

## 単一金ナノ物質の励起状態ダイナミクスにおける形状・サイズ依存性

(関学大・理工\*, 岡山理科大・工\*\*) ○平田 繁夫\*, 富永 敏弘\*\*, 竹崎 誠\*\*, 玉井 尚登\*

【序】ナノサイズの金はバルクと異なった光学的性質を示す。特に、プラズモン共鳴吸収は形状、サイズにより大きく異なるスペクトルを示すことが知られている。プラズモン共鳴による局所的な電場増強や特異な透過特性など、金ナノ物質特有の性質も明らかにされており、形状・サイズに依存するダイナミクスの光物性を解明しようとする研究が活発に行われている。しかしながら、単一金ナノ物質をイメージングし、そのダイナミクスを報告したのは岡本ら[1]だけである。本研究では、AFMで金ナノ物質(球状ナノ微粒子、ナノロッド、ナノプリズム)のイメージングを行い、サイズ、形状を特定すると共にその励起状態ダイナミクスを解析したので報告する。また、サイズの異なった金ナノロッド溶液の近赤外領域での過渡吸収ダイナミクスにおけるサイズ依存性も明らかにしたので報告する。

【実験】検出器に InGaAs 素子の CCD を用いて近赤外領域での金ナノロッド溶液の過渡吸収を測定した。この際、増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの基本波(800 nm)をポンプ光として用いた。単一微粒子の測定においては、金ナノ物質(球状ナノ微粒子、ナノロッド、ナノプリズム)を anionic phospholipid 法[2]により調製し、ガラス基板にキャストしたものをを用いた。これらの試料の形状・サイズを AFM で特定するとともに発光スペクトル、発光減衰曲線、過渡吸収ダイナミクスの測定を行った。ポンプ光として、キャビティードンプした Ti:Sapphire レーザー (2 MHz, 800 nm)の第二高調波、もしくは基本波を用いた。定常光吸収スペクトル、過渡吸収ダイナミクスの測定においては、増幅しないレーザーをフォトニック結晶ファイバーにカップリングすることにより発生したフェムト秒白色光を用いた。発光スペクトルと発光減衰曲線の測定は、それぞれ CCD とピコ秒シングルフォトンタイミング分光法を用いた。

【結果と考察】本研究ではそれぞれ 900 nm、1100nm 付近に長軸方向のプラズモン共鳴吸収を持つ金ナノロッドのトルエン溶液の過渡吸収測定を行った。Fig. 1 に 900 nm 付近に吸収を持つ金ナノロッドの過渡吸収スペクトルを、Fig. 2

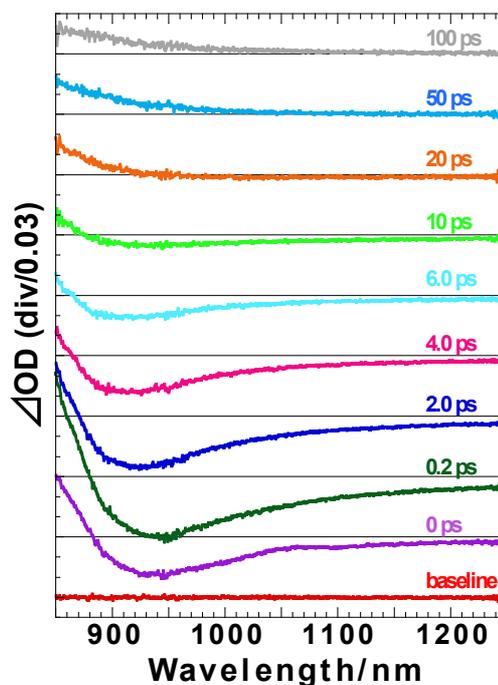


Fig. 1 金ナノロッド溶液の過渡吸収スペクトル

にその過渡吸収ダイナミクス（観測波長 900 nm）を示す。過渡吸収スペクトルでは長軸方向のプラズモン共鳴に由来した負の吸収がみられた。過渡吸収ダイナミクスから長い時間領域において金ナノロッドの振動構造が観測された。この振動は、熱緩和過程において金ナノロッドが周期的に伸び縮みすることにより起こる。式（1）で示した cosine 関数と指数関数の和として過渡吸収ダイナミクスを解析した結果、Fig. 2 の金ナノロッドの振動周期は 24 ps であった。

$$I(t) = A_1 \exp\left(-t/\tau_1\right) + A_2 \exp\left(-t/\tau_2\right) \cos\left(2\pi t/T + \varphi\right) + \dots \quad (1)$$

