

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20710086
 研究課題名（和文） 単一量子ドット-有機色素複合ナノ粒子の光アンチバンチング挙動解析
 研究課題名（英文） Photon Antibunching Analysis of a Single Quantum Dot-Organic Dye System
 研究代表者
 増尾 貞弘 (MASUO SADAHIRO)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
 研究者番号：80379073

研究成果の概要（和文）：単一量子ドット単体、単一量子ドット-有機色素複合体、および単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体の光子アンチバンチング挙動について詳細な知見を得ることに成功した。量子ドット単体では、量子ドットの大きさ、および励起する光の種類と光子アンチバンチング挙動の相関について検討した。複合体においては、量子ドットを選択的に光励起することにより、エネルギー移動過程が加わった場合の光子アンチバンチング挙動について検討した。

研究成果の概要（英文）：Photon antibunching behavior in the emission from a single quantum dot(QD), a single QD-organic dye complex, and a single QD-silver nanoparticle complex systems were investigated using single molecule spectroscopy technique. The influence of a size of the QD and a pulse-width of the excitation laser on photon antibunching behavior was revealed for the single QD. After that, photon antibunching of the complex systems by the selective excitation of the QD were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：光物理化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) 1分子計測 (SMD) (2) ナノ材料 (3) 量子ドット

(4) アンチバンチング (5) 単一光子

1. 研究開始当初の背景

光子アンチバンチングとは、ある時空間において存在する光子数が1つのみとなることをいう。例えば孤立した1つの発光性分子を光励起した場合、ある時間に観測される発

光光子の数は1個のみであり、存在する光子同士は最低でも励起状態の寿命だけ離れる。光子アンチバンチングを示すことは、そのものが「単一光子発生源」として振る舞うことを意味する。一般に、単一発光性分子の他、

単一原子やイオンなど、いわゆる「単一量子システム」からの発光は光子アンチバンチングを示すことは知られている。それに対し、複数の蛍光性分子から構成される分子集合体などの「マルチクロモファ系」は光子アンチバンチングを示さない。しかしながら、研究代表者は、マルチクロモファ系であってもサイズをナノメートルサイズに制御し(これを「ナノサイズ発光体」と呼ぶ)、「励起子消滅過程」を巧みに利用することで、光子アンチバンチングが観測されることを世界に先駆けて見出した。発光性分子から作製されたナノ結晶・ナノ粒子、発光性共役ポリマー鎖について光子アンチバンチング挙動を見出し、これまで系統的に研究を行ってきた。

2. 研究の目的

上述の知見を踏まえ、さらに発展させるために本研究では以下を目的とした。

(1)有機物の場合、光耐久性が低いことが問題である。そこで、蛍光性有機色素と光耐久性が高いコロイド状量子ドットを1つだけ導入した「単一量子ドット-有機色素複合体」を作製し、光励起により有機色素をエネルギー捕集アンテナとして働かせ、単一量子ドットへ励起エネルギーを効率的に集めて発光させる。量子ドットは光耐久性は高いが、ブリンキングと呼ばれる蛍光の明滅現象を示すことが欠点であり、これは、量子ドットの表面状態が強く関与していると考えられている。そこで、複合体を作製することによりブリンキングを改善し、高効率な単一光子発生が観測されるか詳細に検討する。

(2)ナノサイズ発光体では、光励起により1つの発光体中に複数の励起子が生成するが、これらが消滅し合うために光子アンチバンチングが観測される。つまり、光子アンチバンチングを示すためには、単一ナノサイズ発光体中での高効率な励起子消滅過程が必要不可欠であると考えられる。そこで、この消滅過程と競争的な過程が加わった場合の光子アンチバンチング挙動について知見を得るため、上記の単一量子ドット-有機色素複合体、および単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体を用いた。量子ドットもまた上述の「マルチクロモファ系」のように、光励起によりその内部に複数の励起子が生成する系である。これら複合体において、量子ドットを選択に励起することにより単一量子ドット内に複数の励起子を生成させる。量子ドットの周りには色素、または銀ナノ粒子が存在するため、それらへのエネルギー移動も加わる。つまり、この系により、励起子消滅とエネルギー移動過程が競争的に起こる場合の光子アンチバンチングについて詳細な知見を得る。

