赤外 Purcell 効果による蛍光分子の発光制御

(北大院総化¹・北大院理²) 北島 雄人¹・志釜 優斗¹・今枝 佳祐²・○上野 貢生² Control of fluorescence signals by the infrared Purcell effect (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, ²Faculty of Science, Hokkaido University) Yuto Kitajima,¹ Yuto Shikama,¹ Keisuke Imaeda,² ○Kosei Ueno²

The gold nanorod with a relatively longer length and the gold nanochain structure in which the gold nanoblocks are linearly connected indicate localized surface plasmon resonances and a high electromagnetic field enhancement effect in the mid-infrared region. When the fluorescence of fluorescent molecules was measured in a strong near field in the mid-infrared region, a decrease in the fluorescence signal and a shortening of the fluorescence lifetime were obviously observed. In this study, we investigated the relationship between the enhancement of optical phonons based on the infrared Purcell effect and the non-radiation process of fluorescence molecules.

Keywords: Localized surface plasmon resonances; Mid-infrared; IR Purcell effect; Optical phonons; Vibrational spectroscopy

近年、プラズモンの光電場増強効果を利用した蛍光法による高感度分子検出技術が注目されている。蛍光増強は、可視域にプラズモン共鳴を有する金属ナノ微粒子近傍に存在する分子の輻射速度が Purcell 効果によって促進され、蛍光の量子収率が増大することにより誘起される。一方、我々は、中赤外域において高い光電場増強効果を示す金ナノチェイン構造と分子振動モードとの相互作用が蛍光やラマン散乱分光特性に与える影響について関心を持って研究を行っている。本研究では、中赤外域においてプラズモン共鳴波数を厳密に制御して蛍光分子を配置し、蛍光シグナルが変調される現象を系統的に明らかにすることを目的とする。

ガラス基板上に電子ビームリソグラフフィー/リフトオフ法により中赤外波長において局在表面プラズモン共鳴を示す金ナノチェイン構造を作製した¹)。作製した構造体基板のプラズモン共鳴スペクトルを顕微 FT-IR 装置を用いて測定し、金ナノチェイン構造の長さによって中赤外域においてプラズモン共鳴波数を厳密に制御できることを明らかにした。蛍光分子 Eosin Y を構造体基板上に配置すると、再現性良く蛍光強度が減少し、蛍光寿命が短寿命化することが明らかになった。特筆すべき点は、分子の官能基の吸収波数と赤外プラズモンの共鳴波数が一致したときに、蛍光強度が減少することが定性的に示され、赤外 Purcell 効果により光学フォノンが増強して蛍光シグナルが減少したものと考えられる。光学フォノンの位相緩和ダイナミクスを追跡するため、現在コヒーレント光学フォノン計測系を構築して、プラズモン増強場における分子振動緩和ダイナミクスの変調や強結合等による振動状態の変調の有無について検討を行っている。

1) K. Ueno et al. Opt. Express, 24, 17728-17737 (2016).