

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310065

研究課題名(和文) 単一粒子分光・時間分解分光による金ナノ粒子のパルスレーザー誘起形態変化の直接観測

研究課題名(英文) Elucidation of pulsed laser-induced morphological changes of gold nanoparticles using transient absorption and single particle spectroscopies

研究代表者

橋本 修一 (HASHIMOTO, Shuichi)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70208445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザー照射による金属ナノ粒子の形態変化・微細化の機構に関して、実験および計算機シミュレーションの両面から取り組んだ。まず、金ナノ粒子に関して電子温度、格子温度、および、媒体の温度上昇を時間の関数として計算し、実験的に得られる金ナノ粒子の融解、サイズ減少の閾値と比較することにより、計算結果の妥当性を示した。温度計算により、フェムト秒レーザー励起ではクーロン爆発機構、ナノ秒レーザー励起では光熱機構というメカニズムの明確な切り分けが可能となった。加えて、単一金ナノ粒子に対してCWレーザー励起を行った場合の粒子温度の見積りと基板・周囲媒体を通した冷却メカニズムについても明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We focused our attention to the fundamental aspects of the laser-gold nanoparticle (Au NP) interaction that leads to the particle heating as well as energy deposition to the surrounding media. The former gives rise to the particle melting, deformation, and ablation, which has discussion on the mechanism. The latter generates medium temperature gradients and bubbles resulting from local heating through the heat transfer from the particle to the surroundings. The laser-Au NP interaction can be applied to the material fabrication such as fine tuning of particle size and size distribution by applying high pressures and nanohole fabrication on glass substrates. We also refer to the importance of temperature measurements in dimension smaller than the diffraction limit. We show that this can be achieved by CW laser-Au NP interaction by using the single particle spectroscopy.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料 金ナノ粒子 レーザー 光熱効果

## 1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子にパルスレーザーを照射した際の、電子励起に始まり格子へのエネルギー移動、および溶媒への熱移動を介したナノ粒子の形態変化・微細化の機構として、これまで電子放出によるクーロン爆発モデルとレーザー加熱による蒸発機構(または光熱機構)の2つのモデルが別個に提案されている。両者は定性的には実験結果を説明するが、電子緩和ダイナミクス、熱損失を厳密に取り扱っていないため、パルス時間幅、パルス強度との関係を定量的に示すものではなかった。更に2つの機構の境界、適用限界が明確でなく、また微細化の閾値についても説明ができないという欠点があった。

そこで、クーロン爆発および光熱機構を厳密に区別して議論するために、多数の熱電子放出を可能にする電子温度( $T_e$ )、粒子の加熱状態の指標となる格子温度( $T_l$ )および、媒体の温度上昇( $T_m$ )を時間の関数として明らかにすることが必要であると考えた。本課題研究では、レーザー照射後の  $T_e$ 、 $T_l$  および  $T_m$  を見積り実験と比較するアプローチにより、フェムト秒~ナノ秒のパルス時間幅に依存した両メカニズムの適用性の切り分けを提案する。また、加熱された金ナノ粒子の周りの水分子の爆発的蒸発により発生するバブルがナノ粒子の光学的性質に影響し、吸収断面積を著しく変えることが指摘できる。これによって粒子の光誘起熱発生量が過渡的に変化し、結果の定量性に影響しているのではないかと考える。

他方、形態変化に伴う媒体への熱移動はバイオ応用・微細加工の観点からも興味深い。例えば、細胞内金ナノ粒子のレーザー加熱による局所熱治療や基板上的金ナノ粒子・金ナノ構造の移動・剥離が報告されており、我々も基板表面にナノサイズの加工穴が作製される現象を見出している。これらの現象の解明は、ナノ粒子応用の新たな可能性の開拓につながる。

