plasmon

○南本大穂, 林 峻大, 村越 敬

Hokkaido Univ., °Hiro Minamimoto, Toshihiro Hayashi, Kei Murakoshi

E-mail: minamimoto@sci.hokudai.jp

金属ナノ構造体への特定波長の光照射により、自由電子の集団振動である局在表面プラズモンが誘起される。金属ナノ構造体近傍に分子が存在し、かつ励起子エネルギーとプラズモンのエネルギーが近接する場合は、両者間で光エネルギーの高速な授受が繰り返される強結合状態を形成する。強結合状態形成下では、励起子と光子双方の性質を併せ持つ特異なエネルギー状態が形成し、分子はその本来のエネルギー準位に制約されない特異な光学特性や反応性を示す。しかしながら、散乱光放射に起因するプラズモン寿命の限界が強結合系の更なる応用の妨げとなっている。一方で近年、金属ナノ粒子を数百 nm 間隔で配置した Lattice 構造体において、構造体面内に生成した回折光と個々のプラズモンが干渉した格子プラズモンモードが、散乱失活を著しく抑制することが報告されている[1]。そこで本研究では、格子プラズモンを用いた励起子—格子プラズモン強結合系を構築し、電気化学的な手法に基づく系のエネルギー状態の制御・評価を通して、強結合系における分子の空間分布調査を試みた。

電子線リソグラフィ法により作製した格子間隔の異なる種々の金 lattice 構造体上に、カチオン性有機色素分子 (S0366) を含浸させた厚さ数百 nm の Nafion 薄膜を成膜した。顕微消光測定により系の評価を行ったところ、色素担持後、格子プラズモンのエネルギーと色素の離調度に応じて反交叉挙動を示すピーク分裂を確認した。加えて、色素分子の担持量に依存したピーク分裂幅の変化を観測し、格子プラズモンモードと色素分子間に強結合が形成していることが明らかとなった。そこで、電気化学電位制御下において消光測定を行ったところ、図に示すように電位走査に伴いスペクトル中のピーク分裂幅が 170~30 meV の広範囲で可逆的に制御可能な事が明らかとなった。これは電位走査に伴う色素の酸化還元挙動を反映した結果であると示唆される。以上を踏まえ、電気化学応答挙動や角度分解消光測定を組み合わせた更なる検討を踏まえ、強結合形成に寄与している分子の空間分布が初めて明らかになった。以上より、電気化学的手法によりほぼ完全な強結合系のエネルギー状態の制御を達成した。

[1] H. Minamimoto and T. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2018**, 122, 25, 14162-14167.

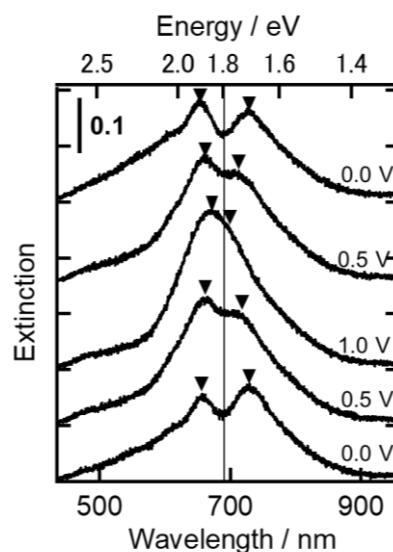


Fig 1. Extinction Spectra of strong coupling system between S0366 dye and Au lattice structure under electrochemical potential control. Electrochemical potential was scanned from bottom to top.