

1P-029

蛍光相関分光法を用いた金ナノ粒子近傍の局所温度計測

(阪大院基礎工・極量セ) 山内 宏昭, 伊都 将司, 宮坂 博

Local Temperature Measurement in the vicinity of Gold Nanoparticles using Fluorescence Correlation Spectroscopy

(Osaka Univ.) YAMAUCHI Hiroaki, ITO Syoji, MIYASAKA Hiroshi

【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により、金属ナノギャップ等のナノ構造の特定の場所に非常に強い電場が発生する。この極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条件下でも誘起できると期待され、高感度検出や光反応増幅、光マニピュレーション等への応用的観点からも注目を集めている。しかし、光照射下の金属ナノ構造近傍では電場増強が誘起されると同時に必ず熱が発生する。したがって、局在プラズモン共鳴による増強電場により誘起される新規現象の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、局在プラズモン共鳴光照射下の金ナノ粒子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取得する。本実験ではFCSのプロブ分子としてローダミン123を用い、波長488 nmのCWレーザー光で励起した。共焦点条件を得るために直径40 μm のピンホールを顕微鏡のサイドポートに配置し、色素からの蛍光はアバランシェフォトダイオードで検出した。得られた蛍光強度の自己相関解析から、蛍光分子の並進拡散係数を求め、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。

金ナノ粒子凝集基板は、シランカップリング剤で表面を修飾したガラス基板に粒径150 nmの金コロイド水分散液をドロップキャストして作製した。金ナノ粒子のプラズモン共鳴を誘起させるためには波長633 nmのHe-Neレーザーを用い、光路途中の2枚のレンズ対でスポットサイズを調整し、金ナノ粒子基板に対して直径13.2 μm の光を照射した。FCSの観測領域はプラズモン共鳴で発生する増強電場および金ナノ粒子そのものの影響を避けるために金ナノ粒子から5 μm 離れた位置で測定した。

【結果と考察】He-Neレーザー光強度に対して詳細な自己相関関数の変化を調べるためにHe-Neレーザー光強度を0 mW~4 mWまで0.5 mWずつ変化させてFCS測定を行った。得られた自己相関関数の一例を図1に示す。図1からレーザー光強度の増大に伴い自己相関関数が左にシフトし減衰が速くなっている様子が分かる。これは温度上昇により観測領域内の

分子の拡散速度が速くなっているためと考えられる。また、拡散係数の変化量は金ナノ粒子の被覆率に依存し、被覆率 0.61 の図 1(a)に対し被覆率 0.16 の図 1 (b)では相対的に拡散係数の変化量は小さくなった。図 1(a)、図 1(b)のそれぞれに対して自己相関解析から取得した拡散係数を局所温度に変換したものを図 2 に示す。局所溶液温度は、この範囲では入射光強度に対してほぼ直線的に増大していることが判明した。また、図 2(a)に対して図 2(b)の基板では金ナノ粒子の被覆率が約 4 倍程度であり、単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI [K/(kW·cm⁻²)]も同様に約 4 倍程度という結果が得られた。

単位レーザー光強度あたりの上昇温度と金ナノ粒子の被覆率の関係をより詳細に調べるため、さらに金ナノ粒子の被覆率が異なる複数の領域で局所温度測定を行った。その結果、 dT/dI [K/(kW·cm⁻²)]は金ナノ粒子の被覆率に対してほぼ直線的に増大した(図 3)。この上昇温度と被覆率との比例関係が 1 個の金ナノ粒子にも成り立つと仮定し、1 個の金ナノ粒子の上昇温度を見積もった結果、粒径 150 nm の金ナノ粒子から 5 μm 離れた位置では 2.2×10^{-2} [K/(kW·cm⁻²)]の温度上昇が起こると実験的に求まった。この見積もりの妥当性を検証するため、単一金ナノ粒子の吸収断面積、溶媒の熱拡散係数を考慮した熱伝導方程式から光照射下の単一金ナノ粒子近傍の温度分布を計算したところ、粒径 150 nm の金ナノ粒子中心から 5 μm 離れた位置では $dT/dI = 1.4 \times 10^{-2}$ [K/(kW·cm⁻²)]という値が得られ、本測定結果の妥当性が確認された。

【参考文献】

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

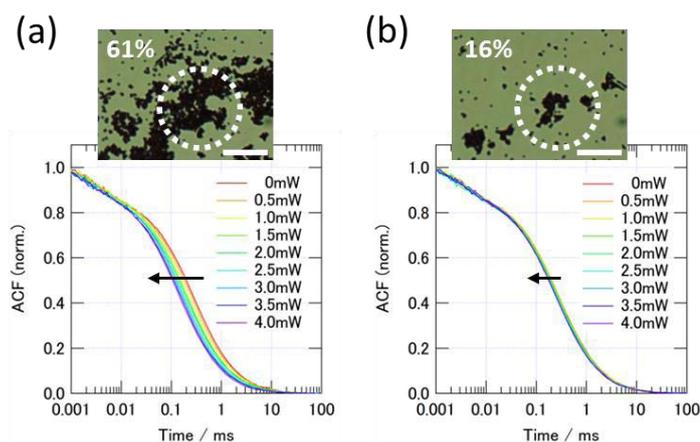


図 1. 金ナノ粒子基板の透過像および He-Ne レーザー光強度に依存した自己相関関数の変化。透過像の白丸は He-Ne レーザー光の照射領域。スケールバーは 5 μm。レーザー光強度の増大に伴い、自己相関関数の減衰は速くなった。金ナノ粒子の被覆率は (a) 0.61、(b) 0.16。

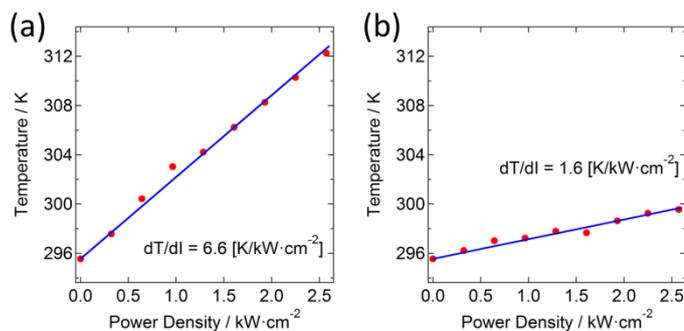


図 2. 金ナノ粒子凝集基板から 5 μm 離れた位置で測定した単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI 。 dT/dI は金ナノ粒子の被覆率に依存した。金ナノ粒子の被覆率は (a) 0.61、(b) 0.16。

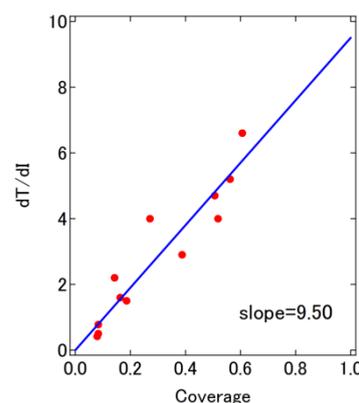


図 3. 単位レーザー光強度あたりの上昇温度 dT/dI と金ナノ粒子の被覆率との関係。