

4D06

貴金属ナノ構造体の二光子誘起発光:発光特性と発光メカニズム

(早稲田大¹, JST さきがけ², ソウル国立大³, 分子研⁴) ○井村考平^{1,2}, Kim Young Chae³, Kim Seongyong³, Jeong Dae Hong³, 岡本裕巳⁴

【序】 貴金属ナノ構造体からの二光子発光は、生体にはほぼ無毒であること、光照射による生体へのダメージが小さいこと、さらに発光が通常の色素分子と比較して安定であることなどから生体イメージングへの応用が期待されている¹⁾。貴金属ナノ構造体を発光体として利用するためには発光の効率を高めることは勿論、その分光特性を明らかにすることが重要である。本研究では、開口型近接場光学顕微鏡を用いて、金ナノロッドの二光子発光特性を単一ナノ構造体レベルで明らかにし、発光過程におけるプラズモンの効果について考察した²⁾。また、銀ナノワイヤについても研究し、二光子発光特性やプラズモンの効果、さらに発光メカニズムについて検討した³⁾。

【実験】 金ナノロッドは、溶液中に化学合成した。銀ナノワイヤは、微細孔を有するアルミナをテンプレートとして電気化学的に作成した。近接場測定試料は、ロッドおよびワイヤの分散溶液をスピコートし作成した。試料の形態は、原子間力顕微鏡や走査型電子顕微鏡、また近接場光学顕微鏡のトポグラフィ測定により明らかにした。

二光子誘起発光の励起には、モードロックチタンサファイアレーザーを光源として用いた。測定では、近接場ファイバースプローブの開口部よりナノ構造体を光照射し、試料からの発光を対物レンズで集光後、分光し検出した。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御した。また、検出光の偏光方向は検光子で識別した。

【結果及び考察】 図1に、単一金ナノロッドにおいて観測される発光スペクトル(励起波長: 780 nm)を示す。入射および発光の偏向は、ロッド長軸方向に平行である。図から、波長 550 nm と 670 nm 近傍に二つの発光ピークがあることが分かる。これらの発光領域をそれぞれLおよびX発光領域と呼ぶことにする。観測されるピーク波長は、入射波長に依存しない。一方、二つのバンドの発光強度の比 $R(=I_X/I_L)$ は、ロッドによって大きく変動する。図2に、観測される発光強度の比 R (丸印) をアスペクト比に対してプロットした。図から、アスペクト比が大きいロッドで R が小さくなることが分かる。この結果はプラズモン共鳴波長がアスペクト比によりシフトすることを考慮すると、発光の放出過程にプラズモン共鳴による光電場増強が関与することを示唆している。

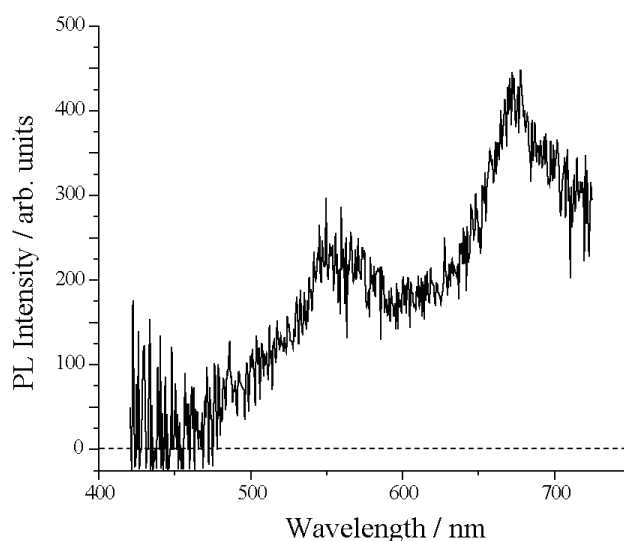


図1. 単一金ナノロッド(直径 20 nm, 長さ 400 nm)の二光子発光スペクトル。励起波長: 780 nm。

発光過程におけるプラズモン共鳴の効果を評価するために、L および X 発光領域での光電場の増強度をモデル計算²⁾により評価し、実測の発光強度比 R と比較した。図 2 の四角印は、モデル計算の結果である。実験と計算結果は概ね良い一致を示す。また計算結果から、長波長側(X 発光領域)で観測される光電場強度が短波長側(L 発光領域)の光電場強度と比べて大きくなっていること、すなわち $R > 1$ であることが分かる。