従来のレーザー微細化研究において多くの点が曖昧なまま残った原因は3つある。第一に、集団系の測定しか行われなかったこと、第二に、ナノ粒子の微細化と媒体への熱移動を同時に考える研究がほとんどなかったこと、第三にフェムト秒からナノ秒まで励起パルス時間幅を網羅した実験がなかったことである。従って、これらの点を総合的に取り入れた研究が必須であると考え、本研究を行うものである。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノ粒子のレーザー微細化および媒体への熱移動、それに伴う光学特性の変化、そのフェムト秒からナノ秒励起に至るパルス幅依存性、これらを統合した機構を提示する。その際、粒子及び媒体の変化の閾値

を実験的に厳密に求め、それを定量的に説明したい。従来のレーザー誘起形態変化の実験は、コロイド溶液を対象とした集団的な吸収スペクトル・電子顕微鏡測定に限られたため、変化の過程を逐一追及するに至っていない。とりわけ、閾値付近の振る舞いはほとんどわかっていない。そこで、可能な限り単一粒子レベルで形態変化が直接観察できるような時間分解分光・画像計測を取り入れる。顕微鏡下で単一金ナノ粒子のレイリー散乱スペクトルをパルスレーザー照射前後で測定することによって、レーザー誘起形態変化を直接分光観測する。加えて、ナノ秒時間分解での散乱強度の時間変化の測定にも取り組むことにより、ナノ秒レーザー加熱による金ナノ粒子の融解、表面突沸、バブル形成などの現象と微細化との関連についての情報が得られ、光熱機構のメカニズムを解明できると考えられる。また、基板加工と単一ナノ粒子とを一对で見ること、基板加工の機構にも言及する。

第二に、微細化の時間スケールを調べて、パルス幅に依存した機構を特定する。とりわけ、フェムト秒の場合、クーロン爆発であれば、微細化の直接観測をフェムト秒過渡吸収分光法により行える可能性が大である。単一パルス照射に対してサイズ減少は光吸収信号の永続的減少(ブリーチ)として観測可能であり、サイズ減少の時間領域を特定できる。同時に、レーザーパワー依存性を測定し、 $T_e > T_l$ (クーロン爆発)が  $T_l > T_m$ (加熱蒸発)より優先するか否かを見極める。もし可能であれば、ナノ秒励起フェムト秒プローブにも取り組む。これによって、光熱機構のおこるナノ秒領域の過渡吸収による蒸発過程の直接観測ができる。

第三に、レーザー励起によるバブル生成の金ナノ粒子の光学的性質への影響の有無を直接検証するため、ナノ粒子溶液に高圧を印加しながら光学吸収スペクトルの計測および照射後の粒子形状観察を行う。従来全く行われていない400 MPaまで圧力を加えてゆくことによって、バブル発生を抑えて微細化現象を観測できると考えている。また、高圧下では生成する粒子の形状・サイズが常圧と異なってくる可能性があり、新規ナノ粒子作製法探索としての側面も持つ。

## 3. 研究の方法

顕微分光・画像計測およびフェムト秒過渡吸収分光法を用いて、パルスレーザーと金ナノ粒子の相互作用による微細化を直接観測し、これまで曖昧であったメカニズムを明確にする実験を行う。第一に、従来、微細化について前後の電子顕微鏡画像(SEM, TEM)の比較で議論されたが、時間分解散乱分光計測を行うことでそのダイナミクスに迫る。特に、単一金ナノ粒子の散乱スペクトルによって形状変化を追究する。第二に、フェムト秒

過渡吸収により、クーロン爆発の直接観測を行い、その時間スケールが電子温度、格子温度のシミュレーションと一致するかどうかを検証する。更に、水中ナノ秒レーザー励起におけるバブル形成の周囲屈折率・生成粒子形状への影響の有無を直接調べるため、高圧下のレーザー照射実験をおこす。これらの検討によって、クーロン爆発、光熱モデル、バブルの影響などについてその詳細が明らかになると考えられる。

