

シリカ層で保護された金属ナノ粒子を用いた 希土類錯体発光特性の制御

(山形大院理) ○及川哲郎・鵜浦啓・並河英紀

【諸言】金属ナノ粒子はバルク状態とは著しく異なる物性を示す。その一例として、金属ナノ粒子に対して特定波長の光が入射した際、金属ナノ粒子表面の電子の共鳴集団振動が励起される局在表面プラズモン共鳴(LSPR)がある。これにより金属ナノ粒子の近傍数 nm の範囲にて入射光電場が著しく増強された場(表面増強場)が生じる。この表面増強場に発光性分子を相互作用させることで発光量子収率や発光寿命などが制御可能となるだけでなく、長波長近似の破綻による分光学的選択則の破れが禁制遷移を許容化することも報告されている[1]。一方、発光性希土類錯体は、その配位子場の反転対称性の制御により $f-f$ 遷移の Laporte 禁制が部分的に許容化され、これによる発光特性の制御も可能となる。本研究では、表面増強場制御のためにコアシェル型ナノロッドを合成し、さらに希土類錯体を吸着させる場としてナノロッド上に SiO_2 シェルを析出させた複合ナノ材料を合成し、表面増強場及び配位子場による希土類錯体発光特性の制御について検討した。

【実験】化学的還元法にて合成した Au ナノロッド上に Ag^+ を化学的に還元することで Au コア Ag シェル型ナノ粒子 (Au/Ag 粒子) を得た。その後、更に SiO_2 シェルを Au/Ag 粒子表面上に析出させ、Au/Ag/ SiO_2 の三層複合ナノ粒子を合成した。ここへ Eu 錯体を DMF 溶液中で吸着させ、得られた複合体の発光特性を検討した。

【結果・考察】Au ナノロッドは 776 nm と 509 nm にそれぞれ長軸及び短軸モードの LSPR が観測され、Au/Ag

粒子合成後には Ag シェル層の形成を裏付けるようにそれぞれ 655 nm と 385 nm にシフトした(図 1)。その後 SiO_2 シェルを析出させ Eu 錯体を吸着させた。吸着していない Eu 錯体を遠心分離により除去した後に発光スペクトルを測定した結果、 $f-f$ 遷移の中でも電気双極子遷移に由来する発光に対する磁気双極子遷移に由来する発光の相対強度が増強されることが確認された。本結果は、 SiO_2 層内に存在するナノポアへの吸着による配位子場対称性の変化に由来する現象であると考えられる。

[1] M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi, *Nature Photonics*, in press.

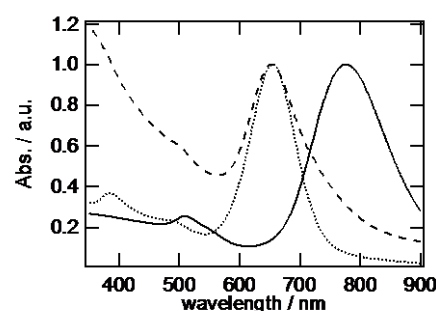


図 1. Au ナノロッド (実線)、Au/Ag 粒子 (点線)、Au/Ag/ SiO_2 粒子 (破線) の吸収スペクトル。

Control of optical properties of lanthanide complex with metal/silica nanocomposite

T. OIKAWA, K. UNOURA, H. NABIKA (Yamagata Univ., nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp)

Au/Ag/ SiO_2 (core/shell/shell) hybrid nanoparticles were fabricated in order to construct a platform to control emission properties of lanthanide complexes. First, Au/Ag core/shell nanorods with desired transverse and longitudinal localized surface plasmon resonance (LSPR). Then, SiO_2 outer shell layer was deposited on the surface of Au/Ag nanorods by Stöber method. Obtained Au/Ag/ SiO_2 hybrid nanoparticles dispersed in DMF were mixed with Eu^{3+} complex DMF solution, in which the Eu^{3+} complexes diffused and adsorbed in nanopores of SiO_2 shell layer. The resultant nanoparticles demonstrated characteristic emission properties due to the effects of (i) confinement field by nanopore and (ii) strong electric field by LSPR.