



Title	フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発と単一ナノ粒子への応用に関する研究
Author(s)	伊藤, 民武
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2750
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発と
単一ナノ粒子への応用に関する研究

Development of Femtosecond Light Scattering
Microspectroscopy and its Application to
Single Nanoparticles

2002 年 3 月
March, 2002

伊藤 民武
Tamitake ITOH

目次

1 章	序論	1
1-1	緒言	1
1-2	単一ナノ粒子分光の現状	3
1-3	本研究の目的と意義	6
1-4	本論文の構成	6
2 章	分光システムと解析手法	10
2-1	ナノ粒子と光の相互作用	10
2-2	測定原理	17
2-2-1	定常状態測定	17
2-2-2	時間分解測定	18
2-3	フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発	18
2-3-1	システムの製作	18
2-3-2	システムの特性	22
2-4	結言	28
3 章	単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の粒径、形状依存性	30
3-1	表面プラズモン共鳴のモデルについて	30
3-2	表面プラズモン共鳴の特性とシミュレーション	30
3-3	単一ナノ粒子分光用試料	34
3-4	結果と考察	37
3-4-1	表面プラズモン共鳴の粒径依存性	37
3-4-2	表面プラズモン共鳴の形状依存性	41
3-5	結言	48
4 章	単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性	50
4-1	表面プラズモン共鳴の周囲の屈折率依存性とシミュレーション	50
4-2	単一ナノ粒子分光用試料	52
4-3	結果と考察	52
4-3-1	表面プラズモン共鳴の皮膜厚依存性	52
4-3-2	表面プラズモン共鳴の媒質依存性	58
4-4	結言	61
5 章	単一金ナノ粒子の光励起加熱と熱緩和過程	63
5-1	金の超高速電子ダイナミクスの研究の現状	63
5-2	結果と考察	65
5-2-1	フェムト秒光散乱スペクトル測定	65
5-2-2	光励起加熱と熱緩和過程の粒径依存性	69
5-3	結言	74

6 章 単一有機微結晶の顕微光散乱分光	77
6-1 緒言	77
6-2 単一微粒子分光用試料	77
6-3 結果と考察	78
6-3-1 ペリレン微結晶の顕微光散乱分光	78
6-3-2 ポリジアセチレンナノ結晶の顕微光散乱分光	84
6-4 結言	88
7 章 総括	90
業績リスト	93
謝辞	96

1章 序論

1-1 緒言

ナノ粒子は限られた空間に分子、原子、電子が閉じこめられていること、表面・界面の寄与が相対的に大きいことから、新しい構造、物性、反応、機能が見出され活発な研究が行われており、単一原子・分子とバルクの物質を結びつけ、物質の本質を理解する上で極めて重要な研究対象と考えることが出来る。この研究の枠組みの中で、物性探索、機能解明などの基礎研究として、半導体量子ドット、デンドリマー、カーボンナノチューブ、ゲノム・たんぱく質など様々なナノ粒子の構造と物性の解明、デバイス化などの研究が盛んに行われている。その研究成果はナノテクノロジーとして、大きさが分子、原子レベルからウイルスの領域 (100 nm 程度)における材料の加工、デバイス化、システム化を行う技術への応用が期待されている。現在、ナノテクノロジーは、物質の機能・特性を大幅に向上させ、社会や生産システムを変革し、10 年、20 年後の社会や経済を支える基盤技術になると考えられており、国をあげてその集中的展開に取り組んでいる[1, 2]。

従来のナノ粒子関連研究に置いては、出来るだけサイズ、形状、内部構造を揃えたナノ粒子集団系の物理的、化学的性質を明らかにする取り組みが多かった。しかし Fig. 1-1 に示すように、ナノ粒子の分光測定においてサイズや形状、内部構造や、微粒子周辺の局所的な環境に依存する構造や物性の本質的理解は分布のある系からは出来ない。従って、それらナノ粒子の物性、反応、機能を一粒毎のサイズ、形状、局所環境などの関数として解明することはナノ粒子の本質的な理解に必要不可欠である。

本論文では、単一ナノ粒子の新しい分光手法としてフェムト秒顕微光散乱分光を提案する。ナノ粒子として、金ナノ粒子、ポリジアセチレンナノ結晶、ペリレン微結晶を例にとり本分光システムに応用した。顕微光散乱分光法を用い、一粒ずつの光散乱スペクトルを測定することで、その光応答をサイズ、構

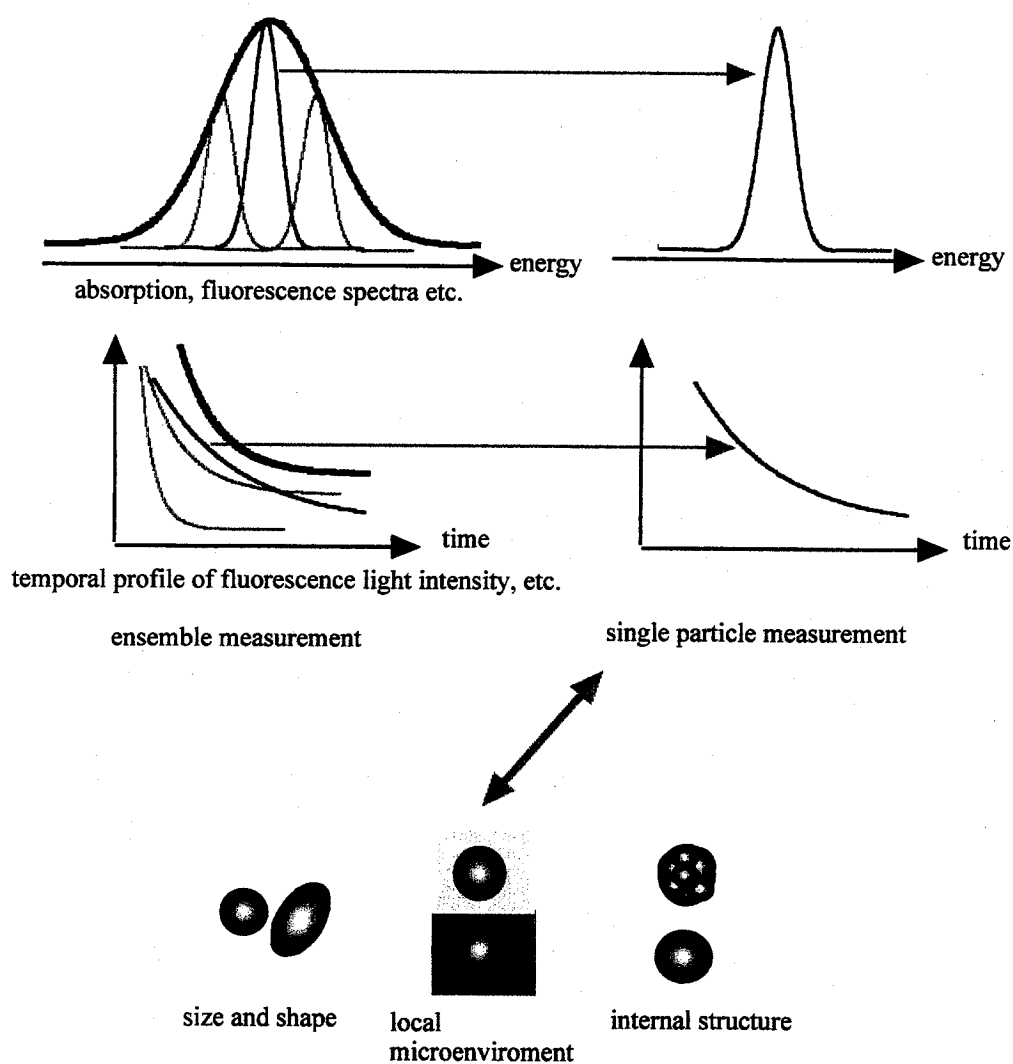


Fig. 1-1 Some ambiguity of conventional spectroscopies arises from the fact that the optical response from the system under investigation is an averaged result for an ensemble of many particles. Thus, it is important to attempt single nanoparticle spectroscopy in order to give precise description of the electronic states and their dynamics excluding inhomogeneity of particle size, shape, local environment, and internal structure.

造、周辺環境との対応のもとに明らかにした[3]。また、顕微光散乱分光法とポンププローブ法を組み合わせることで単一ナノ粒子フェムト秒光応答の測定にも成功した[4]。

1-2 単一ナノ粒子分光の現状

ナノ粒子はバルクや原子、分子とは異なる電子状態を示すため、その光物性の研究が、基礎、応用の両面から広く行われている。その解明には分光手法が必要不可欠である。単一微粒子分光について蛍光分光、吸収分光、光散乱分光について比較検討し、それら現状を述べる。

蛍光分光法は共焦点顕微鏡や近接場顕微鏡と組み合わせることで非常に高感度となり、単一分子分光の蛍光スペクトルを測定できる[5]。またフェムト秒・ピコ秒レーザー光源とシングルフォトン計測法あるいはストリークカメラを組み合わせることによって、単一ナノ粒子の蛍光時間変化をピコ秒の時間分解能で調べることが可能である。しかし Fig. 1-2 に示したように、蛍光測定は場合最低電子励起状態からの発光をともなった遷移のみであり、基底状態との2準位間の情報しか与えない。吸収分光法は発光、非発光性に関係なく微粒子に適用できるため、基底状態からの光を吸収にともなう遷移は基本的にすべて測定可能である。従って Fig. 1-2 に示されているように最低電子励起状態のみでなく高振動励起状態、高電子励起状態、イオン化状態など複数の電子状態の知見が得られ、より一般的な分光手法と言える。共焦点顕微鏡を用いた顕微吸収分光法は単一微粒子測定に用いられている[6, 7]。また、その時間分解能はフェムト秒レーザーとポンププローブ法を用いることでフェムト秒オーダーである[7]。しかし、プローブ光の集光スポット径は回折限界により制限されるため、測定可能な微粒子の大きさはサブマイクロメートルである。Fig. 1-3 に示すように粒子の大きさがナノメートルオーダーになると粒子と相互作用せずに検出器に入るプローブ光の量が増加し、信号光と背景光の比が悪くなって光吸収を検出することは困難になる。以上の理由により、圧倒的に多い非発光性の単一分

	sensitivity	particle size	detectable states and species	temporal resolution
fluorescence spectroscopy	very high	$\mu\text{ m}$ to nm	fluorescent species (the lowest electronic excited state)	ps
absorption spectroscopy	low	$> \mu\text{ m}$	fluorescent and nonfluorescent species (higher electronic excited states, ionic states, vibrational excited states, etc.)	fs
light scattering spectroscopy	high	$\mu\text{ m}$ to 10 nm	fluorescent and nonfluorescent species (higher electronic excited states, ionic states, vibrational excited states, etc.)	fs

Table 1-1 Comparison between some time- resolved microspectroscopy methods for single particles

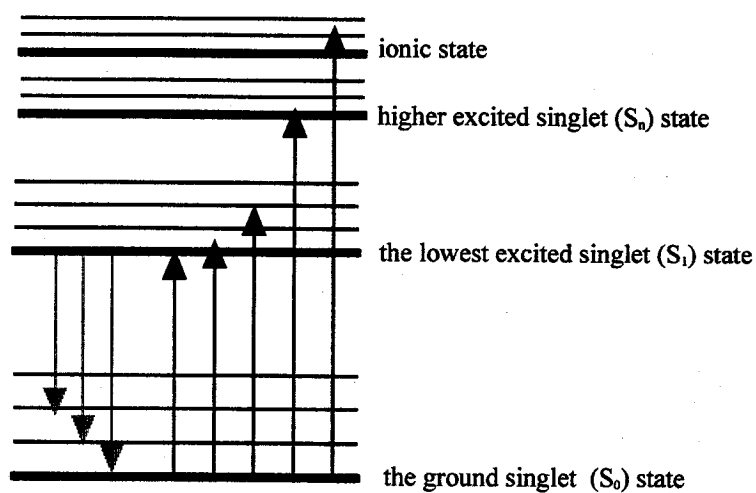
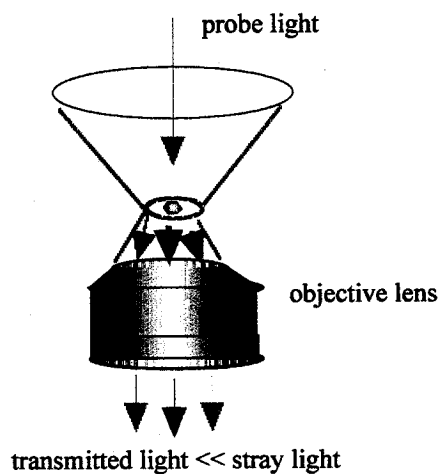
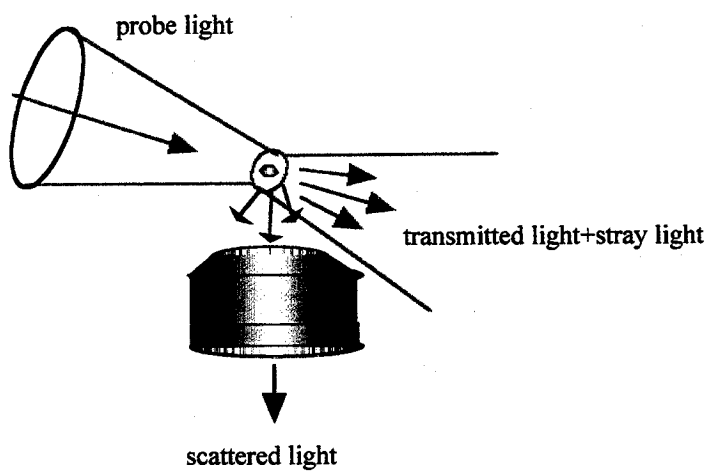


Fig. 1-2 Gray arrows mean electronic transition down from S_1 to S_0 with fluorescence, while black arrows mean electronic transition from S_0 to higher states with light absorption.



(a)



(b)

Fig. 1-3 (a) When the particle size is smaller than the spot size of probe beam, stray light intensity is larger than transmitted light one in absorption spectroscopy. (b) Scattered light can be separated from stray light.

子、単一ナノ粒子の分光特性解析は手付かずとなっている。しかしながら単一分子、単一ナノ粒子の蛍光分光法が可能であることから分かるように、暗視野条件で散乱光のみを検出することで容易に実現できる。従って、光散乱分光を用い単一ナノ粒子の電子吸収スペクトルに対応する情報を得る手法が考えられる(Fig. 1-3(b))。これについては実際に既に報告が出されている[8 - 15]。しかしながら Feldmann らの近接場走査型顕微鏡や近接場全反射顕微鏡など近接場光を用いた手法の場合、近接場光は屈折率の違う物質の界面に存在するためナノ粒子の光散乱スペクトルの取り扱いが複雑となる[11, 12]。Brus らはカーボンナノチューブを用いラマン分光の補助的測定として顕微光散乱スペクトル測定を行っているが、顕微光散乱分光を分光手法として確立するには金ナノ粒子などその性質が詳しく調べられている対象を測定し、信頼できる理論を用い解析することが重要である。

1-3 本研究の目的と意義

本研究において、暗視野照明法を顕微光散乱分光法へ応用することでナノ粒子一粒ずつの電子スペクトルを測定する簡便かつ信頼できる分光手法を開発し、さらに顕微光散乱分光法にフェムト秒ポンプ光、プローブ光を導入することにより時間分解能をフェムト秒として単一ナノ粒子の超高速電子ダイナミクス測定することを目的とした。このフェムト秒顕微光散乱分光法を駆使して、ナノ粒子一粒一粒の分光特性を調べ、ナノ粒子一粒毎のサイズ、形状、内部構造の関数としてその電子状態、化学反応中間体をスペクトルから帰属し、かつそのダイナミクスを明らかにする研究分野を切り開くことが出来た。

1-4 本論文の構成

本論文の構成を以下に記す。

第 1 章では、単一ナノ粒子分光の現状と顕微光散乱分光の意義について述べ

た。個々のナノ粒子の分光特性を調べることによって、その光物性をサイズ、形状、局所環境などとその電子状態との相関のもとに明らかにすることができる。本章では単一ナノ粒子分光として顕微発光、吸収、光散乱分光の比較を感度、測定可能な電子状態、時間分解能などについて行う。その結果、単一ナノ粒子の電子スペクトルを帰属し、かつそのダイナミクスを明らかにする手法として顕微光散乱分光が有効であることを示す。

第 2 章では、分光システムと解析手法について述べる。本研究では開発したシステムの特性を評価するために、これまで詳細に調べられてきた金ナノ粒子を用いた。まず Mie 散乱理論を用いてナノ粒子と光の相互作用を述べ、顕微光散乱分光の原理を説明する。次に、再生増幅器付きチタンサファイアレーザーと倒立型顕微鏡を用い作製したフェムト秒顕微光散乱分光システムについて説明し、さらに、測定波長域、時間分解能などの分光システムの特性を示す。

第 3 章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の粒径、形状依存性について述べる。顕微光散乱分光システムを粒子半径約 40 nm の金ナノ粒子に応用した結果を述べる。金ナノ粒子の表面プラズモンは粒径の違いに敏感に応答しその共鳴条件を変える。均一な媒質中に分散した金ナノ粒子一粒毎の光散乱スペクトルを測定し、Mie 散乱理論に基づいて得られた粒子毎の光散乱スペクトルの違いを粒子半径の違いによる表面プラズモン共鳴の変化として議論する。更に光散乱スペクトルに 2 つの表面プラズモンの共鳴ピークが現れる場合について、光散乱スペクトルの偏光特性を測定し、その結果を粒子の形状と 2 粒子間相互作用の観点から考察する。

第 4 章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性について述べる。顕微光散乱分光システムを粒子半径約 40 nm の金ナノ粒子に応用した結果を述べる。金ナノ粒子の表面プラズモンは周りの環境に敏感に応答しその共鳴条件を変える。同一金ナノ粒子について周りの媒体を種々変化させて光散乱スペクトルの変化を測定し、その結果を表面プラズモン共鳴の媒体の屈折率依存性の観点から議論した。更に、金ナノ粒子を被う高分子膜の厚さを変化させ、それにもなう光散乱スペクトルの変化から、表面プラズモン共鳴は周り

約 200 nm の屈折率で決まることを示す。最後に、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を用いたナノメートルオーダーの局所誘電環境の評価法について検討する。

第 5 章では、単一金ナノ粒子の光加熱と熱緩和過程について述べる。フェムト秒顕微光散乱分光システムを粒子半径約 40 nm と 125 nm の金ナノ粒子に応用した結果を述べる。金ナノ粒子の表面プラズモンは金の電子温度と格子温度に応答しその共鳴条件を変える。光励起後の過渡光散乱スペクトルの時間変化を測定し、金ナノ粒子の加熱と熱緩和過程を議論する。励起直後の電子温度の上昇後の電子-格子間相互作用による電子系から格子系へのエネルギー移動と、周りの媒体への熱エネルギー移動による電子、格子を含めた金ナノ粒子全体の温度低下が起こるプロセスを示す。更に粒子半径の違いによる金ナノ粒子の加熱と熱緩和過程の変化について考察する。

第 6 章では、単一有機微結晶の顕微光散乱分光について述べる。フェムト秒顕微光散乱分光システムをサイズ約 1.0~20 μm のペリレンマイクロ結晶に応用した結果を述べる。まず、時間分解吸収測定と時間分解光散乱測定を行い、励起電子状態のダイナミクスについて同様の結果が得られることを両測定結果の比較から示す。次に光散乱スペクトルに結晶サイズに依存した振動構造が現れることを述べ、同様の振動構造が過渡光散乱スペクトルにも現れることを明らかにする。このスペクトルの振動構造は励起電子のダイナミクスには影響しないことを示し、更に、振動周期の解析結果からプローブ光の結晶内における多重反射干渉によって振動構造が生じたものであることを考察する。また、単一ポリジアセチレンナノ結晶の光散乱分光測定結果についても述べる。

第 7 章では、本論文における成果を総括し、その意義について述べる。

参考文献

1 (社)経済団体連合会、意見書

<http://www.keidanren.or.jp/japanese/policy/2001/014.html>

2 科学技術会議政策委員会、ナノテクノロジーの戦略的推進に関する懇談会

http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/kagaku/konda914.htm

3 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1667 (2001).

4 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, (2001), (in press)

5 Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1 (2000).

6 K. Sasaki, M. Koshioka, and H. Masuhara, *J. Opt. Soc. Am. A*, **9**, 932 (1992)

7 N. Tamai, T Asahi, and H, Masuhara, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2496 (1993).

8 A. M. Michael, M. Nirmal, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932 (1999)

9 Z. Yu and L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1123 (2001).

10 S. R. Emory, W. E. Haskins, and S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8009 (1998).

11 T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4249 (1998).

12 C. Sonnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, and J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg, V. Z-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Moller, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2949 (2000).

13 B. A. Nechay, U. Siegner, F. Morier-Genoud, A. Schertel, and U. Keller, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 61. (1998).

14 Yish-Hann Liao, Andreas N. Unterreiner, Qing Chang, and Norbert F. Scherer, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2135 (2001).

15 Y. Matsuo and K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 6143 (2001)

2 章 分光システムと解析手法

2-1 ナノ粒子と光の相互作用

Fig. 2-1 に吸収のない均質媒質内に置かれた粒子と入射光との相互作用を示す。入射光から失われるエネルギーは散乱されるエネルギーと吸収されるエネルギーの和である。粒子を囲む媒質内の任意の点における場は入射場と散乱場の和で表されるが、それぞれの電場、磁場を E_i, E_{sca} と H_i, H_{sca} と略記する。

$$E = E_i + E_{sca} \quad H = H_i + H_{sca} \quad (2-1)$$

媒質内のエネルギー流は Poynting ベクトルで以下のように表される。

$$\langle S \rangle = \langle S_i \rangle + \langle S_{sca} \rangle + \langle S_{ext} \rangle \quad (2-2)$$

$\langle S_{ext} \rangle$ の物理的意味は W_{ext} として下記に述べる。ただし

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(E_i H_i^*) \quad \langle S_{sca} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(E_{sca} H_{sca}^*)$$

$$\langle S_{ext} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(E_i H_{sca}^* + E_{sca} H_i^*) \quad (2-3)$$

粒子内のある点を中心として十分大きな球表面で媒質内のエネルギー流を積分すると、球表面を通過するエネルギー流の絶対値は粒子による吸収量に等しい。

$$-W_{abs} = W_i + W_{sca} + W_{ext}$$

$$-W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} \quad (2-4)$$

ここで媒質の吸収はないので $W_i = 0$ である。吸収断面積 σ_{abs} を W_{abs}/I_i 、散乱断面積 W_{sca}/I_i を σ_{sca} と表すと、 $W_{ext}/I_i = \sigma_{ext}$ の関係は式(2-4)より式(2-5)で表される。

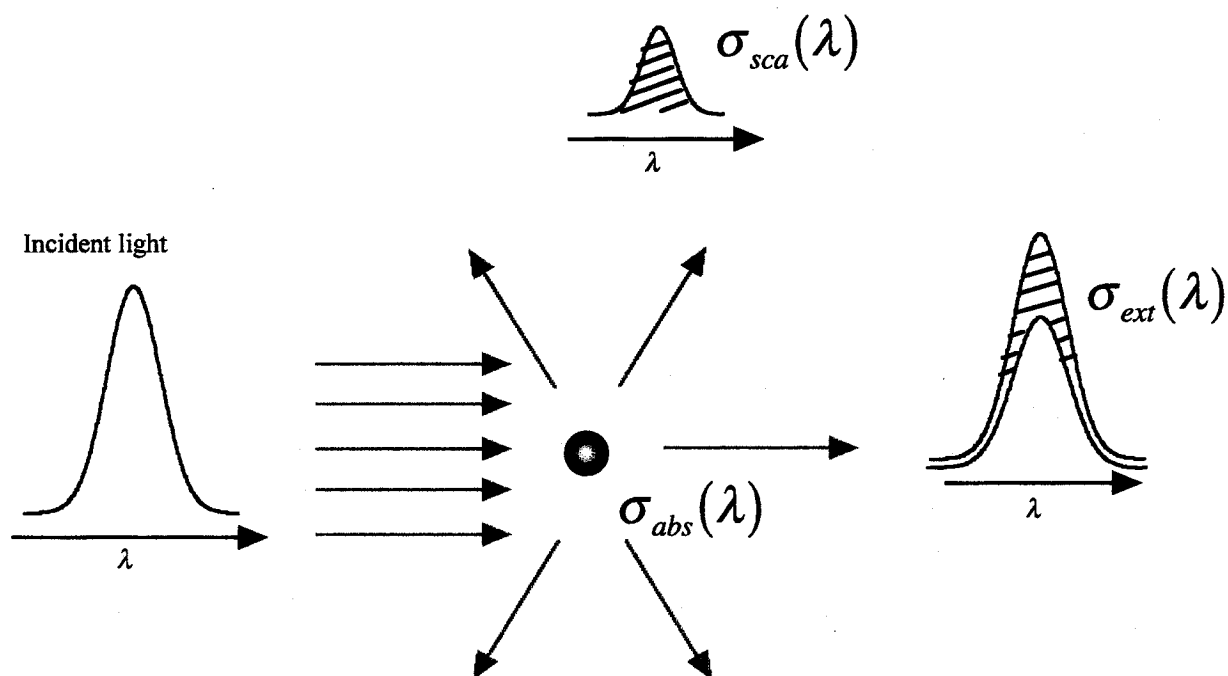


Fig. 2-1 Light scattering, absorption, and extinction by single particle, whose cross sections are given as $\sigma_{sca}(\lambda)$, $\sigma_{abs}(\lambda)$, and $\sigma_{ext}(\lambda)$, respectively. λ is wavelength.

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{sca}(\lambda) \quad (2-5)$$

W_{ext} は粒子により吸収、散乱され失われるエネルギーを表し、 σ_{ext} は消滅断面積と呼ばれる。 λ は入射波長である。

粒子が光の波長に対して十分小さいとき(条件 $x \ll 1$ かつ $|m| x \ll 1$)、ただし

$$x = \frac{2\pi N_{env} a}{\lambda} \quad m = \frac{N_i(\lambda)}{N_{env}}$$

粒子を単一双極子と近似(Rayleigh 近似)して入射光との相互作用を記述できる。ここで N_{env} は周りの屈折率、 a は粒子半径、 $N_i(\lambda)$ は粒子の屈折率である。この近似が成り立つ粒子は Rayleigh 粒子と呼ばれている。Rayleigh 粒子の σ_{sca} と σ_{ext} は、

$$\sigma_{ext} = \pi a^2 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \sim \sigma_{abs} \quad (2-6)$$

$$\sigma_{sca} = \pi a^2 \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2-7)$$

で表される[1]。この近似が成り立つとき $x \ll 1$ となるから $\sigma_{ext} \gg \sigma_{sca}$ となる。よって $\sigma_{ext} = \sigma_{abs}$ と考えてよい。これが分子溶液の光消滅スペクトル測定で吸収断面積が求められる理由である。

例として3-5章に述べる金ナノ粒子を例に取り σ_{ext} と σ_{sca} について述べる。Fig. 2-2 に金のバルクの複素屈折率を示す[2]。400 nm より短波長側に見られる構造はバンド間遷移による応答、長波長側に立ち上がって行く構造は伝導帯の電子(自由電子)の集団振動として説明されている[3]。Fig. 2-3 に Fig. 2-2 の複素屈折率を式(2-6)、(2-7)に代入し求められた金 Rayleigh 粒子の規格化した散乱スペクトルと消滅スペクトルを示す。表面プラズモン共鳴に基づくピークが各々 560 nm、540 nm に現れ、ともに m の関数として対応したスペクトル形状をして

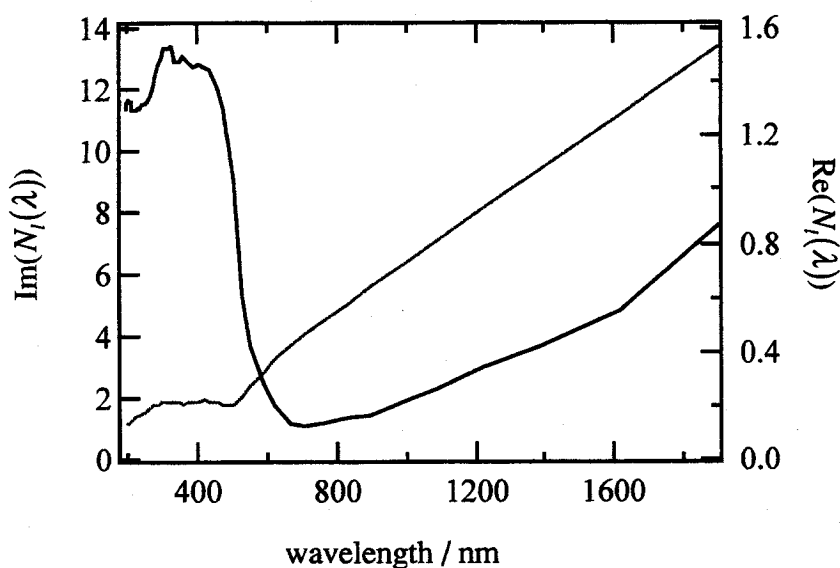


Fig. 2-2 Real part (black line) and imaginary part (gray line) of refractive index of gold [2]. A band in the short wavelength region shows a contribution of electron in interband, and raising curve in the long wavelength region shows a contribution of electron in the conduction band.

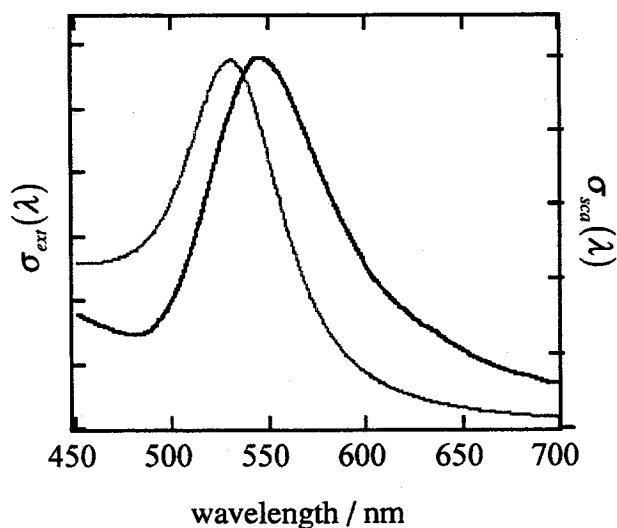


Fig. 2-3 Calculated light scattering (black line) and extinction (gray line) spectra of single gold Rayleigh particle based on the equations of (2-6) and (2-7).

