

3P110

## 単一金ナノロッドによる色素の蛍光増強： 近接場光学顕微鏡による観察

(分子研) 堀本訓子、井村考平、岡本裕巳

〔序〕 金などの貴金属微粒子は、近紫外から可視域に表面プラズモン共鳴による吸収を持つ。共鳴波長近傍で大きな電場増強効果を示すことから表面増強ラマン散乱や散乱型近接場顕微鏡などに利用されている。電場増強は、表面プラズモンによるナノメートルサイズの領域への光の閉じ込めと捉える事ができ、微粒子の内部位置や形状、表面粗さなどに依存する。このようなナノメートルスケールで起こる光子-微粒子間の相互作用を解明することは、基礎および応用の両面で重要である。本研究では、球状金ナノ粒子あるいは金ナノロッド(棒状微粒子)を近接場光で励起し、近傍に存在する色素分子からの蛍光増強をイメージングすることにより、微粒子周辺の光電場増強について検討した。

〔実験〕 直径 100 nm の球状金微粒子は BBI 社の製品を用いた。直径 15–30 nm の金ナノロッドは、界面活性剤(臭化セチルトリメチルアンモニウム、CTAB)の存在下でアスコルビン酸によって金イオンを還元することで溶液中に作製した。溶液中に存在する界面活性剤や小さな球状微粒子を遠心分離によって取り除いた。清浄なカバーガラス上にポリマー(ポリビニルアルコール、PVA)と色素(IR125)をスピンコートし、その上に上記方法で調製した球状金ナノ粒子あるいは金ナノロッドの溶液をスピンコートにより展開し、さらにその上に PVA をスピンコートしたものを測定試料とした(図 1)。

測定には開口プローブ型の近接場光学顕微鏡を照射モードで用いた。CW モードロックチタンサファイアレーザーを光源として用い(波長 785 nm)、透過光および発光を対物レンズで集光し検出した。入射光の偏光は半波長板および四分の一波長板で制御した。発光は 785 nm のノッチフィルターおよびシャープカットフィルター(CVI社製 RG850)を用いて 800 nm 程度以上の波長の光を検出した。

〔結果・考察〕 図 2a–c に、直径 100 nm の球状金ナノ粒子を用いた試料でのトポグラフィ像、透過像、蛍光像をそれぞれ示す。図 2a のトポグラフィ像で中央の球状金ナノ粒子の周囲が広い範囲にわたって隆起して見えるのは、プローブ先端の形状が現れているためで試料によるものではない。図 2b の透過像では、球状金ナノ粒子が存在する箇所において透過光が増加している。これは近接場光が金ナノ粒子と相互作用して伝播光が生じているためである[1]。また図 2c の蛍光像では、球状金ナノ粒子が存在する箇所における蛍光が 2 倍程度明るくなっている。これは透過光の増加によって、色素分子が励起される回数あ

るいは個数が増加しているためと考えられる。

次に図 3a-c に金ナノロッドを用いた試料でのトポグラフ像、透過像、蛍光像の例を示す。図 3b の透過像では、6 つの暗い点 (透過光が減少) が観測されている。透過像の暗い点は電子振動の振幅の大きい位置に対応し、この像はプラズモン共鳴モードの波動関数が 6 つの腹を持つことを示す [2]。図 3c の蛍光像では、ロッドの端で周囲よりも 1.5 倍程度明るい蛍光が観測された。球状金ナノ粒子の場合とは異なり、金ナノロッドが存在する箇所では透過光が減少しているにもかかわらず、両端で蛍光は明るくなっている。この理由として、両端で特にプラズモン共鳴が強くなって起きている事、あるいは鋭く尖った金属で電場が強くなる効果 (lightning rod effect) などが考えられるが、詳細は現在検討中である。一方別のロッドでは、蛍光像がロッドの両端だけでなく中央部の透過光が減少する位置でも明るくなっている場合や、逆に透過光の減少する位置で蛍光も暗くなっている場合 (図 4) も観測された。当日はこれらの現象が起こる機構について議論する予定である。

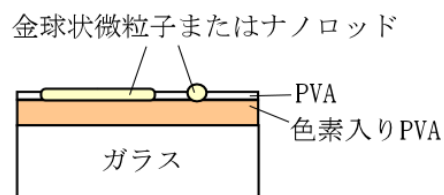


図 1: 試料の模式図

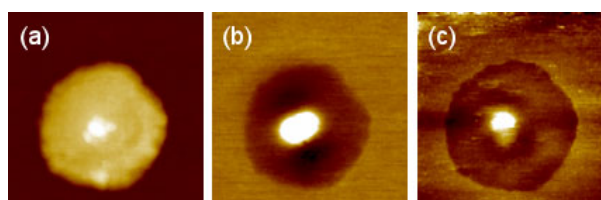


図 2: 球状金ナノ粒子 (直径 100 nm) の (a) トポグラフ像、(b) 785 nm における透過像、(c) 蛍光像。

イメージサイズ: 1500 nm × 1500 nm

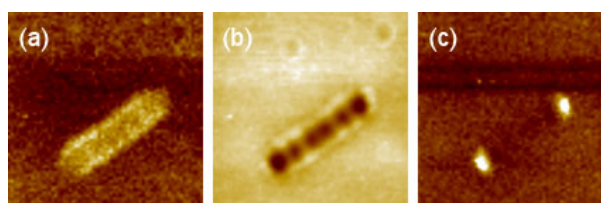


図 3: 金ナノロッド (直径 20 nm、長さ 500 nm) の (a) トポグラフ像、(b) 785 nm における透過像、(c) 蛍光像。

イメージサイズ: 1000 nm × 1000 nm

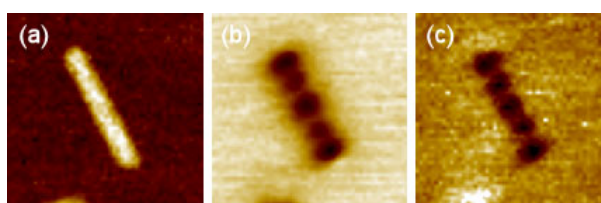


図 4: 金ナノロッド (直径 20 nm、長さ 450 nm) の (a) トポグラフ像、(b) 785 nm における透過像、(c) 蛍光像。

イメージサイズ: 750 nm × 750 nm

[1] K. Imura, T. Nagahara and H. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 400, 500.

[2] K. Imura, T. Nagahara and H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16344.