

Selected Article

一般論文

NanoLog™によるナノ粒子の研究

Adam Gilmore, Stephen M. Cohen

ナノ粒子の研究や応用への関心が高まるにつれて、ナノ粒子試料の定性・定量分析の迅速化が求められている。ナノ粒子の近赤外蛍光を利用する蛍光分光光度計NanoLog™及びそれに関連するソフトウェアNanosizer™が開発され、単層カーボンナノチューブ、量子ドットなどの試料の組成や性質を正確迅速に評価することができる。

はじめに

HORIBA Jobin Yvon (ホリバ・ジョバンイボン)社の蛍光分光光度計NanoLog™は、ダブルグレーティングによる励起モノクロメータ、グレーティングが交換可能なターレットを備えたイメージング分光器及び各種検出器からなり、ナノ粒子からの近赤外蛍光を記録するのに特に適している。側方測光モード、または表面測光モードのいずれにおいても、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の研究や、あらゆる固体試料に対して最適な励起光学系¹を採用している。NanoLog™は、量子ドットの定常状態や発光寿命の測定用にカスタマイズ可能であり、材料科学、生物学、医学、エネルギーなどの分野で量子ドットのフォトルミネッセンス測定に重要なツールとなりつつある。

NanoLog™によるEEM

カーボンナノ粒子の補正発光スペクトル²から、ある範囲の励起波長に対する励起-発光マトリックス (EEM)が得られる。データは数分間で取得できる ($\lambda_{exc} = 500 \sim 800 \text{ nm}$ (1 nm間隔), $\lambda_{em} = 830 \sim 1350 \text{ nm}$ (約1 nm/ピクセル)の場合)。EEMはHORIBA Jobin Yvon社のNanosizer™ソフトウェアによって作成される。このソフトに含まれる「ダブルコンボリューション・アルゴリズム (米国特許出願中)」によって、各化学種の励起及び発光波長の座標線が数分で自動的に計算され、ある範囲内で

のすべてのスペクトル帯域の寄与を知ることができる。製法の異なる2種のSWNT分散液のEEMデータ(図1, 実線:等高線)及びシミュレーション(カラーマップ)は、チューブ直径寸法及びカイラリティ分布で区別される。図1(a)は高圧一酸化炭素(HiPCO)法によるもの、図1(b)はコバルト・モリブデン触媒(CoMoCAT)法によるものである^{1,2}。HiPCO法SWNTは寸法分布が広く(直径0.6~1.3 nm)、カイラル角の種類も多く、化学種としては50種以上が存在する。CoMoCAT法の場合は平均寸法分布が狭く(直径約0.8 nm)、カイラリティ分布も狭く、カイラル指数(6,5)と(7,5)の2種が全強度の約58%を占める。所定の範囲内で、図1(a)ではHiPCO法による5つの主要な種が、図1(b)ではCoMoCAT法による4つの主要な種がそれぞれ同定される。図1(c)は図1(a)及び図1(b)に見られる種を比較したカイラリティ分布で、各発光強度(記号の大きさと色で示す)ごとにカイラル角と直径(nm)をプロットしたものである。HiPCO法チューブはCoMoCAT法チューブよりも平均して径が大きいことがわかる。

*1: Xeランプおよび基準ダイオードの波長範囲250~1000 nm, 励起モノクロメータのグレーティングのブレース波長500 nm (励起波長範囲333~1000 nm)

*2: 検出器の暗信号及びスペクトル応答, ランプ出力。

NanoLog™のS/N比

SWNT試料に含まれる複数の種を明確かつ迅速に定量分析するためには、S/N比が重要である。NanoLog™のS/N比は構成によって異なるが、NanoLog™のS/N比の高さを実証するため、HiPCO法SWNTの試料を研究した。ナノチューブはSDBS(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)に分散させた。用いたNanoLog™は、Fluorolog™-3にダブルグレーティング方式の励起モノクロメータと、512ピクセルのInGaAsアレイを採用したイメージング分光器iHR320を組み合わせたものである。励起波長は725 nm、バンドパスは25 nm、積分時間は1秒とした。図2に既知ピークが存在する835~1359 nmの発光スペクトル(a)と、600~800 nmのもう一つの励起スペクトル(b)を示す。後者では850 nmのノイズの存在が知られる。両スキャンからダークノイズを除去した後、基準信号で除算して光源の不均一性の影響を除去した。