いる。表面プラズモンの物理的意味は3章の始めに述べる。

金ナノ粒子を Rayleigh 粒子として扱えるのは粒子半径が約 15 nm 以下のときである。それ以上の粒子半径では点双極子では近似出来ず、粒子内の電場、磁場のモードの成立条件は粒子半径に依存して決まる。このような粒子を Mie 粒子と呼ぶ。1908 年の光学者 Mie は均質媒質中に置かれた球状粒子による平面光波の散乱を、電磁波伝搬理論を用いて計算し厳密解を得た。彼にちなんでこの散乱は名付けられた。Mie 粒子による光散乱、光吸収は Mie 散乱理論によって取り扱われる。Mie 散乱とは粒子の粒子半径が粒子内での光の波長と同程度かそれ以上の場合に起きる光の散乱で、粒子内で光が干渉を起こすため、散乱スペクトル、消滅スペクトルは、干渉条件のパラメーターである粒子の粒子半径や粒形に依存し大きく変化する[4, 5]。

Fig. 2-4 に吸収のない均質媒質内に置かれた球状粒子と入射光強度 I_{in} と散乱光強度 I_{sca} を示す。半径 a の粒子が座標の原点にあり、平面波が z 軸に沿って入射した場合、平面波の電磁場を極座標表示すると、

$$\begin{aligned} E_{i\theta} &= \frac{\cos\phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\psi_n \pi_n - i\psi'_n \tau_n) & H_{i\theta} &= \frac{k}{\omega\mu} \tan\phi E_{i\theta} \\ E_{i\phi} &= \frac{\sin\phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i\psi'_n \pi_n - \psi_n \tau_n) & H_{i\phi} &= \frac{-k}{\omega\mu} \cot\phi E_{i\phi} \end{aligned}$$

と表される。ここで π_n 、 τ_n 、 ψ_n はそれぞれ

$$\begin{aligned} \pi_n(\theta) &= \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} & \psi_n(\rho) &= \rho J_n(\rho) \\ \tau_n(\theta) &= \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} \end{aligned}$$

である。 $\rho = kr$ 、 J_n は第一種のベッセル関数である。入射場と内部場と散乱場の接続条件より散乱場は

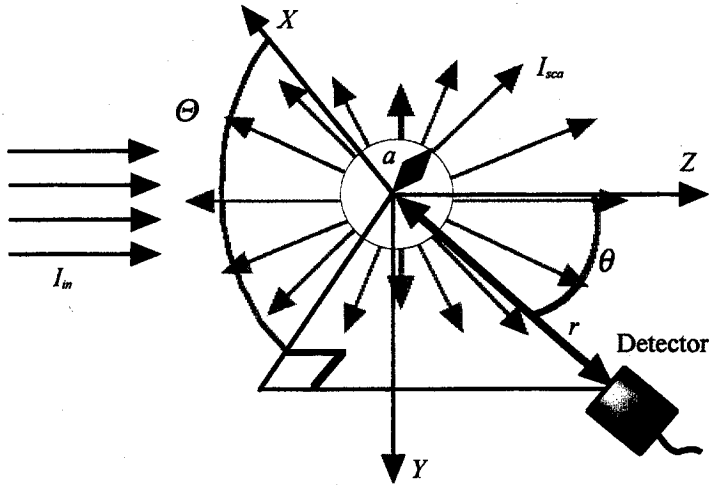


Fig. 2-4 Spherical polar coordinate system centered on a spherical particle. θ is the scattering angle, a is the radius of particle, I_{in} is the intensity of unpolarized incident light, I_{sca} is the intensity of scattered light, and r is the distance from center of the coordinate system to the detector. The detector responds only to the scattered light.

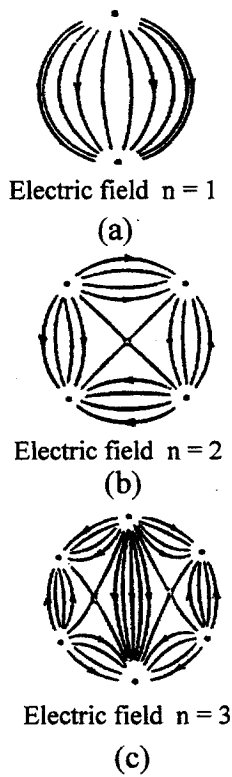


Fig. 2-5 Electric fields far away from the nanoparticle, where n is given in the equations of (2-12, 13). $n = 1, 2$, and 3 correspond to the electric dipole, quadrupole, and octupole modes. [4].

$$E_{s\theta} = \frac{\cos\phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \xi_n \tau_n - b_n \xi_n \pi_n) \quad H_{s\theta} = \frac{1}{\omega\mu} \frac{\sin\phi}{r} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi_n \tau_n - a_n \xi_n \pi_n)$$

$$E_{s\phi} = \frac{\sin\phi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (b_n \xi_n \tau_n - ia_n \xi_n \pi_n) \quad H_{s\phi} = \frac{1}{\omega\mu} \frac{\cos\phi}{r} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi_n \pi_n - a_n \xi_n \tau_n)$$

と表される。ここで a_n 、 b_n 、 ξ_n は

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (2-8)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (2-9)$$

$$\xi_n(\rho) = \rho h_n(\rho)$$

と表される。 h_n は第二種のハンケル関数である。ここで式(2-3)より W_{ext} と W_{sca} は

$$W_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{i\phi} H_{s\theta}^* - E_{i\theta} H_{s\phi}^* - E_{s\theta} H_{i\phi}^* + E_{s\phi} H_{i\theta}^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

$$W_{sca} = \frac{1}{2} \text{Re} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (E_{s\theta} H_{s\phi}^* + E_{s\phi} H_{s\theta}^*) r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

と表され、よって σ_{abs} と σ_{abs} は

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_{in}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2-10)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{in}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (2-11)$$

となる。動径成分(E_r , H_r)は粒子からの距離 r の自乗に反比例し減少する。接線成分(E_θ , H_θ)、(E_ϕ , H_ϕ)は r に反比例し減少することが Mie の公式から導かれてい

る[4]。よって粒子から十分離れた($r \gg \lambda$)場所では動径成分は接線成分に対して無視できる。このとき E_θ と E_ϕ はそれぞれ

$$E_{s\theta} \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n(\theta) + b_n \pi_n(\theta)) \quad (2-12)$$

$$E_{s\phi} \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\theta) + b_n \tau_n(\theta)) \quad (2-13)$$

と表される。入射光が無偏光のとき散乱角 θ における散乱効率 I_{in}/I_{sca} は

$$\frac{I_{sca}(\theta)}{I_{in}} = \frac{1}{2k^2 r^2} \left(\left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\theta) + b_n \tau_n(\theta)) \right|^2 + \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n(\theta) + b_n \pi_n(\theta)) \right|^2 \right) \quad (2-14)$$

と表される。

式(2-12)と式(2-13)は散乱波が種々の次数 n のルジャンドル関数の重ねあわせで表されることを表している。Fig. 2-5 に粒子から十分遠方 ($r \gg \lambda$) から見たときに粒子内に生じている電氣的部分波の電気力線を 3 次まで示す。 n は電氣的部分波の次数である。 $n=1$ は双極子振動モードに対応する。 $n=2, 3$ は各々 4 重極子、6 重極子に対応し、 x の増加に伴い高次のモードの寄与が現れ光散乱スペクトルに干渉構造が現れることを示している。

2-2 測定原理

2-2-1 定常状態測定

微小物体を光学顕微鏡を用いて観察する方法に顕微暗視野照明法がある。本研究で提案するフェムト秒光散乱分光法は、この暗視野顕微観測にポンプ-プローブ分光を組み合わせることによって、単一ナノ粒子分光を可能にする手法である。Fig. 1-3(a)に示すように通常、吸収分光は透過光を測定するため、測定

可能な粒子の最小サイズは照射光の集光スポット径に制限され、可視光では約 $1\ \mu\text{m}$ が測定可能なサイズである[6]。プローブ光の波長の約 $1/10$ 以下の小さい粒子からの散乱光のスペクトルを得る手法として顕微光散乱分光がある。顕微光散乱分光では、Fig. 1-3(b) に示すように直接対物レンズに入らないように顕微鏡の試料面に対し斜めから照射し、微粒子からの散乱光のみを検出することによりそれが可能となる。測定粒子の散乱光のみを得るため、測定可能な粒子サイズは集光スポット径によらない。よって、単一ナノ粒子の分光が可能となる[7-10]。顕微鏡の空間分解能の領域にナノ粒子が数 μm 離れて分散している試料を用い、ナノ粒子一粒一粒の散乱スポットを空間選択的に取り出し、分光を行う。その光散乱スペクトルから、一粒のナノ粒子について基底電子状態に関する知見を得ることができる。

2-2-2 時間分解測定

プローブ用の光にフェムト秒白色光を用いたポンプ・プローブ法によって、フェムト秒パルス光照射により電子励起された微粒子による光散乱スペクトルを、プローブ光の遅延時間の関数として測定し、その結果をもとに電子励起状態の緩和過程を調べることができる。Fig. 1-3(b)において、プローブ光として定常光ハロゲンランプの代わりにフェムト秒白色光、励起光としてフェムト秒紫外光を用いたポンプ・プローブ法によって、サブピコ秒の時間分解能で時間分解散乱スペクトル測定が可能となり、光物理・化学反応の超高速ダイナミクスを議論することが可能となる。

2-3 フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発

2-3-1 システムの製作

フェムト秒顕微光散乱分光システムの光学系を Fig. 2-6(a)に示す。顕微鏡に

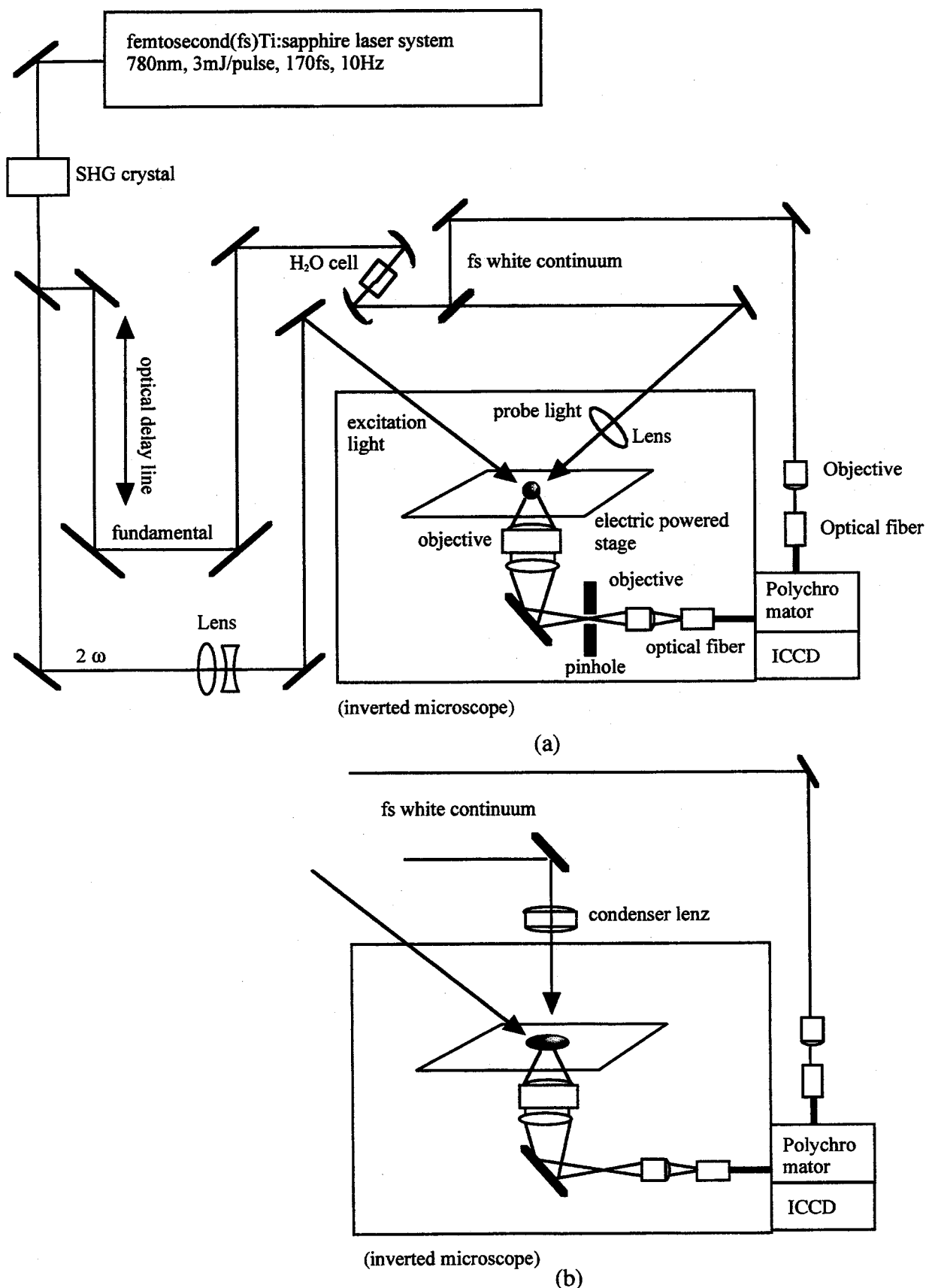


Fig. 2-6 Schematic diagram of the fs light scattering microspectroscopic system. (a) An experimental setup to measure scattering spectra of individual nanoparticles under a dark-field condition. (b) An experimental setup of the fs absorption microspectroscopic system

は倒立型顕微鏡(IX70, オリンパス社)を用いた。プローブ光は顕微鏡の試料面に対し 60° で斜入射する。照射スポット径は約 $150 \times 250 \mu\text{m}$ の楕円である。試料からの散乱光を対物レンズ(LCPlanFL, $\times 60$, N.A.(numerical aperture) 0.7, オリンパス社)で集光し高感度 CCD (Intensified Charge-Coupled-Device) (PS150, Andor 社)と組み合わせた分光器 (77480, ORIEL 社) へと導き光散乱スペクトルを検出する。試料ステージの移動は自動ステージ(FS ステージ、位置決め分解能, 100nm, シグマ光機社)を用いた。定常状態測定にはプローブ光として定常光ハロゲンランプ(VMEGA100、駿河精機)を用い、広帯域の光散乱スペクトル得ることが出来た。ハロゲンランプのスペクトル補正はナノ粒子の光散乱スペクトルをフロスト板(DFSQ1-30C02-240, シグマ光機)からの散乱光で割ることにより行った。Fig. 2-7 に示すようにフロスト板の光消滅スペクトルを吸収計(UV-3100 PC 島津製作所)で測定することでその散乱効率は測定帯域(450 ~ 750 nm)で一定であることを確認した。450 nm と 750nm で $\sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ は 1.8% のみ異なる。時間分解測定用の光源は、再生増幅器付きフェムト秒チタンサファイアレーザーを用いている。Ar⁺イオンレーザー(Innova 310, 出力 8 W, Coherent 社)励起のフェムト秒自己モード同期チタンサファイアレーザー(Mira 900 Basic, 波長 780 nm, 出力 400 mW, 繰り返し 760 MHz, Coherent 社)を、ナノ秒 YAG レーザー(Surelight 1, 波長 532 nm (第二高調波), 出力 77 mJ/Pulse, 繰り返し 10 Hz, Continuum 社)励起のチタンサファイア再生増幅器 (TR 70, Continuum 社) により増幅する。パルス幅は半値全幅で約 170 fs である。増幅後の出力は基本波で 3 ~ 4 mJ/Pulse、BBO 結晶により発生させた第二高調波 (390 nm) で約 0.4 mJ/Pulse である。

励起光は倒立型顕微鏡の試料面に対し 45° で斜入射する。照射スポット径は約 $100 \times 150 \mu\text{m}$ の楕円である。基本波を、光学ディレイラインを通した後、1 cm セル内の水に凹面鏡を用い集光しフェムト秒白色光を発生させプローブ光とする。フェムト秒白色光は高次の非線形光学応答、例えば、光パラメトリック発振・増幅、自己位相変調、誘導ラマン散乱等により基本波のスペクトルが広がるため生じると考えられている[11]。得られるフェムト秒白色光の波長帯域は 400 nm から $1 \mu\text{m}$ 以上と可視域から近赤外域までのスペクトル測定が可能

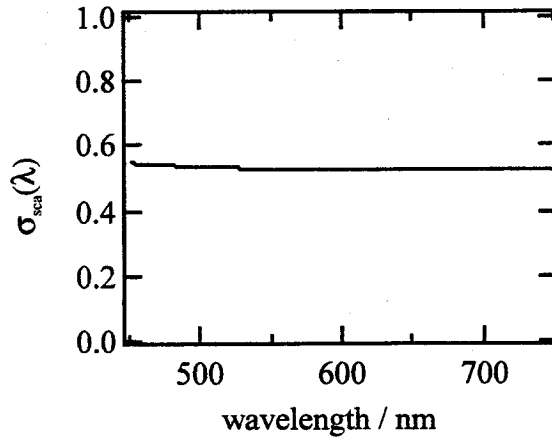


Fig. 2-7 Spectrum of $\sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ of the frost plate calculated as $1 - \sigma_{\text{ext}}(\lambda)$. $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ was measured by absorption spectrometer.

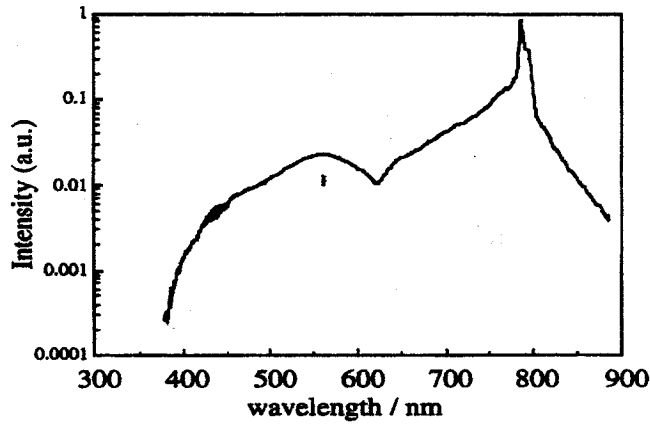


Fig. 2-8 Typical spectrum of the white-light continuum generated by focusing the fundamental pulse from Ti: sapphire laser system into water.

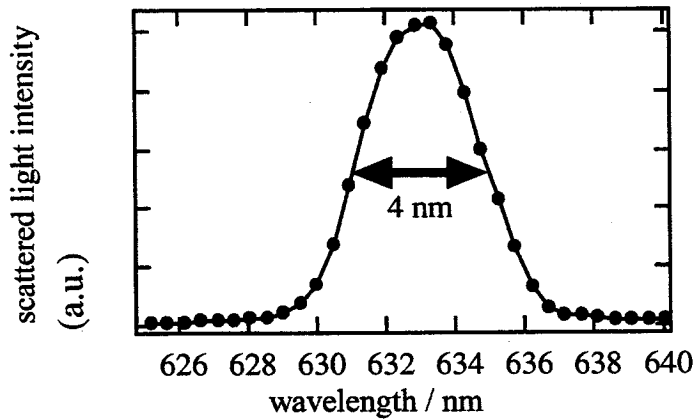


Fig. 2-9 A spectrum of scattered light intensity of He-Ne laser. FWHM corresponds to spectral resolution of the present system.

である。パルス幅は約 350 fs である[12]。フェムト秒白色光のスペクトルを Fig. 2-8 に示す。これをプローブ光として、通常の CCD カメラによりナノ粒子からの散乱光スポットを目で確認しながら測定を行った。

パルス励起照射による時間分解光散乱高強度 ΔS は試料を励起しない時の散乱光強度 $S_{unexcited}$ 、照射した時の強度を $S_{excited}$ から次式を用いて計算した。

$$\Delta S = \frac{\frac{S_{unexcited}}{S_{ref}} - \frac{S_{excited}}{S_{ref}}}{\frac{S_{unexcited}}{S_{ref}}} \quad (2-15)$$

ここで S_{ref} はフェムト秒白色光の一部をビームスプリッターで分け測定した光強度で、レーザーショット毎のごとのフェムト秒白色光強度およびスペクトルのふらつきを補正する。通常の金ナノ粒子(粒子半径約 40 nm)の測定では数 1000 パルスの積算が必要であった。

2-3-2 システムの特性

スペクトル測定の波長分解能を He-Ne レーザーの光散乱スペクトルから測定した。本実験では広い波長域のスペクトルを測定するためグループの小さいグレーティングを用いたため Fig. 2-9 に示すように約 4 nm となった。これは分光器に用いたグレーティングと CCD のピクセルの大きさで決まる。

顕微像の結像位置にピンホールを入れナノ粒子一粒一粒からの散乱光を空間選択的に取り出した。背景光を減らすためピンホールと対物レンズ組み合わせし Fig. 2-6(a)の光学系を用いた。本システムの空間分解能を調べるため、ガラス基板上に分散した単一金ナノ粒子(平均粒子半径 125 nm)からの散乱光強度を金ナノ粒子の場所を変えながら測定した。半径 300 μm のピンホールと 60 倍の対物レンズを用いた場合、Fig. 2-10 に示されているように試料面の半径 3 μm の領域の光のみが分光器によって検出される。半径 150 μm のピンホールと 60

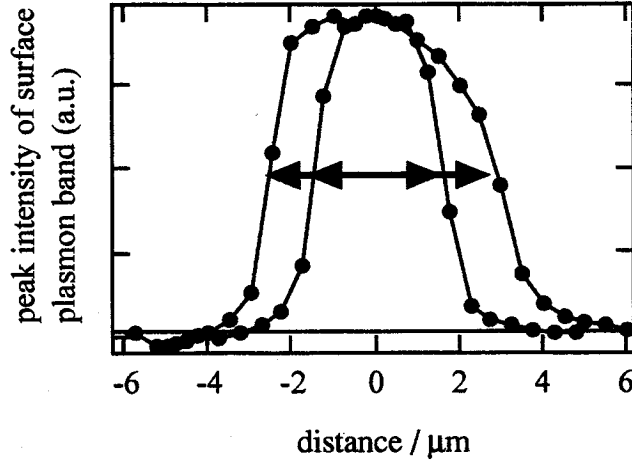


Fig. 2- 10 A dependence of peak intensity of surface plasmon band (600 nm) on position of gold nanoparticle (mean radius 50 nm). FWHM corresponds to spatial resolution of the present system.

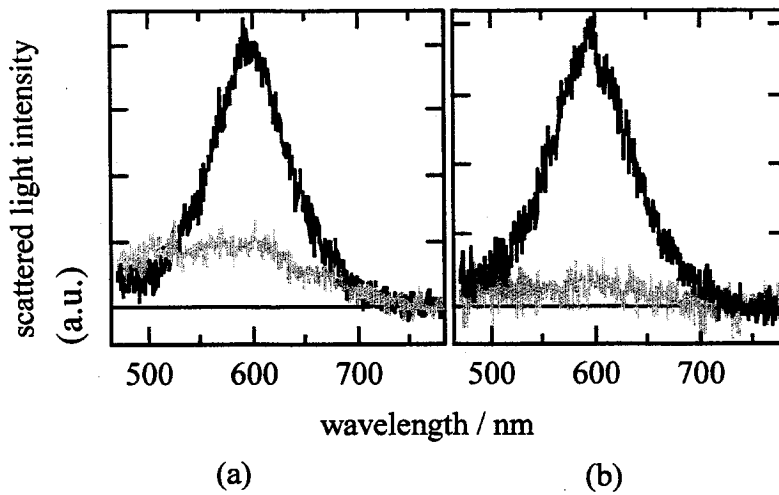


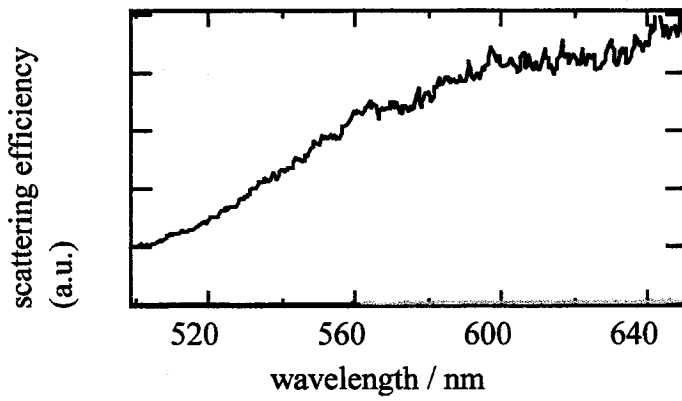
Fig. 2- 11 Scattered light spectra from the single gold nanoparticle (black line) and back ground light intensity (gray line) using a pinhole with 300 μm (a) and 150 μm (b) radii.

倍の対物レンズを用いた場合、試料面の半径 $1.5\ \mu\text{m}$ の領域の光のみが分光器によって検出される。金ナノ粒子からの散乱光強度スペクトルが最大になる場所と金ナノ粒子が無い場所の散乱光強度スペクトルを Fig. 2-11(a), 11(b)に示す。背景光のシグナル(金ナノ粒子からの散乱光)・背景光比をに示す。Fig. 2-11(a)は半径 $300\ \mu\text{m}$ のピンホールを用いた場合であり、シグナルのピーク強度の波長においてシグナル・背景光比 4 : 1 となった。Fig. 2-11(b)は半径 $150\ \mu\text{m}$ のピンホールを用いた場合であり、シグナル・背景光比 12 : 1 となり、より効率よく背景光が除去出来ているのがわかる。マイクロメートルオーダーの結晶など空間分解能以上のサイズの微粒子の測定の場合は、ピンホールをアイリスに換え、微粒子からの散乱光をすべて検出できるようにした。

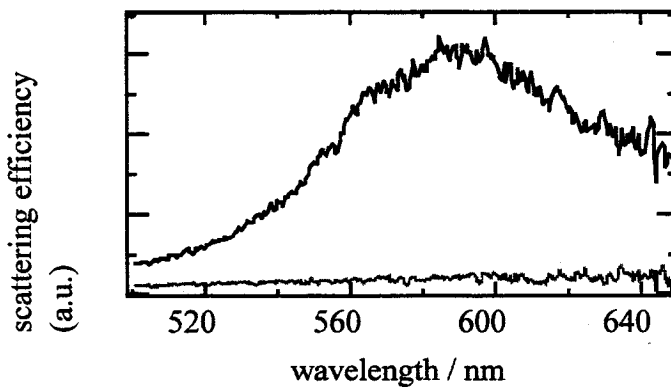
測定可能な金ナノ粒子の大きさは信号光と背景光の比によって決まる。実際には背景光の小さい光学的平坦で均一な試料を作成することが重要である。測定試料はポリビニリアルコール(PVA) (M_n : 88000, spectroscopy grade, Wako Pure Chemical 社) (0.5 wt%)多層膜の間に金ナノ粒子分散 PVA をサンドイッチすることにより光学的に均一な試料を作成した。Fig. 2-12(a), 12 (b), 12 (c)にそれぞれ粒子半径 125 nm, 40 nm, 15 nm の金ナノ粒子の代表的な光散乱スペクトルを示す。550 nm 付近観察されるピークは表面プラズモン共鳴に基づくバンドである。粒子半径の減少とともにシグナル・背景光比が悪くなる。ナノ粒子からの散乱光強度に対して背景光強度が $1/4$ 以下のときを測定可能と見なすと、金ナノ粒子の測定において最小の粒子半径は約 15 nm と考えられる。

時間分解測定についてシステムの特性を検討する目的で、ペリレン微結晶($10\ \mu\text{m}$)の時間分解光散乱スペクトルを測定した(Fig. 2-13)。Fig. 2-14 に 730 nm における時間変化を示す。ここに $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収バンドが存在しており、この立ち上がりは光励起による S_1 状態の生成に対応したものである。この立ち上がりを調べることによって測定システムの時間分解能がわかる。その結果、時間分解能は約 400 fs であった。

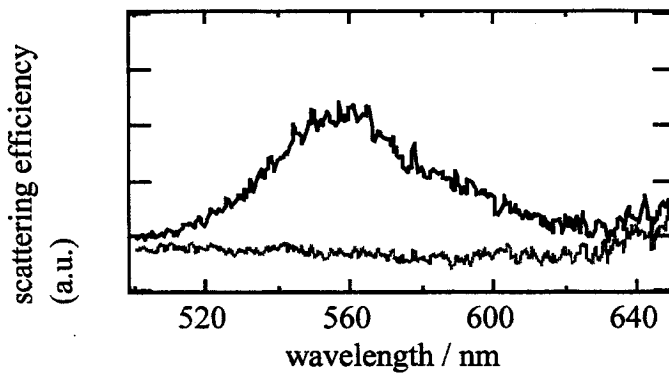
Fig. 2-15 に本時間分解光散乱スペクトル測定システムのベースラインを示す。積算回数は 200 回である。波長 480 ~ 780 nm の範囲でノイズは 3 % 以下で十分



(a)



(b)



(c)

Fig. 2-12 Comparison between signal and noise spectra as a function of particle size. Each spectrum (black line) was obtained from single gold nanoparticle, whose mean radius is 125 (a), 40 (b), and 15 (c) nm, respectively. Back ground scattering spectrum (gray line) was obtained from each PVA film. Signal to back ground ratio of each sample is (a)30 : 1, (b)12 : 1, and (c)3.5 : 1, respectively.

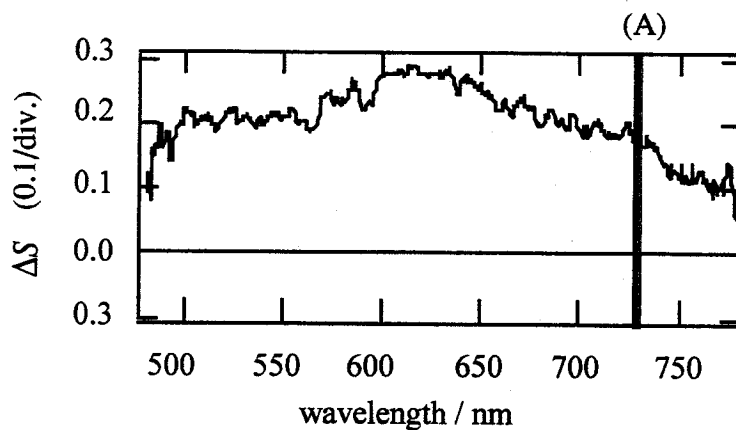


Fig. 2-13 Transient light scattering spectrum of a single perylene crystal ($10 \times 10 \mu\text{m}$) at 1 ps after 390 nm excitation. An absorption at 730 nm corresponds to $S_n \leftarrow S_1$ transition (A). Measurable spectral range is 480 to 780 nm.

