

4P064

金薄膜上のナノヴォイドにおける蛍光増強の顕微分光研究

(¹早大理工, ²分子研・総研大, ³JST さきがけ) ○市川 悟史¹, 岡本 裕巳², 井村 考平^{1,3}

【序】金属ナノ構造に光を照射した際に生じるプラズモン励起は、光電場を増強するため、近接して存在する分子の蛍光やラマン散乱の増強に有効である。最近、著者らのグループは、金からの二光子発光を用いて、金属膜に作製したヴォイド（空孔）周辺でもプラズモン励起が起こることを報告した¹⁾。本研究では、金薄膜に円形のナノヴォイドを作製し、ヴォイドの蛍光増強媒体としてのポテンシャルとその増強機構を、近接場光学顕微鏡を用いて解明することを目的とする。

【実験】ナノヴォイド構造は、ポリスチレン球の自己集合、金薄膜蒸着、ポリスチレン球の溶解除去の三段階で作製した。測定試料は、ナノヴォイド構造に蛍光色素ローダミン6Gの水溶液を塗布乾燥させることで作製した。試料の蛍光像、透過像、二光子励起像は、開口型近接場光学顕微鏡（SNOM）を用いて測定した。SNOM測定では、全走査点においてスペクトルを取得した。蛍光測定には532 nmレーザーを、透過測定にはキセノンランプを、二光子測定にはモードロックチタンサファイアパルスレーザーをそれぞれ光源として用いた。

【結果と考察】図1(a)-(d)にナノヴォイド構造の走査型電子顕微鏡（SEM）像、蛍光像、透過像、二光子励起像をそれぞれ示す。図2に、図1の破線部における断面プロファイルを示す。図1(a)のSEM像において、明部は金薄膜に、暗部はヴォイドに相当する。SEM像を注意深く観察すると、ナノヴォイドの辺縁部分では、薄膜が崩壊した微小なナノ微粒子が多数存在することがわかる。これはポリスチレン球を除去する過程で生成したものである。透過像（図1(b)）では、ガラス部分は明部、また金薄膜部分は暗部として観察され、全体的な特徴はSEM像と良く一致する。透過像の偏光特性について測定した結果、偏光により観察される像に大きな差異は認められなかった。

蛍光像（図1(c)）では、ナノヴォイドが均一な明部として観測されるのではなく、ヴォイドの辺縁部において蛍光の増強が観測される。一方、金薄膜部分では、蛍光が弱く観測される。金薄膜部分では、金薄膜の吸収や励起分子から金属へのエネルギー移動により蛍光が消光されていると考えられる。ヴォイド辺縁部で観測される蛍光の増強は、この部分において消光よりも増強効果の方が優勢であることを示す。また、蛍光スペクトルの解析から、ヴォイド内部と増強の顕著な辺縁部では、スペクトルが大きく変化しないことが明らかとなった。このことは、蛍光放出過程は蛍光増強に強くは関与していないこと示唆する。

二光子励起像（図1(d)）からは、ナノヴォイドの辺縁部分において発光が強く観測されることが分かる。二光子励起過程では、電場増強部が明部として観察される。二光子励起像と蛍光像を比較すると、電場増強部が蛍光増強部と概ね一致する。励起波長により増強部位が変化しないと考えると、このことは、光電場増強が蛍光増強に大きな影響を及ぼすことを示している。さらに、図2(c,d)を詳しく比較すると、二光子励起の場合と比べて、蛍光像の増強部の方が、プロファイルがヴォイド中央に向かって緩やかに広がることが分かる。両者の違いは、励起過程の違いに起因するのではなく、輻射過程などの違いに起因すると考えられる。

蛍光の発光速度 γ_{em} は、励起速度 γ_{exc} と量子収率 $Q = \gamma_f / (\gamma_f + \gamma_{nr})$ を用いて、

$$\gamma_{em} = \gamma_{exc} Q = \gamma_{exc} \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (1)$$

と表される。ここで γ_r と γ_{nr} は、それぞれ励起状態の輻射減衰速度と無輻射減衰速度である。蛍光が増強する要因として、励起速度 γ_{exc} の上昇と輻射減衰速度 γ_r の上昇の2つが考えられる。本研究で使用したローダミン6Gの量子収率は励起波長532 nmにおいて約1であり、輻射減衰速度の変化により、観測された蛍光増強を説明することはできない。一方、励起速度 γ_{exc} は遷移双極子モーメント \mathbf{p} と局所励起電場 \mathbf{E} を用いて次式のように表せる。

$$\gamma_{exc} \propto |\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}|^2 \quad (2)$$

