

## 金ナノプレート近傍の蛍光増強におけるプラズモンモード依存性

<sup>1</sup>早大院・先進理工

○長谷川誠樹<sup>1</sup>, 今枝佳祐<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1</sup>

### Plasmon mode dependence on fluorescence enhancements near single gold nanoplates

○Seiju Hasegawa<sup>1</sup>, Keisuke Imaeda<sup>1</sup>, Kohei Imura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of advanced Science and Engineering, Waseda Univ., Japan

**【Abstract】** Plasmon induced fluorescence enhancement has been widely studied because of potential applications such as biosensing and nanooptical devices. Higher-order plasmon resonances induced in gold nanoplates are promising for tightly confining optical fields compared to the dipolar mode. Fluorescence enhancement due to high-order plasmons has been little studied, however. We found recently that multiple plasmon resonances are excited in gold nanoplate. In this study, we examined plasmon enhanced fluorescence near single gold nanoplates using a time-resolved fluorescence microscopy. We found from this study that fluorescence enhancement is strongly depends on the plasmon mode excited in the gold nanoplate.

**【序】** 金属ナノ粒子に励起されるプラズモン共鳴は、光閉じ込め効果により光電場を増強する。増強光電場は、構造に近接して存在する色素分子からの蛍光を増強する。このプラズモン誘起蛍光増強は、高感度蛍光検出を実現することからバイオやナノ光デバイスなどへの応用が期待され、これまでに精力的に研究が行われている。しかし、従来の研究は、双極子プラズモンモードに関するものがほとんどであり、より大きな光閉じ込め効果が予想される高次プラズモンについては研究が行われていない。最近我々は、大きさがサブ $\mu\text{m}$ 程度の三角形金ナノプレートにおいて多数の高次プラズモン共鳴が可視から近赤外域に共鳴励起されることを明らかにした[1,2]。本研究では、金ナノ三角形プレートに励起されるプラズモンモードを群論解析し、その空間分極特性を明らかにすることを目的とした。また、プレート近傍での蛍光増強過程を動的可視化し、蛍光増強におけるプラズモンモード依存性を明らかにすることを目的とした。

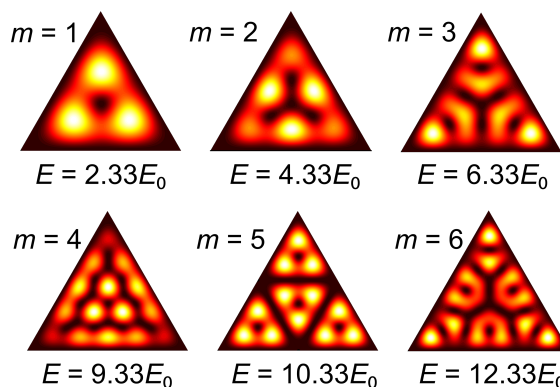
**【方法 (実験・理論)】** 試料は、化学合成した金ナノプレートをガラス基板上に分散し、その上からポリビニルアルコール (PVA) をスピコートして作製した。金ナノプレートの光学特性は、暗視野散乱スペクトル測定と電磁気学シミュレーション (有限差分時間領域, FDTD 計算) により評価した。また、試料に蛍光色素 (ローダミン 6G) をスピコートして、プレート近傍での増強効果を定常および時間分解二光子蛍光イメージングにより評価した。試料の二光子励起にはモードロック Ti: S レーザー (励起波長 820 nm, 繰り返し周波数 80 MHz) を光源として用いた。時間分解蛍光測定には、時間相関単光子係数 (TCSPC) 法を用いた。

**【結果・考察】** 図 1 に正三角形無限井戸型ポテンシャル中の粒子の固有関数の二乗振幅像を示す。これまでの研究から、金ナノプレートに励起されるプラズモンモードと図 1 に示す固有モードが一致することが明らかとなっている [2]。群論を用いた解析より、図 1 はプレート面内に分極したモードに分類される。これらのモードは、固有