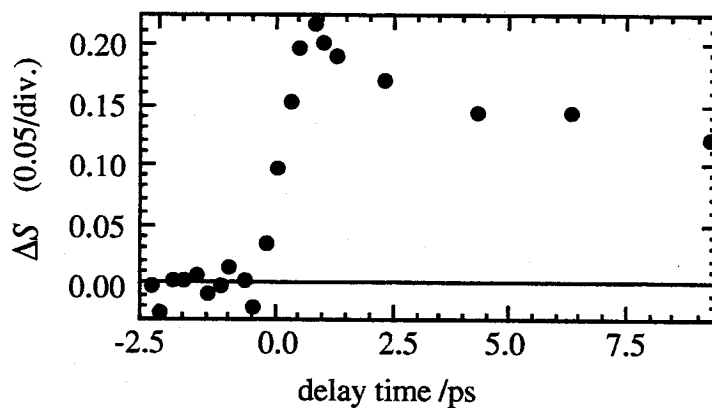


Fig. 2-14 The temporal resolution of the present system is approximately determined to be 400 fs from the rise time of temporal profile of ΔS of (A) in Fig. 3-9.

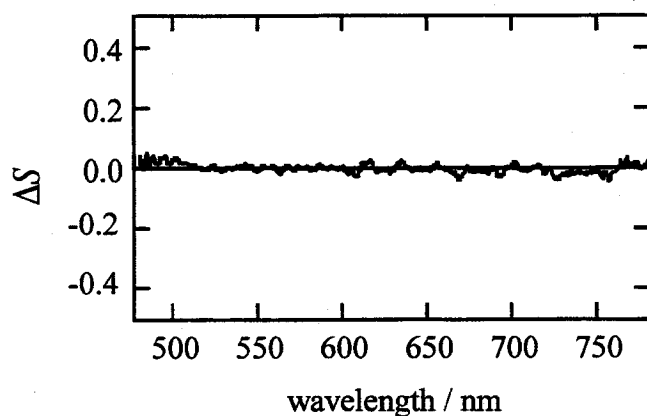


Fig. 2-15 A base line of transient light scattering spectrum obtained by the present system. Accumulation number of measurements is 300 times.

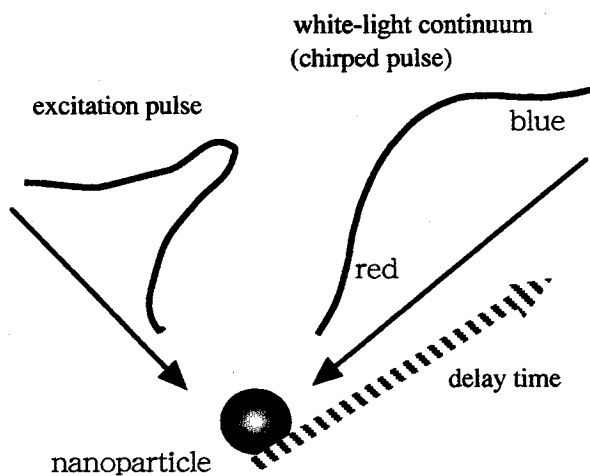


Fig. 2-16 Schematic illustration for dependence of zero delay time on probe wavelength.

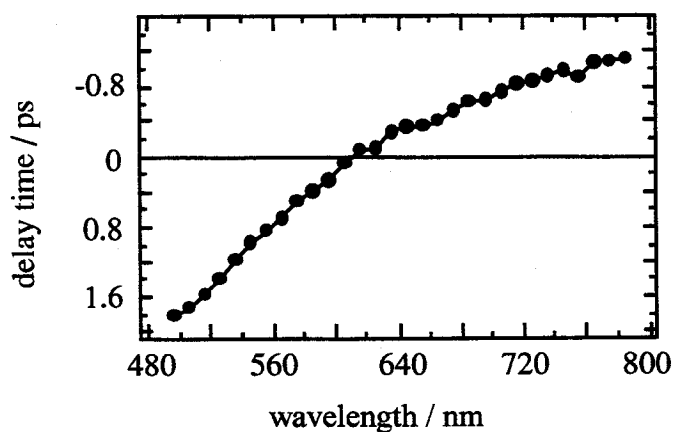


Fig. 2-17 Dependence of zero delay time on probe wavelength.

高精度な時間分解光散乱スペクトル得られることがわかった。

プローブ白色光がレンズやフィルター等の屈折率分散媒質を透過する時、波長成分ごとに透過時間が異なり、Fig. 2-16 に示すように、これが原因で時間分解光散乱スペクトル測定の際に励起パルスとの遅延時間に波長依存性が生じる。時間分解光散乱量の時間変化が少ない遅い遅延時間ではこの効果は無視できるが遅延時間原点付近では顕著に影響する。プローブ白色光の試料表面への到達時間の波長依存性は単一ペリレン微結晶を試料とし励起光照射下で観測される $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に対応する過渡光散乱の立ち上がり始める時間の波長依存性を特定することで求め Fig. 2-17 に示す。このグラフを 3 次関数でフィッティングし時間分解光散乱スペクトルを補正した。本研究で示す時間分解光散乱スペクトルはすべてこの補正を行っている。

2-4 結言

本章では測定原理と本分光システムについて述べた。暗視野照明法を分光手法に拡張し、測定領域にナノ粒子が一つあればその光散乱スペクトルを測定し電子基底状態に対応した知見を得ることを可能とした。照明光としてフェムト秒パルス光を用いることで時間分解光散乱スペクトル測定を可能とした。本システムの検出限界は金ナノ粒子で半径約 15 nm、時間分解能は 400 fs、測定波長域は 420~780 nm であることを確認した。

参考文献

-
- 1 C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, New York, 1983).
 - 2 P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B 6, 4370 (1972).
 - 3 U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Vol. 25, Springer Series in Materials Science (Springer, Berlin, 1995).

- 4 G. Mie, Ann. Physik. 25, 377 (1908)
- 5 P. Debye, Ann. Physik. 30, 57 (1909)
- 6 N. Tamai, T Asahi, and H, Masuhara, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2496 (1993).
- 7 A. M. Michael, M. Nirmal, and L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc. **121**, 9932 (1999).
- 8 Zhonghua and Louis Brus, J. Phys. Chem.B **105**, 1123 (2001).
- 9 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. **79**, 1667 (2001).
- 10 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, (2001), (in press).
- 11 R. R. Alfano, (eds.), The Supercontinuum Laser Source (Springer-Verlag, New York).
- 12 T. Asahi, A. Furube, H. Fukumura, M. Ichikawa, and H. Masuhara, Rev. Sci. Instrum. **69**, 361 (1998).

3 章 単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の粒径、形状依存性

3-1 表面プラズモン共鳴のモデルについて

表面プラズモン共鳴の物理的モデルについて簡略に説明する。プラズモンとは固体内に電荷密度の偏りが誘起され、それにより発生するクーロン力を復元力とする電子の集団振動である。表面が存在することにより固体表面の平行方向に波動として振る舞い、垂直方向に表面から遠ざかると指数関数的に減衰するような、表面に局在化した電子の集団的振動が存在し、この振動を表面プラズモンと呼ぶ。Fig. 3-1 に Rayleigh 粒子における表面プラズモンの励起を図示する。電子がコアに比べ十分軽いため、入射光の光電場が粒子の電子分極を誘起する。差電荷が粒子表面に生じ、これが復元力となり周期 T の電子の双極子振動(表面プラズモン)が励起される[1]。プラズモンの共鳴周波数は金属がとる幾何構造によって存在可能な内部電場のモードが異なるため変化する。Table. 3-1 に各幾何構造におけるプラズモンの共鳴周波数を示す。金属バルクのプラズモンの共鳴周波数(プラズマ周波数： ω_p)は紫外領域にあるが、表面プラズモンの共鳴周波数は ω_p の $1/\sqrt{3}$ となり可視域となる[1]。

3-2 表面プラズモン共鳴の特性とシミュレーション

本章では表面プラズモン共鳴の粒径、形状依存性を単一金ナノ粒子の分光測定から明らかにする。まず金コロイド溶液を用いた光散乱・消滅スペクトルの集団測定によって金ナノ粒子の表面プラズモンは粒径の変化によってその共鳴波長を変えることを明確に示し、次に実験結果が2章で記述した Mie 散乱理論を用い説明できることを確認する。コロイド粒子の表面には電気2重層が存在し、交代電場により電気分極が生じコロイド粒子の誘電率を増加させる。しかし電気分極が応答できる交代電場の周波数は 10^5 Hz オーダーであることが報告されており、光電場の周波数(10^{14} Hz オーダー)には応答できないため、この

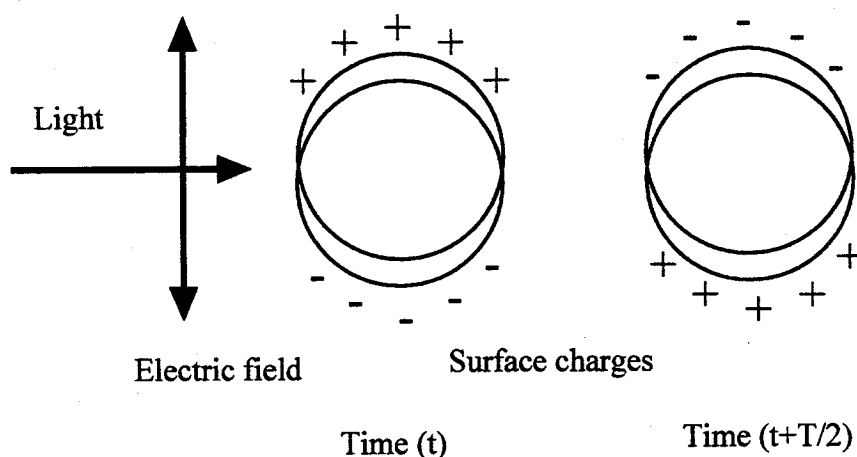


Figure 3 - 1 A scheme illustrates the excitation of the dipole surface plasmon oscillation of spherical gold nanoparticle. The electric field of an incoming light wave induces a polarization of the (free) conduction electrons with respect to the much heavier ionic core of a spherical gold nanoparticle. A net charge difference is only felt at the nanoparticle boundaries (surface) which in turn acts as a restoring force. In this way a dipolar oscillation of the electrons is created with period T . This is known as the surface plasmon resonance.

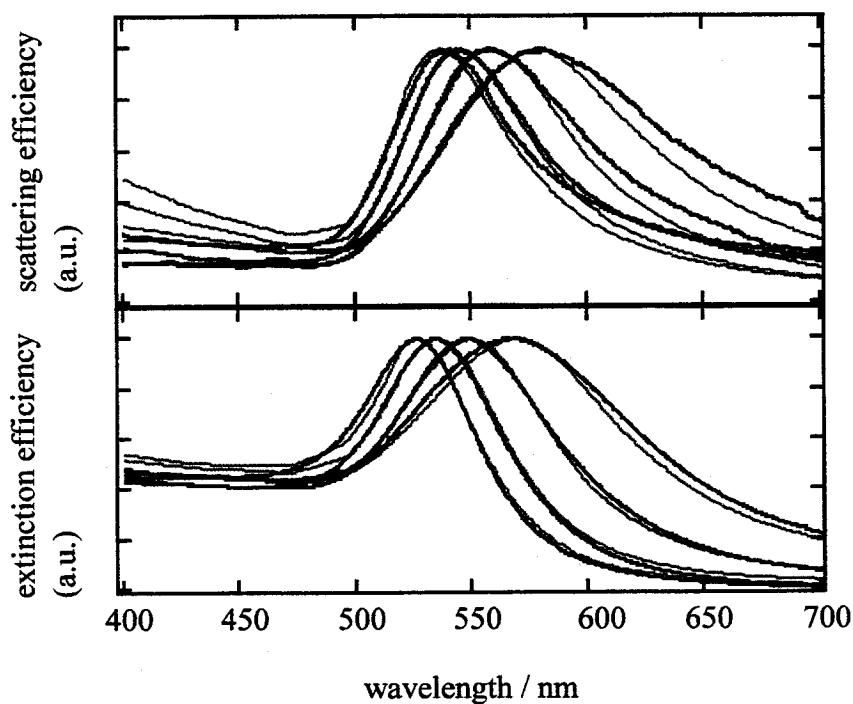
Geometry	Resonance frequency
Bulk metal	$\omega_1 = \omega_p$
Planar surface	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$
Thin film (thickness ; d)	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \exp[-(k)_x d]}$
Sphere (dipole mode)	$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$
Ellipsoid (dipole mode)	$\omega_1 = \omega_p L_m$

Table 3-1 Plasmon resonance frequency for various sample geometries in vacuum. ω_p is plasma frequency, L_m denotes the depolarization factor [1], d is the film thickness, and x gives the direction parallel to the film. The results for the sphere and ellipsoid refer to the quasi-static limit.

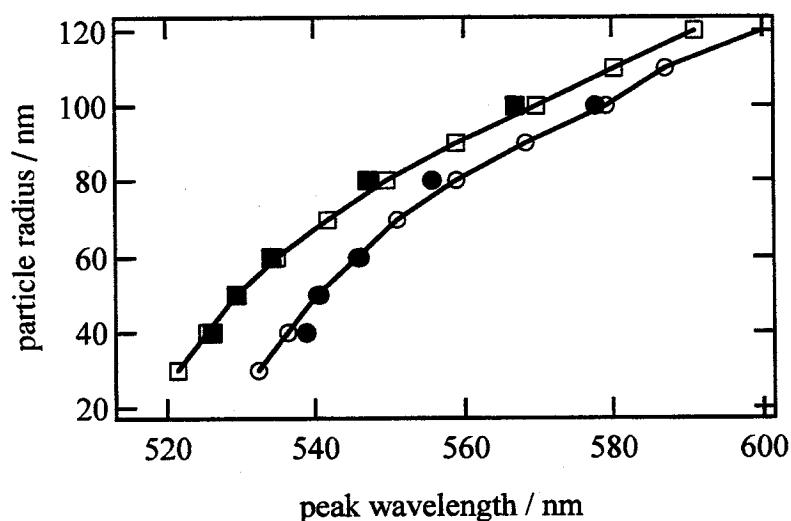
分光測定への影響は無視出来る [2, 3, 4]。試料はファラデーゾル作成法で作成された金コロイド水溶液(平均粒子半径: 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 nm) (フナコシ社、EMGC 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250)を用いた[5]。各々の金コロイド溶液の粒子半径の分布幅は標準偏差にして、平均粒子の 20 %以内である。それぞれ試料セルの吸光度の最大値が 0.4 以下になるように純水で希釈し光消滅スペクトル測定を行った。光散乱スペクトル測定は多重散乱を避けるため、光消滅スペクトル測定で用いた試料を更に十分希釈して用いた。光消滅スペクトル測定には吸収計(UV-3100 PC 島津製作所)を用いた。光散乱スペクトル測定は蛍光計(F-4500 島津製作所)を用い、同期スペクトル測定モードで行った。光散乱スペクトル測定において、プローブ光のスペクトルの強度分布補正は可視域における光散乱効率が一定である MgO 粉末の光散乱スペクトルで金コロイド溶液の光散乱スペクトルを割ることで行った[6]。

光消滅スペクトルは式(2-11)の $\sigma_{ext}(\lambda)$ 計算アルゴリズムを用い、プローブ光の波長 λ 、粒子半径 a 、金ナノ粒子の複素屈折率 N_p 、周りの媒体の屈折率 N_{env} の関数として計算した[7]。光散乱スペクトルは式(2-14) I_{sca}/I_{in} を散乱角度 $\theta = 90^\circ$ とし、 λ 、 a 、 N_p 、 N_{env} の関数として計算した[7]。プローブ光は無偏光である。Fig. 2-2 に示された金の複素屈折率の値を用いて計算は行った[8]。 N_{env} として 20° の水の屈折率 1.33 を用いた。

Fig. 3-2 に粒子半径 50 nm までの試料についてそれぞれ光散乱スペクトルと光消滅スペクトルの実験結果と計算結果を示す。黒線が実験結果、灰線が計算結果である。580 nm 付近にピークは表面プラズモン共鳴に基づくバンドが実験、計算の双方に見られる。粒子半径毎にバンドのピーク波長が大きく異なる。各粒子半径の試料の光散乱スペクトルと光消滅スペクトルを測定し、ピーク波長の粒子半径依存性を Fig. 3-2(a)にまとめた。粒子半径の増大とともに光散乱スペクトルのピーク波長の長波長シフトとスペクトル幅の増大が実験、計算双方に見られた。この長波長シフトは双極子の長さの増大と伴に共鳴する光電場の周波数が減少することで定性的に説明できる。計算と実験の差が光消滅スペクトルより光散乱スペクトルが大きいのは、 σ_{sca} は a^6 (a 粒子半径) の関数(式(2-7))



(a)



(b)

Fig. 3-2 (a) Experimental (black lines) and calculated (gray lines) results of light scattering (a, upper) and extinction (a, lower) spectra of gold colloidal solution (N_{env} 1.33) with radii of 15 to 50 nm. (b) Experimental (lower solid circles) and calculated (lower open circles with line) results of dependence on the particle radius upon peak wavelength of light scattering spectra. Experimental (upper solid squares) and calculated (upper open squares with line) results on dependence of the particle radius upon peak wavelength of light extinction spectra.

であるのに対し σ_{ext} は a^3 の関数(式(2-6))であるためサイズの不均一性により敏感であるためであると考えられる。Fig. 3-2(b)に光散乱スペクトルと光消滅スペクトルのピーク波長の粒径依存性を示す。計算結果は実験結果をよく再現することが示され、Mie 散乱理論で金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の粒径依存性を検証出来ることを確かめた。

粒子半径が 75 nm 以上のとき(Fig. 3-3(a), 3(b))に高次のモード(Fig. 2-5(b), 5(c))の寄与が光散乱スペクトルと光消滅スペクトルに現れてくる。よって散乱スペクトル、消滅スペクトルに粒子半径に応じた干渉構造が見られる。粒子半径が 50 nm 以下のときと比較して計算結果は実験結果をよく再現しないのは、実験では粒子半径の不均一性より干渉構造が埋まり、観測されずらいためと考えられる。

3-3 単一ナノ粒子分光用試料

Fig. 3-4(a)–4(c)に作成した試料の概念図を示す。Fig. 3-4(a)の試料 (金ナノ粒子分散ポリビニルアルコール(PVA)膜) の作成法について述べる。金コロイド水溶液 (平均粒子半径 a : 40 nm, 標準偏差 : 8 nm, EMGC40, フナコシ社) (2.5×10^9 個 / ml)を 1wt%の PVA 水溶液 (M_n : 88000, Spectroscopy Grade, Wako Pure Chemical 社) (分散剤としてエチレングリコールを 0.001 wt%添加してある) と混合させ金コロイド PVA 水溶液を作成し、スピンコート法により石英基板(屈折率 : 1.459)もしくはガラス基板(マイクロスライドガラス, MATSUNAMI 社) (屈折率 : 1.52)上に分散させ金ナノ粒子分散 PVA 膜を作成した。室温で約 2 時間かけて乾燥させた。PVA 膜の平均膜厚は表面形状測定器 (DEKTAK 3, ULVAC 社) を用いて測定し、約 40 nm であった。

Fig. 3-4(b)の試料(金ナノ粒子分散 PVA 多層膜)の作成法について述べる。Fig. 3-4(a)の金ナノ粒子分散 PVA 膜に 3 wt%の PVA 水溶液 5 回重ねてスピンコートすることにより粒子半径に対して十分厚い膜厚(約 350 nm)の PVA 多層膜を作成した。

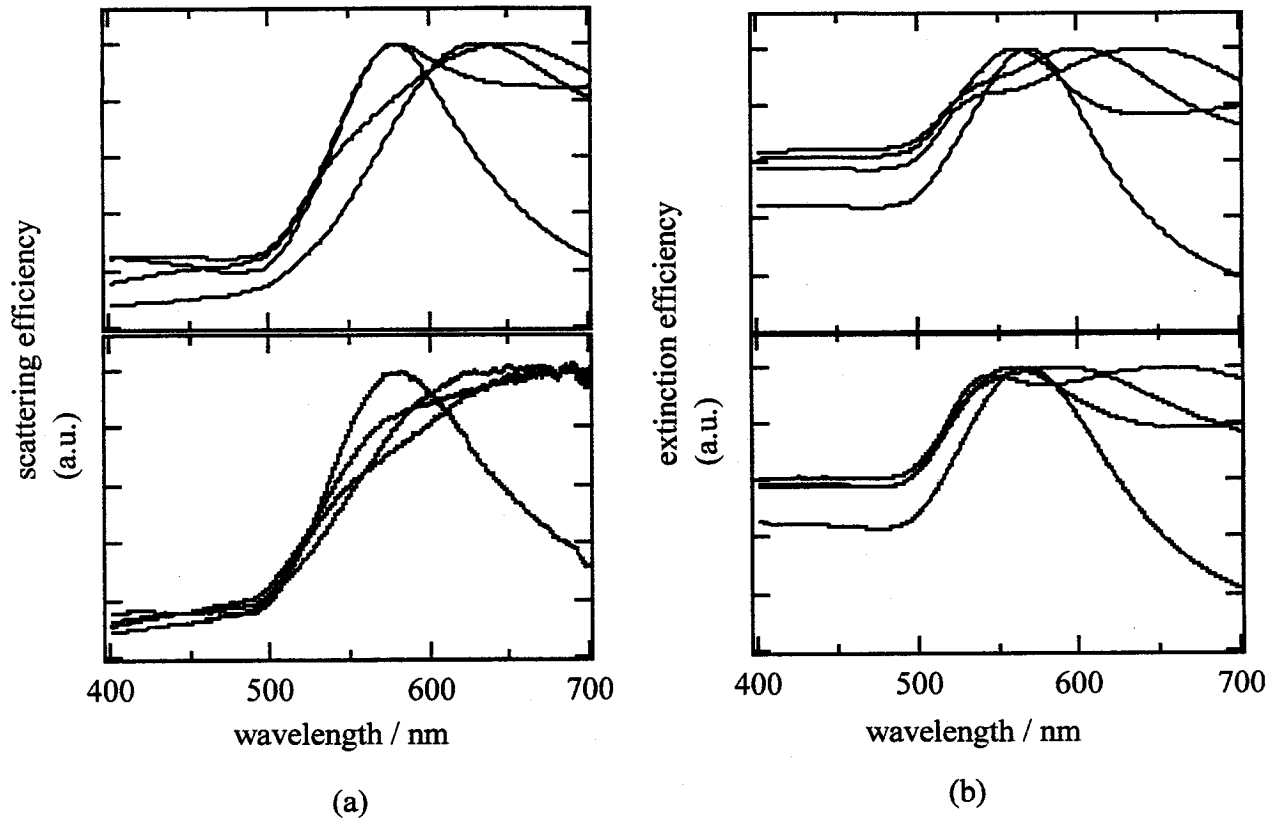


Fig. 3-3 Experimental (a, upper) and calculated (a, lower) results of light scattering spectra of gold colloidal solution (N_{env} 1.33) with radii of 50 to 125 nm. Experimental (b, upper) and calculated (b, lower) results of light extinction spectra of gold colloidal solution with radii of 50 to 125 nm .

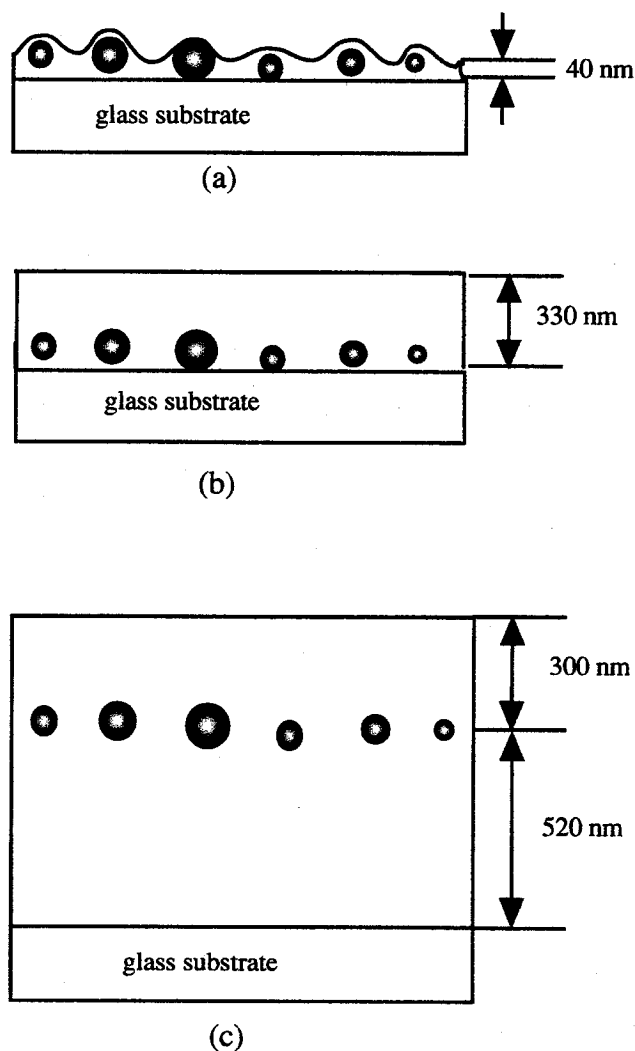


Fig. 3-4 (a) The sample film was prepared on a glass substrate by spin-coating a mixture of aqueous solution of PVA, colloidal gold particles (mean radius 40 nm), and ethylene glycole as dispersant. The average film thickness was about 40 nm. (b) PVA multilayer sample (average thickness 330 nm). On the film (a), a neat PVA film was further overlayed three times by spin-coating an aqueous solution of PVA (3 wt%). The average thickness was typically about 330 nm. (c) The PVA film was first prepared on a glass substrate by spin-coating several times up to the average thickness of 520 nm, and then, colloidal gold particles (mean radius 40 nm) was dispersed. Further, on the film, a neat PVA film was overlayed three times by spin-coating an aqueous solution of PVA (3 wt%).

Fig. 3-4(c)の試料(金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜)の作成法について述べる。3 wt%の PVA 水溶液を 5 回重ねてガラス基板上にスピコートすることにより膜厚約 500 nm の PVA 膜を作成し、その上に Fig. 3-4(a)と同じ金コロイド PVA 水溶液をスピコートする。更にその上に 3 wt%の PVA 水溶液を 2 回重ねてスピコートすることにより膜厚約 230 nm の PVA 膜をコートし、PVA サンドイッチ膜を作成した。

Fig. 3-5 に任意に選んだ試料(Fig. 3-4(a))の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。試料中に金ナノ粒子が一粒ずつ分散しており、ナノ粒子の凝集構造などは観察されなかった。Fig. 3-6 に任意に選んだ試料 Fig. 3-4(a)の暗視野顕微鏡像を示す。試料面上には写真のよう金ナノ粒子による散乱光スポットが点在しているのが分かる。その各スポットが単一金ナノ粒子であることを確認するために SEM 測定を行った。スポットの分散の具合は Fig. 3-5 の SEM 像と同様であり、各散乱光スポットが単一金ナノ粒子に対応していることが検証できた。

3-4 結果と考察

3-4-1 表面プラズモン共鳴の粒径依存性

Fig. 3-7(a)に 2 章で記述した光散乱分光システムで測定した金ナノ粒子の光散乱スペクトルを示す。Fig. 3-4(a)の試料を用いた。580 nm 付近観察されるピークは表面プラズモン共鳴に基づくバンドである[1]。金ナノ粒子毎にバンドの場所が大きく異なる。11 個金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定し、Fig. 3-7(b)にピーク波長のピーク強度依存性を示す。ピーク波長の長波長シフトにともなうピーク強度の増加が観察できる。これらの実験結果を説明するため、2 章で用いた計算アルゴリズムを用い、光散乱スペクトルの計算をプローブ光の波長 λ 、粒子半径 a 、散乱角度 θ 、金ナノ粒子の複素屈折率 N_i 、周りの媒体の屈折率 N_{env} の関数として計算した[7]。 N_i として金バルクのデータを用いた[8]。 N_{env} は周囲の実効的な屈折率であり調整変数とした。68 %の粒子の粒子半径が

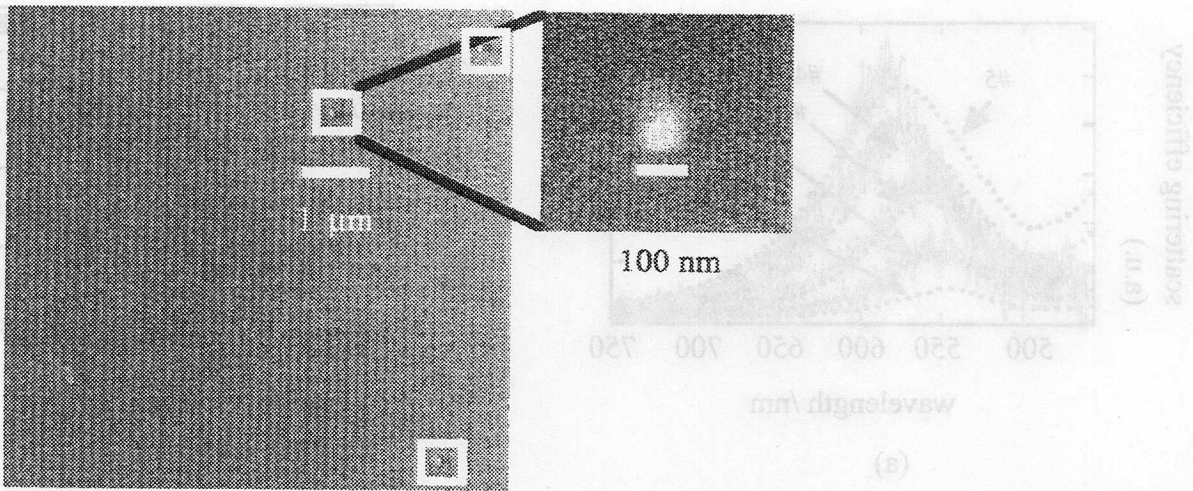


FIG. 3-5 A scanning electron microscope images of gold nanoparticles (40 nm) embedded in a PVA film, which were taken from randomly chosen parts of the sample film.