この式から、局所電場の増大により、励起速度が高くなることが予想される。プラズモン励起によって生じる増強光電場は、見かけ上、励起光強度が高くなることに対応する。通常ファーフィールドの励起では、増強部以外では、光電場強度が小さくなるために蛍光は弱くなり、光照射領域全体で考えると蛍光の増強は観測されない。一方、近接場での局所励起では、光増強場の空間スケール(<50 nm)と光照射領域の空間スケール(~60 nm)が同程度となるため、増強部位を可視化することが可能となる。以上の理由から、蛍光像において観測された増強部位は、光電場増強部位を反映していると考えられる。二光子励起の結果と合わせて考えると、このことは、励起波長により増強部位が変化しないことを示しており、光電場増強に避雷針効果が重要な役割を果たしていることを示唆する。

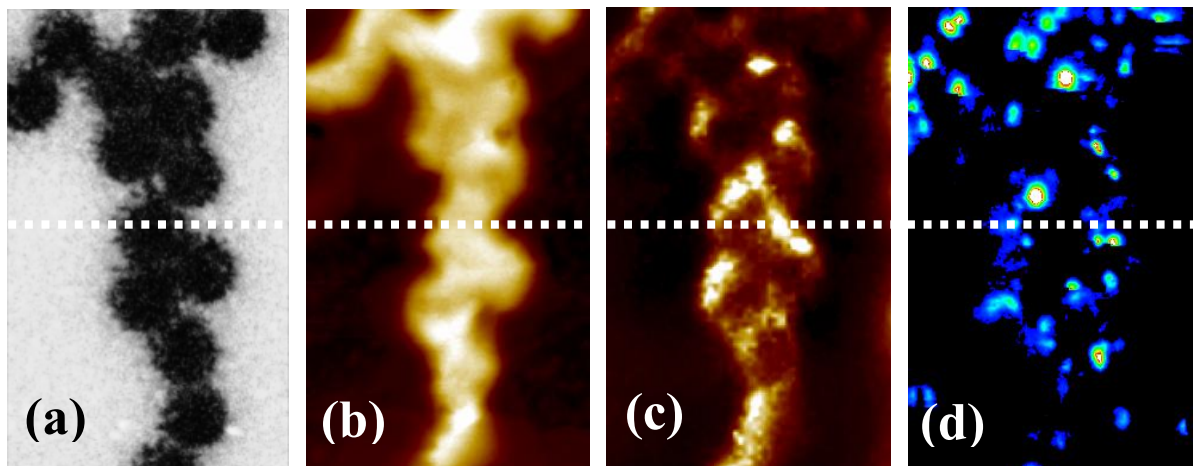


図1 作製したナノヴォイドの (a) SEM 像, (b) 透過像 (観測波長 830 nm), (c) 蛍光像 (励起波長 532 nm), (d) 二光子励起像 (励起波長 800 nm)。イメージサイズ: 3.5 μm \times 2 μm 。

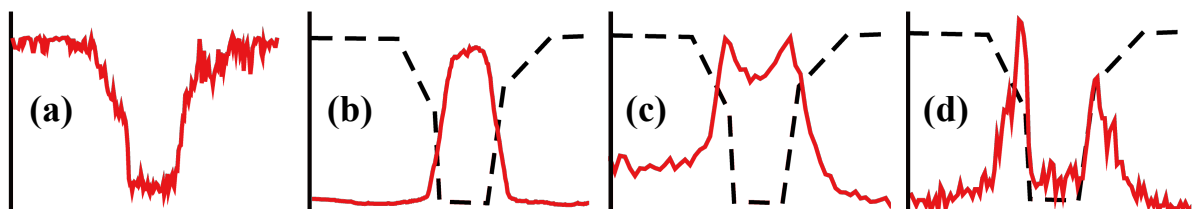


図2 図1の破線の断面図。(a) SEM 像, (b) 透過像, (c) 蛍光像, (d) 二光子励起像。破線は、SEM 像より得られたヴォイドの概形を示す。

【参考文献】

[1] S. I. Kim, K. Imura, S. Kim, and H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **115**, 1548 (2011).