4P035

シリカコート金ナノ粒子を用いた蛍光増強とレーザー発振の試み

(早稲田大学)　○西角友維，井村考平

Toward plasmonic lasing with gold silica core-shell nanoparticles

(Waseda Univ.)　○Yui Nishikado, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ粒子は，プラズモン共鳴と呼ばれる自由電子の集団電子振動により特異な光学特性を示す。プラズモンは光の閉じ込め効果を示し，新奇な光-物質相互作用を誘起することが期待される。例えば，プラズモンによる光増強場により，近接して存在する色素分子のラマン散乱や蛍光を増強することができる。また，ナノ粒子が基板上で密集し空間的にランダムに分布した媒質では，条件により多重散乱と干渉効果による光の強局在が起こる。この系にレーザー色素が混在すると，ランダム媒質内に形成される微小共振器によりレーザー発振を実現することが可能である。このようなランダム媒質を用いたレーザー発振を，ランダムレージングと呼ぶ。ランダムレージングの研究は，主に固体試料を用いて行われてきた。溶液試料でランダムレージングが実現されれば，レーザー媒質に柔軟性を導入することができる。本研究では，シリカコーティングした金ナノ粒子(コアシェル粒子)を用いて，ナノ粒子近傍での蛍光増強を誘起し，溶液中でランダムレージングを実現することを目的とした。

【実験】コアシェル粒子は，ナノ粒子合成とシェル形成の二段階のプロセスで合成した。この合成では，まず $HAuCl_4$，クエン酸三ナトリウム，$NaBH_4$，アスコルビン酸を用いて，金ナノ粒子を合成し，その後に，オルトケイ酸テトラエチルを用いて，シリカ膜のコーティングを行った。合成した試料の特性は，透過型電子顕微鏡(TEM)および吸収分光特性により評価した。また，ナノ粒子による蛍光増強に関する知見を得るために，合成した試料溶液に蛍光色素(ローダミン 6G)を加えて蛍光測定(励起波長 532 nm)を行った。また，離散双極子近似(DDA)計算により，金ナノ粒子ランダム構造体の電場増強度の励起波長依存性を検討した。さらに，合成した試料溶液について，励起波長 532 nm でのレーザー発振を試みた。

【結果と考察】図 1(a, b)に，合成した金ナノ粒子，コアシェル粒子の TEM 像をそれぞれ示す。図中の暗部は金ナノ粒子に，その周囲の灰色部はシリカ部分に帰属される。図 1(b)から，直径約 40 nm の金ナノ粒子の周囲約 15 nm がシリカでコーティングされていることがわかる。合成した直径約 40 nm の金ナノ粒子に対し，添加量や反応時間を調節することで，数～15 nm 範囲のコーティング厚を調節できることが明らかとなった。図 2 に，合成した金ナノ粒子とコアシェル粒子の消衰スペクトルを示す。黒線は金ナノ粒子，赤線はコアシェル粒子の測定結果である。金ナノ粒子では 540 nm 付近にプラズモン共鳴ピークを示し，コアシェル粒子ではこのピークが 545 nm にシフトして観測された。コアシェル粒子では，金ナノ粒子の近傍の屈折率が変化

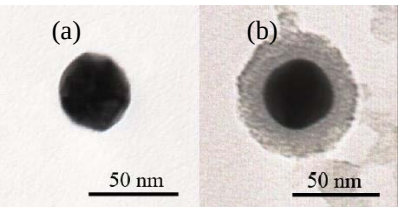

図 1　金ナノ粒子, コアシェル粒子の TEM 像。

するため，プラズモン共鳴が長波長側にシフトすると推測される。そこで Mie 散乱理論を用いて，金ナノ粒子とコアシェル粒子の散乱スペクトルをシミュレーションした。その結果，確かにコーティングによりプラズモン共鳴が長波長シフトすることが明らかとなった。