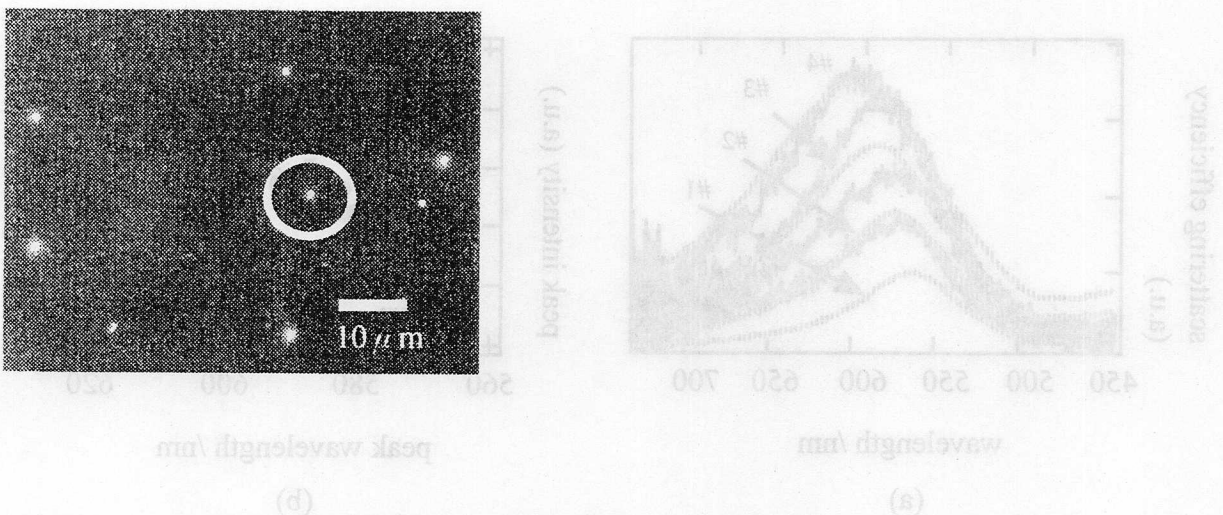


Fig. 3-6 A dark-field optical images of gold nanoparticles (40 nm) embedded in a PVA film, which were taken from randomly chosen parts of the sample film.

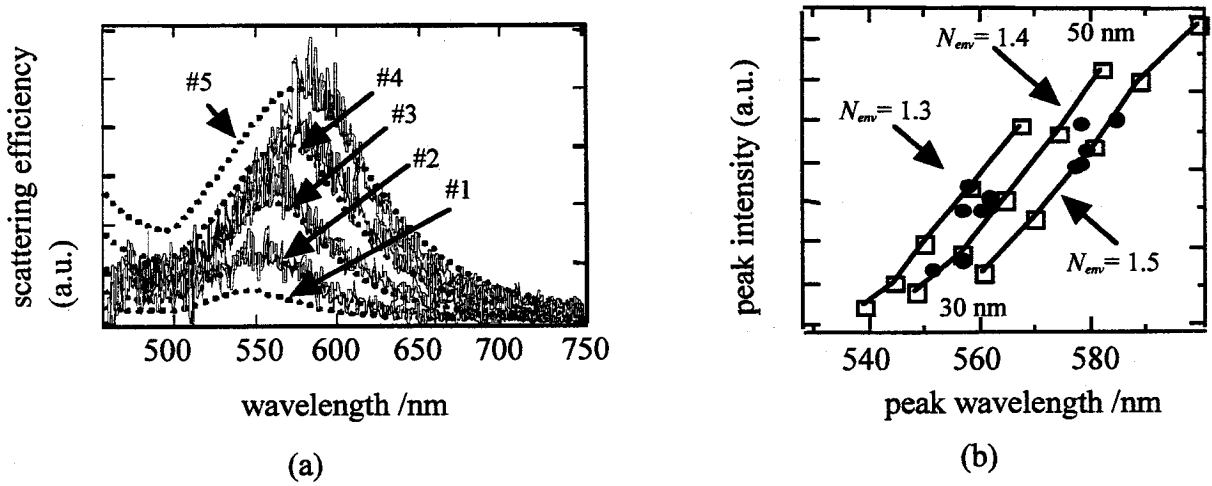


Fig. 3-7 (a) Light scattering spectra of the single gold nanoparticles of a sample illustrated in Fig. 3-4 (a) ; some experimental data (solid) and calculated scattering efficiency (dotted) for particles of different radii from 30 (bottom #1) to 50 (top #5) nm with 5 nm interval. (b) Peak intensity vs. peak wavelength; experimental data (closed circles) and calculated data (open squares with line) (left line ($N_{env} = 1.3$), middle line ($N_{env} = 1.4$), and right line ($N_{env} = 1.5$)) for different radii from 30 (bottom) to 50 (top) nm with 5 nm interval.

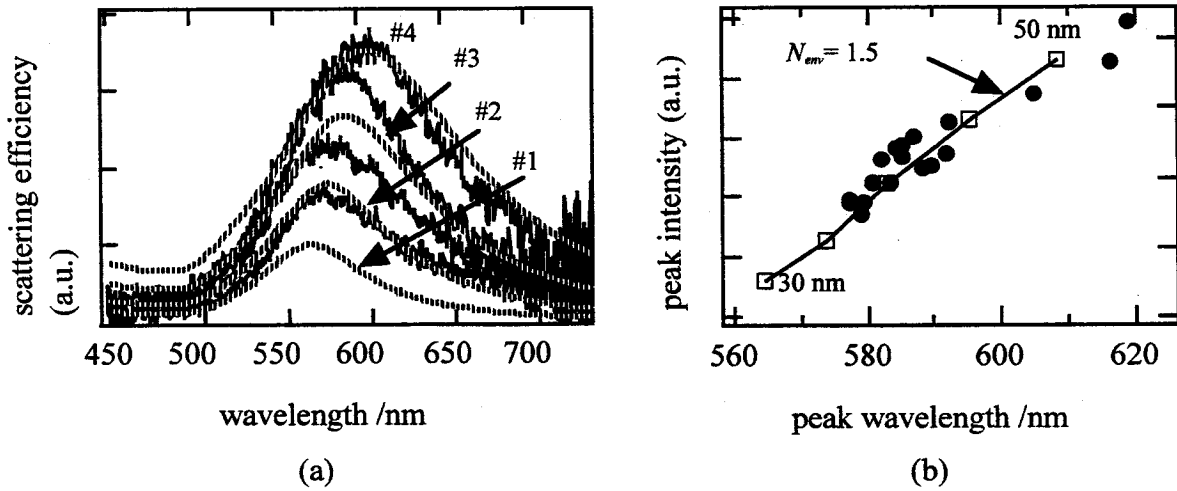


Fig. 3-8 (a) Light scattering spectra of the single gold nanoparticles of a PVA multilayer sample (typical thickness 330 nm) illustrated in Fig.3-4 (b); some experimental data (solid) and calculated scattering efficiency (dotted) for particles of different radii from 35 (bottom #1) to 50 (top #4) nm with 5 nm interval. (b) Peak intensity vs. peak wavelength; experimental data (solid circles) and calculated data (open squares with line) ($N_{env} = 1.5$) for different radii from 30 (bottom) to 50 (top) nm with 5 nm interval.

40±8 nm にあるため、粒子半径は 30 から 50 nm まで変化させた。Fig. 3-7(a)に $\theta = 60^\circ$ における各単一金ナノ粒子からの光散乱スペクトルを示す。#1, #2, #3, #4, #5 はそれぞれ粒子半径が 30, 35, 40, 45, 50 nm のときの光散乱スペクトルである。計算された各粒子半径の光散乱スペクトルのほとんどは $N_{env} = 1.4$ のとき実験結果を再現し、この値は PVA の屈折率 ($N = 1.483$) より小さかった。これは、PVA 膜がプローブ光の波長より十分薄く、かつ空気(屈折率 $N = 1.000$)と石英基板(屈折率 $N = 1.459$)には含まれているためだと考えられる。また、この実験結果を計算結果がよく再現することは光散乱スペクトルの長波長シフトが粒子半径の増大によって引き起こされることを示唆している。また、Fig. 3-6 の散乱光スポットが複数の金ナノ粒子やその会合体から成っている場合、このような計算結果と実験結果の一致は得られない。

次に、 N_{env} の値の粒子毎の違いが表面プラズモンに与える影響を計算解析する。 N_{env} の値の変化は金ナノ粒子の位置が空気に近いのか、ガラス基板に近いのかを反映していると思われる。Fig. 3-7(b)の線付き中空四角印は粒子半径を 30 から 50 nm まで変化させたときのピーク波長のピーク強度依存性の計算結果である。 N_{env} の値が粒子毎に異なることによる影響を見積もるため3つの N_{env} の値 (1.3 (左側の線)、1.4 (中央の線)、1.5 (右側の線))について行った。 N_{env} の増加にともなう直線の長波長シフトがはっきりと観察され、実験のデータ(黒丸)の分布をカバーしている。以上の様に計算解析により実験で観測されたスペクトルのシフトが粒子半径の分布だけでなく N_{env} によっても起きることが示された。

Fig. 3-4(b)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA 多層膜)を用い光散乱分光を行った。Fig. 3-8 (a)に Fig. 3-7(a)と同じ光学条件で測定した金ナノ粒子の光散乱スペクトルを示す。600 nm 付近観察されるピークは表面プラズモン共鳴に基づくバンドでありその分布は Fig. 3-7(a)のスペクトルと比べると長波長シフトしている。これは金ナノ粒子の感じる N_{env} が Fig. 3-4(a)の試料より大きいことを示唆している。20 個金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定し、Fig. 3-8(b)にそのピーク波長のピーク強度依存性を示す。ピーク波長の長波長シフトにともなうピーク強度の増加が Fig. 3-7(b)と同様に観察できるがデータの分散は Fig. 3-7 (b)と比べ

小さい。Fig. 3-7(a), (b)で用いたのと同様の計算解析を Fig. 3-8(a), 8(b)に対して行った。対物レンズの N. A. (0.7)から $\theta = 60^\circ \pm 30^\circ$ の範囲の各角度の光散乱スペクトルを角度平均し光散乱スペクトルを計算した。この計算解析では N_{env} を調整変数とした。Fig. 3-8(b)は線付き中空四角印は粒子半径を 30 から 50 nm まで変化させたときのピーク波長のピーク強度依存性の計算結果である。#1, #2, #3, #4 はそれぞれ粒子半径が 30, 35, 40, 45nm のときの光散乱スペクトルである。計算された各粒子半径における光散乱スペクトルのほとんどは $N_{env} = 1.5$ のとき実験結果をよく再現し、この値は PVA の屈折率 ($N = 1.48$) とほぼ同じ値である。Fig. 3-7(b)と Fig. 3-8(b)を比較するとデータの分散が減少しているのがわかる。これは膜厚の増加により空気(屈折率 1.00)の影響が減少し粒子毎の N_{env} の違いによるスペクトルシフト抑えられていることを示している。ガラス基板の屈折率(1.52)は空気と比較して PVA とほぼ同じであるため、ガラス基板表面のからの距離の違いによるスペクトルの変化は空気に比べ小さい。よって Fig. 3-8(b)には粒子半径の変化によるスペクトルシフトが Fig 3-7(b)と比較しより明確に現れている。またこの結果は、表面プラズモン共鳴のピーク波長から粒子半径を見積もることが出来ることを示唆している。金ナノ粒子を被う PVA 膜厚の表面プラズモン共鳴への影響の定量的な評価は 4 章に記述する。

3-4-2 表面プラズモン共鳴の形状依存性

Fig. 3-4(c)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜)を用い光散乱分光を行った。Fig. 3-9 (a)に Fig. 3-7(a)と同じ光学条件で測定した金ナノ粒子の光散乱スペクトルを示す。Fig. 3-9(a)に代表的な光散乱スペクトルを灰線で示す。Fig. 3-9(b)に 19 個金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定し、そのピーク波長のピーク強度依存性を示す。Fig. 3-9(b)は中空四角印付き線は粒子半径を 30 から 50 nm まで変化させたときのピーク波長のピーク強度依存性の計算結果である。 N_{env} を PVA の値(1.48)とし計算した。計算結果はほとんどの実験結果を非常によく再現しており Fig. 3-8(b)と同様に N_{env} の粒子毎の違いが抑えられ粒子半径の

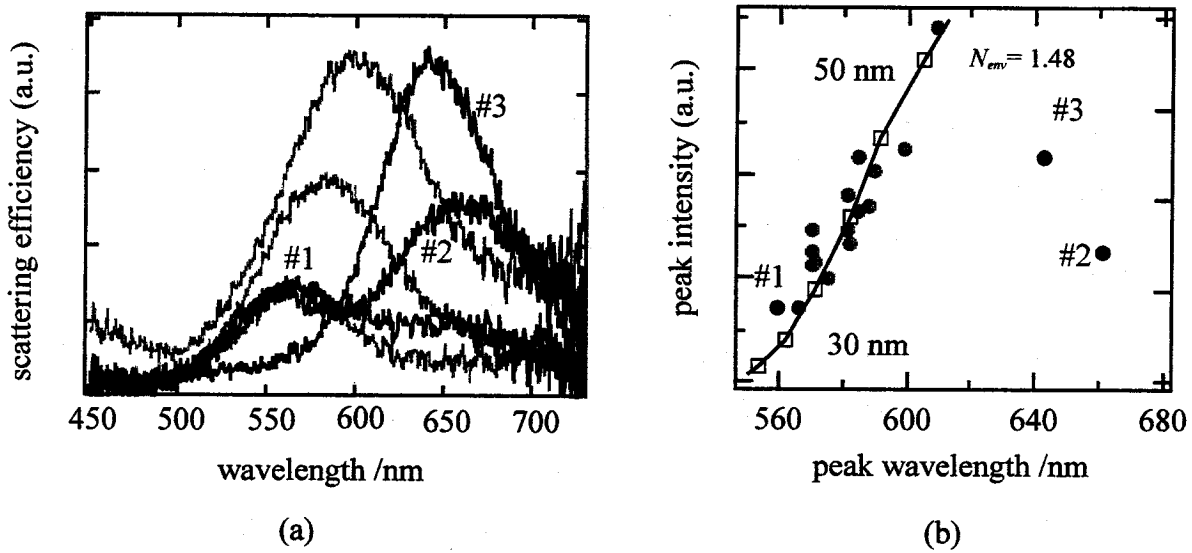


Fig. 3-9 (a) Typical (gray line) and illeguer (black line) light scattering spectra of single gold nanoparticles of PVA sandwich film illustrated in Fig. 3-4 (c). (b) Peak intensity vs. peak wavelength; experimental data (solid and gray circles) and calculated data (open squares with line) ($N_{env} = 1.483$) for different radii from 30 (bottom) to 50 (top) nm with 5 nm interval.

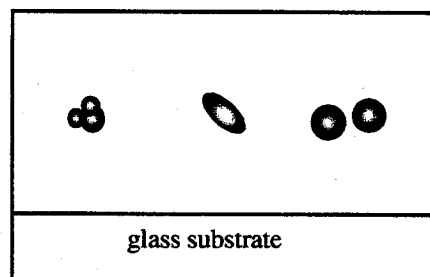


Fig.3-10 Schematic illustration of possible images of #1, #2, and #3 of Fig. 3-9.

分布によるスペクトルシフトのみが現れていると考えられる。しかし#1、#2、#3など分布から大きく離れた点が存在する。Fig. 3-9(a)に#1、#2、#3の光散乱スペクトルを黒線で示す。#1、#2はスペクトル形状も通常のものとは大きく異なっており、2つのピークを持つ。通常の光散乱スペクトルとの異なり原因はFig. 3-10に図示するように粒子形状の球からのずれ、もしくは粒子同士が接近することによる表面プラズモンの相互作用による表面プラズモン共鳴バンドの分裂によるものと考えられる。

Fig. 3-11に楕円体の金ナノ粒子の集団測定における光消滅スペクトルを示す[9]。楕円体の短軸の長さは約 20 nm で一定である。楕円の長軸、短軸の比の増大にともない、長波長側のピークが長波長シフトする。これは短波長側のピークは短軸に沿った電子の集団振動に対応し、長波長側のピークは長軸に沿った電子の集団振動に対応するためである。電子線リソグラフィーを用い作成した金ナノ粒子対における集団測定による光消滅スペクトル測定の文献から、表面プラズモン共鳴バンドのピークが粒子間距離の減少とともに長波長シフトすることが示されている[10]。粒子の接近によりそれぞれの粒子内の電子の振動モードが相互作用し、長波長側と短波長側に別れるためである[11 - 13]。しかし、短波長側に対応する振動は、2 つ粒子内の電子の集団振動が逆位相であることを意味し本実験では観測されない[11]。

粒子の形状が楕円体であったり、近接した粒子対の場合、光散乱スペクトルは形状を変えるだけでなく偏光依存性をもつことが予想される。この偏光依存性は本単一粒子分光システムにおいて初めて測定可能となる。Fig. 3-12 に光散乱スペクトルの偏光依存性測定の実験系を示す。プローブ光は無偏光のハロゲンランプを用いた。対物レンズの下に偏光板を挿入し、金ナノ粒子からの散乱光の偏光依存性を測定した。試料膜表面でのプローブ光の反射率には S 偏光と P 偏光で異なるため、また、粒状と考えられる金粒子についてこのような偏光依存性を確認するために、背景光と典型的な表面プラズモン共鳴スペクトルを示す金ナノ粒子(平均粒子半径 50 nm)について散乱光の偏光依存性を測定した。Fig. 3-4(c)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜)を用いた。その

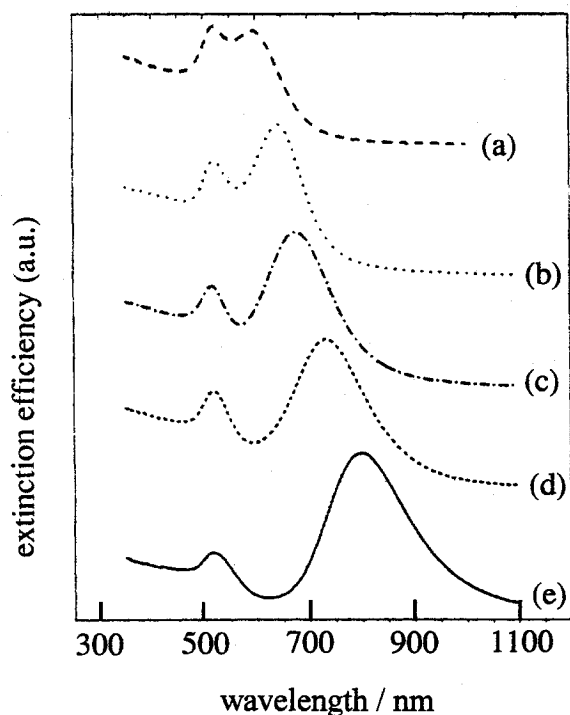


Fig. 3-11 The light extinction spectra (a), (b), (c), (d), and (e) for gold nanorods of average aspect ratios 2.0, 2.6, 3.3, 4.3, and 5.4, respectively. The longitudinal surface plasmon extinction band of gold nanorods mainly depends on the average aspect ratio [9].

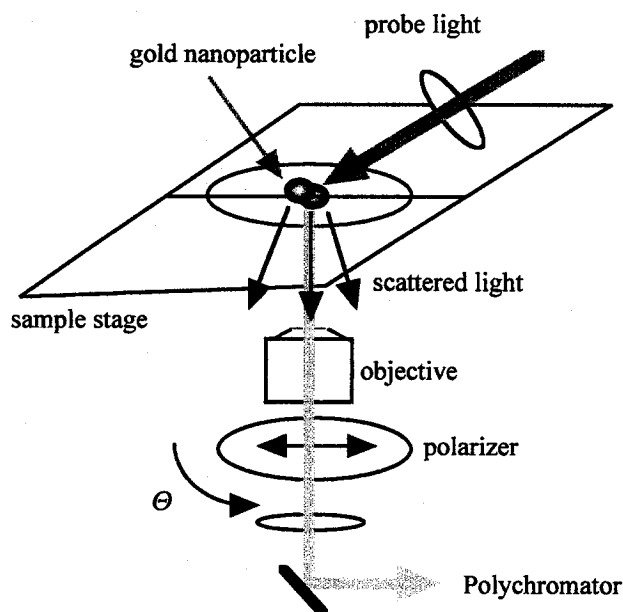


Fig. 3-12 An experimental setup to measure polarizer angle (Θ) dependences of scattering spectra of individual gold nanoparticles or particle pairs under a dark-field condition. Zero angle of Θ was defined as input angle of probe light.

結果を Fig. 3-13 に示す。Fig. 3-13(a)に背景光の偏光依存性を示す。背景光は偏光による反射率の違いが顕著に現れないのは、広い散乱角からの光であるためと考えられる。Fig. 3-13(b)に散乱光強度の偏光板の角度 Θ 依存性を示す。プローブ光の入射方向を $\Theta=0$ とした。散乱光強度は Θ が 90° で最大と 180° で最小となり、ピークの変化率は6%である。偏光板の角度が 90° のときはP偏光に対応し 180° のときはS偏光に対応している。通常金のナノ粒子の光散乱スペクトルの偏光依存性を Fig. 3-13(c)に示す。光散乱スペクトルの形状に Θ 依存性はみられないが、散乱光強度が Θ により変化しているのがわかる。Fig. 3-13(d)に散乱光強度の偏光板の角度 Θ 依存性を示す。背景光(Fig. 3-13(b))と同位相で変化することが分かる。 Θ が 90° のときピーク強度が最大となり 180° のとき最小となる。ピーク強度の変化率は17%である。この値はPVAの屈折率(1.48)とプローブ光の入射角(60°)を用いて計算したS偏光とP偏光の透過光強度の違いから導かれた値とほぼ同じ値であり Fig. 3-13(d)のグラフに示されている偏光依存性はプローブ光の試料面における反射率のS偏光とP偏光の違いで説明できた。

Fig. 3-14(a)は Fig. 3-4(a)の試料 (金ナノ粒子(平均粒子半径 50 nm)分散PVA膜)のSEM像である。2個の金ナノ粒子が会合、もしくは近接しているのがわかる。Fig. 3-14 (b)に示した光散乱スペクトルはそれぞれ偏光板が Fig. 3-14(a)の矢印の角度を取ったときのものである。この会合体のスペクトルを測定した結果、 Θ が短軸の方向に対応するときは短波長側にピークが現れ、 Θ が長軸の方向に対応するときは長波長側にピークが現れることが観測できた。

光散乱スペクトルが2つピークをもつ金ナノ粒子についてスペクトルの Θ 依存性の測定を行った。Fig. 3-4(c)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜)を用いた。Fig. 3-15(a)は偏光板が無いとき(#1)といくつかの Θ の値における光散乱スペクトルで、#2 と#4 はそれぞれ長波長側と短波長側のピークが最大になるときの Θ におけるスペクトルである。#3 は#2 と#4 の中間の Θ の値における光散乱スペクトルである。#2 では短波長側のピークがほとんど消え、#4 では長波長側のピークが完全に消えていることが確認できる。それぞれのピーク

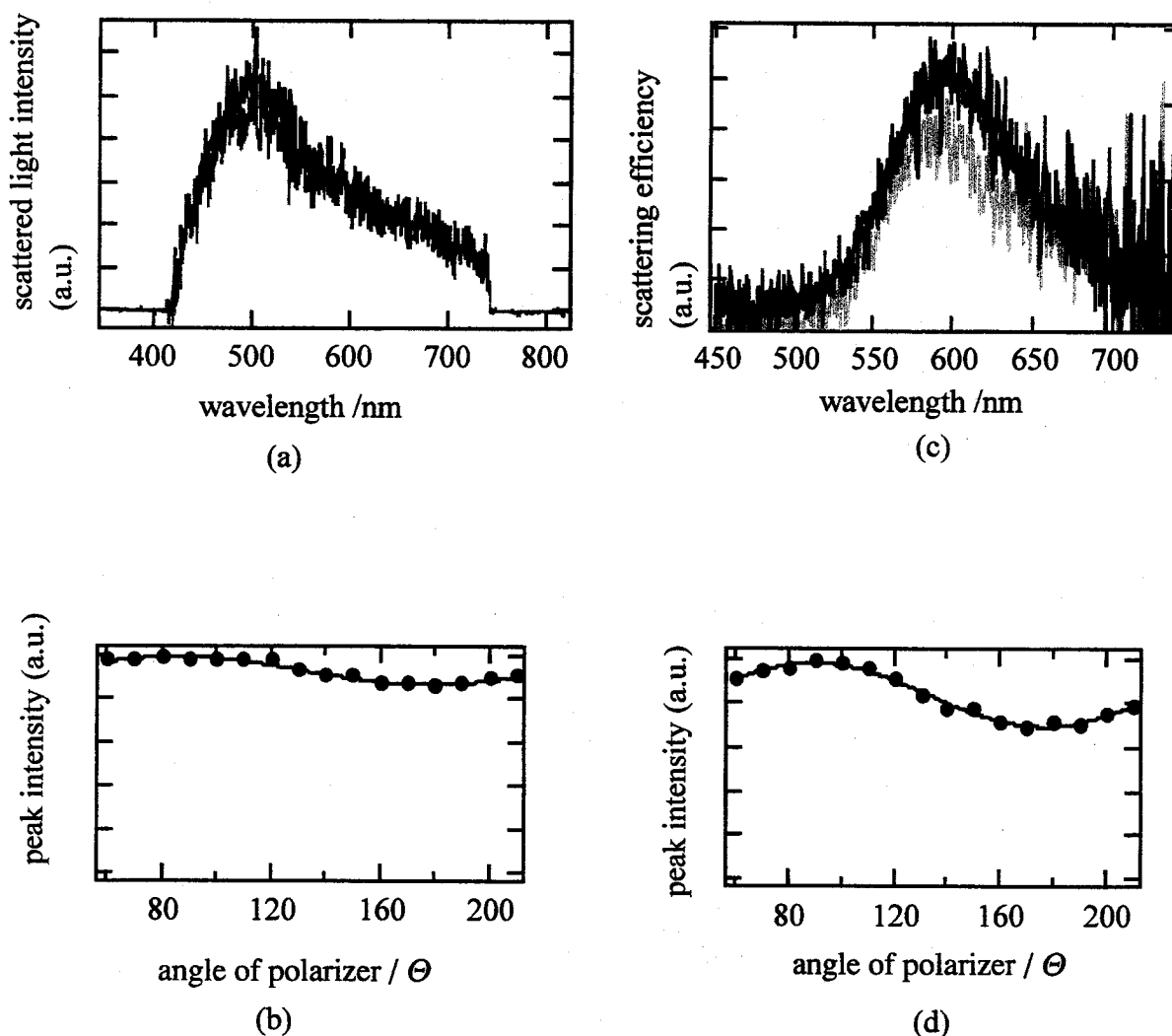


Fig. 3-13 (a) Polarization dependence of back ground light spectra, when black and gray lines correspond to the angle difference of 90° , (b) peak intensity vs. polarization angle (Θ) of back ground light spectra, (c) polarization dependence of light scattering spectra of typical single gold nanoparticle (radius 50 nm), when black and gray lines correspond to the angle difference of 90° , and (d) peak intensity vs. polarization angle of the gold nanoparticle.

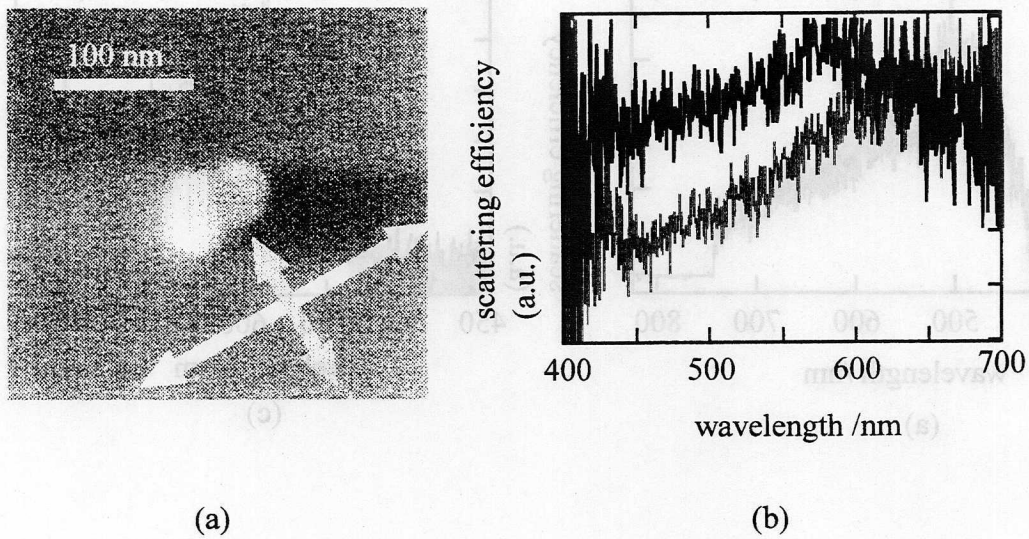


Fig. 3-14 (a) A scanning electron microscope image of gold nanoparticle pair (radius 50 nm) embedded in a PVA film, (b) polarization dependence of light scattering spectra of the gold nanoparticle pairs. Black spectrum is measured with the light polarized along the gray arrow in (a), while a gray spectrum is measured with the light polarized along the white arrow in (a).

