

【序】貴金属や半導体をナノサイズまで小さくすると、形やサイズに応じて表面プラズモン共鳴 (SPR) バンドが変化し、また量子サイズ効果によってバルクと異なった物性・ダイナミクスが観測される。貴金属ナノ微粒子系では、光励起した電子は 1) electron-electron 散乱, 2) electron-phonon 緩和, 3) 周りの媒質へのエネルギー緩和を経由し、吸収した光エネルギーが殆ど熱エネルギーとして放出される。この際に形やサイズに応じたコヒーレント音響フォノン (CA phonon) が観測される。ここでは、様々な貴金属ナノ構造体を用いて解析したプラズモンの熱緩和や CA phonon の構造依存性、緩和メカニズムを解説すると共に、複数短パルスによる CA phonon の制御や分光学的に貴金属ナノ構造体の Young 率を求め、バルクと比較した。

一方、半導体量子ドット (QDs) は、コロイド合成法の発展により従来の MBE 法よりも表面保護やコアシェル型構造など、方法論の多様性が大きくなり、基礎研究だけでなく応用面でも注目される様になった。ここでは、バルク半導体では観測されにくい半導体量子ドットに特有のマルチキャリアの関係するオージェ再結合、キャリア増幅、マルチエキシトン分光など、時間分解レーザー分光法や単一微粒子分光で明らかになった知見も述べる。

【貴金属ナノ構造体】 a) 金ナノプレートのプラズモンカップリングと CA phonon : プラズモンがカップリングする金ナノダイマーでは、微粒子間の距離と SPR 周波数の間にスケーリング則が成立することが知られており、CA phonon に対してもスケーリング則が成立すると報告されているが、不明な点が多い[1]。金ナノプレートダイマーは、ギャップ間隔により電場増強因子を制御することが可能であり (図 1), プラズモンカップリングと CA phonon の関係を解析する良いモデルである。この様な構造体を電子ビームリソグラフィで作製し、CA phonon および electron-phonon 緩和がプラズモンカップリングによりどの様な影響を受けるのか、フェムト秒近赤外過渡吸収分光を用いた時間分解スペクトルの bleaching peak shift と dynamics の解析から明らかにした[2]。その結果、表面プラズモンの共鳴周波数は、ナノギャップや偏光によって大きな影響を受けギャップ間隔に対しスケーリング則が成立するが、過渡吸収ダイナミクスや基底状態のブリーチング波長の周期的シフト (振動) は偏光方向やナノギャップに依存せずほぼ同様な振動周期を示した。従って、CA phonon はナノギャップの影響を受けず単一ナノ構造体に特有であり、プラズモンカップリングによる格子の softening は起きていないこと等が明らかになった[2]。一方、振動振幅はギャップ間隔が狭くなるほどより大きくなり、SPR バンドのシフトがスケーリング則の影響を受けている事が分かった。また面方向と対角線方向の breathing modes ($T = 2d/c_1$, c_1 は音速) が観測され、その解析からバルクの値より少し大きな Young 率を示す事がわかった。ガラス基板上に固定されていることが一つの要因と考えられる。

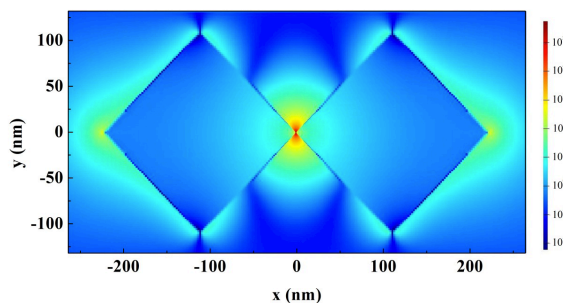


図 1. ギャップ構造を持つ金ナノプレートダイマーの電場増強 (FDTD 計算)

さらに、この様な構造体の CA phonon をダブルパルス励起による干渉を用いて制御した。二つのパルス間に遅延時間を適切に設けることにより、CA phonon の破壊的干渉および建設的干渉が起こる事を吸収変化と bleaching peak shift のダイナミクスから明らかにした。

b) 金-銀コアシェルナノロッドの CA phonon : 金ナノロッドをコアとし、厚みの異なった銀をシェルとするコアシェル型ナノロッドを用いて、CA phonon や electron-phonon 緩和が銀シェルの厚みやアスペクト比によってどの様な影響を受けるのか、フェムト秒分光により解析した[3]。金-銀コアシェルナノロッドでは breathing と extensional modes が観測され、CA phonon の振動周期から分光学的 Young 率を求めると、シェル厚みが 4nm で Young 率が増加したが、厚くなり過ぎると金ナノロッドよりも逆に低下した。高分解能 TEM による構造解析との対応から、厚み増加による界面の結晶粒界等が寄与しているものと考えられた。

【半導体量子ドット】 a) 半導体量子ドットのオージェ再結合ダイナミクス : CdTe QDs に複数個の励起子を生成させるとオージェ再結合 (時定数 τ_{Auger}) が誘起されるが、その粒径 (D) 依存性をフェムト秒過渡吸収分光法により解析した[4]。さらに、CdTe QDs よりも表面状態によって光物性が大きく影響を受ける事が知られている CdS QDs を用いて、オージェ再結合の表面欠陥依存性をフェムト秒分光により解析した[5]。その結果、オージェ再結合の粒径依存性は保護剤ないし表面欠陥に関係なくすべての試料でほぼ一致しており、 $\tau_{\text{Auger}} = D^6$ の関係が得られた。この事は、オージェ再結合が保護剤や表面欠陥などの界面一分子層程度の表面状態には依存しない事を示している。CdS の勾配構造を持つ CdTe QDs では粒径依存性が異なっており、界面のポテンシャル勾配に依存する電子状態がオージェ再結合に重要な寄与をすると考察された。一方、QDs のオージェ再結合はエネルギー保存のみで遷移が起こると考えられている。CdTe QDs の発光ダイナミクスの温度依存性と励起光強度依存性から、バルクのような活性化障壁が存在しないこと、オージェ再結合の終状態にフォノンが関与していることを明らかにした[6]。

b) 半導体量子ドットのマルチエキシトン分光 : CdTe QDs のマルチエキシトン分光において、ピコ秒時間分解発光スペクトルから Biexciton や Triexciton の結合エネルギーを解析した[6]。その結果、Biexciton の結合エネルギーは 30 ~ 60 meV, Triexciton は 80 ~ 160 meV と粒径の減少と共に大きくなり、CdSe QDs の値よりも大きく、励起子 Bohr 半径がより大きな CdTe で量子閉じ込め効果を強く受けていること、Triexciton は 1P 状態の性質を持っており、より分極しやすい為に結合エネルギーが大きい事が示唆された。

謝辞：この研究は、特定領域研究「光-分子強結合場」、「高次系分子科学」、および基盤研究 B の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] W. Huang, W. Qian, P. K. Jain, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **7**, 3227 (2007).
- [2] L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, and N. Tamai, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 053116 (2009); L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, and N. Tamai, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **221**, 164 (2011).
- [3] L. Wang, A. Kiya, Y. Okuno, Y. Niidome, and N. Tamai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054501 (2011).
- [4] Y. Kobayashi, L. Pan, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11783 (2009).
- [5] Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1051 (2011).
- [6] Y. Kobayashi and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17550 (2010).