(3)コロイド状量子ドット1つからの発光は光子アンチバンチング挙動を示すことが報

告されているが、量子ドットの発光挙動は非常に複雑であり、その光子アンチバンチング挙動についても解明されていない部分が多い。そこで、上述の研究を行うに先立ち、単一量子ドットのみでの光子アンチバンチング挙動を詳細に検討する。

3. 研究の方法

(1)試料

量子ドットには、市販の CdSe/ZnS コアシェル型量子ドットを用いた。量子ドットの粒径サイズと光子アンチバンチング挙動の相関を調べるために、540 および 620 nm に蛍光ピーク波長を有する2種類の量子ドットを用いた。

単一量子ドット-有機色素複合体の作製において、有機色素には Atto 色素を用いた。量子ドットと Atto 色素を異なる混合比で作製した溶液をスピコートすることにより、複合体の作製を行った。

単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体において、銀ナノ粒子はクエン酸還元法により作製した。粒径分布は約 25~90nm であった。複合体の作製は、ガラス基板にスピコートにより量子ドットを分散させ、その上から銀ナノ粒子の水分散液を滴下し、乾燥させることにより行った。

(2)測定

単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動の評価は、励起光源としてフェムト秒、ピコ秒パルスレーザーを用い、単一量子ドットからの発光を2台の光検出器(APD)で計測する光子相関測定を共焦点顕微鏡下で行った。また、単一量子ドット-有機色素複合体においては、量子ドットからの発光と、有機色素からの発光を分けて検出し、それぞれの発光における光子アンチバンチング挙動を測定するために、図1に示す4台のAPDを組み込んだ顕微分光システムを新たに構築し、解析用のプログラムも新たに開発した。

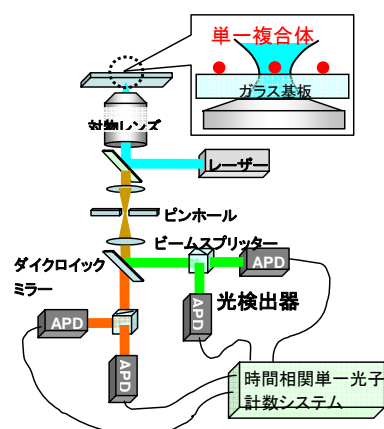


図1. 2色同時光子アンチバンチング測定装置

4. 研究成果

(1) 単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動

540、および 620nm に蛍光ピーク波長を有する量子ドット(QD540, QD620 とする)1つの光子アンチバンチング挙動を共焦点顕微鏡下で測定した。励起光源には、405nm のピコ秒、およびフェムト秒パルスレーザーを用いた。

図2には、フェムト秒パルスレーザーを用いて測定した、単一量子ドットからの蛍光強度に対する励起光強度依存性の結果を示す。ピコ秒レーザー励起においても同様な蛍光が観測されている。QD540, QD620 共に励起光強度が高くなるに連れ蛍光強度が増加し、飽和した後に減少していることがわかる。この蛍光強度の減少は、下記で述べるオージェ過程に起因していると考えられる。また、用いた励起光強度と量子ドットの吸収断面積から1パルス当たりで単一量子ドット内に生成する励起子を計算すると、蛍光強度が減少する励起光強度では数個~数十個となる。