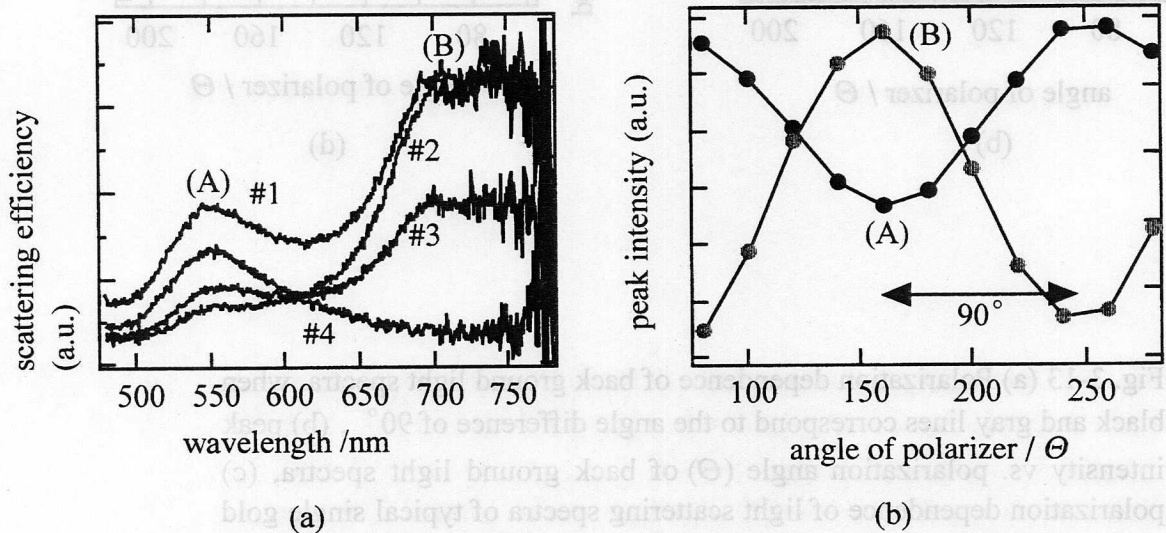


Fig.3-15 (a) Polarization dependence of light scattering spectra of single gold nanoparticle, (b) peak intensity vs. polarization angle (Θ) of light scattering spectra. Scattering efficiency at (A) and (B) in (a) correspond to solid and gray circles with line in (b), respectively

波長における散乱光強度の θ 依存性を Fig. 3-15(b)に示す。それぞれのピーク強度の θ 依存性の位相は 90° ずれていることがわかる。これらの実験結果から光散乱スペクトルの形状とその θ 依存性は#2 のピークは楕円体もしくは近接する粒子対の長軸における電子の集団振動の共鳴ピークに対応し、#4 のピークは短軸における電子の集団振動の共鳴ピークに対応していることを強く示唆している。

3-5 結言

第 3 章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に基づく光散乱スペクトルの粒径、形状依存性について述べた。高分子膜中に存在する金ナノ粒子の光散乱スペクトルが粒子毎に異なることを示し、各スペクトルのピーク波長のピーク強度依存性から粒子毎の違いを粒子半径に基づく表面プラズモン共鳴バンドの違いとして明らかにした。更に 2 つピークを持つ光散乱スペクトルについて、各々のピーク強度の偏光依存性から、粒形の球からのずれにより生じる表面プラズモン共鳴の異方性として説明することができた。

参考文献

-
- 1 U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Vol. 25, Springer Series in Materials Science (Springer, Berlin, 1995).
 - 2 T. Hanai, J. Soc. Power Technol., 27, 174, 240 (1990)
 - 3 J. Kijlstra, Thesis, "Double Layer Relaxation in Colloids", Agricultural University, Wageningen, The Netgerlands (1992).
 - 4 M. M. Springer, Thesis, "Dielectric Relaxation of Dilute Polystyrene Latices", Agricultural University, Wageningen, The Netgerlands (1979).
 - 5 M. Jergersons and N. E. Straumanis, 玉虫文一監訳, コロイド化学 媒風館 (1964)

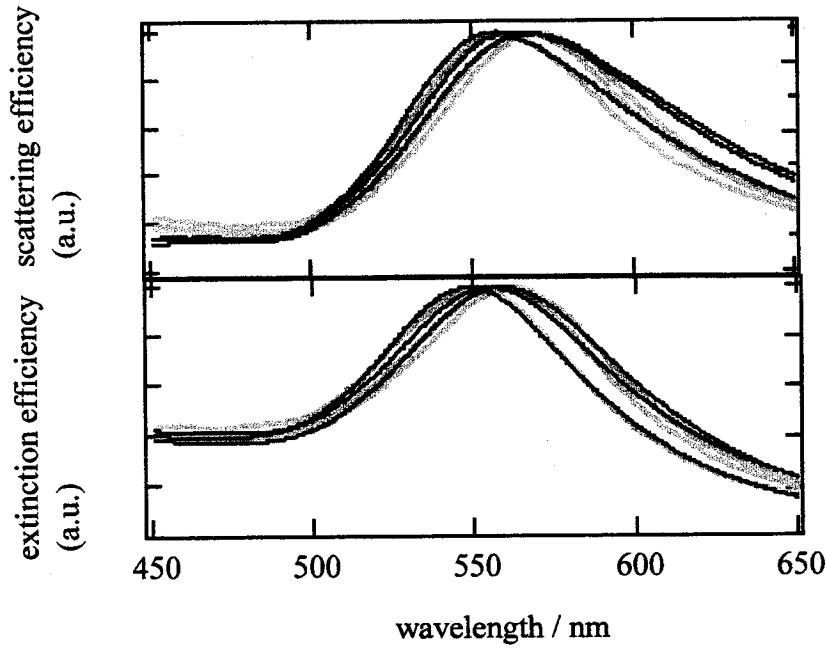
- 6 T. Asahi, A. Furube, H. Fukumura, M. Ichikawa, and H. Masuhara, Rev. Sci. Instrum. **69**, 361 (1998).
- 7 The appendix A in p 477 of C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, New York, 1983).
- 8 P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
- 9 M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed, Chem. Phys. Letts. **317**, 517 (2000)
- 10 C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. **105**, 5599 (2001).
- 11 U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Vol. 25, Springer Series in Materials Science (Springer, Berlin, 1995).
- 12 M. Quinten and U. Kreibig, Surface Science, **172**, 557. (1986).
- 13 B. T. Draine and P. J. Flatau, J. Opt. Soc. Am. A, **11**, 1491 (1994).

4 章 単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性

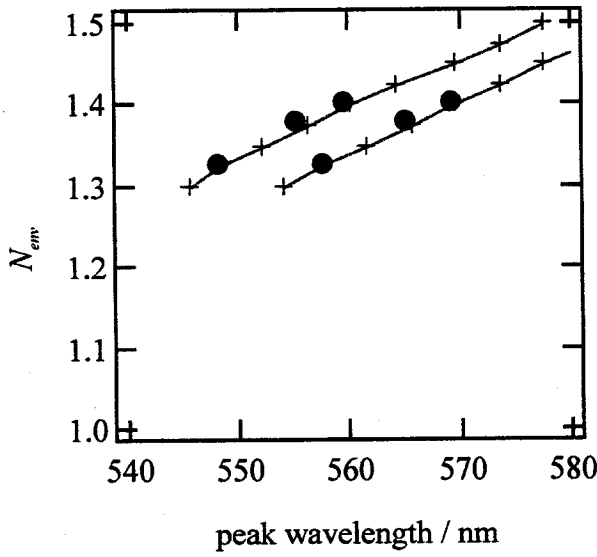
4-1 表面プラズモン共鳴の周囲の屈折率依存性とシミュレーション

本章では表面プラズモン共鳴の環境依存性を単一金ナノ粒子の分光測定から明らかにする。まず金コロイド溶液を用いた光散乱・消滅スペクトルの集団測定によって金ナノ粒子の表面プラズモンは周りの環境に敏感に応答しその共鳴条件を変えることを明確に示し、次に実験結果が Mie 散乱理論を用い説明できることを確認する[1, 2]。ここでは媒体の屈折率 N_{env} をパラメーターとし、集団測定において得られた実験結果を 2 章で述べた Mie 散乱理論に基づく計算を用い検証する。また、3 章で述べたように電気 2 重層の影響は無視する。試料は金コロイド溶液(平均粒子半径 : 40 nm, 標準偏差 : 8 nm, EMGC40、フナコシ社)とエチレングリコール (guaranteed reagent, 屈折率 : 1.43, Nacalai Tesque 社)の混合溶液の混合比を変化させることで 3 種類の N_{env} (1.33, 1.38, 1.405)について、それぞれ光消滅スペクトルと光散乱スペクトルの測定を行った。実験における光消滅スペクトル測定には吸収計(UV-3100 PC 島津製作所)を用いた。光散乱スペクトル測定は蛍光計(F-4500 島津製作所)を同期スペクトル測定モードで用いた。光消滅スペクトルは式(2-11)の $\sigma_{ext}(\lambda)$ を計算アルゴリズムを用い計算した。光散乱スペクトルは式(2-14) I_{sca}/I_{in} を散乱角度 θ 90° とし、計算アルゴリズムを用い計算した[3]。

Fig. 4-1 に実験結果と計算結果を示す。 N_{env} の増加に伴う表面プラズモン共鳴に基づく光散乱スペクトルの長波長へシフトが実験、計算双方に見られた。表面プラズモンが励起されると周りの媒質を構成する分子にも双極子モーメントが誘起される。結果として金ナノ粒子表面に生成した表面電荷は周りの双極子を引き連れ光電場に応答する。この結果、金ナノ粒子の周りが真空のときと比べて金ナノ粒子に生じる分極は増大し(散乱断面積、消滅断面積は増大し)、また表面プラズモン共鳴バンドは長波長側へシフトする。Fig. 4-1(a), 1(b)に示されるように計算結果は実験結果をよく再現し、Mie 散乱理論を用い金ナノ



(a)



(b)

Fig. 4-1 Experimental (black lines) and calculated (gray lines) results of light scattering (a, upper) and extinction (a, lower) spectra of gold colloidal solution with N_{env} from 1.33 to 1.41. (b) Experimental (lower solid circles) and calculated (lower crosses with line) results of dependence on N_{env} upon peak wavelength of light scattering spectra. Experimental (upper solid circles) and calculated (upper crosses with line) results on dependence of N_{env} upon peak wavelength of light extinction spectra.

粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性を検証できることが示された。

4-2 単一ナノ粒子測定用試料

Fig. 4-2(a) -2(c)に作成した試料の概念図を示す。Fig. 4-2(a)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA 多層膜) の作成法について述べる。Fig. 3-4(a)の金ナノ粒子分散 PVA 膜に更に PVA 水溶液 (3 wt%) をガラス基板(マイクロスライドガラス, MATSUNAMI 社) (屈折率 : 1.52)上に 3 回スピンコートし PVA フィルム多層膜を作成した。表面形状測定器(DEKTAK III, ULVAC 社)で測定した最初の平均膜厚は約 30 nm であった。この PVA 膜各スピンコート後の平均膜厚は各々 190, 290, 330 nm であった。

Fig. 4-2(b)の試料 (金ナノ粒子分散ポリメチルメタクリレート(PMMA)膜) の作成法について述べる。ガラス基板上に PMMA(M_n : 100000, supplied by Kuraray 社)の 5 wt%クロロベンゼン(guaranteed reagent, Nacalai Tesque 社)溶液を 5 回スピンコートして PMMA 膜(膜厚約 1 μm)を作成し、その表面に直接、金コロイド水溶液(平均粒子半径 : 40 nm, 標準偏差 : 8 nm, EMGC40、フナコシ社)をスピンコート法で分散し、乾燥させ作成した。

Fig. 4-2(c)の試料 (金ナノ粒子分散 PMMA サンドイッチ膜) の作成法は Fig. 3-4(c)と同様である。Fig. 3-4(d)の試料(金ナノ粒子分散 PMMA サンドイッチ膜) の作成法について述べる。5 wt%の PMMA クロロベンゼン溶液を 5 回重ねてガラス基板上にスピンコートすることにより膜厚約 520 nm の PMMA フィルムを作成し、その上に Fig. 4-2(a)と同様に金コロイド水溶液をスピンコートする。更にその上に 5 wt%の PMMA クロロベンゼン溶液を 2 回重ねてスピンコートし、更に膜厚約 220 nm の PMMA 膜を重ね作成した。

4-3 結果と考察

4-3-1 表面プラズモン共鳴の皮膜厚依存性

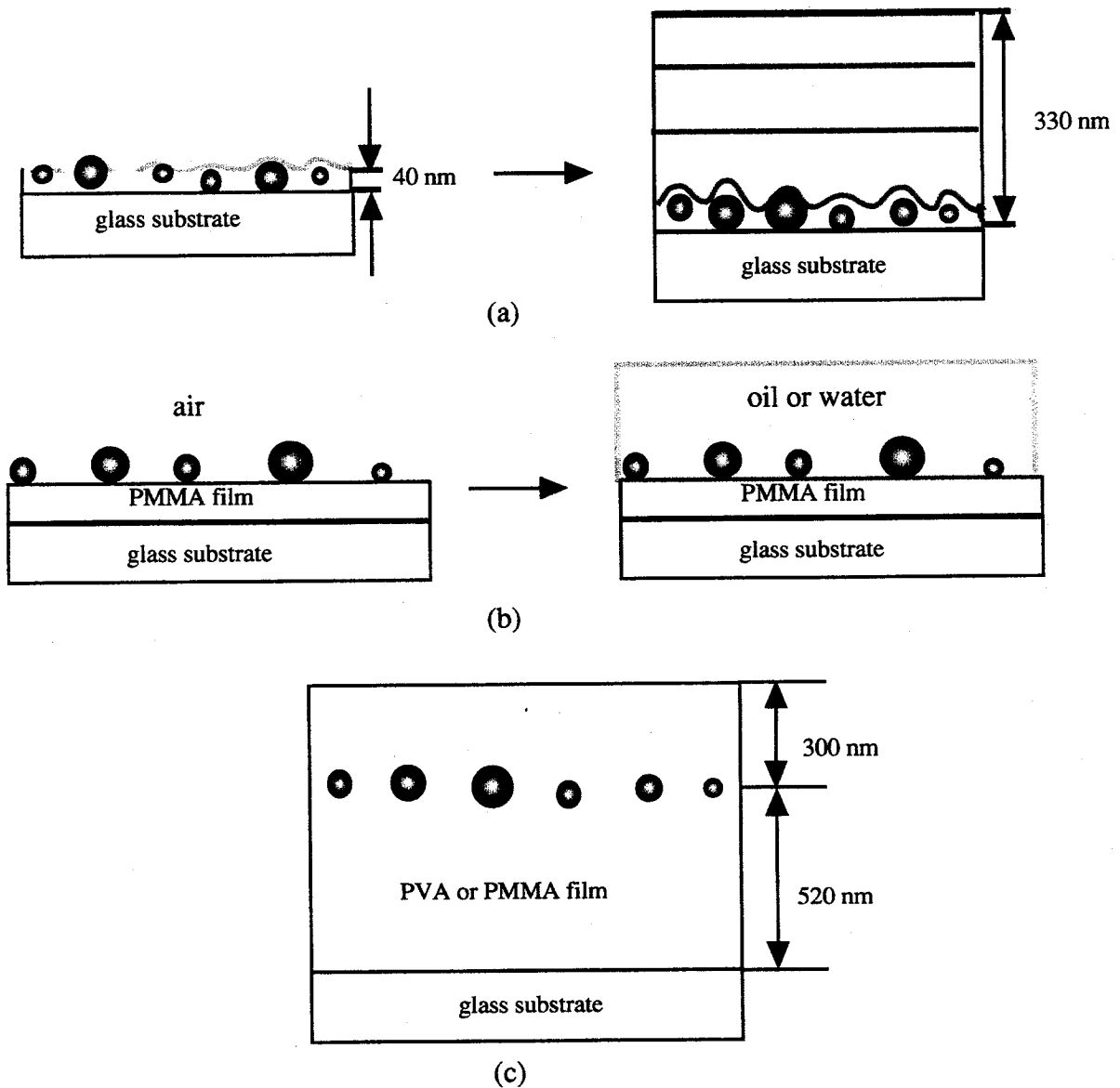


Fig. 4-2 (a) The film was prepared on a glass substrate by spin-coating a mixture of aqueous solution of PVA, colloidal gold particles (mean radius 40 nm), and ethylene glycole as dispersant. The average film thickness was about 40 nm. On the film, a neat PVA film was further overlayed three times by spin-coating an aqueous solution of PVA (3 wt%). The average film thicknesses were about 190, 290, and 330 nm after each spin-coating procedure. (b) The PMMA film was prepared on a glass substrate by spin-coating with the average thickness of 3 μm . On the film, colloidal gold particles (mean radius 40 nm) was dispersed by spin-coating. (c) The PVA film was prepared on a glass substrate by spin-coating with the average thickness of 520 nm. On the prepared film, colloidal gold particles (mean radius 40 nm) was dispersed. Further, on the film, a neat PVA film was overlayed three times by spin-coating an aqueous solution of PVA (3 wt%).

Fig. 4-2(a)の試料 (金ナノ粒子分散 PVA 多層膜)を用い測定を行った。PVA 膜の厚さの変化が表面プラズモン共鳴バンドに与える影響を調べるため同一の単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルを PVA の膜厚を変化させながら測定した。ガラス基板上にカッターナイフで細い十字の傷をつけることで PVA 膜のコーティング前後で同一の金ナノ粒子を見つけることを可能とした。Fig. 4-3(a), 3(b)に膜厚約 30 nm の金ナノ粒子分散 PVA 膜(Fig. 3-4(a))に 3 wt%の PVA 水溶液をスピコートする前後の暗視野顕微鏡像を示す。スピコート後(Fig. 4-3(b))の膜厚は 190 nm となった。スピコートの前後で金ナノ粒子の分布が変わっておらず、同一の金ナノ粒子を見つけることができる。膜厚が薄い(Fig. 4-3(a))ときに確認できるスポットが膜厚を厚く(Fig. 4-3(b))すると消えることがある。これはそのようなスポットの光散乱スペクトル測定から金ナノ粒子ではなくガラス基板もしくは PVA 膜上にできた凸凹であると予想している。PVA 膜のスピコートを更に 3 回行い、各スピコート毎に同じ場所に金ナノ粒子を見つけることが出来た。Fig. 4-3(a), 3(b)の各散乱光スポットが単一金ナノ粒子に対応することは 3 章に示した。

Fig. 4-4(a), 4(b), 4(c)に単一金ナノ粒子の規格化した光散乱スペクトルを各膜厚について示す。Fig 4-4 に左から各々膜厚 30, 190, 290, 330 nm のときの光散乱スペクトルが図示されている。表面プラズモン共鳴のピーク波長が膜厚の増加とともに長波長シフトし、膜厚約 290 nm 付近でピーク波長シフトが飽和している。3 章でも記述したように、このピーク波長の変化は Fig. 3-7 の説明と同様に金ナノ粒子の感じる実効的屈折率 N_{env} の変化として明らかにできる。つまり、金ナノ粒子と空気の距離もしくは PVA フィルムの厚さの増大は N_{env} の増加として表面プラズモン共鳴バンドを長波長シフトさせることを明らかに示している。また Fig. 4-4 に示されたスペクトルのシフトから表面プラズモン共鳴バンドは周り 10 nm オーダーの局所的な誘電環境に非常に敏感であるといえる。更に、このピーク波長シフトの飽和は金ナノ粒子が周囲約 200 nm の屈折率により表面プラズモン共鳴バンドの位置を決めることを示唆している[4]。

Fig 4-5 の#2、#3、#5 はそれぞれ Fig 4-4(a), 4(b), 4(c)に対応している。Fig 4-5

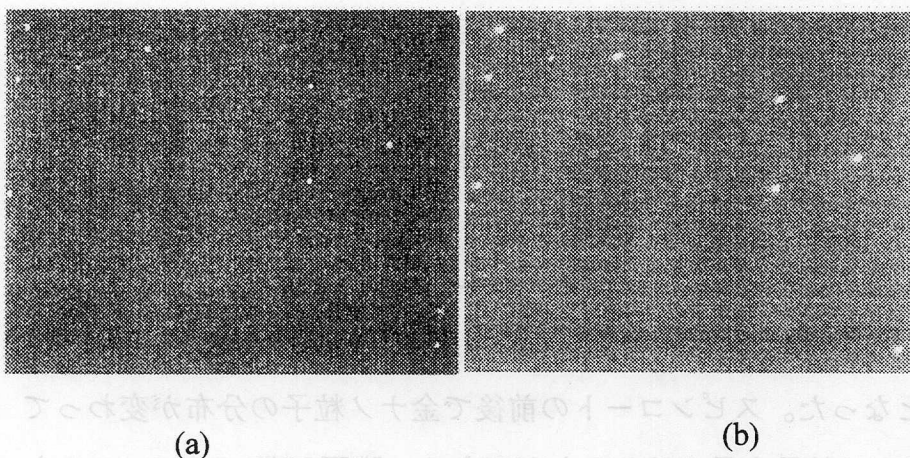


Fig. 4-3. Dark-field optical images of gold nanoparticles (mean radius 40 nm) embedded in (a) a PVA film with an average thickness of 30 nm and in the film after overlaying a 150 nm neat PVA layer. The images show the almost same distribution of gold nanoparticles in the two films. Some spots in (a) disappeared in (b), which means that further coating may cover the defects on glass substrate or PVA film.

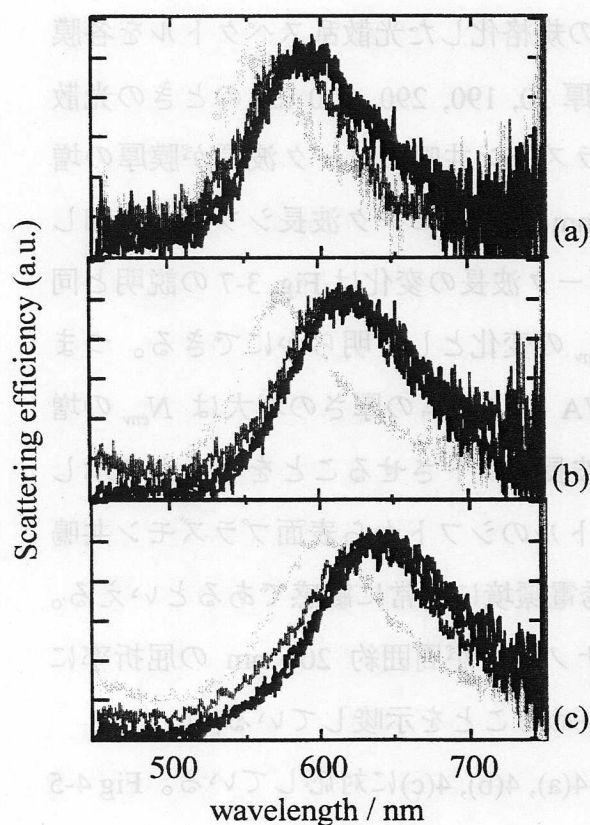


Fig. 4-4. Light scattering spectra of the same single gold nanoparticles with different average PVA film thickness of 30 (light gray), 190 (gray), 290 (dark gray), and 330 (black) nm, respectively.

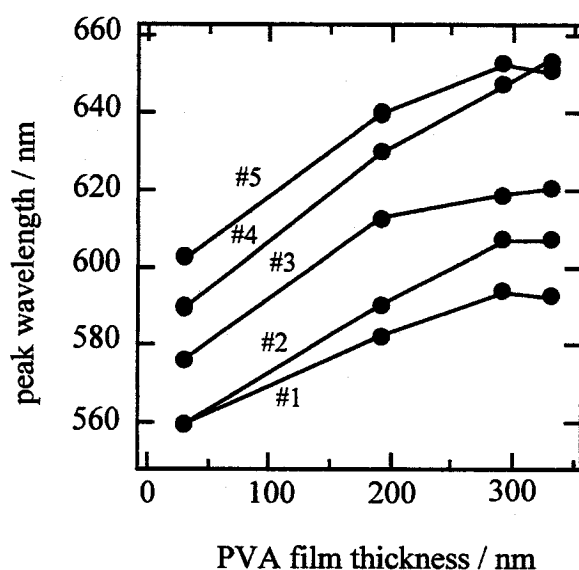


Fig. 4-5. Dependence of average PVA film thickness on the peak wavelength of light scattering spectra of single gold nanoparticles. #1 to #5 mean single gold nanoparticles.

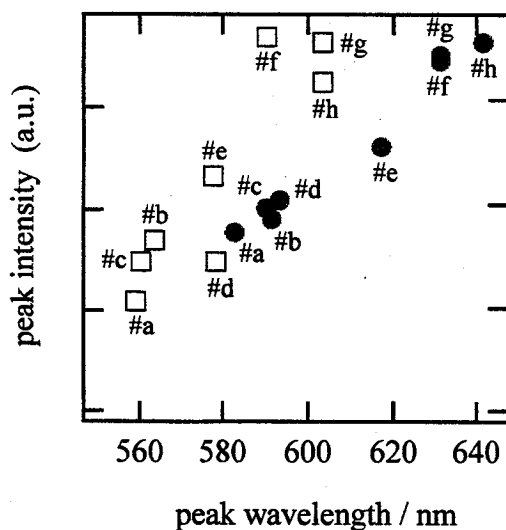


Fig. 4-6. The peak wavelength vs. peak intensity of the light scattering spectra with average PVA film thickness of 30 nm (open squares) and 190 nm (gray circles), respectively. #a to #h mean single gold nanoparticles.

は膜厚の増加にともなうピーク波長の長波長シフトを示している。それぞれの金ナノ粒子のピーク波長シフトについて以下に考察する。平均膜厚 30 nm のとき#1 と#2 とは異なるピーク波長 590 nm と 600 nm を持つが、膜厚が 330 nm に増加すると同じピーク波長 650 nm へシフトする。平均膜厚 30 nm のときは表面プラズモン共鳴ピーク波長に粒子を被う膜厚の不均一性が強く影響することを Fig. 3-7 に示した。平均膜厚 30 nm における#1 と#2 のピーク波長の違いは、それぞれの金ナノ粒子の粒子半径はほぼ等しいが、粒子を被う膜厚が#1 より#2 が約 50 nm (Fig. 4-5 で#1 と#2 のピーク波長の差を膜厚の差として見積もると) 厚いため生じたと考えられる。その後、膜厚の増加とともに各粒子を被う膜厚の不均一性が相対的に減り、粒子半径のみでピーク波長が決まるようになり#1 と#2 のピーク波長が等しくなったと解釈できる。また、Fig. 3-8 (b)の計算結果との比較から#1 と#2 の粒子半径は 65 nm と見積もられた。また#1 と#2 の場合とは逆に#4、#5 は平均膜厚 30 nm では同じピーク波長 570 nm を持つが平均膜厚が 330 nm に増加するとそれぞれピークは 590 nm と 610 nm に別れる。平均膜厚 30 nm における#4 と#5 のピークが等しいのは、それぞれの粒子半径は異なるが、粒子を被う膜厚が#4 より#5 が厚いため生じたと考えられる。その後、膜厚の増加とともに#1 と#2 と同様に粒子半径のみでピーク波長が決まるようになったと解釈できる[4]。また、Fig. 3-8 (b)の計算結果との比較から#4、#5 の粒子半径は 50, 45 nm と見積もられた。

Fig. 4-6 に平均膜厚 30 nm と 190 nm のときの各金ナノ粒子(#a から#h)の光散乱スペクトルのピーク波長とピーク強度の関係を示す。平均膜厚の増加とともにデータの分散が減少していることがわかる。これは各金ナノ粒子を被う膜厚の分散が膜厚の増加とともに相対的に減少することを示しており、膜厚の増加とともにピーク波長は金ナノ粒子の半径のみによって決まるという議論を支持している。また、表面プラズモン共鳴のピーク波長は周り 10 nm オーダーの局所的な誘電環境で大きく変化することは単一金ナノ粒子の光散乱スペクトル測定により局所的な膜厚の不均一性の測定、更には局所誘電環境の測定が可能であることを示唆している。

4-3-2 表面プラズモン共鳴の媒質依存性

Fig. 4-2(b)の試料 (金ナノ粒子分散 PMMA 膜)を用いた。PMMA 膜上に分散した単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定しその後、蒸留水(屈折率 1.33)又は顕微鏡用エマージョンオイル(屈折率 1.516、オリンパス社)で被い、再度同一の金ナノ粒子の光散乱スペクトルを測定した。得られた代表的な光散乱スペクトル変化を Fig. 4-7 に示す。エマージョンオイルの場合、蒸留水の場合ともにピーク波長が長波長シフトする。蒸留水の場合のシフト量は平均 45 nm であるのに対しエマージョンオイル場合のシフト量は平均 65 nm となる。周りの屈折率の増加とともに表面プラズモン共鳴のピーク波長が長波長シフトすることを Fig. 4-1 で示したが、このことから長波長シフトの差はエマージョンオイルの屈折率が水に比べて大きいためであると考えられる。以上のように同一の粒子を異なる条件で測定することで、サイズの効果と周囲の媒体の屈折率の効果を明確に分けて議論が出来ることが示された。Feldmann et. al は金ナノディスクにおいて光散乱スペクトル測定を行い、基板と媒体の平均屈折率を用いた計算で、ピーク波長の長波長シフトについて実験結果とよい一致を得たが、金ナノ粒子では媒体の屈折率の影響が基板の屈折率より強く現れるため、平均屈折率を用いた計算ではピークシフトを再現出来ない[5, 6]。

Fig. 4-2(c)の試料(金ナノ粒子分散 PMMA サンドイッチ膜、金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜)を用い単一金ナノ粒子の光散乱スペクトル測定を行った。周りの環境を均一にすることで膜厚の揺らぎと空気への影響によるスペクトルのシフトを抑えた。その結果を Fig. 4-8 (a) - 8 (d)に図示する。Fig. 4-8 (a), 8 (b)に PVA, PMMA サンドイッチ膜について代表的な光散乱スペクトルを、Fig. 4-8 (c), 8 (d)にそのピーク強度のピーク波長依存性を示す。ピーク波長の長波長シフトにともないピーク強度が増加しているのがわかる。PVA サンドイッチ膜試料と PMMA サンドイッチ膜試料の実験結果を比較すると PVA と PMMA の屈折率差だけ表面プラズモン共鳴のピーク波長がずれていることが Fig. 4-8(c),

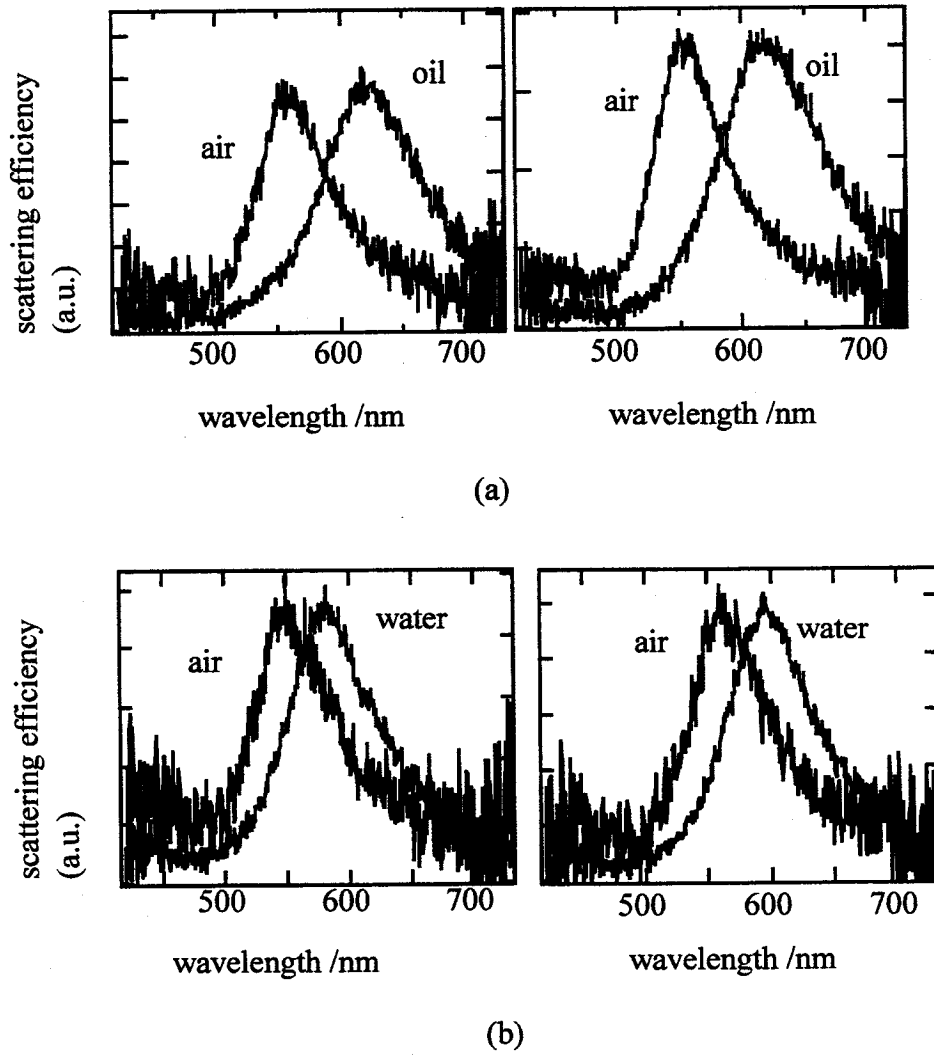


Fig. 4-7. Red shift of the light scattering spectra due to environmental refractive index increase. Light scattering spectra of the single gold nanoparticles on PMMA films covered with air (refractive index $N = 1.00$) or water ($N = 1.33$) (a), and air or oil ($N = 1.52$) (b).

