

3P-065

二色のレーザーを用い独立に色素及び表面プラズモンを励起した際の
金ナノワイヤー近傍色素分子の蛍光寿命変化

(東北大院理) ○千葉裕介, 石田千緒, 梶本真司, 堀本訓子, 福村裕史

Fluorescence lifetime changes of dyes near gold nanowires by surface plasmon excitation: Independent excitation of dyes and surface plasmon by using two-color lasers.

(Tohoku Univ.)○Yusuke Chiba, Chio Ishida, Shinji Kajimoto, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

[緒言] 金属ナノ構造体近傍の分子に光を照射すると、金属ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴い電場が局所的に増強され、蛍光強度が増大されることが知られている¹。一方、金属と分子間のエネルギー移動等のために金属ナノ構造体近傍の分子からの蛍光が消光されることも報告されている²。これまでの報告では、分子の励起と表面プラズモン励起を同一の光で行っているために、表面プラズモン励起に伴う分子の緩和と金属による消光の影響を区別することは難しい。そこで、本研究では二色のレーザーを用いて表面プラズモン励起と色素分子励起を独立に行うことで、表面プラズモン励起した際の近傍色素分子の蛍光寿命および蛍光強度がどのように変化するかを調べた。これらの結果から近傍分子を励起した際の緩和過程について考察した。

[実験] ITO基板の上に金ナノワイヤー(直径~50 nm, 長さ~2 μm)を固定し、さらに色素分子を溶解させた高分子溶液をスピコートし、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) を用い、polymethyl methacrylate(PMMA)/ toluene溶液に溶解させた。また、色素の濃度は溶液に対する濃度である。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)を用い、時間相関単一光子計数法により蛍光減衰曲線を得た。また、表面プラズモン励起にはHe-Ne レーザー(633 nm, 30 W/cm²)を用い、表面プラズモン励起に伴う色素分子の蛍光寿命変化を観測した。

[結果と考察]

Fig.1に10⁻⁴ M PDI/ PMMA薄膜における633 nmのレーザー光照射に伴う蛍光減衰曲線の変化を示す。蛍光寿命は蛍光減衰曲線を二

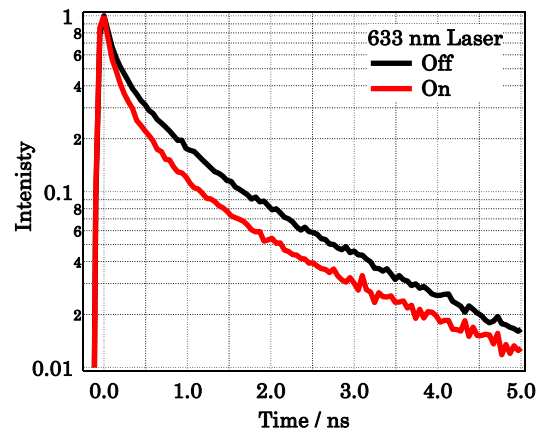


Fig.1 表面プラズモン励起(633 nm)に伴うPDI(10⁻⁴ M)の蛍光寿命の変化(励起光 515 nm)
黒線：光照射無, 赤線：光照射有

成分と仮定したフィッティングによって求めた。その結果、表面プラズモン励起に伴って短寿命成分 τ_1 が0.212 nsから0.184 nsに変化し、さらにその割合が増加していた。長寿命成分 τ_2 も1.601 nsから1.547 nsに変化した。また、633 nm励起に伴い蛍光強度が20%増加した。

Fig.2に 10^{-5} M PDI/ PMMA薄膜における633 nmのレーザー光照射に伴う蛍光減衰曲線の変化を示す。フィッティングの結果、 10^{-5} Mの薄膜では633 nm照射の有無によらず一成分となった。寿命成分 τ は表面プラズモン励起に伴って3.723 nsから3.676 nsに短くなったが、Fig.1のような大きな変化は見られなかった。また蛍光強度の増加も5%程度であった。

これらの試料について蛍光減衰曲線を取得したのと同じ箇所でも測定した蛍光スペクトルをFig.3に示す。励起波長は515 nmである。 10^{-4} Mの蛍光スペクトルでは、PDI分子が凝集しエキシマーを形成していると考えられる³。

このように表面プラズモン励起に伴い分子の蛍光強度の増強及び蛍光寿命の短寿命化を観測した。これらの結果から、輻射緩和速度定数の増加が示唆され、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られる。また 10^{-5} Mで変化が観測されなかったことから、プラズモンバンドとの重なりが大きいと蛍光強度の増強および蛍光寿命の短寿命化が観測されるのではないかと考えられる。本発表では、別の色素分子についても同様の実験を行い、表面プラズモン励起に伴う輻射緩和速度の増加について報告する。

【参考資料】

1. Rizia Bardhan et al., *ACS NANO*, **3**, 744(2009)
2. A. Jaiswal et al., *Plasmonics*, **6**, 125(2011)
3. G. Laurent et al., *Chem. Lett.*, **38**, 332(2009)

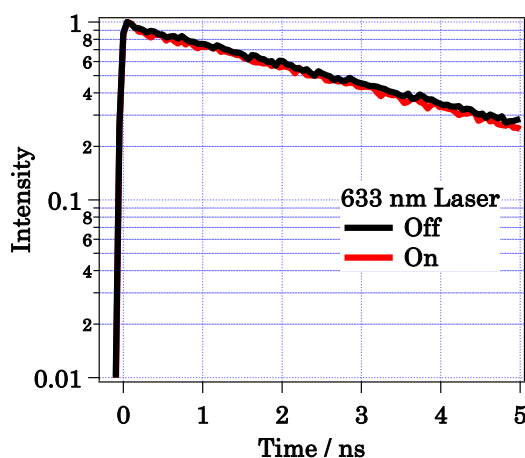


Fig.2 表面プラズモン励起(633 nm)に伴うPDI(10^{-5} M)の蛍光寿命の変化(励起光 515 nm)
黒線：光照射無, 赤線：光照射有

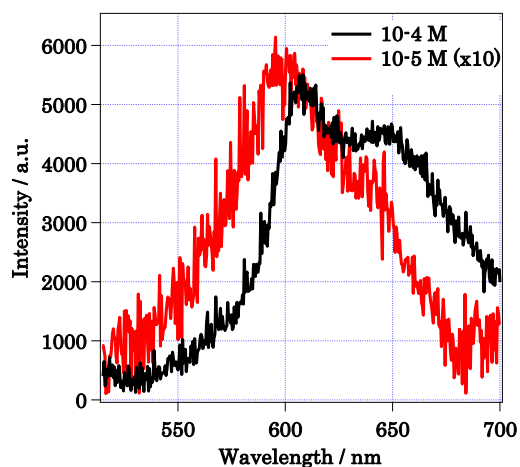


Fig.3 PDIの蛍光スペクトル(励起波長: 515 nm)
黒線： 10^{-4} M, 赤線： 10^{-5} M ($\times 10$)