

2C05 局在表面プラズモン共鳴を利用した 感圧塗料の発光強度増幅

○大川真生（東北大院），伊神翼（東北大流体研），
渡部花奈子（東北大工学研究科），永井大樹（東北大流体研）

Amplification of luminescence of pressure-sensitive paints using localized surface plasmon resonance
Masaki Okawa, Tsubasa Ikami, Kanako Watanabe and Hiroki Nagai (Tohoku Univ.)

Key Words : Flow measurements, flow visualization

Abstract

Pressure-sensitive paint (PSP) is an optical measurement technique capable of acquiring pressure information on object surfaces with high spatial resolution. However, due to the nature of capturing the paint's luminescence using cameras, the signal-to-noise ratio significantly decreases during high-speed imaging. To amplify PSP luminescence, the authors focused on localized surface plasmon resonance and proceeded with the design and development. The prototype achieved 1.15 times luminescence enhancement.

1. 緒論

感圧塗料（pressure-sensitive paints, PSP）は蛍光・燐光を利用した圧力センサである。模型に塗布したPSPの発光をカメラ撮影することで、物体表面の圧力情報が得られる。PSPは流れ場を侵襲せず、半導体圧力センサに比べて高い空間分解能で計測できるため、流体実験において有用な計測ツールとなり得る。さらに近年は非定常流体现象の計測を目指した高速応答PSPも盛んに開発され、10 – 100 kHzの圧力応答速度が実現されている¹⁾。一方、PSP計測では塗料の発光をカメラで撮影する性質上、高速計測時には得られる画像の輝度、ひいては信号雑音比が著しく低下する。したがって、高速流体现象の計測には発光強度の高いPSPが求められると言える。

そこで、発光増幅のために局在表面プラズモン共鳴（localized surface plasmon resonance, LSPR）に着目した。LSPRは導体微粒子が特定波長の電磁波に晒された際に、その内部に存在する自由電子が共鳴し周囲にも強力な電磁場を生じる現象である²⁾。LSPRの共鳴波長と蛍光分子の励起波長を一致させることによる蛍光分子の発光増幅は化学・バイオイメージングの分野で広く行われており、10 – 1000倍に増幅可能とした先行例もある³⁾。LSPRを利用したPSPの開発も国内外で行われているが、いずれもべき乗オーダーの発光増幅には至っていない^{4, 5)}。筆者らの研究グループではPSP塗膜内における光学的性質を正確に設計・制御することでLSPRによる高輝度PSP、LSPR-PSP、の実現を目指している。本稿ではLSPR-PSPの設計と試作について報告する。

2. LSPR-PSPの設計

2. 1 数値実験の評価項目と計算条件

LSPRによってPSPの発光を効率的に増幅するために、LSPR波長がPSP色素の吸収波長と一致すること、LSPR強度が高いこと、の2点が重要である。LSPR波長および強度は金属粒子の形状と物性、そして金属粒子周囲環境によって決まる。非吸収性の分散媒中において粒子が散乱、吸収、消光するエネルギーには、

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{sca}} + W_{\text{abs}}$$

の関係がある⁶⁾。Wは電磁波のエネルギー、添え字のsca, abs, extはそれぞれ散乱、吸収、消光を表す。W_{sca}と粒子に入射するエネルギーとの比を散乱効率Q_{sca}とし、W_{ext}に対する比を効率φとする：

$$Q_{\text{sca}} = \frac{W_{\text{sca}}}{I_i \times \pi d^2 / 4}$$

$$\phi = W_{\text{sca}} / W_{\text{ext}}$$

なお、I_iは入射光の強度、dは粒子の直径である。

筆者らの研究グループが開発したポリマ/粒子型PSP⁷⁾にLSPRを発現する金属粒子を添加することで発光増を目指す。このPSPは色素にRu(dpp)、バインダにシリコンRTVとコロイダルシリカの混合物を使用している。したがってRu(dpp)の吸収波長帯（400 – 500 nm）においてQ_{sca}およびφが高い金属粒子が望ましい。数値実験には境界要素法による3次元Maxwell方程式ソルバ、NANOEM⁸⁾、を用い、平面電磁波入射時の金属粒子による散乱、吸収、消光を評価した。計算に