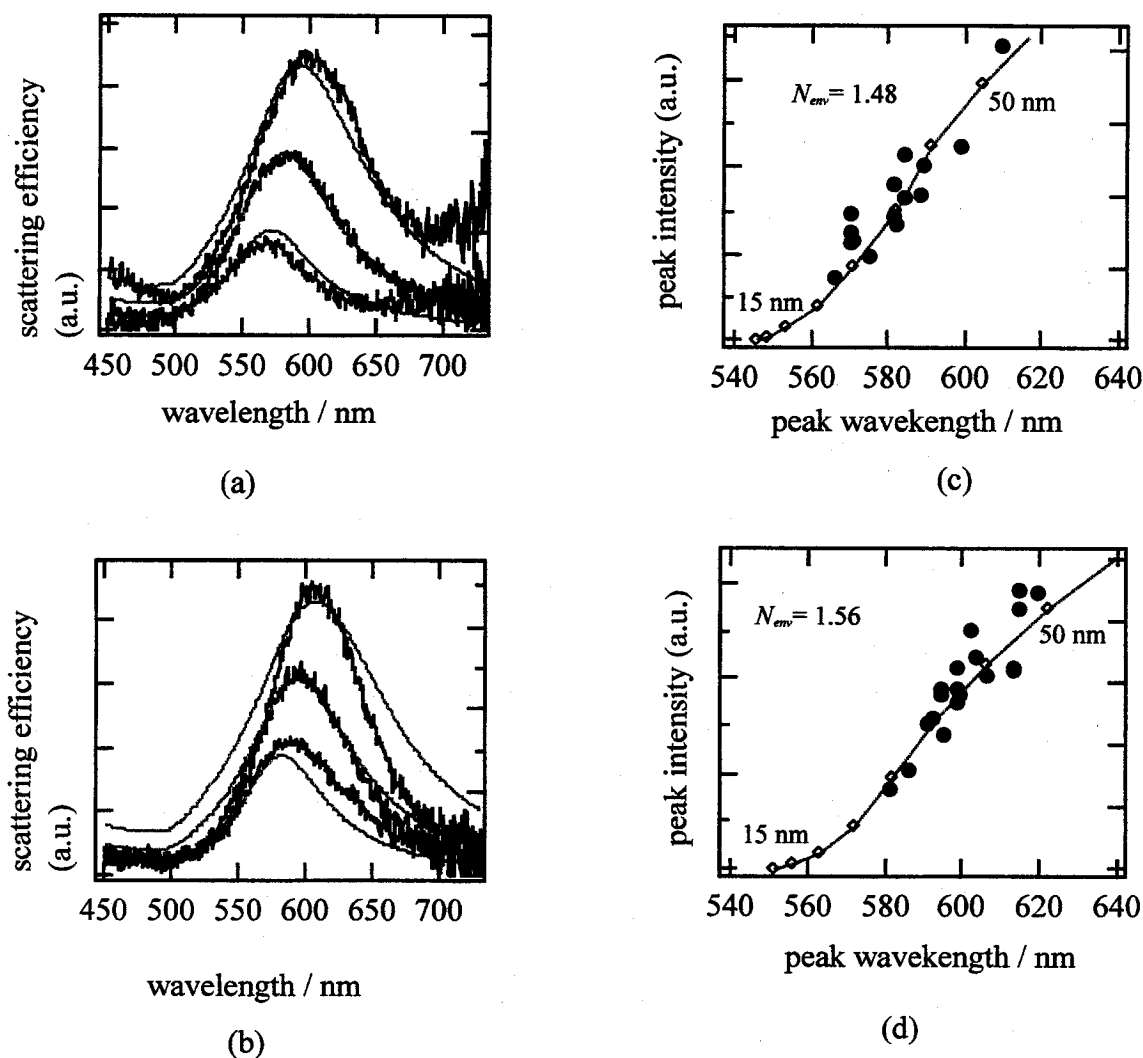


Fig. 4-8 Light scattering spectra of the single gold nanoparticles of PVA (a) and PMMA (b) sandwich films illustrated in Fig. 4-2 (c); some experimental data (black lines) and calculated scattering efficiency (gray lines) for particles of different radii from 40 (bottom #1) to 50 (top #4) nm with 5 nm interval. Peak intensity vs. peak wavelength of PVA (c) and PMMA (d) sandwich films; experimental data (solid circles) and calculated data (open squares with line) ($N_{env} = 1.48$ for PVA and 1.56 for PMMA) for different radii from 30 (bottom) to 50 (top) nm with 5 nm interval.

Fig. 4-8 (d)からわかる。スペクトル形状を比較すると PVA サンドイッチ膜の場合は計算結果とほぼ等しくなるのに対し、PMMA サンドイッチ膜の場合はそのスペクトル幅が計算結果より狭くなる。PMMA 膜を更に厚くした試料の測定において、散乱光の薄膜干渉により光散乱スペクトルが歪むことは確認したため、スペクトルが狭くなる原因として散乱光の PMMA 膜内における干渉の効果が考えられる。

4-4 結言

本章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性について述べた。異なる媒体中で単一金ナノ粒子の光散乱スペクトル測定を行い、媒体によるスペクトル変化を表面プラズモン共鳴の周囲の屈折率依存性として説明した。更に、粒子を被う膜厚の増加にともなう光散乱スペクトルの長波長シフトから、表面プラズモン共鳴は粒子の周囲約 200 nm の屈折率で決まることを明らかにした。これらの結果は単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を用いてナノメートルオーダーの局所誘電環境の評価が可能であることを示している。

参考文献

-
- 1 C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem.* **105**, 5599 (2001).
 - 2 M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem.* **105**, 2343 (2001).
 - 3 The appendix A in p 477 of C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
 - 4 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, *Jpn J. Appl. Phys.* **41**, (2002). (in press)
 - 5 T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1667 (2001).
 - 6 C. Sonnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, and J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg, V. Z.-H. Chan, J. P. Spatz,

4 章 単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性

and M. Moller, Appl. Phys. Lett. **77**, 2949 (2000).

6 M. M. Wind, J. Vlieger, and D. Bedeaux, Physica. **141A**, 33. (1987)

5 章 単一金ナノ粒子の光励起加熱と熱緩和過程

5-1 金の超高速電子ダイナミクスの研究の現状

金の複素屈折率はドルーテ理論によって取り扱われ、可視域では価電子バンドの電子の寄与と伝導バンドの電子の寄与とに分けて考えることができる[1, 2]。金の格子比熱 C_l と電子比熱 C_e は例えば室温で各々 $2.4 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, $2.0 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ となり大きく異なる。よってフェムト秒パルスで金を励起するとまず電子が上昇し、その後格子温度が上昇するという過程がピコ秒オーダーで起きる[3]。この過程はフェムト秒分解吸収、正反射測定を用い、金バルク、薄膜、ナノ粒子などについて測定されてきた。Rosei は詳細に求められている金のバンド構造を用い、電子温度上昇による価電子バンドの電子の誘電率に対する寄与の変化($d \rightarrow sp$ 遷移確率の変化)を計算モデル化した。この計算モデルは Fig. 5-1 (a), (b)示されている媒体の温度を上昇させることによる表面プラズモン共鳴バンドのピーク強度の減衰と半値幅の増加を定量的に説明することに成功し[4 - 6]、更にフェムト秒反射、吸収スペクトル測定の解析に用いられ金の超高速電子ダイナミクスの解明に役立っている[7 - 17]。例えば、Hartland は Rosei の計算手法を用い、フェルミ分布の変化にともなう $d \rightarrow sp$ 遷移確率の変化として温度上昇にともなう表面プラズモン共鳴バンドのピーク強度の減衰と半値幅の増加をよく説明している[7]。伝導バンドの電子は、高エネルギー(金のフェルミエネルギー E_F は 7.34 eV)なので金の電子温度上昇による誘電率に対する伝導バンドの電子の寄与ほとんどない。

金のバルク表面を用いたフェムト秒正反射測定により電子-電子(e-e)散乱、電子-格子(e-ph)散乱による電子の光励起加熱冷却過程が解析され、その時定数(1 - 3 ps)と励起強度依存性が求められている[3]。また更に詳細な実験と計算解析により e-e 散乱による光励起電子の熱化過程の時定数が数 10 - 数 100 fs、e-ph 散乱による金の熱平衡過程の時定数が数 ps であると求められている[8-10]。金ナノ粒子を用いたフェムト秒吸収測定により e-e 散乱、e-ph 散乱、格子-格子

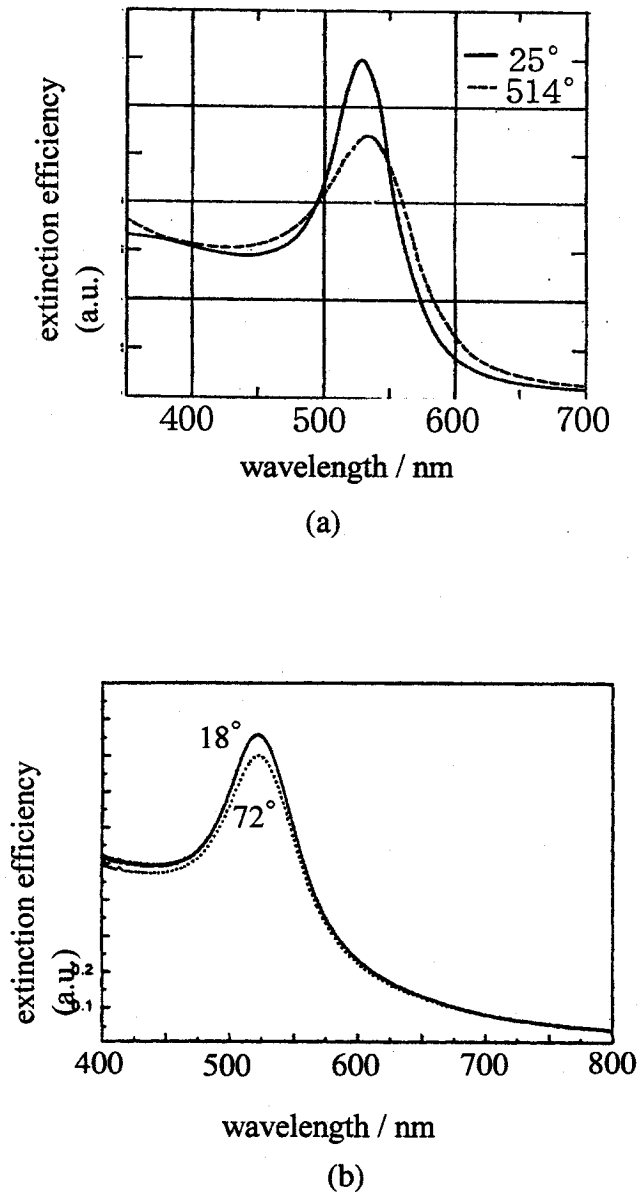


Fig. 5-1 Temperature dependence of the plasmon resonance band for the gold nanoparticles with radius of 11 nm in glass substrate (a) [5] and of 6 nm in water (b) [6].

(ph-ph)散乱(媒体への熱拡散過程)による光励起加熱冷却過程が励起波長、強度依存性とともに求められている[11-13]。更に金ナノ粒子の光励起加熱冷却過程の粒子サイズ、形状、媒体効果などの実験が行われた。光励起加熱冷却過程は粒子サイズ、形状には大きく依存しないが、粒子半径が数 nm になると媒体には依存して変化することが示されている[14-17]。また、最近では金ナノ粒子を用いた時間分解吸収スペクトルの時間プロファイルに現れる振動構造からフェムト秒レーザー励起により金ナノ粒子に生じる振動の粒子サイズ、形状依存性が調べられている[18-21]。以上のように金ナノ粒子の超高速ダイナミクスは様々な条件で集団系により測定議論されている。しかし金ナノ粒子毎のサイズ、形状、局所環境はことなりそれらの関数として電子ダイナミクスを解明するには単一金ナノ粒子測定が重要である。単一金ナノ粒子の電子ダイナミクスの測定例としては時間分解干渉法を用いたものがある[22, 23]。しかし単一金ナノ粒子の電子ダイナミクスをスペクトルの時間変化から捉える研究はこれが初めてである。

本章ではフェムト顕微光散乱分光システムを単一金ナノ粒子に応用した結果を述べる。光励起後の時間分解光散乱スペクトルの変化を測定し、金ナノ粒子の光励起加熱冷却過程を議論する。励起直後の電子温度の上昇と、その e-ph 散乱による電子系から格子系へのエネルギー移動と周りの ph-ph 散乱による媒体への熱エネルギー移動による電子、格子を含めた金ナノ粒子全体の温度低下が起きていることを示し、更に粒子半径の違いによる金ナノ粒子の光励起加熱冷却過程について考察する。

5-2 結果と考察

5-2-1 フェムト秒光散乱スペクトル測定

試料として金ナノ粒子分散 PVA 膜(平均粒子半径: 40 nm) (Fig. 3-4(a))と金ナノ粒子分散 PVA サンドイッチ膜(平均粒子半径: 40, 125 nm) (Fig. 3-4(c))を用い

た。単一金ナノ粒子の超高速電子ダイナミクスを調べるためフェムト秒光散乱分光測定を行った。励起光パルス(10 Hz)を約 1 時間金ナノ粒子に照射し、照射前後の光散乱スペクトルが変化しないよう励起光パルスのエネルギーを下げることで、アブレーションしきい値より十分低い値(400 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)を励起光パルスのエネルギーとした。時間分解光散乱効率 (ΔS) は $\Delta S = 1 - S_{\text{after}}/S_{\text{before}}$ と定義した。(ΔS について詳しくは 2 章参照) ここで S_{after} と S_{before} は Fig. 5-2(a)に示すように、それぞれ光励起前後のプロープ光の散乱効率である。Fig. 5-2(b)に励起光パルス(390 nm)照射後 1 ps から 10 ps までの時間分解光散乱スペクトル $\Delta S(\lambda)$ を示す。光励起直後に表面プラズモンバンドのピークが減衰し 10 ps でほぼ回復することが観測された。この結果は定性的に金コロイド水溶液の時間分解光消滅分光測定の結果と同じである[12]。

Fig. 5-2(c)に 580 nm における ΔS の減衰と回復を示す。Fig. 5-3 に示されているように光励起された電子のエネルギーは位相緩和(Fig. 5-3(a))に続き e-e 散乱(Fig. 5-3(b))により熱化し、この過程はフェムト秒パルス励起後数 10 fs 以内に終わる[11-17]。しかし本分光測定システムの時間分解能は 400 fs である。よって観測された ΔS の時間プロファイルは光励起により上昇した電子温度の、その後続く冷却過程で説明できる。すなわち、Fig. 5-3 に示されているように金ナノ粒子内における e-ph 散乱による電子系から格子系へのエネルギー移動過程(Fig. 5-3(c))と金ナノ粒子と周りの媒体(PVA)の ph - ph 散乱による金ナノ粒子から周りの媒体へエネルギーが拡散過程(Fig. 5-3(d))を反映している。e-ph 散乱による T_e の低下と T_l の上昇はと表される。

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -g(T_e - T_l) \quad (5-1)$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = g(T_e - T_l) \quad (5-2)$$

ここで g は e-ph 結合定数と呼ばれ $(3.0 \pm 0.5) \times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ である。e-ph 散乱による励起エネルギーの緩和過程の時定数は数ピコ秒、ph - ph 散乱による励起エ

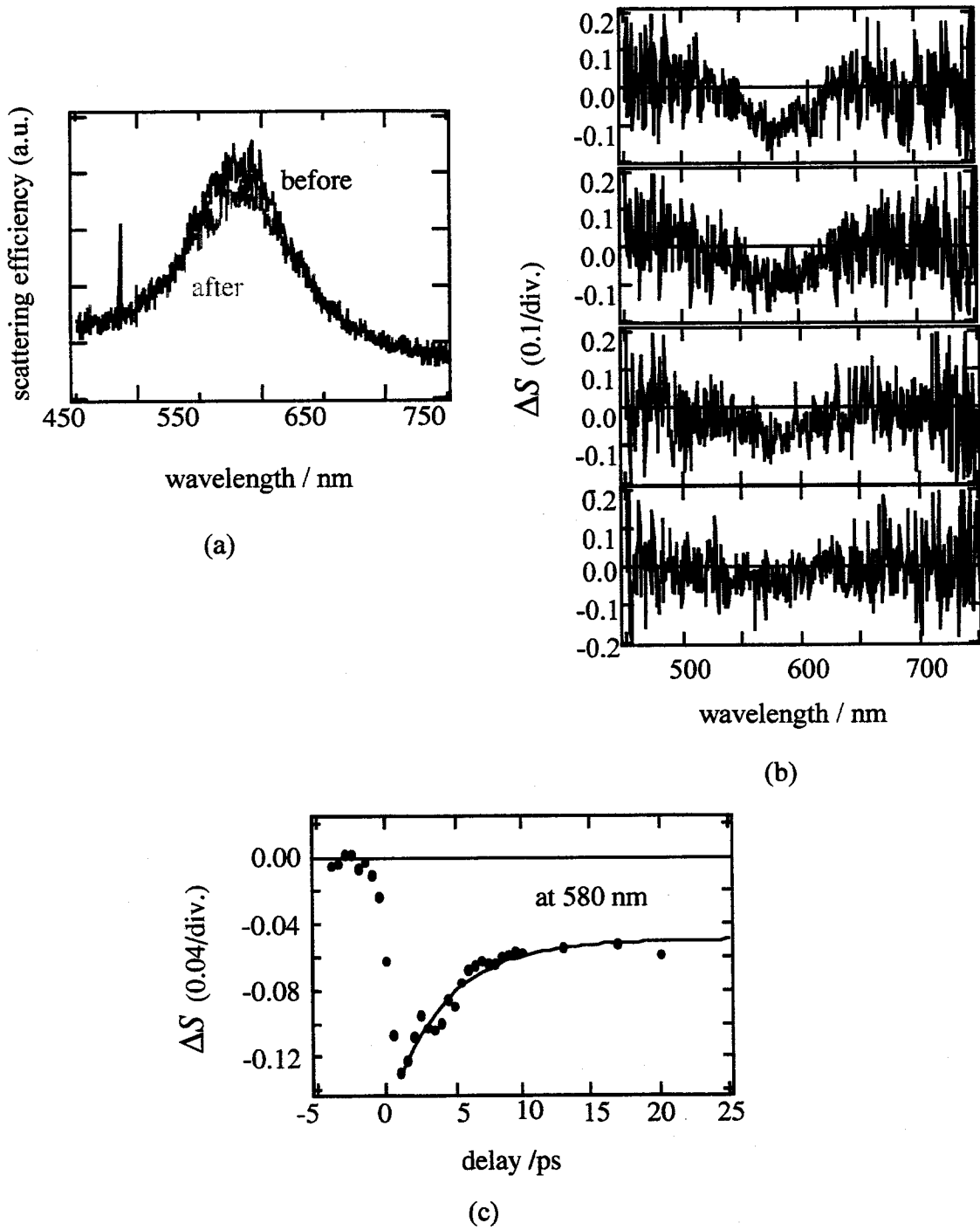


Fig. 5-2 (a) Light scattering spectra of a single gold nanoparticle (mean radius 40 nm) before (black line) and after (gray line) laser excitation. (b) Transient scattering spectra of a single gold nanoparticle at 1, 2, 4, and 10 ps after 390 nm excitation. (c) The kinetics of surface plasmon band at peak wavelength (580 nm) from delay time of -2.5 to 25 ps.

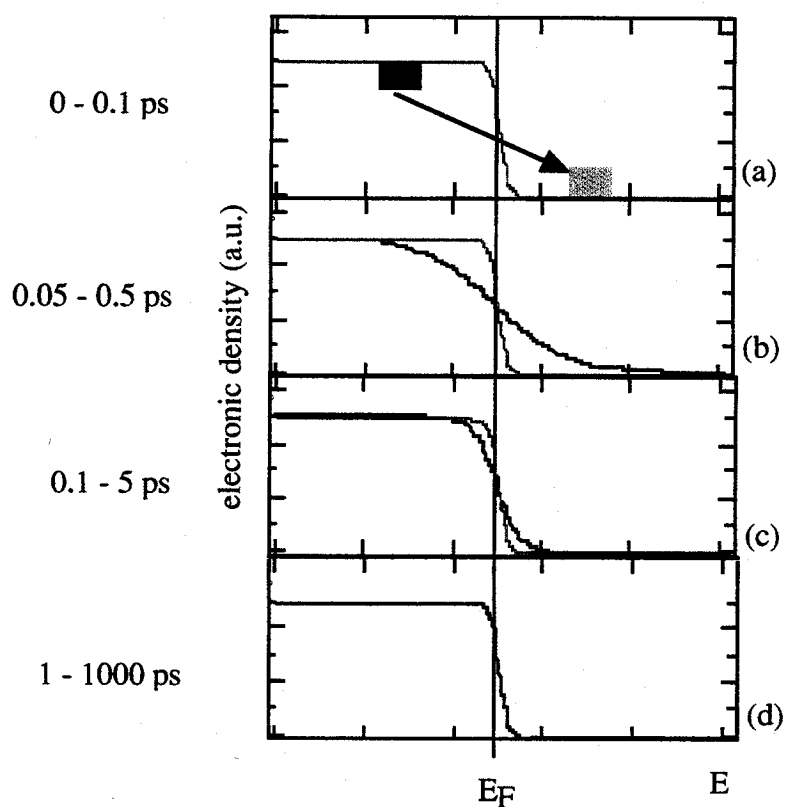


Fig. 5-3 Schematic illustration of the electron distribution in the conduction band of a metal (gold nanoparticle). (a) Excitation with a laser pulse promotes electrons with maximum energy equal to the excitation energy (390 nm). This electron distribution is nonthermal with regard to Fermi-Dirac statistics which describes the electron distribution for a given electron temperature. (b), (c) Electron-phonon coupling and phonon-phonon interactions with the surrounding medium lead to the cooling of the electron gas as illustrated by the other curves. (d) Finally, the system returns to its starting electron temperature.

エネルギー過程の時定数は 50 ps 以上と報告されている[11-17]。Fig. 5-2(c)の ΔS の遅延時間 30 ps までの時間プロファイルを指数関数でフィッティングしたところ、回復の時定数は 3 ps であった。この結果は金コロイド(平均粒子半径 15 nm)水溶液の時間分解光消滅分光測定から求められた値とよい一致をした。以上のように本分光システムで単一金ナノ粒子の超高速電子ダイナミクスの測定ができることを示している[12]。

5-2-2 光励起加熱と熱緩和過程の粒径依存性

Fig. 3-4(c)の試料を用いフェムト秒光散乱スペクトル測定を行った。試料に用いた金ナノ粒子の平均粒子半径は 40 nm と 125 nm である。サンドイッチ膜の場合、空気により周りの屈折率が粒子毎に異なることが抑えられるため 3 章で示したように光散乱スペクトルのピーク波長から粒子半径を見積もることが出来る。その結果、Fig. 5-4(a)と Fig. 5-5(a)に示された各単一ナノ粒子(それぞれ #1, #2 と呼ぶ)の光散乱スペクトルのピーク波長からそれぞれ #1 と #2 の粒子半径は 55、120 nm と見積もられた。各々の 2 の単一金ナノ粒子の超高速光励起加熱冷却過程の測定結果を示す。励起光パルスエネルギーはアブレーションしきい値より十分低いと確かめた値、 $830 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。Fig. 5-4(b)と Fig. 5-5(b)に励起光パルス(390 nm)照射後 1 と 12 ps の時間分解光散乱スペクトル $\Delta S(\lambda)$ を示す。Fig. 5-4(b)では光励起直後に表面プラズモンバンドのピークが減衰し 12 ps でほぼ回復することが観測されたが Fig. 5-5(b)では $\Delta S(\lambda)$ の変化量が少なすぎて表面プラズモンバンドピークの変化を確認できなかった。Fig. 5-4(c)と Fig. 5-5(c)に表面プラズモン共鳴のピーク波長における ΔS の減衰と回復を遅延時間 25 ps まで示す。 ΔS の最小値は #1 が -0.2 なのに対し #2 は -0.04 となり同じ励起光強度でも変化がかなり小さいことが明らかになった。この理由として 120 nm の粒子の場合は表面プラズモンバンドの幅が広いため温度変化に対して 55 nm の粒子のように明確に変化しないことが考えられる。また励起光の吸収率が異なり、上昇温度が 55 nm の粒子に比べ 120 nm の粒子がかなり低いことも予想される。

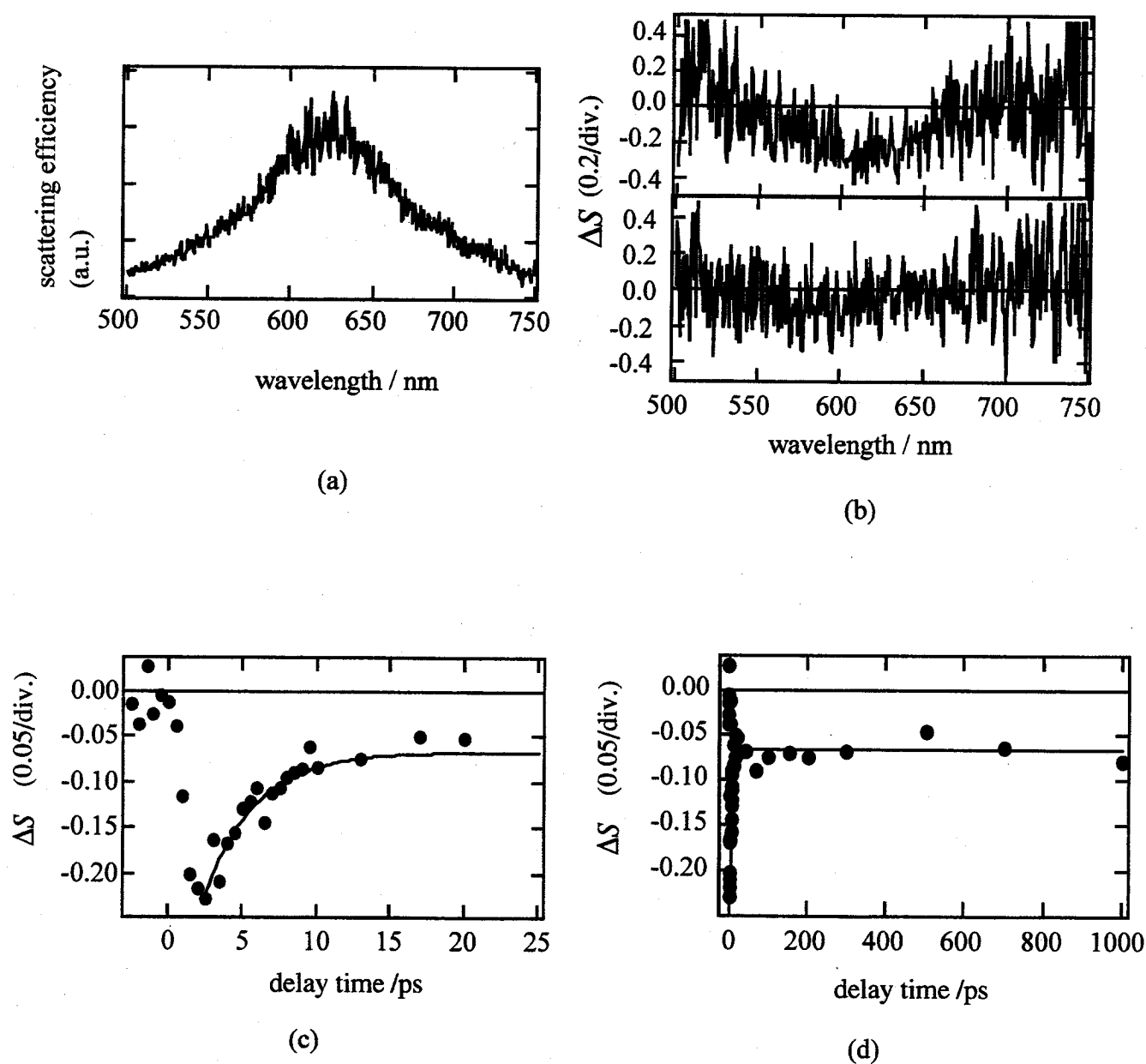


Fig. 5-4 (a) Light scattering spectrum of a single gold nanoparticle (radius 55 nm) before laser excitation. (b) Transient scattering spectra of single gold nanoparticle at 1 ps (b, upper) and 12 ps (b, lower) after 390 nm excitation. (c) The kinetics of surface plasmon band at peak wavelength (610 nm) from -2.5 to 25 ps. (d) The kinetics of its surface plasmon band at peak wavelength (610 nm) from -2.5 to 1000 ps.

