

1P085

空間時間分解顕微分光による金ナノ物質の励起状態ダイナミクス

(関学大・理工*, 岡山理科大・工**) ○平田 繁夫*, 中井 匡也*, Wang Li*, 富永 敏弘**, 竹崎 誠**, 玉井 尚登*

【序】ナノサイズの金はバルクと異なった光学的性質を示す。特に、プラズモン吸収は形状、サイズにより大きく異なるスペクトルを示すことが知られている。プラズモンによる局所的な電場増強や特異な透過特性など、金ナノ物質特有の性質も明らかにされており、微小領域の構造とダイナミクスの観点から光物性を解明しようとする研究が活発に行われている。しかしながら、単一金ナノ物質の発光は極めて微弱であることから単一金ナノ物質の発光寿命に関する報告例は極めて少ない。本実験では、微弱な光子を時間分解して計測するシングルフォトンタイミング法を用い、800 nm のフェムト秒レーザー光の二光子励起による単一金ナノ物質の発光寿命を測定した。その為に、フェムト秒パルスレーザーと共焦点光学顕微鏡を組み合わせたフェムト秒顕微分光システムを用いた。この装置を用いると、金ナノ物質の過渡吸収ダイナミクスの解析も可能である。金ナノ物質の形状に依存する光緩和過程を明らかにしたので報告する。

【実験】金ナノ物質(ナノロッド、プリズム、ナノ微粒子)は anionic phospholipid 法[1]により調製したものをガラス基板にキャストし用いた。これらの試料の、定常光吸収スペクトル、発光スペクトル、発光減衰曲線、過渡吸収ダイナミクスの測定を行った。ポンプ光として、キャビティーダンプした Ti:Sapphire レーザー (2 MHz, 800 nm, <20 fs)の第二高調波、もしくは基本波を用いた。定常光吸収スペクトル、過渡吸収ダイナミクスの測定においては、増幅しないレーザーをフォトニック結晶ファイバーにカップリングすることにより発生したフェムト秒白色光を用いた。発光スペクトルと発光減衰曲線の測定は、それぞれ CCD とピコ秒シングルフォトンタイミング分光法を用いた。過渡吸収ダイナミクスの測定では、S/N 比を向上させるためフェムト秒白色光を二つに分け、一つをプローブ光としもう一つを参照光として用いた。また、フォトニック結晶ファイバーから発生した白色光は可視光だけでなく近赤外光も発生する。この近赤外領域における白色光の波長特性および過渡吸収ダイナミクスの測定を試みた。

【結果と考察】 anionic phospholipid 法により調製した金ナノ物質は、微粒子、ロッドのほかにもプリズムなど様々な形状のものが見られた。金ナノ物質の定常光吸収スペクトルの測定において、ナノロッドは 520 nm と 780 nm にそれぞれ短軸方向と長軸方向の表面プラズモン共鳴による吸収ピークが観測された。一方、ナノ微粒子は 520 nm に表

面プラズモン共鳴による吸収ピークがみられた。二光子励起による発光スペクトル測定をおこなったところ、ナノロッドは 670 nm あたりにピークと 550 nm あたりにショルダーが見られた。一方、ナノ微粒子は 670 nm にのみピークが観測された。この結果は、ロッドと微粒子で発光の緩和過程が異なっていることを示唆している。ピコ秒シングルフォトンタイムング分光法によるナノロッドの発光減衰曲線の測定結果を Fig.1 に示す。ナノロッドは約 5 ps、ナノ微粒子は 50 ps の寿命を示した。これよりロッドの方が微粒子より発光寿命が短いことがわかる。Fig.2 に 400 nm で励起し 660 nm で観測した金ナノ物質の過渡吸収ダイナミクス測定結果を示す。指数関数の和として過渡吸収ダイナミクスを解析した結果、約 0.21 ps でブリーチングが緩和することがわかった。これは、sp バンドの電子と d バンドのホールの再結合による緩和を示していると考えられる。さらに、溶液状態での金ナノ物質の過渡吸収と比較し報告する予定である。Fig.3 にフォトニック結晶ファイバーの近赤外領域における波長特性を示す。検出には、InGaAs フォトダイオードを用いた。フォトニック結晶を用いて発生した白色光は、可視光だけでなく近赤外領域まで、かなりフラットに近い形で広がっていることがわかる。また、近赤外光を用いた過渡吸収ダイナミクスの結果も報告する。

【参考文献】

[1] D. Ibano, Y. Yokota, T. Tominaga, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 7.