あたり，単一の球形金属粒子が，均質・等方なシリカ中に置かれた状況を仮定した（図1）．粒子の材料種は金，銀，アルミニウムとし，粒径 d を10–200 nmで変化させた．物性値はいずれも文献⁹⁾を参照した．

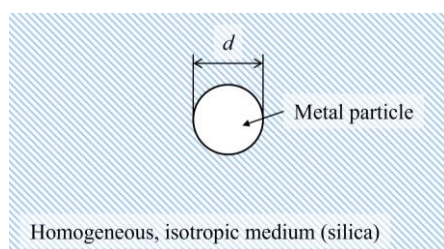


図1 計算条件の概略図．

2. 2 粒子材料種およびサイズの影響

図2に各材料種の Q_{sca} が波長と粒子径にどのように依存するかを示す．図2(a)の金粒子の場合，400–500 nmの光に対する Q_{sca} は1程度であり，Ru(dpp)の吸収波長帯では共鳴を起こしていない．銀では400–500 nmの光に対して Q_{sca} が高く，アルミニウムでは50 nm以上の粒子径において広い波長帯で Q_{sca} が高くなっている．特に直径50–100 nmの銀粒子は8以上の高い Q_{sca} を示し，粒子の周囲に強い電磁波を散乱していると言える．一方，図3に示す銀の ϕ では，粒子径が大きいほど，また，入射波長が長いほど消光したエネルギーのうち散乱したエネルギーが支配的である． Q_{sca} が高い50–100 nmでは ϕ は0.4–0.9程度である．以上の結果を踏まえ本研究のLSPR-PSPには，共鳴の強度の観点からは50–100 nmの銀粒子が適しており，散乱するエネルギーの効率の観点ではできるだけ大きな粒子が適すると言える．

3. 試作および性能評価

3. 1 LSPR-PSPの作製と評価試験

ポリマ/粒子型PSPに銀粒子を添加したLSPR-PSPを試作した．基準となるポリマ/粒子型PSPの作製手順は筆者らの既報⁷⁾に詳述している．今回の試作に用いた銀粒子は平均直径53.3 nmである．銀粒子を水に分散させた状態で塗装前のPSP溶液に添加し，よく攪拌した後，スプレー塗装した．添加量はPSP溶液の体積に対して 6×10^{-4} – 3×10^{-2} mL/mLとし，銀粒子の添加量に対する発光強度の変化を調査した．

東北大学 低乱風洞実験施設の所有するPSP校正装置を使用して発光強度を取得した．励起光には青色LED光源（HARDsoft, IL-105, 波長460–470 nm）に熱線吸収フィルタ（朝日分光, SC0451）を取り付けて使用し，レンズおよびバンドパスフィルタ（ 620 ± 60 nm）を取り付けた16bit CCDカメラ（浜松ホトニクス, C4742-98）で発光画像を取得した．発光強度は試験片温度を20℃に制御し，大気圧（およそ100.5 kPa）下で

