

顕微レイリー散乱分光法による単一金ナノ粒子のレーザー誘起形体変化の測定

(阪大院工応物¹、濱野財団²) 田中 豪¹、朝日 剛¹、増原 宏²

【序】

我々はこれまでに、フェムト秒白色光をプローブ光とした共焦点レイリー散乱顕微分光装置を開発し、単一金ナノ粒子の光散乱分光や生細胞中の金ナノ粒子の三次元空間分解光散乱分光、イメージングについて報告してきた[1, 2]。本研究では、光照射によるナノ粒子の光反応や形状変化とそのダイナミクスを調べることを目的とし、フェムト秒レーザーの基本波および第二高調波をプローブ用白色光と同軸で顕微鏡に導入するシステムを構築した。本発表では、レーザー照射による単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR) 散乱スペクトルの変化の測定を行った結果について報告する。

【実験】

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。本装置は、プローブ光にフェムト秒レーザーをフォトニック結晶ファイバーに導入し発生したフェムト秒白色光あるいは顕微鏡照明灯ハロゲンランプを用いている。フェムト秒白色光は対物レンズ (100×/N.A. 1.3) を用いて 1 μm 以下のスポットで試料に照明し、後方散乱光を同じ対物レンズで集光した後、イメージングピンホールを通して分光測定した。一方、ハロゲンランプは暗視野コンデンサーレンズで試料に照明し、暗視野像の観測および前方散乱光を分光測定した。さらに、フェムト秒レーザーの基本波および第二高調波 (100 fs, 80 MHz, 780 / 390 nm) をフェムト秒白色光と同軸で導入し、励起光として用いた。金ナノ粒子を分散させたポリビニルアルコール溶液を調整し、スピンコートすることにより薄膜を作製した。フェムト秒レーザーの基本波あるいは第二高調波を薄膜中の単一金ナノ粒子に照射し、SPR 散乱スペクトルの変化を測定した。そして、そのサイズ依存性について調べた。

【結果と考察】

フェムト秒レーザーの基本波を金ナノ粒子に集光すると、金ナノ粒子の光散乱スペクトルに変化が観測された。Fig.2 にレーザー照射前後の金ナノ粒子の暗視野像および SPR スペクトルを示す。平均粒径 100, 80, 40 nm の単一金ナノ粒子について、レーザー照射前後の SPR スペクトルを測定すると、長波長にピークをもつ金ナノ粒子では短波長シフトが観測された (Fig.3)。第二高調波を用いた場合も同様に SPR スペクトルの短波長シフトが観測された。金ナノ粒子の SPR スペクトルは粒子のサイズや形状、局所周辺環境によって変化することが知られており、観察されたピークシフトは、サイズ、形状または周辺環境の変化によると考えられる。また、ピークシフトが観測された金ナノ粒子は長波長にピークを持つことからサイズが大きいと考えられる。金ナノ粒子のサイズが大きくなると光吸収量が大きくなり、レーザー照射により多量の熱を発生し形状が変化もしくは周辺媒体 (ポリビニルアルコール) が変性し局所屈折率が変化したと考えられる。このように、金ナノ粒子一粒ごとにレーザー照射による永久的な SPR スペクトルの変化を

測定することができた。

また現在、プローブ光にフェムト秒白色光を用いて、レーザー照射による金ナノ粒子の SPR スペクトル変化の測定を行っている。発表当日は、励起光とプローブ光の遅延時間を変えて測定した過渡的な SPR スペクトルの変化についても報告する予定である。

[1] T. Uwada et al., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1549

[2] G. Tanaka et al., Poster 2P108 分子構造総合討論会、2006 年

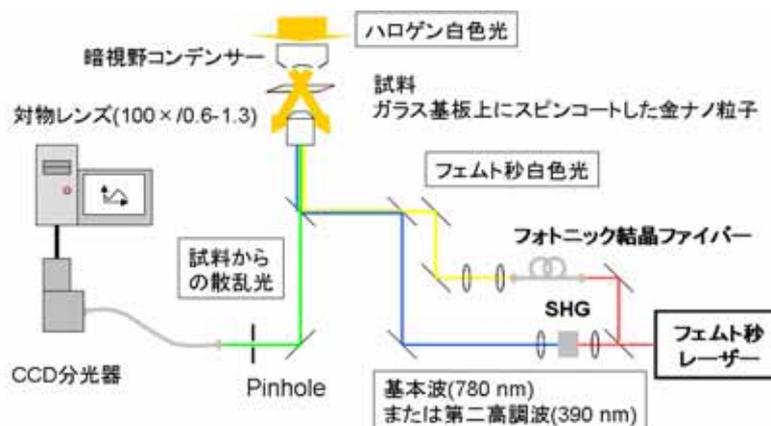


Fig.1 実験装置の概略図

(第二高調波は基本波を SHG 結晶に集光し発生させた)



Fig.2 フェムト秒レーザーの基本波照射前後の金ナノ粒子の暗視野像およびSPR散乱スペクトル (照射光強度: $150 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pulse)

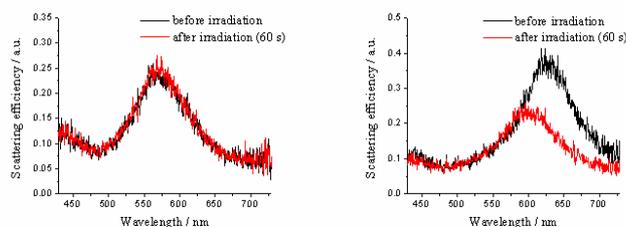


Fig.3 ピーク波長の異なる金ナノ粒子にフェムト秒レーザーの基本波を照射した場合の SPR 散乱スペクトルの変化 (照射光強度: $150 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pulse)