

3P028

局在プラズモン共鳴下における金ナノ粒子近傍の局所温度計測

(阪大院基礎工・極量セ¹、JST さきがけ²、北大院理³、CREST⁴)

○山内 宏昭¹、伊都 将司^{1,2}、坪井 奉之³、宮坂 博^{1,4}

【序】 金属ナノ構造中の電子と光子とが強く結合した局在プラズモン共鳴の結果、ナノ構造の特定の場所、例えば金属ナノギャップ等には非常に強い電場が発生する。この高度に増強された光電場を用いることで、一般的には高強度レーザー光照射下でのみ起こる現象が微弱光照射で誘起可能になると期待される。この特徴は増強電場を用いた高感度検出や光反応増幅等の観点からも注目を集めている。しかしながら、電子の集団運動は電流に他ならず、したがって金属ナノ構造に光照射した場合必ずオーム加熱が起こる。一般に化学反応は温度変化に敏感であり、局在プラズモンの増強電場を用いた様々な高効率反応の反応メカニズムを解明するためには、電場増強効果と熱効果を明確に区別する必要がある。そこで本研究では、これまでに我々が開発した蛍光相関分光法(FCS)による溶液中局所温度測定法[1]を用い、ギャップモードプラズモン励起下において金ナノ粒子集合体近傍における温度上昇を定量的に評価した。

【実験】 FCS では、顕微鏡下で回折限界程度まで励起光を集光し、この集光領域内の希薄蛍光色素溶液からの蛍光を共焦点配置した光検出系により測定する。得られた蛍光強度の時間揺らぎの解析から、蛍光分子の並進拡散係数を決定できる。FCS で求めた並進拡散係数と溶媒の温度-粘度校正曲線から溶液中の局所温度を非接触に決定した。

励起光には cw レーザー光 (波長 488 nm) を、対物レンズには UplanApo Oil Iris3(×100, NA 1.35) を用いた。共焦点条件を得るために直径 40 μm のピンホールを配置した。ピンホール通過後の蛍光は無偏光ビームスプリッターで 50:50 に分割し、検出器に 2 台のアバランシェフォトダイオードを用いて装置のデッドタイムを軽減した。

希薄濃度 (10⁻⁹M 程度) のローダミン 123/エチレングリコール溶液を、金ナノ粒子凝集基板に滴下し、金ナノ粒子から 5 μm 離れた位置における FCS を測定した。

プラズモン共鳴を誘起させるためには He-Ne レーザー (波長 633 nm) を用い、対物レンズの後側焦点に集光し金ナノ粒子凝集基板に広範囲 (スポット径数十 μm) に照射した。He-Ne レーザーの強度を変化させ、FCS の測定を行い、得られたローダミン 123 の平均滞在時間 τ_D から温度上昇を見積もった。

【結果と考察】 種々の He-Ne レーザー光強度下での自己相関関数を図 1 に示す。He-Ne レーザー光強度の増加とともに自己相関関数は左にシフトし、観測領域内におけるプローブ分子の拡散が速くなっていることがわかる。一般的にプラズモン共鳴によって発生する増強電場は金ナノ粒子の近傍 (数十 nm) に局在しているので、金ナノ粒子から 5 μm 離れた FCS の観測領域では増強電場や金そのものが分子の拡散に影響を与えることはないと考えられる。したがって、拡散速度の上昇はプラズモン共鳴によって金ナノ粒子近傍で温度が上昇したためと考えられる。FCS から得られた平均滞在時間 τ_D から金ナノ粒子近傍の温度を見積もるために以下の式を用いた。

励起光の光軸方向に対して垂直な平面内の観測領域半径を w_{xy} とすると溶液中を並進拡散する分子の拡散係数 D はアインシュタインースモルコウスキーの式より式(1)で与えられる。

$$D = \frac{w_{xy}^2}{4\tau_D} \quad (1)$$

更にストークスーアインシュタインの式(2)を用いることで、式(3)が得られる。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (2)$$

$$\frac{T}{\eta} = \frac{\alpha}{\tau_D} \quad \left(\alpha = w_{xy}^2 \frac{3\pi a}{2k} \right) \quad (3)$$