S/N比は式(1)で定義される。

$$\frac{S}{N} = \frac{S_{\text{peak}} - S_{\text{background}}}{\sqrt{S_{\text{background}}}} \dots (1)$$

ピーク信号 S_{peak} は図2(a)の最高点である1171 nmのピーク((8,6)種)で、またノイズ $S_{\text{background}}$ は信号の存在しない領域(図2(b), 600~800 nm)での測定値である。“理想的な”系では600~800 nmにおいて $S_{\text{background}} = 0$ である。従って式(1)は

$$\frac{S}{N} = \frac{S_{1171\text{nm}} - S_{600-800\text{nm}}}{\sqrt{S_{600-800\text{nm}}}} \dots (2)$$

となる。図2(b)での平均ノイズは5.443, 最大信号は1171 nmでの7357.41であるため $S/N = 3151$ となる。これは他の分光光度計では得られない高いS/N比である。

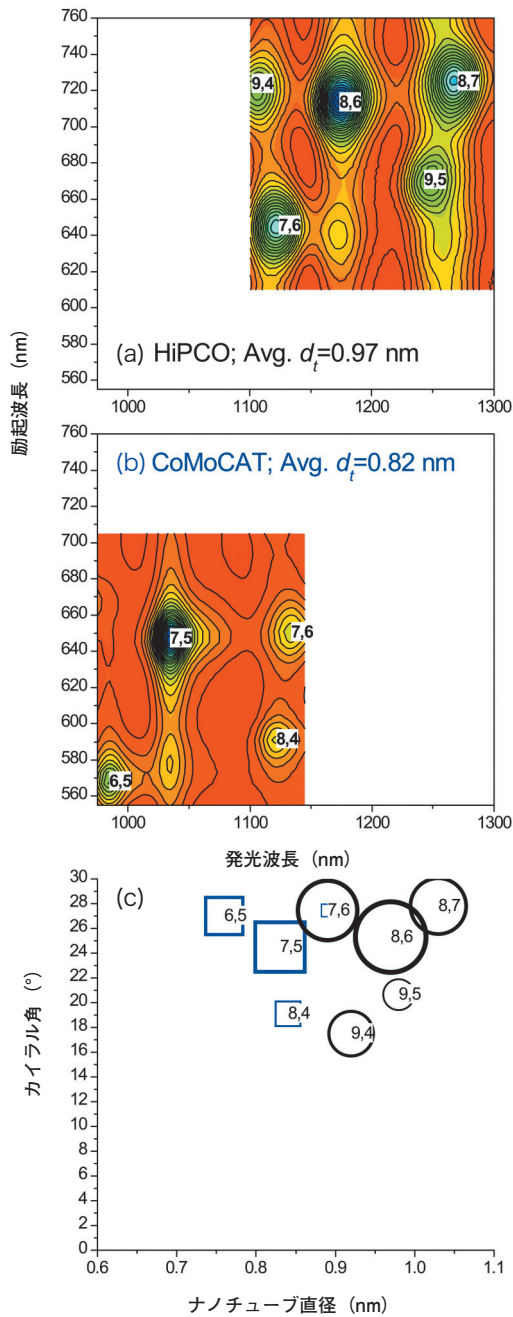


図1 SWNT分散液のEEMとカイラリティ分布
 (a)HiPCO法によるSWNT分散液のEEM
 (b)CoMoCAT法によるSWNT分散液のEEM
 (c)カイラリティ分布
 (a)(b)の実線はデータ、色はシミュレーション。(c)の記号の大きさはHiPCO法(円)及びCoMoCAT法(正方形)の最大値を1に規格化した相対強度。シミュレーションの R^2 値は0.997 (HiPCO)及び0.999 (CoMoCAT)。