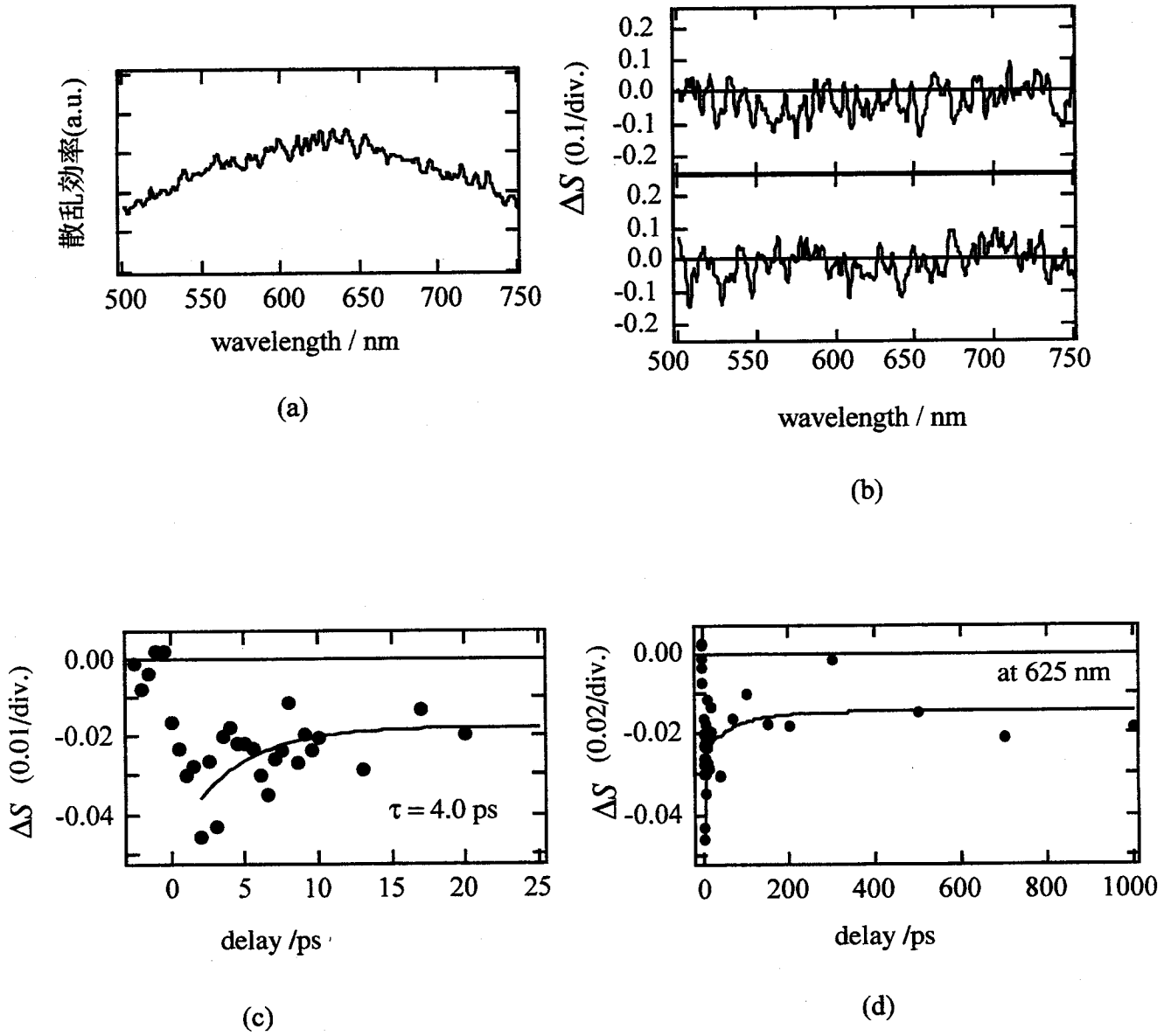


Fig. 5-5 (a) Light scattering spectrum of a single gold nanoparticle (radius 120 nm) before laser excitation. (b) Transient scattering spectra of single gold nanoparticle at 1 ps (b, upper) and 12 ps (b, lower) after 390 nm excitation. (c) The kinetics of surface plasmon band at peak wavelength (660 nm) from -2.5 to 25 ps. (d) The kinetics of its surface plasmon band at peak wavelength (610 nm) from -2.5 to 1000 ps.

Fig. 5-4(c)と Fig. 5-5(c)の ΔS の遅延時間 30 ps までの時間プロファイルを指数関数でフィッティングしたところ、回復の時定数はそれぞれ 3.3 ps と 4.0 ps でありほぼ同じであった。この結果は金コロイド(粒子半径 15 nm)水溶液の時間分解光消滅分光測定文献から得られた値の範囲内であり e-ph 散乱による電子系から格子系へのエネルギー移動過程を表している[12]。Fig. 5-4(d)と Fig. 5-5(d)の ΔS の遅延時間 1 ns までの時間変化は、ほぼ一定に見える成分がある。同様の成分コロイド溶液を用いた測定について励起高強度が 1 mJ/cm² オーダー付近の高強度励起の時に報告されており、金ナノ粒子の温度が室温に比べて極めて高くなるときに観測され、またバルクの金の測定では観測されていない[4, 8-10]。よって周囲の PVA が高温になり過渡的に膨張することによって散乱光強度が増加ことに起因する ΔS の減少として考えられる。

次に各ナノ粒子の上昇温度を見積もる。Fig. 5-6(a), 6(b), 6(c)にそれぞれ異なる粒子半径(15, 55, 120 nm)の金ナノ粒子の光消滅断面積スペクトル $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ (灰線)と全光散乱断面積スペクトル $\sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ (黒線)を示す。2章で紹介した式(2-10), (2-11)をアルゴリズムを用い計算を行った。金の複素屈折率はバルクの値を用いた[24]。 N_{env} は PVA の値 1.48 を用いた。金ナノ粒子に吸収断面積スペクトル $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ は $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ と $\sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ の差で表される。粒子半径が 15 nm のとき $\sigma_{\text{ext}}(390 \text{ nm})$ は $\sigma_{\text{sca}}(390 \text{ nm})$ の 28 倍であり消滅した光エネルギーはほとんど金ナノ粒子に吸収されると考えてよいが、粒子半径が 55 nm、120 nm のときはそれぞれは 3.2 倍、1.9 倍となり、光散乱による光エネルギーの損失を考慮して金ナノ粒子の吸収したエネルギーを計算しなければならない。その結果、#1 と #2 の $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ はそれぞれ $1.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ と $6.24 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ となる。励起光パルスエネルギー 830 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ のときの#1 と #2 が受け取るエネルギーを#1 と #2 の体積で割ると $2.0 \times 10^8 \text{ J}/\text{m}^3$ と $7.2 \times 10^7 \text{ J}/\text{m}^3$ となる。金の電子比熱と格子比熱がわかれば#1 と #2 の温度上昇を見積もることが出来る。まず電子比熱の説明を簡単に行う。フェルミ球の内側の電子は熱エネルギーの影響を受けず、フェルミ球の外側に染み出した電子のみが熱エネルギーを受け取る。よって電子温度に比例してフェルミ球の外側に染み出した電子の数が増えるため、電子比熱 C_e も増大し、近似的に式 $C_e(T_e) =$

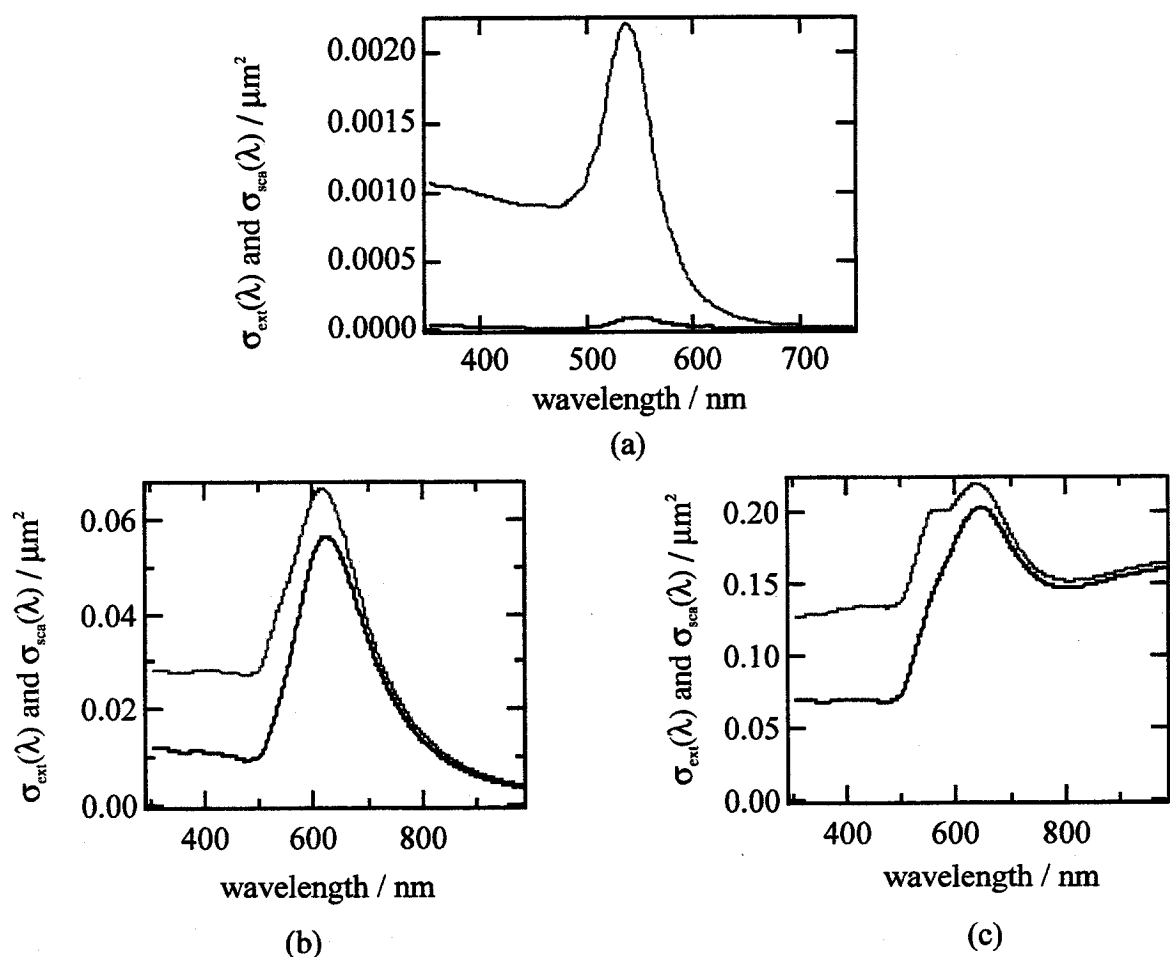


Fig. 5-6 Spectra of $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ (gray line) and $\sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ (black line) of the single gold nanoparticles; (a) particle radius of 15 nm, (b) 55 nm, and (c) 120 nm. $\sigma_{\text{ext}}(\lambda) - \sigma_{\text{sca}}(\lambda)$ corresponds to $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$.

radius	a/nm	55	120
volume	V/m^3	7.0×10^{-22}	72.4×10^{-22}
absorption cross section	$\sigma_{\text{abs}}/\text{m}^2$	1.69×10^{-16}	6.24×10^{-16}
electron temperture	$\Delta T_e/\text{K}$	2450	1450
lattice temperture	$\Delta T_l/\text{K}$	83	30

fluence of excitation pulse (390 nm) $I_{\text{ex}} = 8.3 \times 10^2 \text{ Jm}^{-2}$

electronic specific heat $C_e = 1.98 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ at 300 K $C_e = \gamma T_e$ $\gamma = 66 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$

lattice specific heat $C_l = 2.4 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$

Table 5-1 Electron and lattice temperture rise calculated as the parameters of particle radius, absorption cross section, fluence of excitation pulse, electronic specific heat, and lattice specific heat.

γT_e で与えられる。 γ は文献値 $66 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$ を用いた[25, 26]。温度の上昇とともに C_e が増加することは、 T_e が大きいほど電子の冷却速度が遅くなることを示しており実験によっても確かめられている[7, 13]。その結果、#1、#2 の T_e の上昇はそれぞれ 2450° と 1450° と見積もられた。励起エネルギーが等しくても #1 と #2 の温度上昇は 1000° 異なり、 ΔS の最小値の違いの原因と思われる。格子比熱 C_l は金のデバイ温度が 165 K であるため、それよりはるかに高温の室温 (300 K) ではほぼ一定値を取る。格子温度 (T_l) 上昇は 83° と 30° と見積もられた。 C_l は文献値 $2.4 \times 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ K}$ を用いた。#1 と #2 の ΔS の回復の時定数はそれぞれ 3.3 ps と 4.0 ps であり上述の議論と逆の結果であるが、吸収エネルギーが 3 倍になっても回復の時定数は 1.3 倍にしかならず、誤差の範囲内といえる[13]。Table 5-1 に各金ナノ粒子の計算結果をまとめる。

5-3 結言

本章では、フェムト秒光散乱分光システムを用い測定した単一金ナノ粒子の超高速電子ダイナミクスについて述べた。フェムト秒光パルス励起前後の光散乱スペクトル測定を行い、時間分解光散乱スペクトルを励起パルス到達時間の関数として求めることに成功し、測定結果は励起直後の電子温度上昇に続く電子系から格子系へのエネルギー移動と金ナノ粒子から周りの媒体への熱エネルギー移動として説明することができた。本章の実験解析結果は、フェムト秒顕微光散乱分光法は非常に高感度で数 10 nm のナノ粒子の超高速電子ダイナミクスの単一ナノ粒子測定に有効であることを示している。

参考文献

-
- 1 U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Vol. 25, Springer Series in Materials Science (Springer, Berlin, 1995).
 - 2 W. J. Scouler, Phys. Rev. Lett. **18**, 445 (1967).

- 3 H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz, G. O. Smith, and W. E. Bron, *Phys. Rev. B* **43**, 4488 (1991)
- 4 R. Rosei, F. Antonangeli, and U. M. Grassano, *Surface Science*, **37**, 689 (1973).
- 5 R. H. Doremus, *J. Chem Phys.* **40**, 2389 (1963).
- 6 S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **103**, 4212 (1999).
- 7 J. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6958 (1998)
- 8 C.-K. Sun, F. vallee, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **50**, 15337 (1994)
- 9 C.-K. Sun, F. vallee, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **48**, 12365 (1993)
- 10 Rogier H. M., Grodeneveld, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995)
- 11 M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt, and H. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2192 (1997).
- 12 T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **100**, 8053 (1996).
- 13 S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **101**, 3713 (1997).
- 14 S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **111**, 1255 (1999).
- 15 S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, *Phys. Rev. B* **61**, 6086 (2000)
- 16 J. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6958 (1998)
- 17 Y. Hamanaka, J. Kuwabata, I. Tanahashi, S. Omi, A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **63**, 104302 (2001)
- 18 M. Perner, S. Gresillon, J. Marz, G. von Plessen, and J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. J. Berg, and G. Berg, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 792 (2000).
- 19 W. Qian, L. Lin, Y. J. Deng, Z. J. Xia, and Y. H. Zou, and G. K. L. Wong, *J. Appl. Phys.* **87**, 612 (2000)

- 20 J. Hodak, Arnim Henglein, and G.V. Hartland, J. Phys. Chem. B **104**, 9954 (2000).
- 21 C. Voisin, N. D. Fatti, D. Christofilos, and F. Vallee, J. Phys. Chem. B **105**, 2264 (2001).
- 22 Y. H. Liao, A. N. Unterreiner, Q. Chang, and N. F. Scherer, J. Phys. Chem. B **105**, 2135 (2001).
- 23 Y. Matsuo and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6143 (2001)
- 24 P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
- 25 N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, (Harcourt Brace, Orlando, 1976)
- 26 P. W. Atkins, Physical Chemistry, (W. H. Freeman & Co., New York, 1998)

6 章 単一有機微結晶の顕微光散乱分光

6-1 緒言

有機微結晶の分光測定には従来、顕微鏡を用いた透過型測定が主に用いられてきた。しかし、通常の光学条件で、透明媒質として扱えるサイズの有機結晶を作成するのは一般に困難である。この場合、測定できる最小の結晶サイズはプローブ光の集光スポットのサイズで決まり、数 μm である。さらに小さな微結晶の電子状態に関する情報を得るために、本章では、単一有機ナノ結晶の分光測定手法として顕微光散乱分光法を適用した結果を述べる。広帯域の光散乱スペクトルを計測することでサブ μm ～数 μm サイズの単一有機微粒子の基底状態、励起状態の電子スペクトルに関する情報を得ることを目的とし、まず、ペリレン単一微結晶への適用した結果について、つぎに非線形光学材料として注目されているポリジアセチレンナノ結晶に適用した結果を述べる。

6-2 単一微粒子分光用試料

試料のペリレン微結晶はペリレン(Guaranteed Reagent, Nacalai Tesque 社)/エタノール飽和溶液を石英基板上でキャスト・蒸発することで得られた。ペリレン結晶中におけるペリレン分子の密度は 5.32 mol/liter である。ペリレン分子の電子基底状態の吸光係数は結晶軸によって異なるが、 390nm で約 $7 \times 10^2 \text{ liter mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である[1]。ランバート・ベール則が成り立つと仮定すると、光強度が $1/10$ になる伝播距離(Skin depth)は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ と見積もられた。

ポリジアセチレン(poly(DCHD))ナノ結晶(平均結晶のサイズ 200 nm)は東北大学中西研究室から提供されたものである。poly(DCHD)ナノ結晶はジアセチレン化合物である 5,7-ドデカジイン-1,12-ジオール ビス(n-ブトキシカルボニルメチルウレタン) (4BCMU)のモノマー単結晶を紫外線により固相重合することにより共役系高分子結晶として得られた[2]。poly(DCHD)コロイド水溶液を用い Fig.

3-4(c)を作成したのと同じ方法で poly(DCHD)ナノ結晶分散 PVA サンドイッチ膜を作成した。

6-3 結果と考察

6-3-1 ペリレン微結晶の顕微光散乱分光

ペリレン結晶の電子スペクトル詳細に調べられており、最近ではペリレンナノ結晶においてサイズの違いによる発光スペクトルの違いも報告されている[3]。また、ピコ秒・ナノ秒発光スペクトル測定を用いエキシマー生成などの高速電子ダイナミクスの研究が古くから行われてきた[1, 4-11]。しかし、常温においてはペリレン微結晶の高速電子ダイナミクスを発光スペクトル測定を用いて直接観測するのは困難であり、フェムト秒拡散反射分光を用いた集団測定が行われている[12]。我々は単一ペリレン微結晶のフェムト秒吸収スペクトルとフェムト秒光散乱スペクトル測定を行い両測定結果の比較と超高速電子ダイナミクスを議論した。時間分解吸収スペクトルは Fig. 2-6 (b)の光学系を用い測定した。サイズ $50 \times 50 \mu\text{m}$ と $10 \times 10 \mu\text{m}$ のペリレン結晶を用いた。 μm オーダーの結晶では表面の効果の増大などにより結晶中の分子の電子状態がサイズごとに異なることはありえず、吸収と光散乱分光で同じ電子ダイナミクスを測定出来ると考えられる。波長より大きな結晶の光散乱では、結晶内部で光の多重反射が生じるため、ポンプ光により過渡的にできた光吸収により散乱光が減少する。よって、時間分解光散乱スペクトルには、時間分解吸収スペクトルに同じ特徴が表れると考えられる。

Fig. 6-1 (a), 1(b)に励起後 1 ps から 7 ps までの時間分解吸収スペクトルと時間分解光散乱スペクトルを示す。励起光強度はそれぞれ 6.7 mJ/cm^2 と 6.4 mJ/cm^2 である。双方のスペクトル形状はよく似ている。ペリレン結晶には 720nm に最低電子励起 1 重項状態(S_1)の吸収、630nm に S_1 と電子基底状態(S_0)がカップリングすることによって生じるエキシマー(E_0)の吸収が存在することが知られて

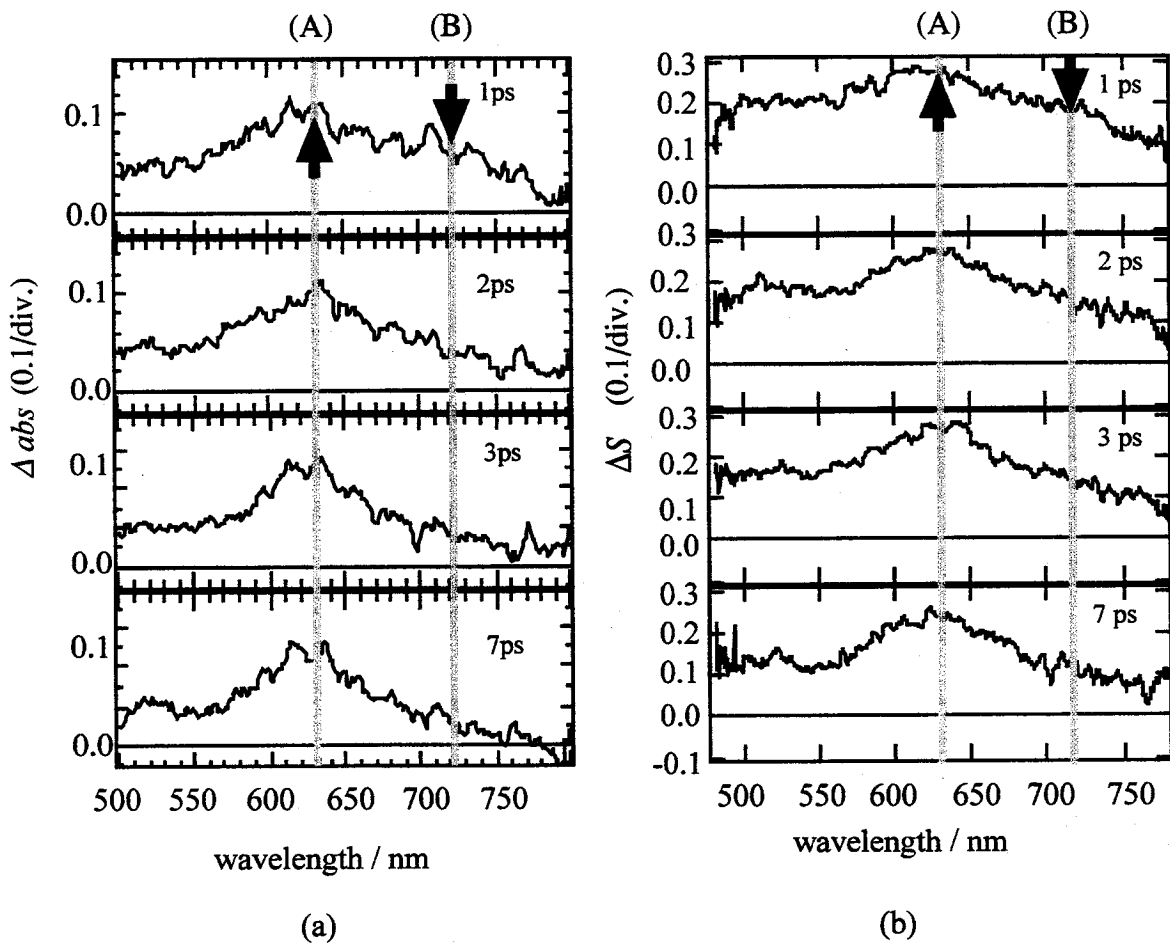


Fig. 6-1(a) Transient absorption spectra of perylene crystal ($50 \times 50 \mu\text{m}$) and (b) transient light scattering spectra of perylene crystal ($10 \times 10 \mu\text{m}$) from 1 ps to 7 ps after 390 nm excitation. An absorption around (A) corresponds to excimer (630 nm), and that around (B) corresponds to S_1 (720 nm).

いる[1]。S₁の寿命はペリレン/トルエン飽和溶液の時間分解吸収測定では数ナノ秒であった。Fig. 6-1 (a)の(B)に示された時間分解吸収スペクトルにおいてS₁に対応する720nm付近の吸光度は数ピコ秒で終わる急激な減少を示す。この減少は高密度にS₁が存在することにより生じるS₁-S₁アニヒレーションによるS₁の失活を示している可能性がある。また高密度にS₁とS₀が存在することによる急激なエキシマー生成によるS₁の失活を示している可能性も示されている[12]。時間分解吸収スペクトルの630nm (Fig. 6-1(a)の(A))のピークはS₁とS₀がカップリングし生じるエキシマーの吸収を示している[12]。同様の特徴が時間分解光散乱スペクトルの(A)と(B)にも現れていることがわかる。先ほど述べた720nmと630nmの Δabs と ΔS の時間変化をFig. 6-2(a), 2(b)に示す。時間分解吸収スペクトルと時間分解光散乱スペクトルの比較でも示したように、S₁の励起直後の急激な減少を表す720nmにおける Δabs と ΔS の減少とエキシマーのゆっくりした減少を表す630nmが変化が得られた。この一致は時間分解光散乱分光法で時間分解吸収分光法と同様に超高速電子ダイナミクスが議論できることを示している。Fig. 6-2においてS₁の急激な減少に対応するエキシマーの急激な増加は観測されなかった。また720nmにおける Δabs と ΔS の立ち上がりは630nmと同じであった。にこれはS₁の急激な減少が主にS₁-S₁アニヒレーションによるものであり、エキシマーの生成は更に短い時間領域(時間分解能400 fs以内)で終わっていることを示している可能性がある。

ペリレン結晶サイズの違いによる測定結果の違いについて以下で議論する。Fig. 6-3(a)にサイズの異なるペリレン結晶(#1, #2, #3, #4, #5)の顕微鏡像を示す。Fig. 6-3(b)に光散乱スペクトルの結晶サイズ依存性を示す。横軸は波数とした。光散乱スペクトルにサイズごとに異なる周期の振動構造が観測された。結晶サイズごとに振動構造の周期だけでなくその深さも異なっている。Fig. 6-4に振動の平均周波数と結晶サイズの関係を示す。結晶サイズに比例して振動の平均周波数は増加する。これは振動構造は結晶内部におけるプローブ光の多重反射による干渉によるものであることを示している。結晶サイズの増加とともに振動構造の深さが浅くなるのは、結晶サイズが大きいほど広い領域からの散乱光の

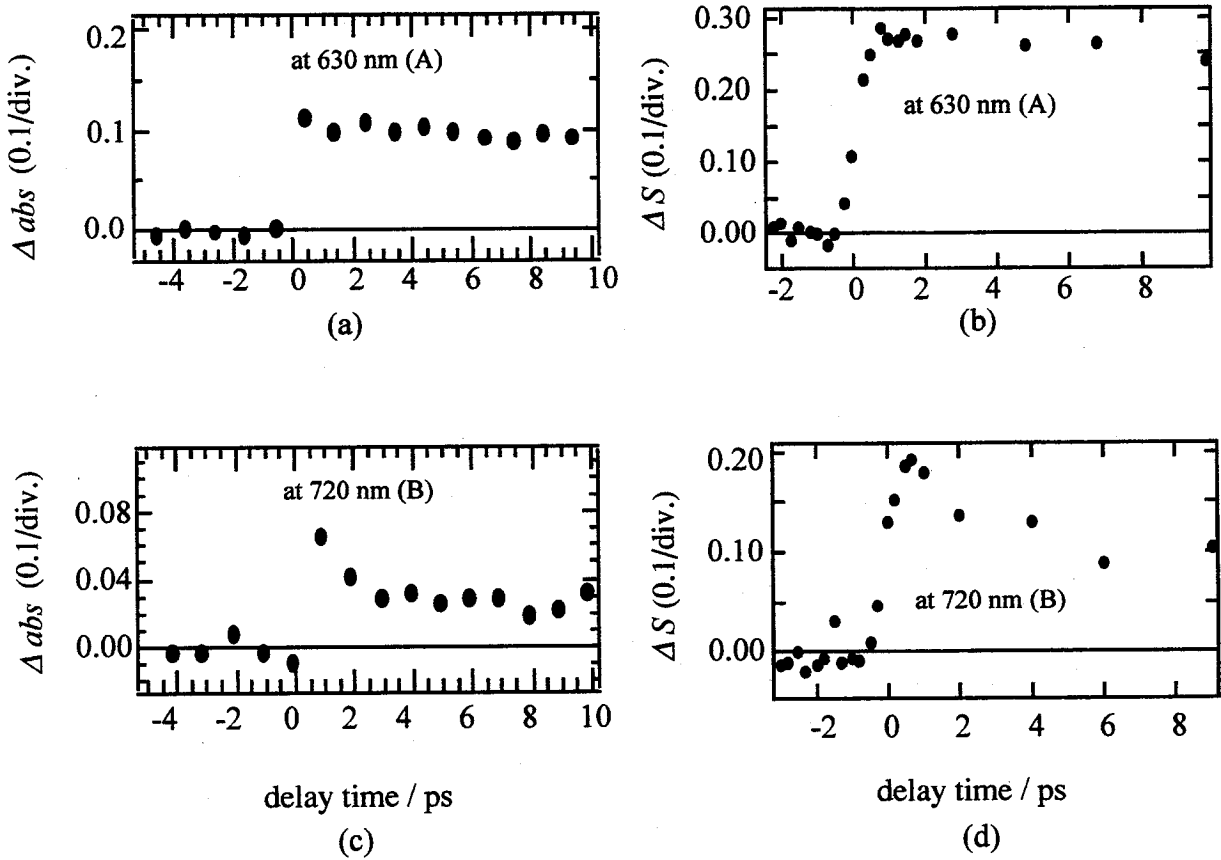


Fig. 6-2 Temporal profiles of transient absorption (a, c) and transient light scattering (b, d) at 630 nm (excimer) and 720 nm (S_1). A decay time constant of the S_1 band was 2 ps. Fast decay of the S_1 does not correspond to the rise of the excimer, thus this fast decay might be due to S_1 - S_1 annihilation.

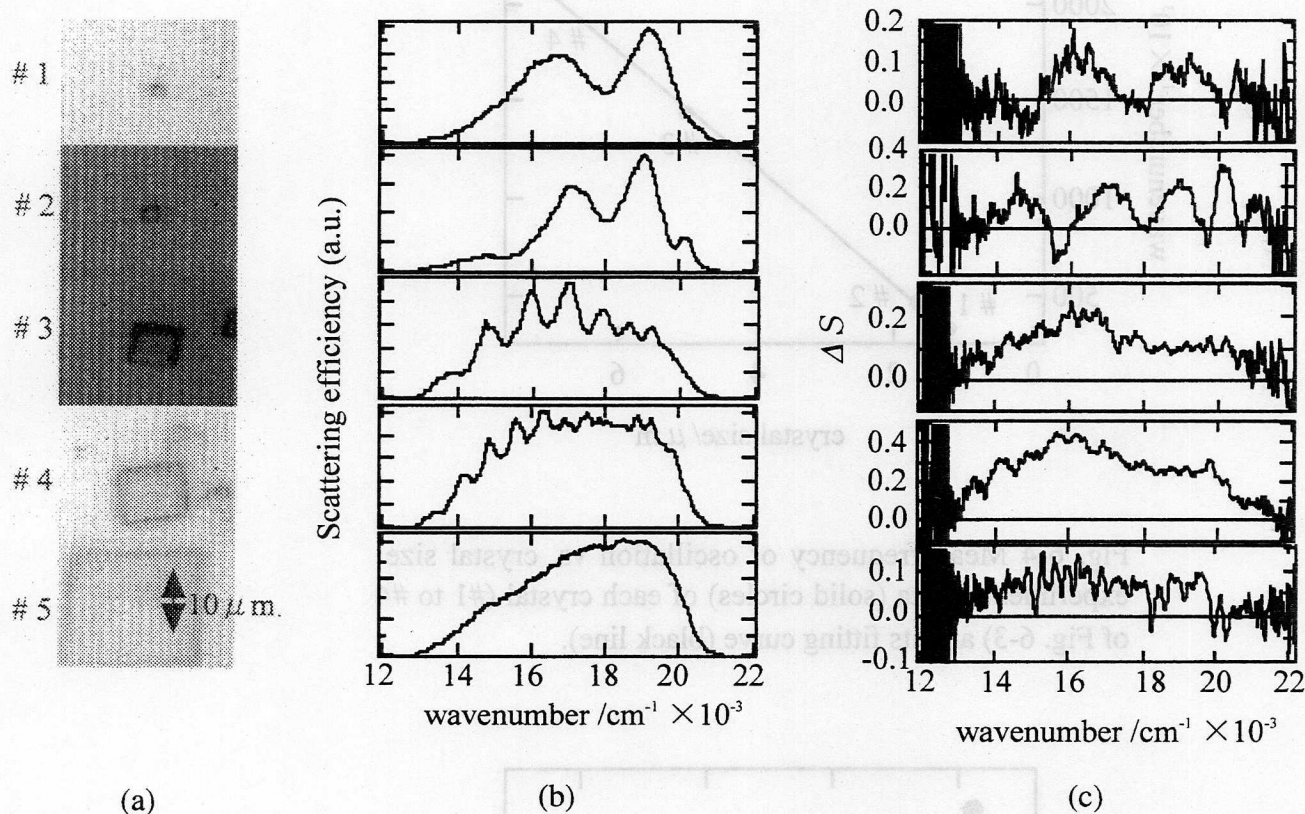


Fig. 6-3 (a) Microscope images of individual perylene microcrystals. (b) Light scattering spectra of individual perylene microcrystals. (c) Transient light scattering spectra of individual perylene microcrystals at 2 ps after excitation.

