

4B10

金ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴う近傍色素分子の蛍光寿命の変化

(東北大院理) 石田千緒, 千葉裕介, ○梶本真司, 堀本訓子, 福村裕史

【序】金属ナノ構造体近傍に存在する分子に光を照射すると、ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴う局所電場増強により、蛍光強度が増大することが報告されている¹。一方、金属表面近傍においては金属-分子間のエネルギー移動や電子移動等によって分子からの蛍光が消光されることが知られている。このため、プラズモンの増強電場による近接分子の蛍光強度や寿命への影響を定量的に観測することは難しい。そこで、本研究では2色の励起光を用いて表面プラズモンの励起と色素分子の励起を独立に行うことによって、金属ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴って近傍分子の蛍光寿命や強度がどのように変化するかを調べた。これらの結果から増強電場が近傍分子の励起緩和過程に与える影響について考察する。

【実験】ITO 基板上に金ナノワイヤー（直径~50 nm, 長さ~2 μm ）を固定し、さらに色素分子を分散させた高分子薄膜をスピコートして試料とした。色素分子としては N,N'-Bis(2,6-dimethyl-phenyl) perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide(PDI)及び RhodamineB を用い、それぞれ polymethylmethacrylate/toluene 溶液あるいは polyvinylpyrrolidone /methanol 溶液に溶解させ、スピコートした。色素分子の励起光としてフェムト秒パルスレーザー(515 nm, 200 fs, 35 MHz)を 100 倍の対物レンズを用いて試料に集光照射し、時間相関単一光子計数法によってその蛍光減衰曲線を得た。また、金ナノワイヤーの表面プラズモン励起には He-Ne レーザー(633 nm, 30 W/cm²)を単レンズを用いて試料に集光照射し、レーザー光照射に伴う色素分子の蛍光寿命の変化を観測した。

【結果と考察】Fig. 1 に PMMA 薄膜をスピコートした金ナノワイヤー基板の消衰スペクトルと PDI 高分子薄膜の励起及び蛍光スペクトルを使用したレーザー光の波長とともに示した。PDI 高分子

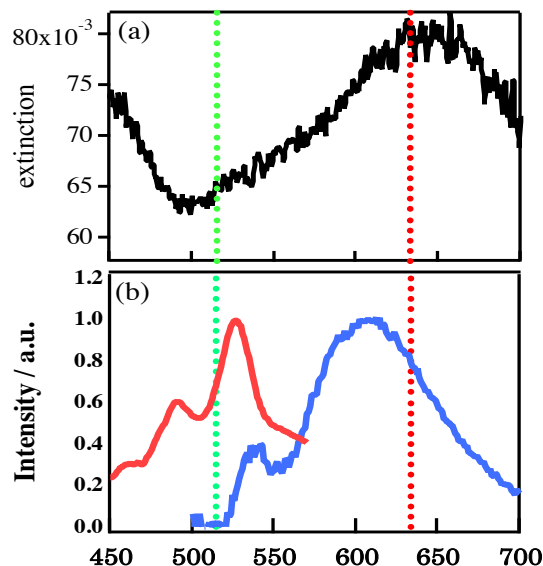


Fig.1 (a) 金ナノワイヤーの消衰スペクトル
(b) PDI 高分子薄膜の励起(赤線, 観測波長:600 nm)
及び蛍光スペクトル(青線, 励起波長:450 nm)
図中の破線は使用したレーザーの波長

溶液をスピコートすることによって得た薄膜からの発光スペクトルは溶液の発光スペクトルと異なっていた。これは薄膜化することにより PDI 分子が凝集し、エキシマーを形成しやすくなったためであると考えた²。Fig. 2 に 633 nm のレーザー照射に伴う PDI の蛍光減衰曲線の変化を示した。蛍光減衰曲線は照射の有無によらず単純な単一減衰曲線ではなく、2 成分を仮定したフィッティングによって蛍光寿命を求めた。その結果、633 nm の照射によって短寿命成分 τ_1 が 0.135 ns から 0.114 ns に短くなり、さらにその割合が増加していることが分かった。また、長寿命成分 τ_2 においてもわずかながら短寿命化が観測された。Fig.3 に 633 nm の照射光強度に対する短寿命成分の寿命の変化を示した。照射光強度が強くなると蛍光寿命が急激に短くなる様子が観測された。このような 633 nm の照射に伴う蛍光寿命の変化は金ナノワイヤーを含まない試料の場合

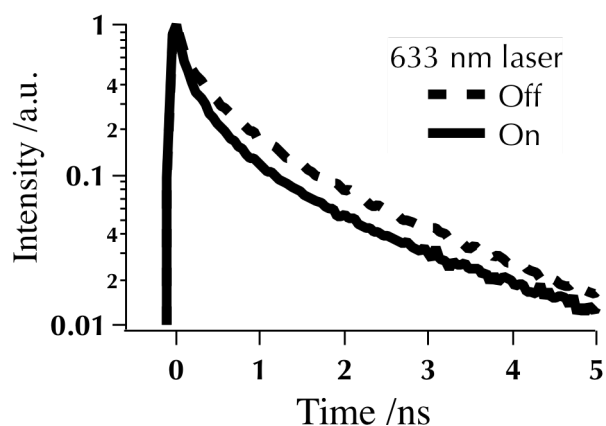


Fig.2 光照射(633 nm)に伴う蛍光寿命の変化
実線：光照射有り，破線：光照射無し

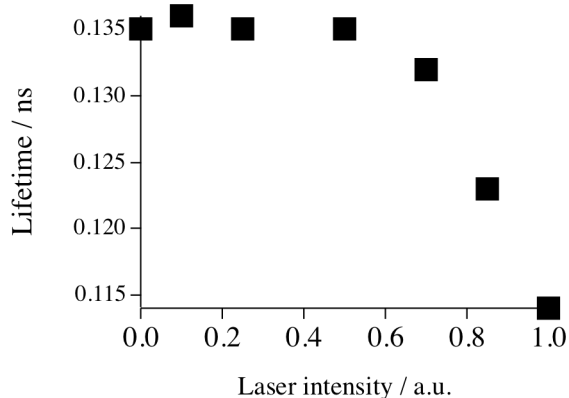


Fig.3 照射光強度の増大に伴う短寿命成分の蛍光寿命の変化

には観測されなかったことから 633 nm の照射による表面プラズモン励起によって近傍分子の蛍光寿命が短くなったと考えられる。一方、PDI とは異なる蛍光スペクトルを示し、633 nm 付近にあまり蛍光を発しない Rhodamine B を用いて同様の実験を行ったところ、633 nm の照射による蛍光寿命の変化は観測されなかった。この結果から PDI を試料とした場合には表面プラズモン励起に伴う増強電場によって誘導放出が起こっていると考えた。さらに、633 nm の照射時における蛍光強度の変化から、表面プラズモン励起に伴う近傍分子の蛍光寿命の短寿命化のメカニズムについて詳細に考察する。

参考文献

1. J. Nishii et al., *Adv. Mater.* **20**, 546 (2010)
2. G. Laurent et al., *Chem. Lett.* **38**, 332 (2009)