

金ナノ構造体の励起エネルギー緩和の過渡吸収分光による研究

(関学大院理工、大日本塗料株式会社*、三菱マテリアル**) ○吉井慎弥、溝口大剛*、平田寛樹**、玉井尚登

【序】近年の貴金属ナノ構造体に関する研究により、プラズモン共鳴のエネルギーが金属の種類、形状、サイズに強く依存することが明らかになっている。しかし、これらの研究は多数の粒子が存在する系で行われており、その結果は全体の平均を反映したものとなっている。そこで、顕微分光を用いて単一ナノ構造体を調べることで、貴金属ナノ構造体の光学的性質に対する形状・サイズの影響を厳密に調べることが可能となる。本研究では、共焦点顕微鏡とフェムト秒パルスレーザーを組み合わせたフェムト秒顕微過渡吸収システムを用いて単一金ナノ構造体の励起状態ダイナミクスの測定を行ったので報告する。

【実験】金ナノロッド水分散液 (Sample 3: 平均アスペクト比 8.5、平均長軸長さ 69 nm) を 2 mL の容器に入れ、12000 rpm で遠心分離を 15 分間行い、上澄液を除去した後、水を加えることで金ナノロッドを再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことで界面活性剤の除去を行った。洗浄と親水性処理を施したガラス基板上に、この金ナノロッド水分散液の 1 滴をキャストし自然乾燥させた。

このガラス基板上にキャストした金ナノロッドの過渡吸収ダイナミクスを顕微鏡下で測定した。キャビティーダンプした Ti:Sapphire laser の基本波 (2 MHz, 800 nm) を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda = 400$ nm) をポンプ光として用いた。また、残りの基本波をフォトニック結晶ファイバーに通すことで発生させた白色光をプローブ光として用いた。今回は一点波長で測定しており、検出器の前に設置した分光器で観測波長を選択した。顕微鏡の対物レンズは 60×、NA0.8 を用いた。

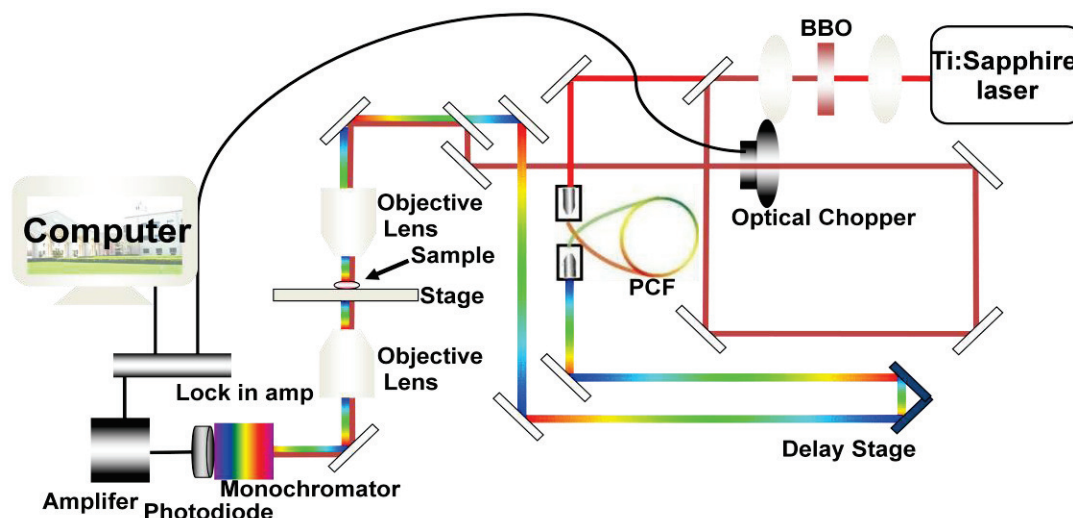


Fig. 1 顕微鏡を用いた過渡吸収分光用の光学系

また、アスペクト比が同じでサイズの異なる 2 種類の金ナノロッドを用いた過渡吸収測定を行った。Sample 1 は長軸の長さ 60 nm (アスペクト比 4) であり、Sample 2 は長軸の長さ

20 nm (アスペクト比 4) である。この測定では顕微鏡を用いず、水に分散させた金ナノロッドをサンプルとして用いた。この際、増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire laser の二倍波をポンプ光として用いた。