ここで、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$  は各成分の減衰時間、 $T$  は振動周期を表している。また、この振動周期から式（2）を用いて金ナノロッドのサイズを見積もることができる [3]。

$$T = 2a / v_l \quad (2)$$

ここで、 $T$  は振動周期、 $a$  はロッドの長軸の長さ、 $v_l$  はバルクの金を伝わる音速（2900 m/s）を表している。振動周期はナノロッドのサイズに依存しており、振動周期が長いほどロッドのサイズも大きくなる。式（2）よりこの金ナノロッドの長軸方向のサイズは約 35 nm であることがわかった。一方、1100 nm 付近に吸収を持つもう一つの金ナノロッドの振動周期は 60 ps であり、そこから見積もったロッドのサイズは約 87 nm であった。

anionic phospholipid 法により調製した単一金ナノロッドの発光減衰曲線を Fig. 3 に示す。顕微鏡下で二光子励起により発光寿命を測定した。解析した結果、約 5 ps の寿命を示した。また、Fig. 2 に示した金ナノロッド溶液のブリーチング緩和は 4.6 ps であった。このことから発光とブリーチングによる緩和が同程度の時間で起こっていることがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] K. Imura, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004) 16344-16347.
- [2] D. Ibano, Y. Yokota, T. Tominaga, *Chem. Lett.*, 32, (2003) 574-575
- [3] W. Huang, M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005) 18881-18888.

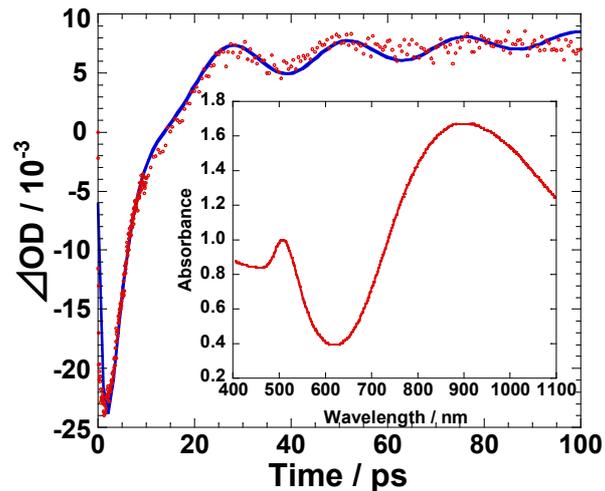


Fig. 2 金ナノロッド溶液の過渡吸収ダイナミクスおよび吸収スペクトル

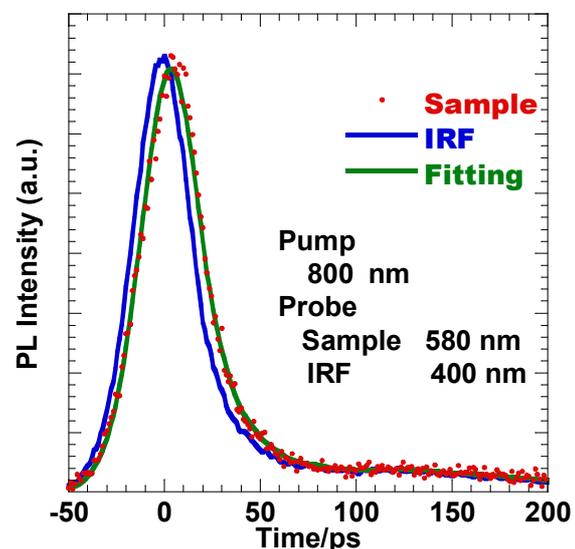


Fig. 3 単一金ナノロッドの発光減衰曲線