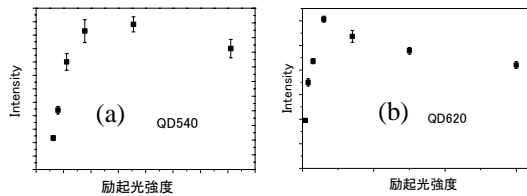


図2. 単一量子ドットからの蛍光強度の励起光強度依存性。(a)QD540, (b)QD620。

次に、励起光強度に対する光子アンチバンチング挙動の相関を示す。光子アンチバンチングの示しやすさを表す指標として、 $g^{(2)}(0)$ を用いている。この値が0に近づくにつれ光子アンチバンチングを示す確率が高くなることを意味する。図3には、 $g^{(2)}(0)$ の励起光強度依存性を示す。フェムト秒レーザー励起では、どちらの量子ドットにおいても励起光強度が増加しても $g^{(2)}(0)$ の変化はほとんどなく、低い値を取っていることがわかる。この結果は、励起光強度が高くなり量子ドット内に複数の励起子が生成した場合においても光子

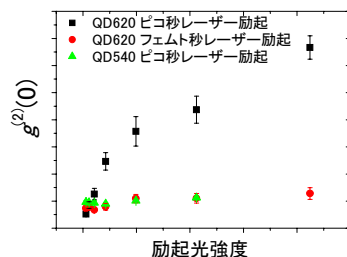


図3. それぞれの量子ドットにおける $g^{(2)}(0)$ の励起光強度依存性

アンチバンチング挙動を示すことを意味している。これは、生成した複数の励起子間でオージェ過程と呼ばれる励起子消滅過程が高効率に起こるためだと考えられる。そして、この過程が起こると、エネルギーの高い励起子が生成し、これは比較的容易にイオン化する。このイオン化している間、量子ドットは無蛍光状態となる。このオージェ過程とそれに伴うイオン化が量子ドットにおける蛍光明滅現象の1つの理由であると考えられている。つまり、単一量子ドット内に複数の励起子が生成すると、明滅現象が増加するため、高い励起光強度時は蛍光強度の減少が観測されたと考えられる。また、図3においてピコ秒レーザーで励起した場合、QD620 は $g^{(2)}(0)$ が励起光強度の増加に伴い増加することがわかる。一方、QD540 においてはこのような $g^{(2)}(0)$ の増加は観測されなかった。この $g^{(2)}(0)$ の増加はフェムト秒レーザー励起では観測されておらず、ピコ秒レーザー励起の場合、1パルス内で複数回の励起が起こることに起因していると考えている。粒径の小さいQD540においては、オージェ過程がより速く起こるため、この影響が顕著に見られていないと考えられる。

(2) 単一量子ドット-有機色素複合体の光子アンチバンチング挙動

発光性色素として Atto590、量子ドットとして QD540 を主に用い研究を行った。図4には、Atto590、および QD540 の溶液中における吸収・蛍光スペクトルを示す。図から、この組み合わせでは、QD540 がエネルギードナーとして働くことがわかる。QD540 を選択的に励起するため、405nm を励起波長とした。

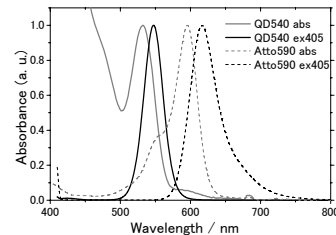


図4. クロロホルム溶液中における QD540(実線)、および Atto590(破線)の吸収・蛍光スペクトル

スピコートによりガラス基板上に単一量子ドット-色素(複数)複合体を作製し、その発光特性を検討した。量子ドットを選択的に光励起するとエネルギー移動により色素の蛍光が観測されることを見出し、その発光はアンチバンチング挙動を示すことを初めて見出した。つまり、1つの量子ドットから1つの色素へエネルギー移動が起こりアンチバンチング挙動が観測された。次に、単一量子ドット内に複数の励起子が生成した場合

の挙動について検討を試みたが、高強度励起条件下では直接励起による色素からの発光も観測されたため、アンチバンチング挙動を正確に評価するには至らなかった。

(3) 単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体の光子アンチバンチング挙動

エネルギーアクセプターとして、銀ナノ粒子を用い、銀ナノ粒子へのエネルギー移動が起きた場合の単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動を検討した。量子ドットには QD620 を用いた。図5には、単一量子ドットから検出した蛍光寿命と $g^{(2)}(0)$ の相関を示す。

