

エキシマー発光の単一銀ナノキューブによる プラズモン共鳴増強効果

(愛媛大院理工¹、ENS カシヤン²、名大院工³)○ 朝日 剛¹、安國良平¹、岡崎 健一²、大木 信²、鳥本 司²

【序】金属ナノ粒子の近傍に蛍光分子がある場合、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) による局所電場増強効果によって蛍光強度が増大することが知られている。[1-3]しかし従来の多くの研究では、LSPR バンドが分子の吸収と発光の両方のバンドと重なるため、蛍光増強増大の要因である吸収と発光過程に対する LSPR 効果を区別して議論することが困難であった。そこで我々は、吸収と発光ピークのストークスシフトが大きなエキシマー発光に着目し、単一ナノ粒子分光により蛍光増強の機構を検討してきた。[4]本発表では銀ナノキューブ(SNC)によるペリレンジイミド(PDI)のエキシマー蛍光増強効果について調べた結果を報告する。既に報告している球形金ナノ粒子の場合との比較も含め、LSPR バンドと吸収・発光スペクトルの重なりと蛍光増強の関係を考察する。

【試料】銀ナノキューブは塩酸、ポリビニルピロリドン存在下、140℃のエチレングリコール中で硝酸銀を還元することにより作製した。[4] SEM 観察から一辺が 100 nm から 200 nm のサイズであった。SNC エタノール分散液の希釈溶液をガラス基板上にスピコートし、溶媒を乾燥させた後、PDI を真空蒸着し、銀ナノキューブ-PDI 複合薄膜を作製した。PDI の膜厚は約 20 nm とした。図 1 に作製した試料の AFM 像を示す。

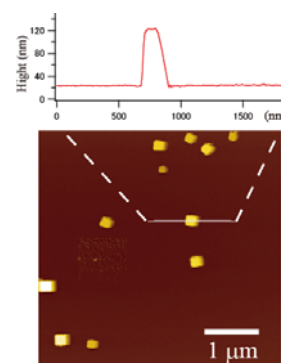


Fig. 1 AFM image of a SNC-PDI composite film

【結果と考察】

共焦点顕微光散乱分光装置によって単一 SNC の光散乱スペクトルを測定した結果、400 nm から 800 nm にかけてブロードなピークを持つ LSPR バンドが観測され、サイズの違いによりピーク波長やスペクトル形状が粒子毎に大きく異なった。

ナノ粒子による蛍光増強を調べるために、共焦点顕微蛍光分光により、試料基板上的銀ナノキューブを含む直径 1.1 μm のスポットと銀ナノキューブのないスポットの蛍光スペクトルとその強度を比較した。その結果の一例を図 2 に示す。銀ナノキューブの存在する領域からの蛍光強度の増大が観測された。ナノ粒子の周辺 10 nm が増強電場の影響を受けると仮定した場合、一辺約 120 nm の銀ナノキューブでは 40 ~ 50 倍蛍光強度が増大し、直径 100 nm の球形金ナノ粒子に比べ約 2 倍大きな増強効果が示された。

多数の単一 SNC の測定結果から、増強蛍光スペクトルの形状が粒子の LSPR 光散乱スペクトルに依存して変化することが見出された。図 3 に示すように、LSPR バンドが長波長に位置する粒子ほどその近傍からの蛍光スペクトルが長波長にシフトする傾向がある。このことは、ここで観測された蛍光の増強が LSPR による発光遷移確率の増大によるものであることを強く示唆している。発表では、蛍光寿命の測定結果についても合わせて報告し、SNC による蛍光増強の機構を議論する。

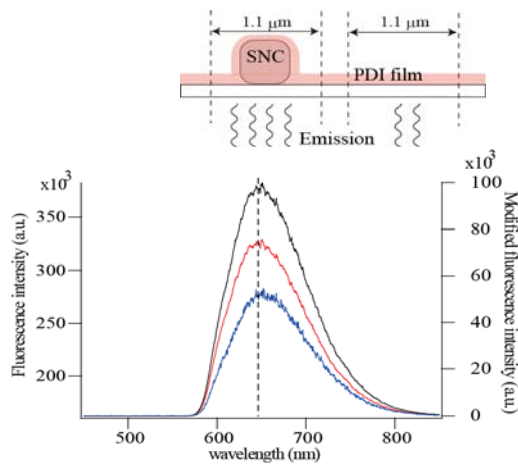


Fig. 2 Fluorescence spectra obtained from the area with (black) and without (red) single SNC in a SNC-PDI composite film PDI film and the difference spectrum (blue).

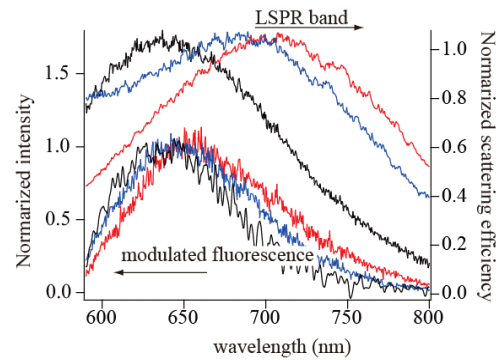


Fig. 2 Fluorescence spectra modulated by single SNC's and light scattering spectra of the corresponding nanoparticles

参考文献

- 1 J. R. Lacowicz, *Anal Biochem.*, 337, 171 (2005).
- 2 E. Fort, S. Grésillon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 013001 (2008).
- 3 Y. Chen, K. Munechika, D. S. Ginger, *Nanolett.* 7, 690 (2007)
- 4 G. Laurent, T. Asahi, *Chem. Lett.*, 38, 332 (2009)