

二光子発光計測による精密制御金ナノ粒子集合体における 光電場増強効果の究明

Study on optical field enhancement in highly controlled gold nanoparticles aggregates

早大院¹ ○平柳 祐太¹, 井村 考平¹

¹Waseda Univ., ¹Yuta Hirayanagi, ¹Kohei Imura

E-mail: wunder-mm.k@akane.waseda.jp

【緒言】金属ナノ粒子集合体において単一粒子に励起されるプラズモン間の相互作用により、粒子間隙（ギャップ）において劇的な電場の増強が起こる。これらの増強電場は、近接して存在する分子の光学応答や非線形性を増大することから、化学センサーや非線形光学素子への応用が期待されている。電場増強効果を精密に評価し理解するためには、粒子形状とサイズが均一な粒子を用いて、電場増強を評価することが不可欠である。本研究では、真球度を高めた球形金ナノ粒子を用いて、二量体、三量体を調製し、それらの二光子誘起発光（TPL）特性の計測から粒子間の電場増強に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

【実験】金属ナノ粒子集合体を精密制御するために、前駆体となる球形ナノ粒子（直径 100 nm）に高強度レーザーを照射し、真球度の高い球形金ナノ粒子（直径 96 nm）を調製した。次に、金ナノ粒子をリンカー分子を介して化学的に連結させることで、二量体、三量体を合成した。合成した金ナノ粒子集合体の幾何構造と光学特性は、それぞれ走査型電子顕微鏡（SEM）と散乱スペクトル測定により評価した。また、金ナノ粒子集合体における電場増強度は、単一粒子レベルの TPL 測定により評価した。

【結果・考察】精密調製した金ナノ粒子を用いて合成した二量体の散乱スペクトルを図 1 に示す。図中の 3 つのスペクトルは、二量体の長軸から 0°、45°、90° 方向に偏光成分を選択して測定した偏光散乱スペクトルである。図から、偏光が二量体の長軸に平行、すなわち 0° のときに、強い散乱ピークが波長 740 nm 付近に観測され、そのピーク強度は 45°、90° となるにつれ減少している。このことから、観測される散乱ピークは、縦モードプラズモン共鳴に帰属される。

金ナノ粒子集合体では、電場増強効果により TPL が強く励起される。二量体、三量体において TPL を測定し、それらの二光子励起発光断面積が、 10^6 、 10^7 GM (GM= 10^{-50} cm⁴ photon⁻¹ s) オーダーであると決定した。図 2 に金ナノ粒子単量体、二量体、三量体の二光子励起発光断面積を示す。図から、単量体に比べて、二量体、三量体の二光子励起発光断面積が著しく大きいこと、また三量体では、幾何構造により二光子励起発光断面積大きく変化することがわかる。後者の結果は、構造の違いにより電場増強度が異なることを示唆している。発表では、二光子励起発光断面積の励起波長依存性と電場増強度との相関について議論する。

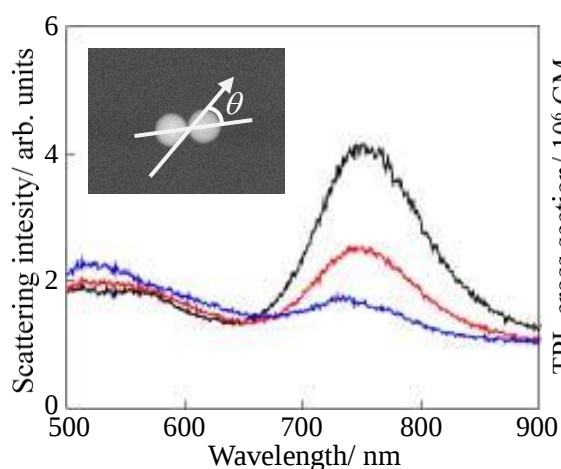


Figure 1. Scattering spectrum of a gold nanosphere (diameter: 96 nm) dimer. Arrow indicates the polarization direction with respect to the dimer axis. Black line: 0°, Red line: 45°, Blue line: 90°.

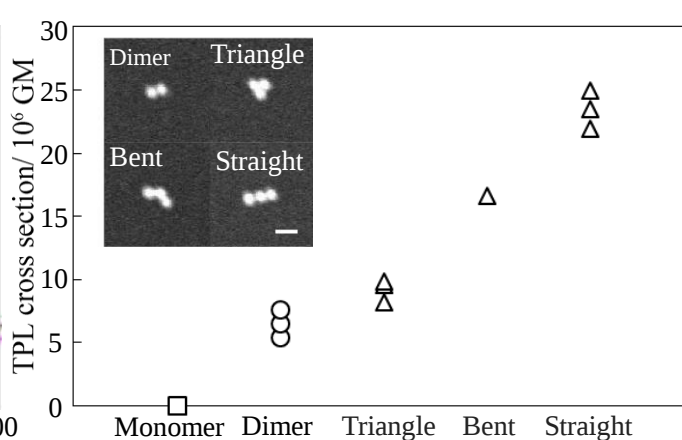


Figure 2. TPL cross sections of single gold nanoparticles; monomer, dimer, and trimers. Excitation wavelength: 820 nm. Scale bar: 200 nm.