

## 無機-有機色素ハイブリッドナノ構造体の作製と光学特性

### Preparation and optical properties of inorganic-organic dye hybrid nanostructures

東北大多元研<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup> ○柳田 拓也<sup>1</sup>, 小野寺 恒信<sup>1</sup>, Sato Rodrigo<sup>2</sup>,

武田 良彦<sup>2</sup>, 及川 英俊<sup>1</sup>,

IMRAM, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, °Takuya Yanagita<sup>1</sup>, Tsunenobu Onodera<sup>1</sup>, Rodrigo Sato<sup>2</sup>,

Yoshihiko Takeda<sup>2</sup>, Hidetoshi Oikawa<sup>1</sup>,

E-mail: takuya.yanagita.q4@dc.tohoku.ac.jp

[序] 金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用した蛍光性有機色素の発光増強が検討されてきた。そのメカニズムとして、LSPRによって誘起される光電場増強場が励起確率を増加させる Excitation enhancement 過程と、蛍光性有機色素の励起エネルギーが無輻射失活する前に、共鳴的に金属ナノ粒子へ移動し、散乱光として放射される Emission enhancement 過程の2つがある<sup>[1]</sup>。しかしながら、金属ナノ粒子による発光増強を評価する場合には、金属ナノ粒子による吸収損失や無輻射失活によるクエンチングも考慮しなくてはならない。そこで、以上のような金属ナノ粒子の課題を克服する為に、吸収損失が極めて小さい高屈折率透明媒質と蛍光性有機色素とのハイブリッドナノ構造体を作製し、発光増強を試みた<sup>[2]</sup>。

[実験、結果と考察] 高屈折率透明媒質であるチアニア(TiO<sub>2</sub>; n = 2.42 at 530 nm) を選択してハイブリッド構造体を作製した。複素屈折率の消衰係数は可視域でゼロとなり、吸収損失を持たない。

一方、Mie 散乱理論によるシミュレーションの結果、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子(TiO<sub>2</sub> NPs)の直径が200–300 nm程度の際に波長600 nm付近に散乱ピークを持つことが確認された。このTiO<sub>2</sub> NPsの散乱ピークと有機色素の吸収・発光ピークを重ね合わせることで発光増強メカニズムであるExcitation enhancement とEmission enhancementを同時に起こすことが期待され、更なる発光増強の可能性が考えられる。そこでハイブリッドナノ構造体を構成する有機色素にストークスシフトが小さく、吸収ピークが非常に鋭いTDBC色素(図1)のJ会合体を選択した。TDBCは高濃度水溶液を調製するだけで容易にJ会合体を生成することから、ガラス基板上にTiO<sub>2</sub> NPs水分散液を滴下・乾燥させて堆積させた後、0.05 mMのTDBC J-会合体水分散液を滴下・乾燥してハイブリッドナノ構造体の試料とした。図2に示すように、ハイブリッドナノ構造体試料の発光強度は約10倍増加した。これは、乱雑に堆積したTiO<sub>2</sub> NPsが重なり合うことで、高強度光局在場(ホットスポット)が形成されたことも付加的な要因であると推測される。また、発光量子収率も数%向上した。詳細は当日報告する。

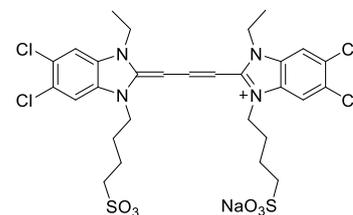


Fig. 1 Chemical structure of TDBC.

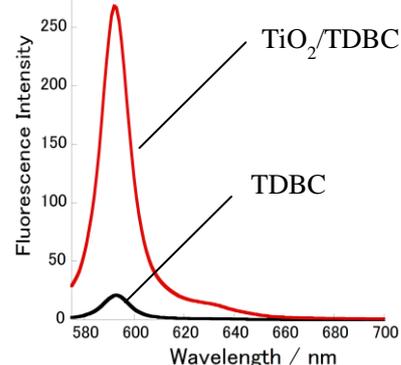


Fig. 2 Fluorescence spectra of TDBC and TiO<sub>2</sub>/TDBC hybrid nanostructure.

[1] *Part. Part. Syst. Charact.*, **2017**, 34, 1700528. [2] *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 480, 110.