金ナノプレート近傍における蛍光増強過程の究明

Study on fluorescence enhancement near single gold nano-plates

早大院 [1]　○長谷川 誠樹 [1]，今枝 佳祐 [1]，井村 考平 [1]

Waseda Univ. [1], °Seiju Hasegawa[1], Keisuke Imaeda[1], Kohei Imura[1]

E-mail: seijuhasegawa@ruri.waseda.jp

【序言】プラズモンは光を閉じ込めるその近傍にある分子の蛍光を増強する。この現象は，生体イメージングへの応用に有望である。プラズモン誘起蛍光増強を効率的に利用するためには，その時間特性だけでなく，空間特性を理解することが必要不可欠である。これまでのところ，蛍光増強は励起と放射の両過程で起こることが知られている。しかし，その空間特性は未解明である。本研究では，二光子励起を用いたプラズモン入射場の可視化と時間分解蛍光イメージング法を用いた放射場の可視化を行い，蛍光増強メカニズムを追求することを目的とした。

【実験】試料は，化学合成した金ナノプレートをガラス基板上に散布し，その上からポリビニルアルコール（PVA）と蛍光色素（ローダミン 6G，ペリレン）をスピンコートして作製した。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。蛍光寿命測定には，時間相関単光子係数（TCSPC）法を用いた。

【結果・考察】二光子励起により金ナノ構造近傍に存在する色素の蛍光が増強する。図 1(a)に，金ナノ三角形プレート近傍で測定した二光子励起像を示す。図中の点線は金ナノプレートを，矢印は入射光の偏光方向を示す。カラースケールは，基板での蛍光強度を基準とした増強度を示す。図から，三角形の頂点部で増強が起き，最大約 4 倍に達することがわかる。増強分布は入射光の偏光方向に依存することから，励起像は共鳴励起されるプラズモンの空間分布を反映していると推定される。試料上の各点で時間分解蛍光測定を行い，その減衰曲線を指数関数でフィッティングして蛍光寿命像，図 1(b)を得た。図中の暗部は，寿命が短くなっていることを示し，これが金プレートの概形と概ね一致している。寿命像は，放射過程の増強の空間分布を示す。図 1(a,b)を比較すると空間分布が明らかに異なることから，励起と放射過程で増強の空間特性が異なることがわかる。同様の傾向は，他のサイズの金ナノプレートでも確認される。さらに，近接場光学顕微鏡を用いて類似の測定を行なった結果，二光子発光像は入射場に共鳴するプラズモンの空間特性を反映することが明らかになった。放射過程の空間特性の起源は，放射場で励起されたプラズモンの空間特性を反映していると推定される。入射過程と放射過程における増強メカニズムの詳細は，発表当日に議論する。

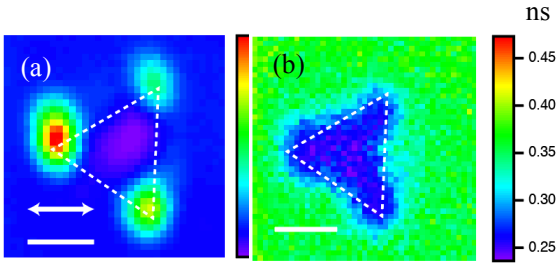

Figure 1. (a) Two-photon excitation fluorescence imaging near the gold nanoplate. Arrow indicates the incident polarization. (b)Lifetime map of the fluorescence near the gold nanoplate. Scale bar: 500 nm. Dotted lines indicate the approximate shape of the nanoplate.