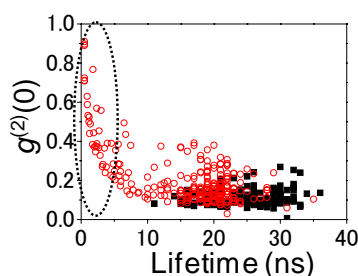


図5. 単一量子ドットの $g^{(2)}(0)$ と蛍光寿命の相関。○：単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体。■：量子ドット単体

図から、単一量子ドット-銀ナノ粒子複合体においては、量子ドット単体の場合と比べ短寿命を示すものが多くあることがわかる。この短寿命化は、銀ナノ粒子へのエネルギー移動に起因していると考えられる。そして、寿命が短くなるに連れて、 $g^{(2)}(0)$ の値が大きくなっていることがわかる。この結果は、高効率にエネルギー移動が起こるほど光子アンチバンチング挙動を示しにくくなることを意味している。これは、1つの量子ドット内に複数の励起子が生成してもオージェ過程により励起子の消滅が起こるため光子アンチバンチングが観測されるが、それと競争的な過程となるエネルギー移動過程が加わると、オージェ過程が抑制されるために光子アンチバンチング挙動を示しにくくなると考えられる。この結果は、ナノサイズ発光体の光子アンチバンチング挙動について、新たな知見を与えるものであり、当初の目的を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, "Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Silver Nanoparticles"

Appl. Phys. Lett. 査読有、vol.95, pp.1931061-1-1931061-3 (2009)

〔学会発表〕(計8件)

- ① 高橋陽平、増尾貞弘、町田真二郎、板谷明「単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動 -励起光強度・パルス幅と粒径の相関-」日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、近畿大学
- ② 田中照久、内貴博之、増尾貞弘、町田真二郎、板谷明「金属ナノ構造のプラズモンと相互作用した単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動」第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、東海大学湘南キャンパス
- ③ S. Masuo, H. Naiki, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, "Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Metal Nanostructures", MRS fall meeting 2009, 2009年12月2日, Boston, USA.
- ④ 増尾貞弘、内貴博之、田中照久、町田真二郎、板谷明「金属ナノ構造近傍における単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動」光化学討論会2009、2009年9月17日、桐生市市民文化会館
- ⑤ 高橋陽平、増尾貞弘、町田真二郎、板谷明「単一量子ドットの光子アンチバンチング挙動 -励起パルス幅および粒径依存性-」光化学討論会2009、2009年9月17日、桐生市市民文化会館
- ⑥ 内貴博之、増尾貞弘、町田真二郎、板谷明「銀ナノ構造体による単一 CdSe/ZnS 量子ドットの増強蛍光における単一光子発生挙動」光化学討論会2009、2009年9月16日、桐生市市民文化会館
- ⑦ 内貴博之、増尾貞弘、町田真二郎、板谷明「局在プラズモン共鳴による単一量子ドットの増強蛍光における光子アンチバンチング挙動の検討」第70回応用物理学学会学術講演会、2009年9月9日、富山大学
- ⑧ S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, "Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains in Rigid Polymer Matrices and in Fluid Solvents", XXIV International Conference on Photochemistry, 2009年7月20日, Toledo, Spain.

〔図書〕(計4件)

- ① 増尾貞弘(共著)、強光子場科学研究懇談会、「光科学研究の最前線2」2009、p.11.
- ② 増尾貞弘、板谷明、町田真二郎(共著)、シーエムシー出版、「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」2009、pp.434-440.
- ③ 増尾貞弘(共著)、エヌ・ティ・エス、「超分子サイエンス&テクノロジー」2009、pp.676-683.

④ A. Itaya, S. Machida, S. Masuo,(共著)、
Wiley-VCH、「*Molecular Nano Dynamics*」2009、
pp.203-224.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増尾 貞弘 (MASUO SADAHIRO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号：80379073

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：