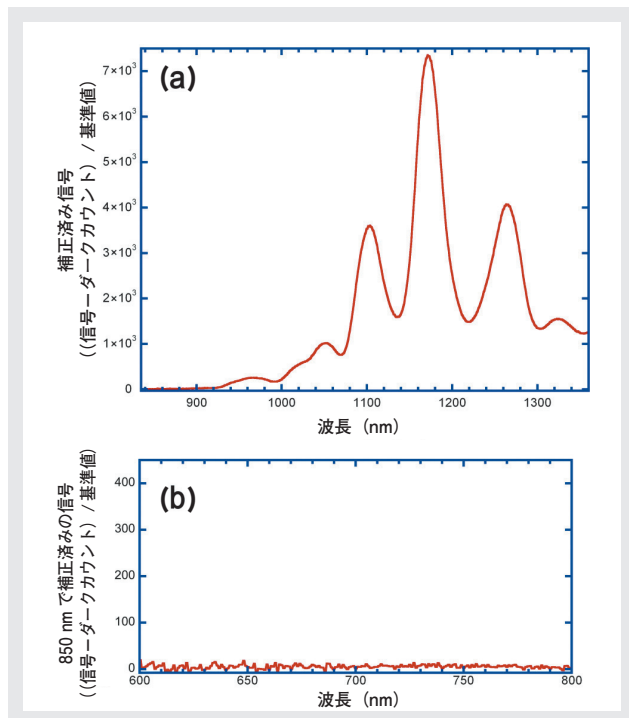


図2 HiPCO法ナノチューブのスペクトル
(a) 発光スペクトル($\lambda_{exc} = 725 \text{ nm}$)
(b) 励起スペクトル($\lambda_{exc} = 850 \text{ nm}$)
励起の不均一性及びダークカウントの補正済。(b)を用いてノイズを計算した。

フォトルミネセンスの寿命

NanoLog™には時間相関単一光子計数(TCSPC)方式のマルチチャンネルスケーリング(MCS)アクセサリを装着することができる(図3)。この装置によりEvident Technologies社³提供の各種量子ドット試料を検討した。量子ドット(PbS + ポリカーボネート)の CHCl_3 分散液に対する結果を図4に示す。試料の励起にはパルスレーザーダイオード(50 kHz, $\lambda = 980 \text{ nm}$, パルス幅 $\approx 450 \text{ ps}$)を用いた。放射光は1465 nmにおいてバンドパス64 nmで記録した。記録には浜松ホトニクス社製10330-75近赤外光電子増倍管⁴とMCSを用いた(ここで使用したTCSPC及びMCSカードとの組み合わせにおいて、10330-75の寿命分解能は60 ps~DCである)。チャンネルごとの時間は100 nsとした。いずれかのチャンネルが10万カウントを記録するまで測定を継続した。レーザーパルスの占有するチャンネルは1本のみであるため、減衰のあてはめに際して再コンボリューションは不要である。

*3: Evident Technologies, 216 River Street, Suite 200, Troy, NY 12180.