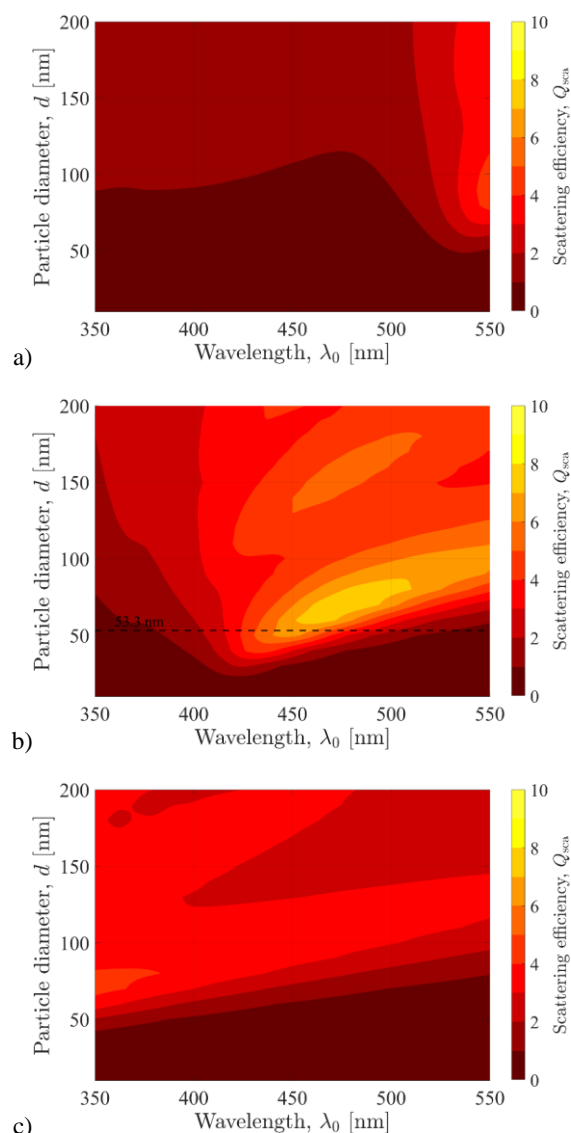


図2 金属粒子の散乱効率; a) 金; b) 銀; c) アルミニウム．

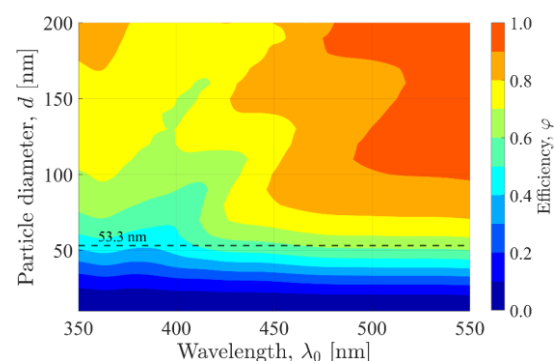


図3 銀のLSPR共鳴効率．

取得した．

3. 2 LSPRによる発光強度増の考察

図4に通常のPSPを基準とした，LSPR-PSPサンプルの相対的な発光強度を示す．エラーバーは発光強度画像における輝度のばらつきを示している．銀添加量が 3×10^{-3} mL/mLまでは発光強度が増加する傾

向がみられるが、 6×10^{-3} mL/mL以上では減少傾向に転じている。これは銀粒子を添加しないPSP塗膜の透明度が高い一方、銀粒子の添加によってその透明度が失われるためと考えられる。不透明な塗膜では励起光および色素の発光が透過せず、発光強度が低下した。また発光の増加率に着目すると最大値は 2.7×10^{-3} mL/mLにおける1.16倍で、発光は強くなっているものの先行例^{4,5)}には及ばない。この原因として、今回使用した銀粒子はLSPRの効率が低いこと、実際の塗膜内の光学的環境が数値実験と一致していないことの2つが考えられる。

図2および3に示すとおり、53 nmの銀粒子は比較的強いプラズモン共鳴を起こす（460 nmにおいて $Q_{\text{sca}} \sim 6$ ）ものの、その効率は高いとは言えない（同 $\phi \sim 0.6$ ）。光のエネルギーの多くが金属粒子に吸収されてしまうため、色素の励起が効率よく行えず発光強度が期待ほど増幅されなかった可能性がある。

