

金ナノ粒子の線形光学特性と非線形光学特性の相関の究明

(早大院理工) ○馬 昭明, 井村 考平

Correlations between linear and non-linear optical properties of gold nanoparticles

(Waseda Univ.) ○Shomin Ma, Kohei Imura

【序】 貴金属ナノ構造体において誘起される自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴は、構造体近傍での光電場の閉じ込めなど特異な光学特性を示す。プラズモンによりナノ空間スケールで光電場が増強され、非線形光学過程を効率的に誘起することができる。二光子誘起発光は非線形光学過程の一つであり、金ナノ粒子の場合、近赤外光の二光子吸収により可視発光が誘起される。金ナノ粒子の二光子誘起発光は生体イメージングやセンサーなどへの応用が期待されている。二光子誘起発光の特性は励起されるプラズモン共鳴の特性に依存すると推測される。本研究では、金ナノ粒子の二光子誘起発光とプラズモン分光特性を単一粒子レベルで測定し、プラズモンの線形応答と非線形応答の相関を究明することを目的とした。

【実験】 試料は、化学的に合成した金ナノロッドおよび金ナノディスクをガラス基板上に分散させ作製した。試料の線形光学特性は、暗視野光学顕微鏡を用いた散乱スペクトル測定により評価した。また、試料の非線形光学特性は、共焦点光学顕微鏡を用いた金ナノ粒子の二光子発光測定により単一粒子レベルで評価した。二光子発光はモードロックチタンサファイアレーザー（中心波長 750 nm~ 850 nm, パルス幅 < 70 fs）を用いて励起した。二光子発光強度の励起波長依存性および入射偏光依存性、さらには発光スペクトルの粒子形状依存性を測定した。

【結果と考察】 図 1 に単一金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の散乱スペクトルを示す。図中の実線は実測スペクトルを、点線はガウス関数を用いた成分分析の結果を示す。破線は各成分の加算結果を示す。波長 500 nm 近傍のスペクトル成分はロッドの短軸方向に分極した横プラズモンモードに、波長 800 nm 付近のピークはロッドの長軸方向に分極した縦プラズモンモードに帰属される。縦プラズモンモードはチタンサファイアレーザーの発振帯域とオーバーラップするため、このレーザー光により共鳴的に二光子発光が誘起できると

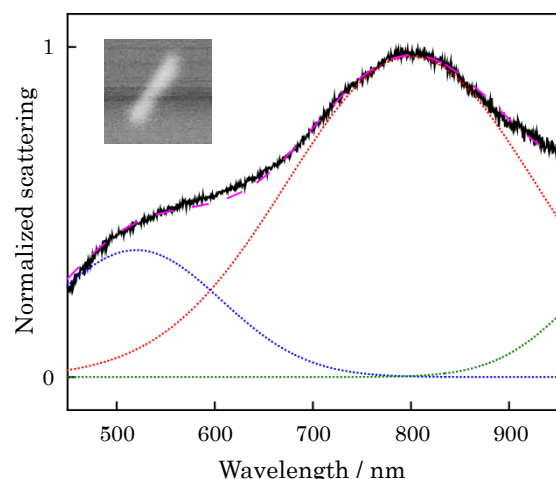


図 1. 金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の散乱スペクトル。実線は実測スペクトル、点線はガウス関数による成分分析の結果を示す。破線は各成分の加算曲線を示す。挿入図はロッドの電子顕微鏡像を示す。

考えられる。縦プラズモンモードのバンド幅は成分分析の結果から約 280 nm であることが分かる。スペクトルのバンド幅はプラズモンの位相緩和時間と関係し、観測されたバンド幅から位相緩和時間は 2.3 fs であることが明らかとなった。

図 2 に図 1 と同じ金ナノロッドにおいて測定した二光子発光強度の励起波長依存性を示す。発光強度はプラズモン共鳴波長付近で最大となることから、二光子発光はプラズモン共鳴により効率的に誘起されることが分かった。また二光子励起スペクトルのバンド幅は約 150 nm であり、散乱スペクトルのバンド幅 280 nm と比べて狭くなることが明らかとなった。これは非線形性に起因したバンド幅の減少と解釈される。

発光強度の入射偏光依存性の測定を行ったところ、入射偏光がロッドの長軸に平行な場合、すなわち縦方向のプラズモンモードが励起される条件で発光強度が最大になることが分かった。さらに発光強度は入射偏光角 θ に対して $\cos^4\theta$ の依存性を示した。一連の測定を異なるサイズの粒子に対して行ったところ、プラズモンの位相緩和時間が長いものは発光の入射偏光依存性が $\cos^2\theta$ になることが分かった。これらの粒子ではプラズモン共鳴が一光子励起されるため、二光子の励起過程では一光子の段階的な励起が起こると考えられる。したがって中間状態（プラズモン）の寿命により異なる入射偏光依存性が観測されたと解釈される。

図 3 に単一金ナノロッド(直径 40 nm, 長さ 130 nm)の二光子発光スペクトルを示す。波長 620 nm 付近のピークは金のバンド間遷移に帰属される。金ナノディスクの発光スペクトルは波長 620 nm 付近にショルダーが観測される。金の二光子発光はバンド間遷移に起因する。したがって観測される発光スペクトルは形状に依存しないと考えられる。金ナノロッドと金ナノディスクで観測された発光スペクトルの違いは、発光の放出過程でプラズモン共鳴が関与していることを示唆する。

以上の通り、金ナノ粒子の二光子誘起発光は励起および発光過程の両方においてプラズモンによる共鳴効果が関与することが明らかとなった。

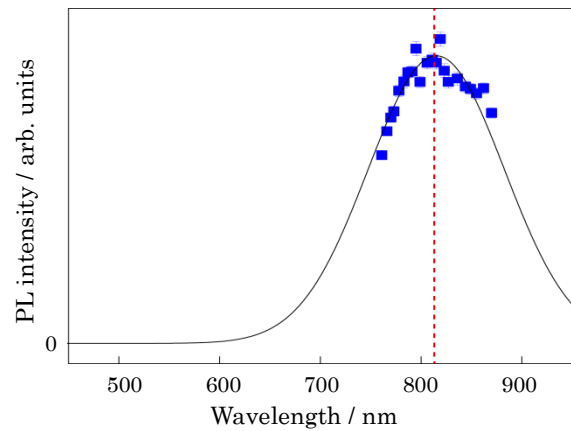


図 2. 金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の二光子発光強度の励起波長依存性。■は実測点, 実線はガウス関数によるフィットの結果, 破線はプラズモン共鳴波長を示す。

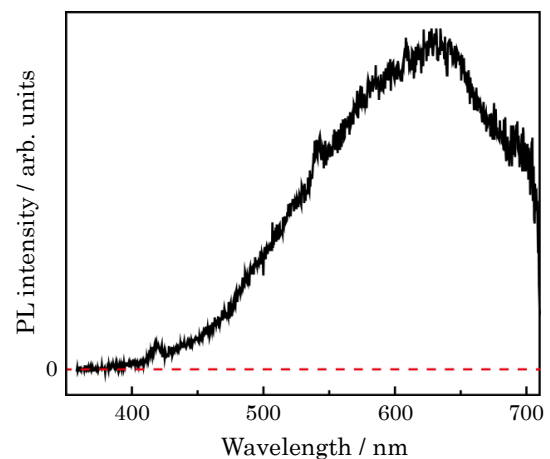


図 3. 金ナノロッド(直径 40 nm, 長さ 130 nm)の二光子発光スペクトル。破線はベースラインを示す。