*4: 感度波長範囲=950~1700 nm, 走行時間拡がり=300 ps

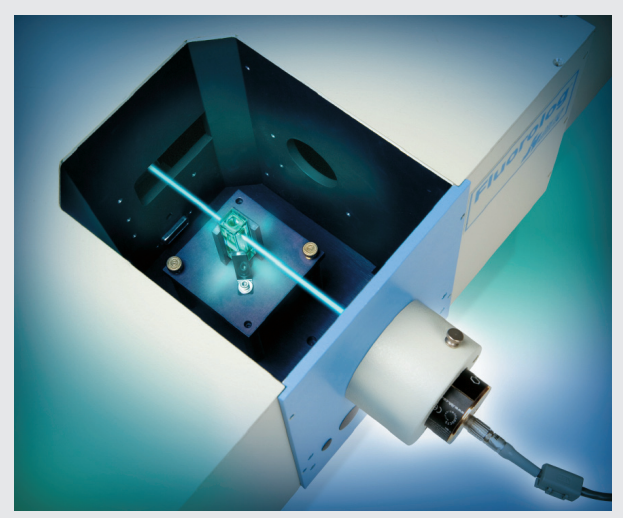


図3 NanoLog™の試料コンパートメントに装着したTCSPC/MCSアクセサリ

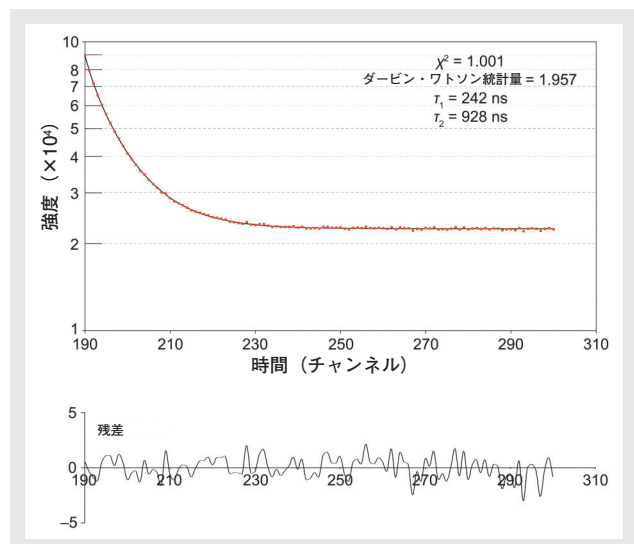


図4 CHCl_3 に分散させたPbS-ポリカーボネート量子ドット(Evident Technologies社)の蛍光減衰(上)及びあてはめ残差(下)
残差が小さく χ^2 及びダービン・ワトソン統計量が良好であることからデータがモデルに適合することがわかる。

二つの指数関数モデルを用いると $\chi^2 = 1.001$ 及びダービン・ワトソン統計量=1.957が得られ、図2のデータへのあてはめが良好であることがわかる。この量子ドットに対して得られた寿命の値は $\tau_1 = 242 \text{ ns}$, $\tau_2 = 928 \text{ ns}$ であった。各種のPbS量子ドットについて得られた寿命の値を表1に示す。

表1 二つの指数関数モデルとNanoLog™による各種量子ドット混合物の近赤外蛍光寿命と χ^2

分散媒	τ_1 (μ s)	τ_2 (μ s)	χ^2
$\lambda_{\text{abs}} = 1040 \text{ nm}; \lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$			
ポリスチレン	1.82	0.69	0.91
PMMA	2.52	1.37	0.97
ポリカーボネート	2.22	0.79	1.10
フレキシ印刷インキ	0.57	0.17	1.10
$\lambda_{\text{abs}} = 1400 \text{ nm}$			
ポリスチレン ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$)	1.00	0.61	1.14
ポリスチレン ($\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$)	0.93	0.57	1.19
PMMA ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$)	1.12	0.62	1.03
PMMA ($\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$)	1.11	0.62	1.20
ポリカーボネート ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$)	0.93	0.24	1.00
ポリカーボネート ($\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$)	0.96	0.40	1.13
フレキシ印刷インキ ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$)	0.30	0.14	0.95

おわりに

NanoLog™は、量子ドットや単層カーボンナノチューブなど、主として近赤外領域でルミネセンスを生ずる試料の蛍光寿命測定に不可欠なツールである。Nanosizer™ソフトウェアを用いてSWNT混合物の組成を知ることができ、TCSPC/MCSアクセサリを用いて量子ドットのルミネセンス寿命を測定することができる。NanoLog™のその他の用途としては、固体物理学の研究、バイオセンシング、癌の検出などがある。またNanoLog™にはTCSPC方式のマルチチャンネルスケーリング(500 ns, 2 ns/チャンネル)オプション、5509広帯域光電子増倍管(感度波長範囲300~1700 nm, 走行時間拡がり1.5 ns)も用意されている。

参考文献

- [1] D.E. Resasco, *et al.*, *J. Nanoparticle Res.* **34**, 131-136(2002).
 [2] S.M. Bachilo, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11186-11187(2003).



Adam Gilmore

HORIBA Jobin Yvon Inc.
 Molecular and Microanalysis Division
 Fluorescence Applications Scientist
 Ph.D.



Stephen M. Cohen

HORIBA Jobin Yvon Inc.
 Molecular and Microanalysis Division
 Technical Writer
 Ph.D.