【実験と結果】今回ガラス基板上での過渡吸収測定に用いた金ナノロッド (Sample 3) は、アスペクト比が 8.5 であり、1300 nm 付近に吸収波長ピークを持つ。Fig. 2 に、ガラス基板上にキャストした Sample 3 の過渡吸収ダイナミクスを示す。明らかにこのダイナミクスは振動周期が一定でなく、複数の周波数成分が重なっている。従って、この結果は凝集体が寄与しているものと考えられる。

次に、アスペクト比が同じでサイズが異なる 2 種類の金ナノロッド水分散液 (Sample 1 および Sample 2) の過渡吸収測定を行った。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見られた。Fig. 3 に Sample 1 の過渡吸収ダイナミクスの測定結果を示す。観測波長は 700 nm であり、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って起こる。この振動構造を cosine 関数と指数関数の和として解析した結果、Sample 1 の方が Sample 2 よりも振動周期が長いことが分かった。この振動周期とロッドの長軸の長さとの関係は次式で表される [1]。

$$T_{\text{ext}} = 2L/\sqrt{E/\rho} \quad (1)$$

ここで、 T は振動周期、 L はロッドの長軸の長さ、 E はロッドのヤング率、 ρ は密度である。ロッドの長軸の長さ と 振動周期の実測値を Fig. 4 に示す。この結果から、同じアスペクト比の金ナノロッドでも、短軸の長さが短いものの方がヤング率が小さいことが分かった。

【参考文献】

[1] Gregory V. Hartland. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5263-5274

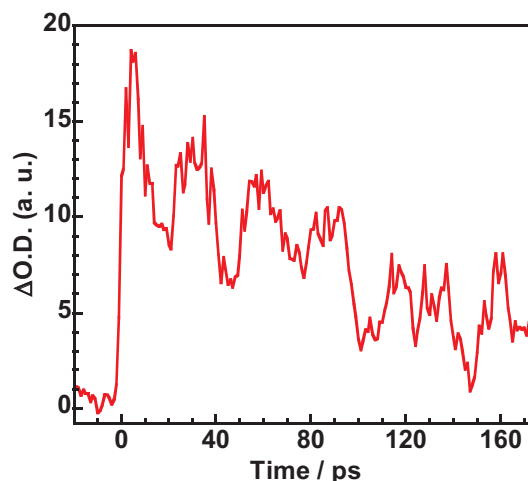


Fig. 2 金ナノロッド (Sample 3) の過渡吸収ダイナミクス

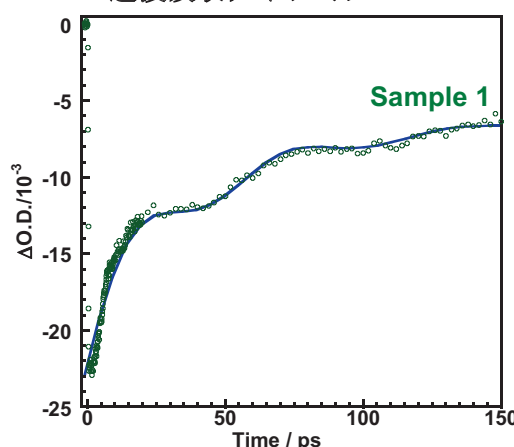


Fig. 3 金ナノロッド (Sample 1) の過渡吸収ダイナミクス

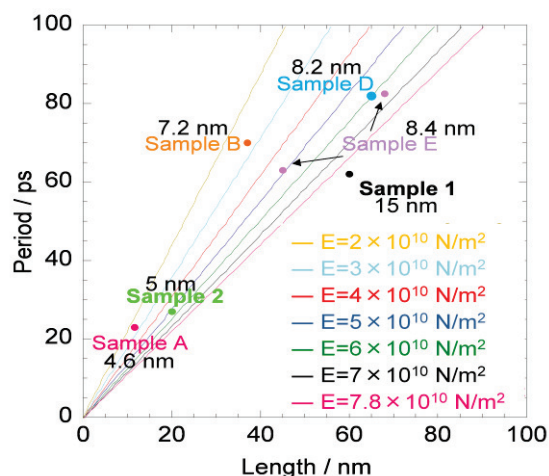


Fig. 4 長軸の長さ と 振動周期の関係