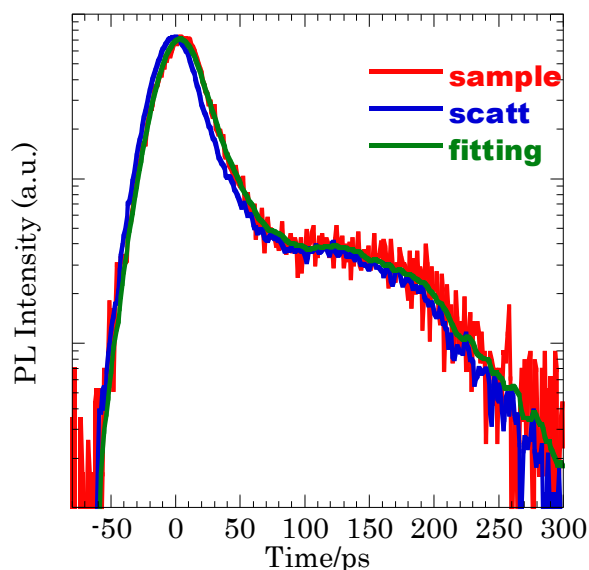


Fig.1 金ナノロッドの発光減衰曲線

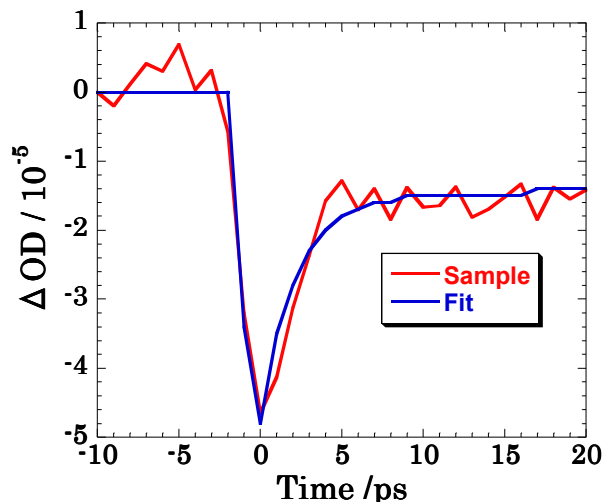


Fig.2 金ナノ物質の過渡吸収ダイナミクス

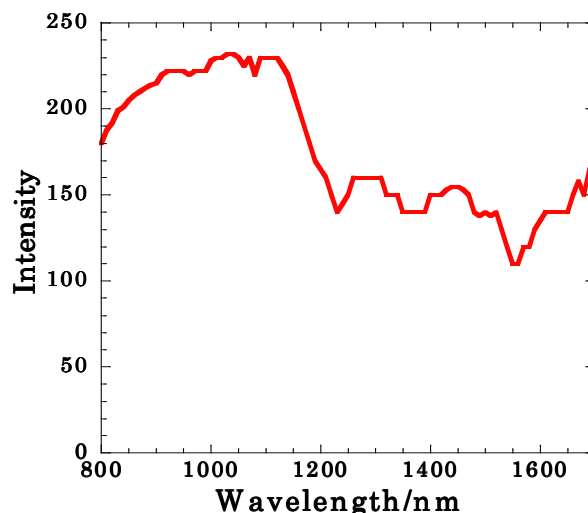


Fig.3 フォトニック結晶により発生した白色光の近赤外領域における波長特性