ここで、 η 、 α 、 k 、 T はそれぞれ、溶媒の粘性率、溶質のストークス半径、ボルツマン定数、溶媒の温度である。FCS測定から求まる平均滞在時間 τ_D と T/η の実測データを比較することで、溶液の局所温度を見積もることが可能であることを式(3)は示す。ただし、 α は観測温度範囲では一定と仮定した。

図2には、上記手法によって得られた He-Ne レーザー光強度と溶液局所温度の関係を示す。

He-Ne レーザー光強度の増大とともに局所溶液温度は、この範囲ではほぼ直線的に比例して増大していることがわかった。また、ガラス基板上的金ナノ粒子の被覆率の大小で温度上昇の比較をしたところ金ナノ粒子の被覆率が大きいと単位入射光強度あたりの上昇温度 $\Delta T/\Delta I$ も大きい結果が得られた。更に、金ナノ粒子の無い基板で同様に He-Ne レーザー光強度を変化させて FCS 測定を行ったところ、温度上昇が見られる結果は得られなかった。これらの結果は金ナノ粒子のプラズモン共鳴が溶液の温度を上昇させているということを強く支持している。講演ではプラズモン共鳴光照射領域内の金ナノ粒子の個数と温度上昇のより詳細な関係を議論する。

【参考文献】

[1] S. Ito et al., *J. Phys. Chem. B*, 111, 2365 (2007).

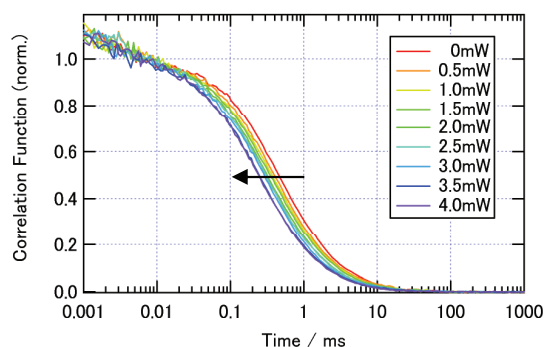


図1. 種々の He-Ne レーザー光強度下における自己相関関数。

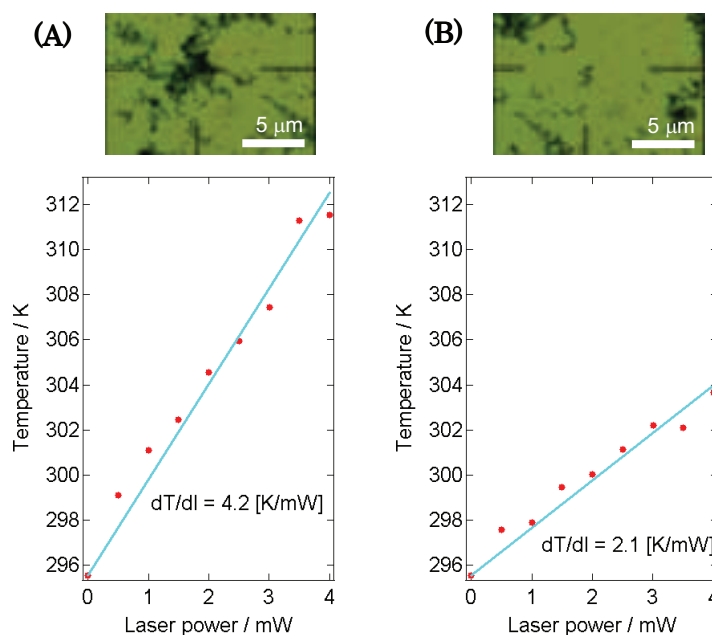


図2. (上) 金ナノ粒子凝集基板の透過像。

(下) 平均滞在時間 τ_D から算出した温度。

金ナノ粒子の被覆率が大きい領域 (A) の方が小さい領域 (B) よりも上昇温度は大きい。