本研究で主に対象としたアスペクト比の大きい(6 以上)ロッドにおいて波長 600 nm 付近(X 発光領域)で共鳴するプラズモン

は、高次モード($m > 2$)であり、アスペクト比の増加とともに共鳴する m も増加する。電磁気学計算によると、第 m モードの光電場増強効果は、第 $m-1$ モードのそれと比べて小さい。したがって、アスペクト比の増加とともに X 発光領域での電場増強度は小さくなる。一方、同じ計算によると L 発光領域では、光電場の増強効果はアスペクト比にほとんど依存せず、また X 発光領域での増強度より小さい。したがって、計算される発光強度比のアスペクト比依存性は、主に X 発光領域における電場増強度がアスペクト比とともに小さくなることにより説明される。計算結果がほぼ実測を再現することはプラズモン共鳴による局所的な電場増強効果が発光過程で重要であることを示唆する。

発光のメカニズムとの関連において、プラズモンモードのパリティ(m の偶奇)の効果は重要である。図 2 ではプラズモンのパリティに関係なく実験と計算が良く一致している。偶数の m をもつプラズモンモードは双極子禁制であるため、プラズモンは輻射緩和(発光)できないと考えられる。実験では双極子禁制なプラズモンモードに共鳴する場合も発光の増強が観測されている。このことは発光が局所的なプラズモン共鳴により増強を受けたと解釈される。

銀ナノワイヤの発光スペクトル特性についても研究し、金ナノロッド同様プラズモン共鳴による電場増強効果で発光スペクトルが説明できることが明らかとなっている。詳細については発表当日議論する。

【参考文献】

- 1) Y. Jiang, N. N. Horimoto, K. Imura, H. Okamoto, K. Matsui, R. Shigemoto, *Adv. Mater.* **21**, 2309 (2009).
- 2) K. Imura, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11756 (2009).
- 3) K. Imura, Y.C. Kim, S.Y. Kim, D.H. Jeong, H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5876 (2009).

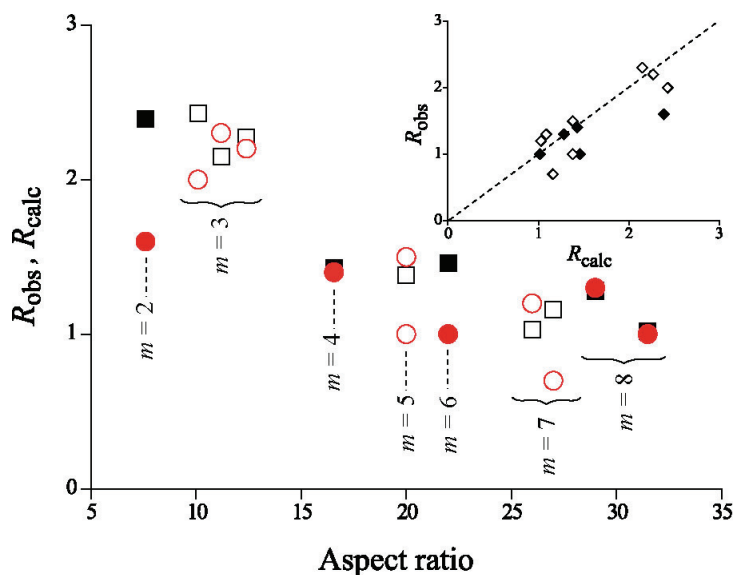


図 2. 発光強度比 $R(=I_X/I_L)$ のアスペクト比依存性。丸印: 実測 (R_{obs}), 四角印: モデル計算 (R_{calc})。挿入図は、 R_{obs} と R_{calc} の関係。白抜印は、双極子許容モード (m : 奇数)。色塗印は、双極子禁制モード (m : 偶数)。