また、現実のポリマ/粒子型PSPの塗膜内には多数の空隙が存在すると予想されるが、2節で示した数値実験では密なシリカを仮定していた。空気の比誘電率はおよそ1のため、空隙の存在によって実際の塗膜内では数値実験の結果よりピークが短波長側に現れると考えられる。53 nmの粒子では Q_{sca} が高い波長帯はごく狭いため、数値実験と現実の塗膜での共鳴波長の微妙なずれが、発光の増強度に影響した可能性がある。

4. 結論

本稿ではLSPRを利用したPSPの発光増幅を目指し、数値実験による粒子の見積もりとLSPR-PSPの試作を行った。数値実験によって50 – 100 nmの銀粒子が本研究のLSPR-PSPに適すると見積もった。53 nmの銀粒子を用いた試作により、最大1.16倍の発光増を得た。また試作の結果は、特定の金属粒子量で発光強度が極大値を取る可能性を示唆している。さらなる発光の増強にはLSPRの強度が高く、効率の良い条件を、正確に実現する必要がある。

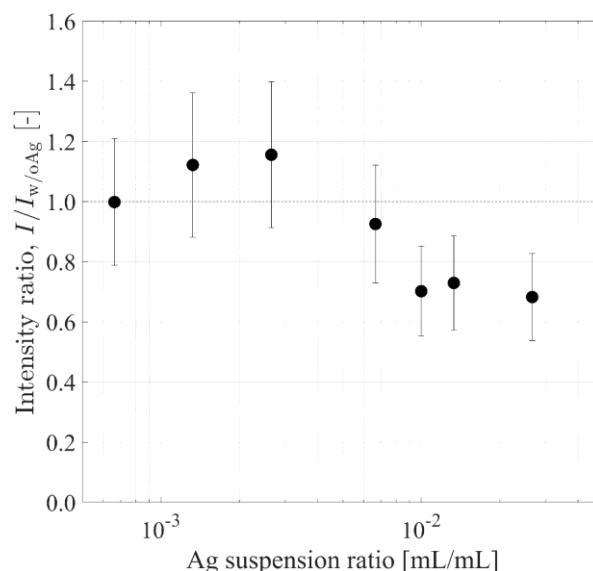


図4 銀添加量がPSPの発光強度に与える影響。

参考文献

- 1) Egami, Y., Hasegawa, A., Matsuda, Y., Ikami, T., Nagai, H., Ruthenium-based fast-responding pressure-sensitive paint for measuring small pressure fluctuation in low-speed flow field, *Meas. Sci. Technol.*, **32** (2021), No. 2, 024003.
- 2) Mayer, K., Hafner, J., Localized surface plasmon resonance sensors, *Chem. Rev.*, **111** (2011), No. 6, pp.3828–3857.
- 3) Li, M., Cushing, S., Wu, N., Plasmon-enhanced optical sensors: a review, *Analyst*, **140** (2015), No. 2, pp.386–406.
- 4) Miura, Y., Nagai, H., Asai, K., Nakakita, K., Enhancement of pressure-sensitive paint emission using localized surface plasmon resonance for shock tunnel applications, 46th AIAA SciTech Forum, 2008, AIAA 2008-277.
- 5) Peak, S., Watkins, A., Addition of silica-coated ag nanoparticles to enhance luminescence intensity of pressure-sensitive paints, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** (2020), No. 10, pp. 9813–9821.
- 6) Bohren, C. and Huffman, D., Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York, 1983.
- 7) Okawa, M., Ikami, T., Yamagishi, Y., Watanabe, K., Nagai, H., High-luminescence polymer/ceramic pressure-sensitive paint employing low-refractive-index silica nanoparticles, *Meas. Sci. Tech.*, **36** (2025), No. 3, 035104.
- 8) Hohenester, U., Reichelt, N., Unger, G., Nanophotonic resonance modes with the NANOBE tool, *Comput. Phys. Commun.*, **276** (2022), 108337.
- 9) Palik, E., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Florida, 1985.