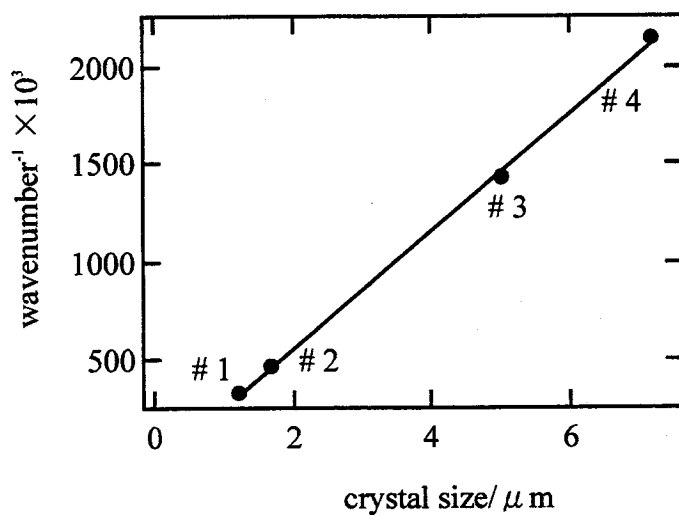


Fig. 6-4 Mean frequency of oscillation vs. crystal size; experimental data (solid circles) of each crystal (#1 to #4 of Fig. 6-3) and its fitting curve (black line).

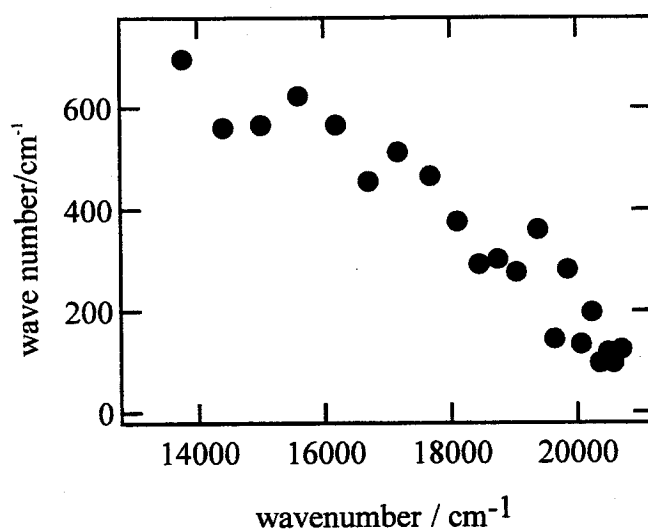


Fig. 6-5 Period of oscillation of light scattering spectra of #3 in Fig. 6-3 vs. wavenumber

重ね合わせになり、よって結晶や基板からのノイズを多く含むことになり、散乱光の干渉性が低下し、振動構造が埋まってゆくと思われる。Fig. 6-5 に#3 について波数と振動周期の関係を示す。波数が小さいほど振動周期が長くなることがわかる。これはペリレンの屈折率の波数依存性を表しており、波数が小さいほど屈折率が小さくなるためと説明できる。測定波数領域にわたり屈折率が一定であるポリスチレン球での測定では波数に対し振動周期は一定であった。Fig. 6-3(c)に励起光照射後 2 ps の時間分解光散乱スペクトルの結晶サイズ依存性を示す。Fig. 6-3(b)と同じ周期の振動構造が#1, #2 については観測される。励起光照射後生成したペリレンの S_1 とエキシマーの吸収のため振動構造の振幅が減少することにより Fig. 6-3(b)と同じ周期の振動構造が現れたと考えられる。Fig. 6-3(c)の#3, #4, #5 について振動構造が観察されないのは Fig. 6-3(b)と同じ理由であり、散乱光の干渉性の低下が原因であると考えられる。

Fig. 6-6(a)に Fig. 6-3(a)の#4 について励起光照射後-1, 1, 8 ps の光散乱スペクトル時間分解(灰線)と光散乱スペクトル(黒線)を示す。ペリレン結晶には 720nm に S_1 の吸収、630nm に E_0 の吸収が存在することが知られている[8]。Fig. 6-6 (a), 6(b) 630nm と 720nm における ΔS の時間変化を示す。3 章 2 節に示したように、Fig. 6-6 (a)は E_0 のゆっくりした減少を示している。Fig. 6-6 (b)に示された S_1 の減少は S_1 - S_1 アニヒレーションによる S_1 の失活を示している。Fig. 6-7(a)に Fig. 6-3(a)の#2 について励起光照射後-1, 1, 8 ps の光散乱スペクトル時間分解(灰線)と光散乱スペクトル(黒線)を示す。振動構造がその周期を変えず振幅が減少してゆくのがわかる。Fig. 6-7 (a), 7(b) 630nm と 720nm における ΔS の時間変化を示す。定性的に Fig. 6-2 (a), 2(b), 2(c), 2(d)と Fig. 6-6 (a), 6(b)に示されたのと同じ時間変化を示すが、Fig. 6-7 (b)に示された S_1 の減少はより早く見える。これは S_1 の生成と失活によるペリレン結晶の屈折率の変化により振動構造の振幅のみでなくその周期も変化したことによる可能性もある。

6-3-2 単一ポリジアセチレンナノ結晶の顕微光散乱分光

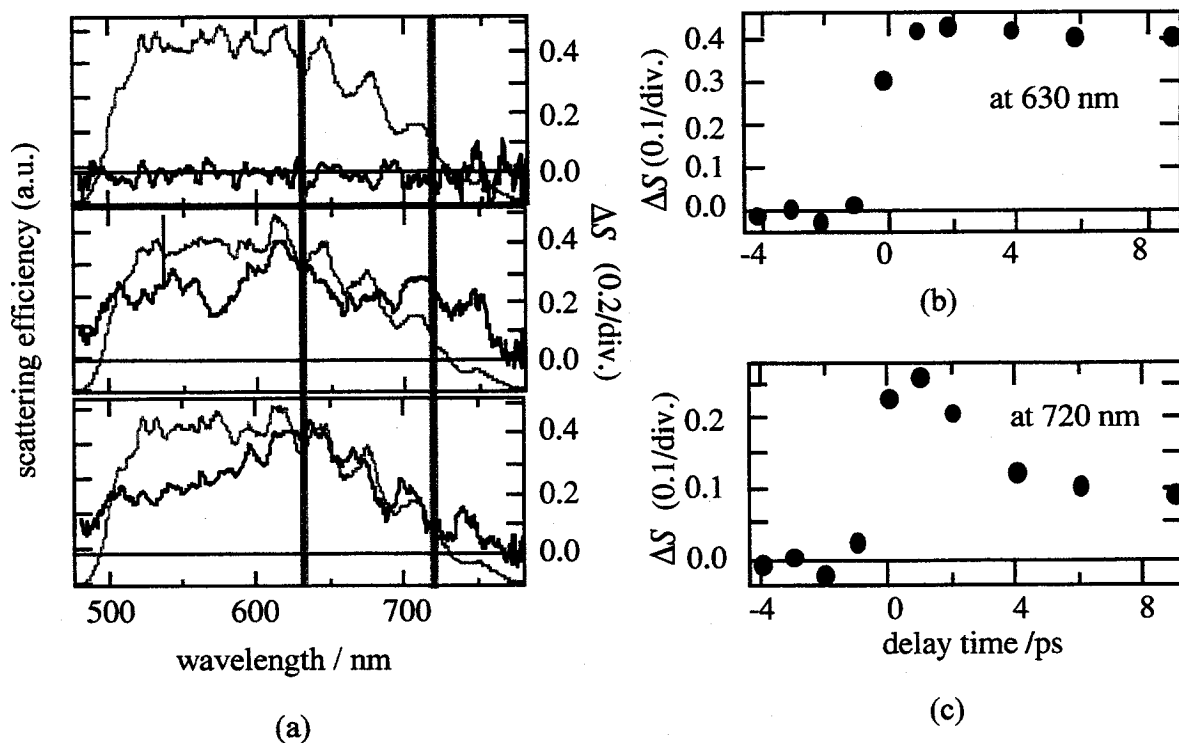


Fig. 6-6 (a) Light scattering (gray line, right axis) and transient light scattering (black line, left axis) spectra of the single perylene crystal #4 of Fig. 6-3 ($8.0 \times 8.0 \mu\text{m}$) at -1 ps (upper), 1 ps (middle), and 8 ps (lower) after 390 nm excitation. The kinetics of excimer (b) and S_1 (c) from delay time of -4 to 9 ps.

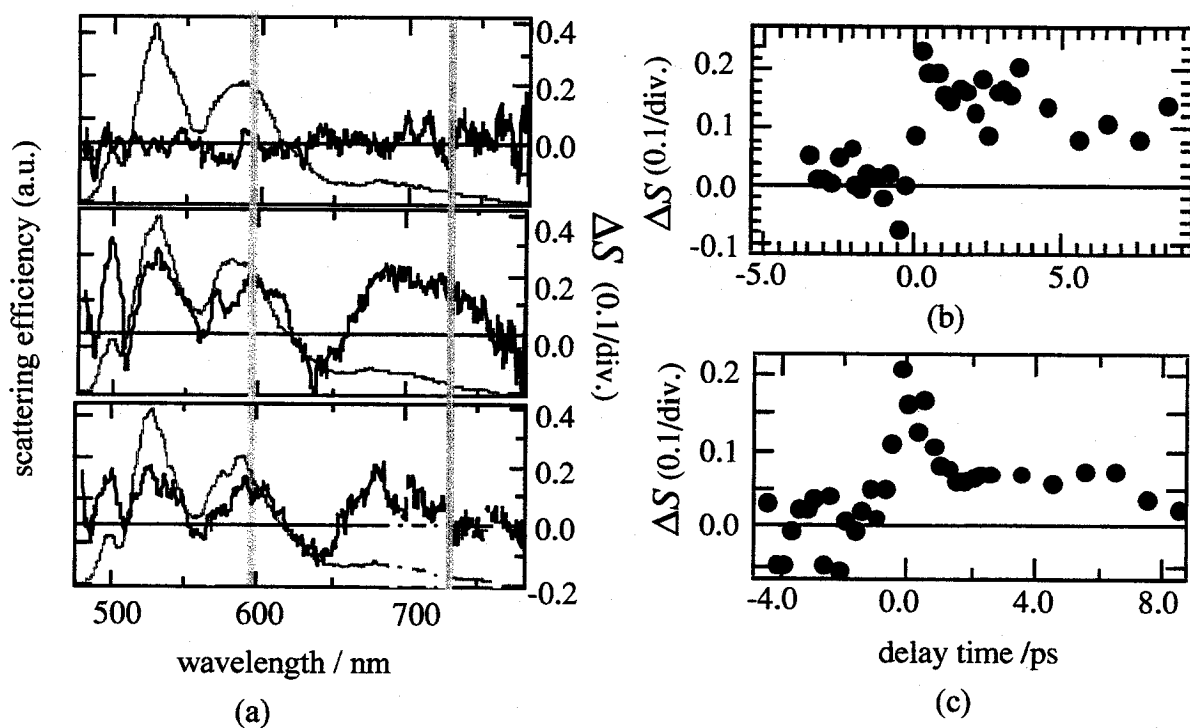


Fig. 6-7 (a) Light scattering (gray line, right axis) and transient light scattering (black line, left axis) spectra of the single perylene crystal # 2 of Fig. 6-3 ($1.7 \times 1.7 \mu\text{m}$) at -1 ps (upper), 1 ps (middle), and 8 ps (lower) after 390 nm excitation. (b) (c) The kinetics of excimer (b) and S_1 (c) from delay time of -4 to 8 ps.

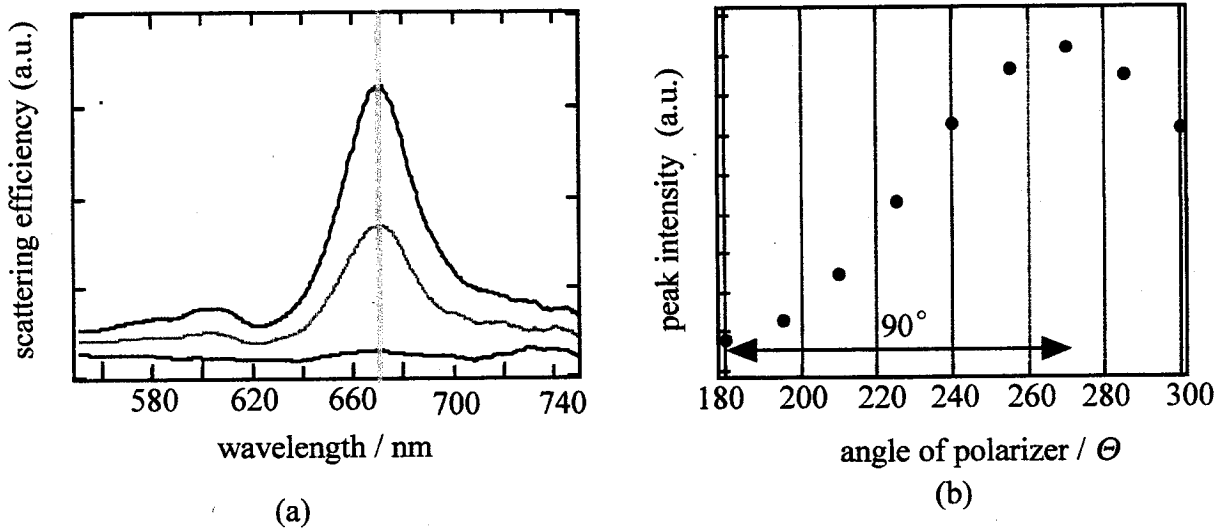


Fig. 6-8(a) Polarization dependence of light scattering spectra of single poly(DCHD) nanocrystal (mean particle size 200 nm) in a PVA sandwich film, (b) peak intensity vs. polarization angle (Θ) of light scattering spectra.

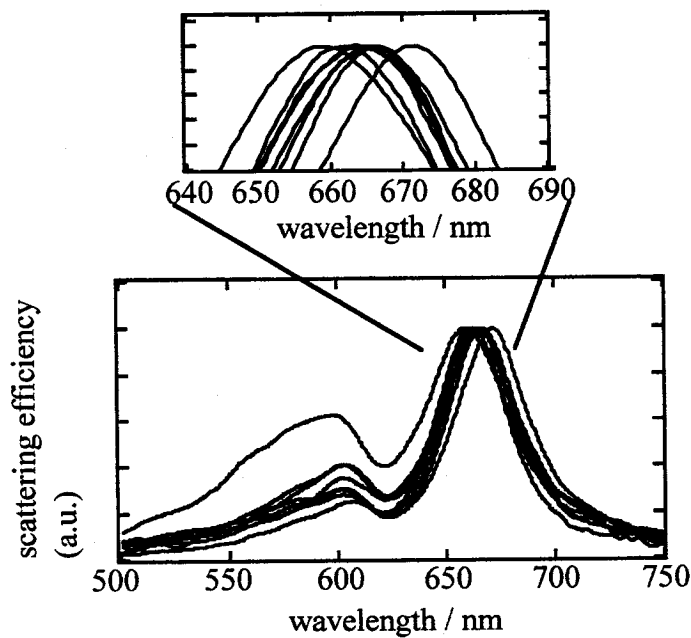


Fig. 6-9 Light scattering spectra of single poly(DCHD) nanocrystals (mean particle size 200 nm). Inset shows that positions of peak wavelength are different from each other.

Fig. 6-8(a)に Fig. 3-12 の光学系により測定した単一ポリジアセチレン (poly(DCHD))ナノ結晶の光散乱スペクトルの Θ 依存性を示す。Fig. 6-8(b)に光散乱スペクトルのピーク強度の Θ 依存性を示す。 Θ が 270° のときに観測されていた poly(DCHD)ナノ結晶の光散乱スペクトルが 180° では完全に消滅する。poly(DCHD)は主鎖方向にその垂直成分に対して π -共役系に由来する非常に大きな遷移双極子を持つ。よって Fig. 6-8 は遷移双極子が一方向を向いていることを示し、測定された poly(DCHD)ナノ結晶が単結晶であることを示している。Fig. 6-9 に任意に選び測定した単一 poly(DCHD)ナノ結晶の光散乱スペクトルを示す。光散乱スペクトルはピーク強度で規格化した。結晶ごとにその光散乱スペクトル形状は異なる。Fig. 6-9 の挿入図に各光散乱スペクトルのピークの拡大図を示す。結晶ごとにそのピーク波長は異なる。poly(DCHD)ナノ結晶分散水溶液を用いた集団測定において結晶サイズが増加すると光消滅スペクトルのピーク波長は長波長シフトすることが確かめられており、Fig. 6-9 に示されたそれぞれの光散乱スペクトルの違いは結晶サイズの違いとして考えられる[2]。結晶サイズの増加に起因するピーク波長は長波長シフトの物理的原因は現在まだ分かっておらず、現在、量子効果と結晶内におけるプローブ光の干渉(Mie 散乱)の効果の表面から研究されている。

6-4 結言

単一ペリレン微結晶と単一 poly(DCHD)ナノ結晶の顕微光散乱分光を行った。サイズ $1.2 \sim 20 \mu\text{m}$ のペリレン微結晶のフェムト秒時間分解顕微光散乱分光測定を行い、その電子ダイナミクスを議論した。光散乱スペクトルに結晶サイズに依存した振動構造が現れることを示し、同様の振動構造が時間分解光散乱スペクトルにも現れることを示した。振動周期の解析結果からプローブ光の結晶内における多重反射干渉によって振動構造が生じたものであることを考察した。poly(DCHD)ナノ結晶について粒子毎に異なる光散乱スペクトルを測定した。この結果は集団測定の実験結果との比較からサイズの違いを反映していると考え

られる。

参考文献

-
- 1 R. M. Hochestrasser, J. Chem. Phys. **40**, 2559 (1964).
 - 2 笠井 均、東北大学博士 学位論文 (1996).
 - 3 T. Seko, K. Ogura, Y. Kawakami, H. Sugino, H. Toyotama, and J. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **291**, 438 (1998).
 - 4 M. D. Cohen, R. Haberkorn, E. Huler, Z. Ludmer, M. E. Michel-Beyerle, D. Rabinovich, R. Sharon, A. Warshel, and V. Yakhot, Chem. Phys. **27**, 211 (1978).
 - 5 E. V. Freydford, J. Kinder, and M. E. Michel-Beyerle, Chem. Phys. **27**, 199 (1978).
 - 6 K. A. Nelson, D. D. Dlott, and M. D. Fayer, Chem. Phys. Lett. **64**, 88 (1979).
 - 7 H. Auweter, D. Ramer, B. Kunze, and H. C. Wolf, Chem. Phys. Lett. **85**, 325 (1982).
 - 8 H. Nishimura, A. Matsui, and M. Iemura, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1341, (1982).
 - 9 B. Walker, H. Port, and H. C. Wolf, Chem. Phys. **92**, 177 (1985).
 - 10 H. Nishimura, T. Yamaoka, K. Mizuno, M. Iemura, and A. Matsui J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3999, (1984).
 - 11 K. Mizuno and A. Matsui, J. Lumin, **38**, 323, (1987).
 - 12 古部昭広、大阪大学博士学位論文(1998).

7 章 総括

本章では本論文における成果を総括し、その意義を述べる。

1 章では、単一ナノ粒子分光の現状と顕微光散乱分光の意義について述べた。単一ナノ粒子測定によりその光物性をサイズ、形状、局所環境とその電子状態との相関のもとに明らかにすることができる。単一ナノ粒子分光として発光、吸収、光散乱分光の比較を感度、測定可能な電子遷移、時間分解能などについて行い、その結果、単一ナノ粒子の電子スペクトルを帰属し、かつそのダイナミクスを明らかにする手法として顕微光散乱分光が有効であることを論じた。

2 章では、分光システムと解析手法について述べた。まず、ナノ粒子と光の相互作用を Mie 散乱理論を用い説明した。次に顕微光散乱分光の原理を示し、再生増幅器付きチタンサファイアレーザーと倒立型顕微鏡を用い作製したフェムト秒顕微光散乱分光システムについて説明した。測定波長域、時間分解能、検出限界などの分光システムの特性を明らかにした。

3 章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の粒径、形状依存性の測定について顕微光散乱分光システムを金ナノ粒子に応用した結果を述べた。均一な媒質中に分散した金ナノ粒子一粒毎の光散乱スペクトルを測定し、得られた粒子毎の光散乱スペクトルの違いを粒子半径の違いによる表面プラズモン共鳴の変化として Mie 散乱理論を用いて議論した。更に光散乱スペクトルに 2 つの表面プラズモンの共鳴ピークが現れる場合について、光散乱スペクトルの偏光特性を測定し、その結果を粒子の形状と 2 粒子間相互作用の観点から考察した。

4 章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の環境依存性の測定について顕微光散乱分光システムを単一金ナノ粒子に応用した結果を述べた。同一の金ナノ粒子について周りの媒体を種々変化させて光散乱スペクトルの変化を測定し、その結果を表面プラズモン共鳴の媒体の屈折率依存性の観点から議論した。更に、金ナノ粒子を被う高分子膜厚を

変化させ、それにともなう光散乱スペクトルの変化から表面プラズモンの共鳴は周り約 200 nm の屈折率で決まることを明らかにした。また、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴は周囲数 10 nm の局所誘電環境に非常に敏感に応答することを示した。

5 章では、単一金ナノ粒子の光励起加熱と熱緩和過程の測定についてフェムト顕微光散乱分光システムを単一金ナノ粒子に適用し、光励起後の過渡光散乱スペクトルの時間変化を測定から、金ナノ粒子の光励起加熱と熱緩和過程を議論した。励起直後の電子温度の上昇と、その後電子-格子間相互作用による電子系から格子系へのエネルギー移動と周りの媒体への熱エネルギー移動による電子、格子を含めた金ナノ粒子全体の温度低下が起きていることを示した。更に金ナノ粒子の光励起加熱と熱緩和過程のサイズ依存性について実験し Mie 散乱理論を用いて考察した。

6 章では、フェムト秒顕微光散乱分光システムをペリレン微結晶とポリジアセチレンナノ結晶に適用した結果を述べた。まず、ペリレン微結晶を例にとり上げ時間分解吸収測定と時間分解光散乱測定を行い、励起電子状態のダイナミクスについて同様の結果が得られることを両測定結果の比較から示した。光散乱スペクトルと時間分解光散乱スペクトルに結晶サイズに依存した振動構造が現れることを示し、この振動構造はプローブ光の結晶内における多重反射干渉によって生じたものであることを示した。また、ポリジアセチレンナノ結晶の光散乱スペクトルの偏光特性から単一有機ナノ結晶の分光測定が可能であることを示し、更に結晶サイズの違いに起因する粒子毎のスペクトルの違いについて考察した。

最近、暗視野照明法を単一ナノ粒子の光散乱スペクトルの測定法として適用した実験は何例か報告され始めているが、単一ナノ粒子分光法として確立したのは本研究が初めてである。

本研究で開発した顕微光散乱分光システムはナノ粒子一粒ずつの電子スペクトルの測定システムとして簡便かつ信頼できることを金ナノ粒子を用いた実験と Mie 散乱理論を用いた計算により検証した。更に本分光システムは有機ナノ粒子にも適用可能なことをポリジアセチレンナノ結晶を用い示した。また、単一金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴をプロ

ープとしナノ領域の誘電環境測定が可能であることを明らかにした。

顕微光散乱分光システムにフェムト秒ポンプ光、プローブ光を導入することによりフェムト秒の時間分解能で単一ナノ粒子の光散乱スペクトルの測定を可能としたことは本研究が世界初である。金ナノ粒子の実験解析結果から本分光法はナノ粒子一粒毎の超高速電子ダイナミクスを解明できる手法であることが示された。

本研究によって、顕微光散乱分光法は光触媒、高速光デバイス、バイオセンサーなどとして開発されるであろう様々な種類のナノ粒子の物性、反応、機能を一粒毎のサイズ、形状、局所環境などの関数として解明する手段として重要であることが明らかになっただけでなく、それらナノ粒子間の相互作用、ナノ粒子と局所環境の相互作用を明らかにして行く必要不可欠な手法として位置付けられてゆくと考えられる。

本分光法はラマン分光法、走査型顕微鏡(AFM, NSOM, SEM など)、光マニピュレーションなど様々な手法と組み合わせることでメゾスコピック系の新しい研究分野を切り開き、未知のメカニズムの解明や新しい光機能の発見、あるいはその高機能化に貢献していくことを期待する。例えば、筆者は今後、顕微光散乱分光法と表面増強ラマン分光法を組み合わせることで表面修飾した金ナノ粒子のサイズ、形状、局所環境などの関数として表面増強ラマン効果の測定・解明を行い、更に極微量生体、環境物質の測定法として確立して行く予定である。

業績リスト

本学位論文に直接関係する原著論文

1. "Femtosecond light scattering spectroscopy of single gold nanoparticles"
Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara
Applied Physics Letters Vol. 79, No. 11, pp. 1667 - 1669 (2001)
2. "Direct demonstration of environment-sensitive surface plasmon resonance band in single gold nanoparticles"
Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara
Japanese Journal of Applied Physics (accepted)
3. "Development of a femtosecond light scattering and absorption microspectroscopic system and its applications to organic and metallic single nanoparticles"
Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara
Review of Scientific Instruments (submitted)
4. "Direct observation of surface plasmon resonance spectra in two contiguous gold nanoparticles"
Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara
(in preparation)

関連論文

1. "Extremely fast-response, highly nonlinear doped-silica single-mode fibers"
Tamitake Itoh, Ryuji Morita and Mikio Yamashita
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 35, pp. L1107 - L1110 Part 2, No.9A (1996)
2. "All-solid-state mirror-dispersion-controlled sub-10 fs Ti:sapphire laser"
Koichi Yamakawa, Makoto Aoyama, Tamitake Itoh and Christian Spielmann
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 35, pp. L989 - L991 Part 2, No. 8A (1996)

3. "Time-resolved surface scattering imaging of organic liquids under femtosecond KrF laser pulse excitation"
Koji Hatanaka, Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi, Nobuyuki Ichinose, Shunichi Kawanishi, Tsuneo Sasuga, Hiroshi Fukumura and Hiroshi Masuhara
Applied Physics Letters, Vol. 73, No. 24, pp. 3498 - 3500 (1998)
4. "Time-resolved ultraviolet - visible absorption spectroscopic study on femtosecond KrF laser ablation of liquid benzyl chloride"
Koji Hatanaka, Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi, Nobuyuki Ichinose, Shunichi Kawanishi, Tsuneo Sasuga, Hiroshi Fukumura and Hiroshi Masuhara
Chemical Physics Letters, Vol. 300, pp. 727 - 733 (1998)
5. "Femtosecond laser ablation of liquid toluene: molecular mechanism studied by time-resolved absorption spectroscopy"
Koji Hatanaka, Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi, Nobuyuki Ichinose, Shunichi Kawanishi, Tsuneo Sasuga, Hiroshi Fukumura and Hiroshi Masuhara
The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 103(51), pp. 11257 - 11263 (1999)

本学位論文に直接関係する国際会議発表

"Development of femtosecond time-resolved scattering spectroscopy system and its application to single organic microcrystals"

Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara

The 8th JST international symposium molecular processes in small time and space domains, 3 - 4 March 2000, Nara, Japan

"Femtosecond time-resolved scattering microspectroscopy of single organic microcrystals"

Tamitake Itoh, Tsuyoshi Asahi and Hiroshi Masuhara

The 2000 international chemical congress of pacific basin societies, 14 - 19 December 2000, Hawaii, U. S. A

関連する国際会議発表

"Femtosecond optical pulse propagation in highly nonlinear doped-silica single-mode fibers"

Tamitake Itoh, Ryuji Morita and Mikio Yamashita

International Conference on Optical Fiber Sensors, 21 - 24 May 1996, Hokkaido, Japan

"Numerical Simulation of Extremely Chirped Pulse Formation with an Optical Fiber"

Tamitake Itoh, Akihiko Nishimura, Kazuyoku Tei, Thoru Matoba, Hiroshi Takuma, Mikio Yamashita and Ryuji Morita

Joint ICFA/JAERI-Kansai International Workshop 1997, 14 - 18 July 1997, Kyoto, Japan

謝辞

本研究は、1999 年 4 月から 3 年間に渡り大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において増原 宏 教授の御指導のもとに行われたものであり、その間多くの方々にご協力をいただきました。ここに謹んで感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 増原 宏 先生に心から感謝いたします。

日々の研究生活に全般において多くの指導、ご教示を賜りました本学工学研究科助教授 朝日 剛 先生に心から感謝いたします。

本学工学研究科教授 河田 聡 先生、助教授 中村 収 先生、助教授 笠井 康弘 先生、助教授 木村 吉秀 先生には、論文作成にあたり詳しくご検討いただき、貴重な御教示を賜りました。ここに深く感謝いたします。

日々の研究生活において多くの貴重なご助言をいただきました本学工学研究科助手 吉川 裕之 先生に深く御礼申し上げます。

分野の垣根を超えて多くの貴重なご助言を賜りました細川 陽一郎 博士、鈴木 健二 博士、Victor Volkov 博士に深く感謝いたします。

堀江 健嗣 様には本学位論文第 6 章における実験においてよき共同実験者として多くのご協力を賜りました。心より感謝いたします。

研究のみならず様々な面でお世話になりました増原研究グループの皆様に深く感謝申し上げます。特に秘書の笹部 昌子 様、後期博士課程の伊都 将司 様、玉城 喜章 様、増尾 貞弘 様、三藤 尚志 様には長きに渡りお世話になりました。心より感謝いたします。

最後に、終始一貫協力してくれた妻と暖かく見守ってくれた家族に感謝いたします。

2002 年 1 月

伊藤 民武