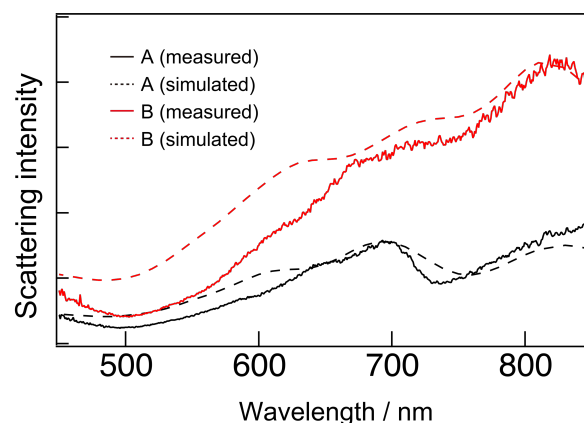
エネルギーの低いものから、 $m = 1, 2, \dots$ と表せられる。図2に、2つの三角形プレート(A, B)の暗視野散乱スペクトル(実測)とシミュレーション結果を示す。プレートA, Bの形状は、それぞれ1辺420 nm, 780 nmである。図から、実測と計算結果がよく一致していることがわかる。観測されるピーク波長での空間モードの考察から、プレートAで観測されるピーク(820 nm)は $m = 2$ 、プレートBで観測されるピーク(820 nm)は $m = 3$ のプラズモンモードにそれぞれ帰属される。サイズの異なる金ナノプレート近傍で観測した蛍光増強度をまとめた結果を図3に示す。ここで、蛍光増強度は、プレートで観測される発光強度をガラス基板上の強度との比である。プレートと蛍光色素の間にスペーサを入れているため、蛍光消光が抑制され、蛍光増強のみが観測される。図から、ほとんどの金ナノプレートにおいて発光強度が約5倍であることがわかる。一方、一辺の長さが約750 nmのプレート(プレートB)において、蛍光増強度が著しく高くなることもわかる。電場増強効果の定量的な評価を行うためにFDTD法を用いて金プレート近傍の電場増強度のシミュレーションを行った結果、プレートの表面から10 nmでの電場増強度はプレートAで約1.5倍、プレートBで約2.1倍であることが明らかとなった。二光子発光強度は電場強度の4乗に比例するため、計算からは蛍光増強度はプレートAで約5倍、プレートBで約19倍となる。これらの結果は実験結果と非常によく一致する。プレートA, Bでは励起されるプラズモン共鳴モードが異なる。つまり、以上の結果はプラズモンモードにより光電場の閉じ込めの効果、したがって蛍光増強度に違いが生じることを示す。

### 【参考文献】

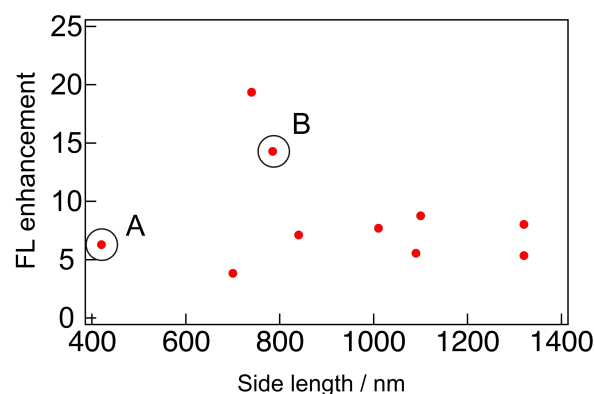
- [1] H. Mizobata, S. Hasegawa, K. Imura, "Development of Aperture-Type Near-Field Reflection Spectroscopy and Its Application to Single Silver Nanoplates," *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11733, (2017).
- [2] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, "Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, **122**, 7399, (2018).



**Fig. 1.** Square moduli of eigenfunctions in a triangular potential well.  $m$  is the mode index of the eigen mode.  $E$  is the eigen energy with respect to the lowest level eigen energy denoted by  $E_0$ .



**Fig. 2.** Scattering spectra of single gold nanoplates A and B. Solid lines: observations. Dashed lines: simulations.



**Fig. 3.** Side length dependency of fluorescence (FL) enhancement. Enhancement was evaluated from FL intensity on gold nanoplate with respect to that on glass substrate.