

## テンプレートフリー金ナノ粒子配列構造体の作製と その光励起空間モードの可視化

(早大院理工) ○内田多佳子, 今枝佳祐, 井村考平

### Visualization of optical field distributions excited on template-free self-assembled gold nanoparticles

(Waseda Univ.) ○Takako Uchida, Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ微粒子は、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴により微粒子近傍に光増強場を誘起する。集合体では、個々の粒子に励起されるプラズモン間の相互作用により光電場のさらなる増強効果が期待され、化学反応場や分子センサーへの応用が考えられている。前回の討論会では、ポリスチレン (PS) 自己集合体をテンプレートとして、金ナノ粒子配列構造体の作製法を確立し、顕微分光法によって作製した構造体の光学特性およびラマン活性を評価し報告した。本研究では、この作製法をさらに発展させ、テンプレートフリーの配列構造体を作製した。また、散乱スペクトル測定および理論計算により、金ナノ粒子配列構造体の光特性にテンプレートが及ぼす影響を評価した。さらに、顕微分光イメージングにより、ナノ粒子集合体における光励起空間モードの可視化を行った。

【実験】本研究で開発したテンプレートフリー金ナノ粒子配列構造体作製法の概略図を図 1 に示す。この作製法では、まず、

(1) ガラス基板の上に PS 球 (直径 500 nm) を滴下し、密閉した容器の中で 24 時間静置して乾燥させ、PS 自己集合体を形成させる。

次に、(2) PS 自己集合体にポリビニルアルコール (PVA) をスピコートしてテンプレートを作製する。続いて、(3) 作製したテンプレートに金ナノコロイド溶液 (粒子直径 100 nm) を展開し、自己集合により金ナノ粒子配列構造を作製する。最後に、(4) 作製した基板をトルエンに浸すことで、テンプレートである PS 自己集合体を取り除いた金ナノ粒子配列を作製する。

作製した金ナノ粒子配列の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価し、その光学特性は暗視野顕微鏡を用いた散乱スペクトル測定および離散双極子近似に基づく理論計算により評価した。作製した構造体の光電場と空間モードの可視化には、金の二光子発光を励起して顕微分光イメージング (励起波長 800 nm) を行い、作製した金ナノ粒子配列構造体の可視化を行った。さらに、増強効果に関する知見を得るため、ラマン活性色素分子 (ローダミン 6G) を試料表面にスピコートし、顕微ラマン分析 (励起波長 633 nm, 785 nm) を行った。

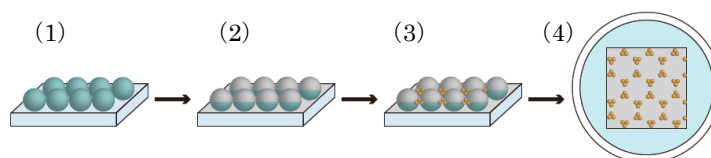


図 1. テンプレートフリー金ナノ粒子配列構造作製法の概略図。  
(1) PS 球を展開・乾燥後、自己集合体を形成。(2) PVA を滴下し、テンプレートを作製。(3) 金ナノ粒子を導入し、配列構造体を作製。(4) 作製した基板をトルエンに浸し、PS 球を除去。

【結果と考察】図2にPS自己集合体を除去した、テンプレートフリー金ナノ粒子配列構造のSEM像を示す。図中の明部は、金ナノ粒子(直径100 nm)部分に相当する。図2および表面形態像測定から、六角配列を保持したテンプレートであるPS自己集合体が除去されていることがわかる。

図3に、作製した配列構造体において測定した散乱スペクトルを示す。図より、可視から近赤外域にかけて複数のピーク波長が観測されることが分かる。図3中の破線は、離散双極子近似を用いて計算した配列構造の散乱スペクトルを示す。図から、シミュレーション結果が実験結果を定性的に再現することが分かる。シミュレーション結果の解析から、波長510 nmの共鳴帯が単量体プラズモン、波長640 nmが三量体プラズモン、波長880 nmが三量体対のプラズモン共鳴に帰属されることが明らかとなった。650 nm付近には複数の共鳴帯が観測されるが、これは粒子間距離が変化することで共鳴ピークがシフトすることに起因する。三量体対のプラズモンは三量体間距離が近づくにつれてピーク強度は増加し、レッドシフトすることが明らかとなった。

図4に、ローダミン分子をスピコートした配列構造およびガラス基板上で測定した表面増強ラマン散乱スペクトル(励起波長633 nm, <0.4 mW, スポット径 ~4 μm)を示す。赤線は金ナノ粒子配列, 黒線はガラス基板の結果を示す。金ナノ粒子配列では、ラマンピークが観測され、ピークはそれぞれローダミン分子の振動モードに帰属される。一方、ガラス基板上ではラマン信号は確認されない。このことから、作製した構造体では、ラマン信号が著しく増大することが明らかとなった。テンプレートフリー配列体で観測されたラマン強度は、テンプレートがある場合と比較して約2.0倍であった。さらに、試料の二光子励起測定を行った結果、金ナノ粒子配列構造体近傍において光電場が極めて増強することが明らかとなった。また、金ナノ粒子集合構造の配向に依存した偏光特性を示すことが明らかとなった。

以上のように、多段階の自己集合プロセスにより、テンプレートフリー金ナノ粒子配列の作製法を開発し、ナノ粒子集合体に特有な光励起状態が誘起されることが明らかとなった。この光励起状態は、光化学反応の応用に有効であると期待される。

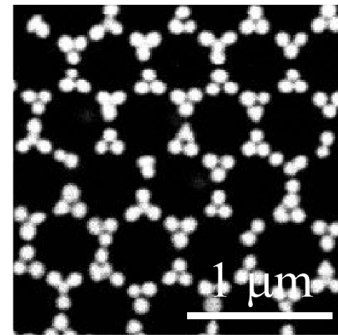


図2. 作製した金ナノ粒子(直径100 nm)配列構造のSEM像。

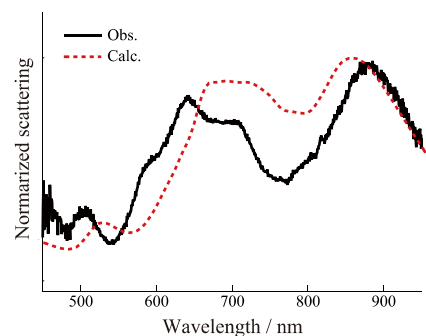


図3. 作製した金ナノ粒子配列構造の散乱スペクトル。実線: 実測, 破線: シミュレーション。

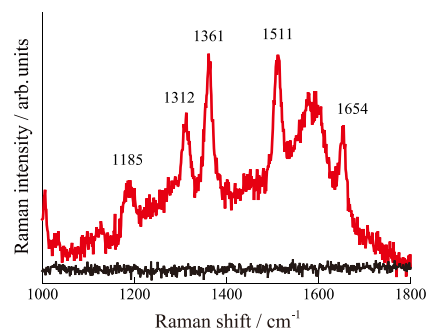


図4. ローダミン6Gのラマン散乱スペクトル。赤線: テンプレートフリー金ナノ粒子配列, 黒線: ガラス基板。励起波長633 nm。