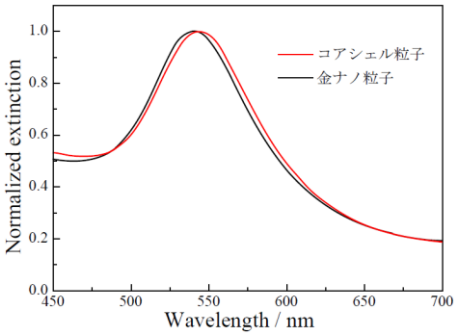

図 2 金ナノ粒子(直径 40 nm)，コアシェル粒子 (コア直径 40 nm，シェル厚 15 nm)の消衰スペクトル。

図 3 に，コアシェル粒子と蛍光色素の混合試料における，蛍光スペクトルの粒子濃度依存性を示す。励起波長は 532 nm である。試料は，粒子濃度約 5×10^{10} 個/mL のコアシェル粒子溶液に，1.0×10^{-3} mol/L のローダミン溶液を加えて混合調製した。図 3 中の数値はこれを相対値で表し，1.0 は濃度約 5×10^{10} 個/mL のコアシェル粒子溶液，0 はコアシェル粒子を含まないローダミン色素溶液であることを示す。図 3 より，コアシェル粒子の粒子濃度を高くするほど，スペクトルピークは長波長側へシフトすることがわかった。図 4 に，金ナノ粒子/コアシェル粒子と蛍光色素の混合試料における，蛍光強度の粒子濃度依存性を示す。励起光は 532 nm，蛍光強度は積分強度である。試料濃度は，図 3 と同様に粒子濃度約 5×10^{10} 個/mL を 1.0 としたときの相対濃度である。図 4 より，金ナノ粒子の場合，粒子濃度が高いほど蛍光強度が減少することが確認された。この結果は，金ナノ粒子ではローダミン分子から金に励起エネルギー移動が起こり，蛍光が消光するためであると解釈される。一方コアシェル粒子では，粒子の相対濃度が 0.1-0.5 の範囲において，ローダミン単体と比べて蛍光強度が増大することが明らかとなった。これは，金表面のシリカ層により消光過程が抑制され，粒子近傍の光増強場による蛍光の増強が優勢となることを示唆している。

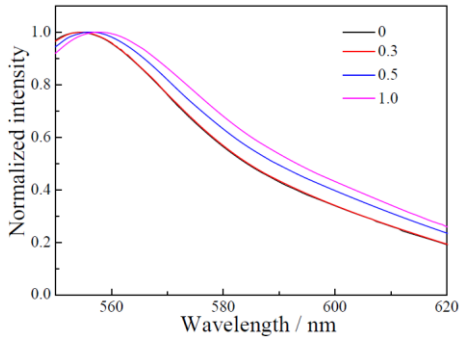

図 3 コアシェル粒子とローダミン混合試料の蛍光スペクトルの粒子濃度依存性。数字は溶液中のコアシェル粒子の相対濃度。1.0 はコアシェル粒子濃度約 5×10^{10} 個/mL。

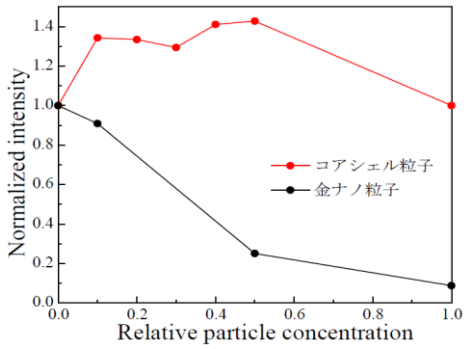

図 4 金ナノ粒子，コアシェル粒子とローダミン混合試料の蛍光強度の粒子濃度依存性。

蛍光が最も増強されるコアシェル粒子の高濃度溶液にローダミン分子を導入し，励起光強度を 0 kW/cm^2 ～100 kW/cm^2 の範囲で調整して発光スペクトルを測定した。DDA 計算により電場増強度の粒子密度依存性をシミュレーションした結果，粒子密度はレーザー発振を実現できる程度であることが明らかとなっている。しかし，現時点でレージングの確認には至っていない。励起光照射後に，セル表面にコアシェル粒子が凝集したと推測される堆積物が析出するなどの問題があることがわかっている。堆積物の除去や励起光強度の高出力化など，ランダムレージングの検討を進めている。