

電気化学的手法による励起子-格子プラズモン強結合状態制御

Electrochemical Control of Strong Coupling State

between Molecular Excitons and Lattice Plasmons

○林峻大¹, 及川隼平¹ 南本大穂², 村越敬²

¹Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., ² Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hokkaido Univ.

○Takahiro Hayashi¹, Shunpei Oikawa¹, Hiro Minamimoto², Kei Murakoshi²

E-mail: t-hayashi@frontier.hokudai.ac.jp

金属ナノ構造体は、特定波長の可視光と共鳴することで、自由電子の集団振動である局在表面プラズモンを発現する。近年、金属ナノ構造体近傍にある分子の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に、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が注目を集めている。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ため、強結合系のエネルギー制御は高度光化学反応への応用が期待されている。しかし、散乱光放射に起因するエネルギー散逸によるプラズモン寿命の限界がこれまで強結合系の構築の妨げとなってきた。一方、金属ナノ粒子を数百 nm 間隔で配置した Lattice 構造体では、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するために、散乱失活が抑制された格子プラズモンモードが発現する[1]。また、結合強度は、系の電気化学電位によって制御が可能となる[2]。本研究では、格子プラズモンを用いた新たな励起子-格子プラズモン強結合系を構築し、電気化学的手法に基づく系のエネルギー状態の制御を試みた。

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が観測された。加えて有機色素分子の担持量に依存してピーク分裂幅の変化が観測され、多数の有機色素分子が格子プラズモンモードと強結合形成していることが明らかとなった。以上の結果を踏まえ、電気化学電位制御下において消光測定を行ったところ、電位走査に伴いスペクトル中のピーク分裂幅が可逆的に変化する様子が観測された(Fig. 1)。特に Nafion 膜厚を金属構造の高さと同程度の 150 nm 以下に抑えた場合には、ピーク分裂幅を 170~30 meV の広範囲で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り、電気化学的手法により完全可逆な強結合系のエネルギー状態の制御が達成された。

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

[2] H. Minamimoto *et al.*, *ACS Photo.*, **2018**, 5, 3, 788-796.

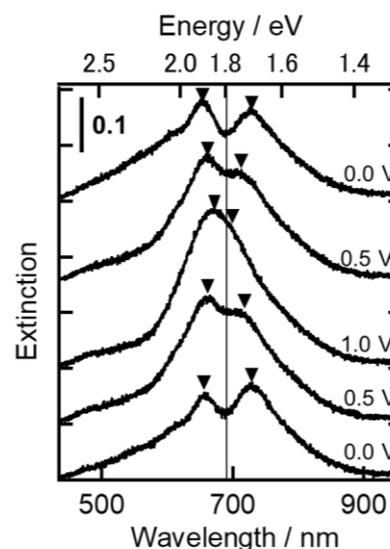


Fig 1. Extinction Spectra of strong coupling system between S0366 dye and Au lattice structure under electrochemical potential control. Electrochemical potential was scanned from bottom to top.