#### 4. 研究成果

金ナノ粒子コロイド溶液を用いたアンサンブル計測および単一粒子分光計測実験の両方の角度から現象解明に取り組んだ。

##### (1). 金ナノ粒子のレーザー誘起形態変化

レーザー誘起サイズ減少に関するフェムト秒励起とナノ秒励起の違い

貴金属ナノ粒子に対するパルスレーザー照射によるサイズ減少に関しては光熱機構とクーロン爆発機構の2つのモデルがあり、両者の適用性に関して、励起レーザーパルス幅およびパルスエネルギーの観点から明確な切り分けがなされてこなかった。我々は実験及びモデルに基づいた計算の両面からこの問題に取り組んだ。実験的にはサイズ減少の始まるしきい値を求めると同時に TEM 観察によりレーザー強度に依存したサイズ減少挙動を詳しく調べた。そして、レーザー励起後の時間に依存した金ナノ粒子の電子温度、格子温度（粒子温度）および粒子界面での媒体温度の変化を計算して、これに基づいて実験結果の考察をおこなった。その結果、フェムト秒励起とナノ秒励起では明確なメカニズムの違いがあることが分かった。すなわち、フェムト秒励起では電子温度の著しい上昇による熱電子放出を経たクーロン爆発、ナノ秒励起ではレーザー強度の大小に関わらず、格子温度の上昇による光熱過程であることが示唆された。現象的には、前者ではフラグメンテーション、後者ではコアの残る表面蒸発がおこるが、この機構でうまく説明できた。

##### コロイド溶液への高圧印加の効果

コロイド溶液へのレーザー照射による粒子の微細化の研究は20年以上の歴史を持つ。大気圧下でのレーザー照射ではサイズ減少の制御がむずかしく、多分散な粒子が生成する。我々は、粒子が多分散になる理由として、レーザー加熱の結果、被照射粒子の周りバブル発生がおこり、これによって粒子の溶媒による冷却が著しく阻害されるためであると考へた。そこで、バブル発生を抑えることを目的として臨界圧を越える高圧を印加した状態でレーザー照射を行った。水を溶媒としたとき、臨界圧 22.1 MPa を越える 30 - 100 MPa の高圧下で直径 100 nm の金コロイドに

レーザー照射したところ、粒子表面からの蒸発によるコア粒子サイズの減少が観測された。コアサイズは照射レーザー強度に依存し、レーザー強度の増加とともに規則正しく減少した。また、分散度 3 - 5% で単分散に近いサイズ分布を実現できた。更に、圧力が高いほど、サイズ減少は抑制されると同時に、励起波長依存性も観測された。結論として、金ナノ粒子のレーザー誘起サイズ減少の実験において高圧を印加することにより、これまで不可能だったサイズおよびサイズ分布のコントロールに成功した。圧力、レーザーフルエンス、照射レーザー波長を自在に変えることによって、目的とするサイズの球形粒子を極めて小さなサイズ分布で得ることが可能となった。

##### ピコ秒励起バブルダイナミクス

金ナノ粒子を水などの媒体中でレーザー励起すると、金ナノ粒子周囲の媒体加熱により蒸気バブル発生がおこる。この光熱バブルは、最近、ドラッグデリバリーや癌細胞の診断・治療への応用の可能性が指摘されたことにより、その発生メカニズムの解明や制御技術の必要性が高まっている。光熱バブルの実験的研究は主として光散乱強度、光音響シグナルの測定によって行われた。光散乱の場合は、パルス励起による時間分解測定も行われたが、測定の時間分解能が数十ナノ秒以上であったこと、スペクトル測定が全くされなかったなどのためにバブルダイナミクス解明は不十分であった。そこで、バブルダイナミクスの詳細を明らかにするために、ピコ秒パルスレーザー励起 - ピコ秒白色光モニターによる高時間分解スペクトル測定とスペクトルシミュレーションに取り組んだ。その結果、ナノスケールのバブル発生・成長・崩壊を示唆する数 10 ピコ秒から 20 ナノ秒での過渡消衰スペクトルを測定することができた。消衰スペクトルの時間変化はマルチコアシェルモデルと金ナノ粒子の温度変化を考慮した Mie 計算により、ほぼ再現可能であった。スペクトル・シミュレーションに基づいて直径 60 nm の金ナノ粒子に波長 355 nm のピコ秒パルスを  $5 \text{ mJ cm}^{-2}$  のフルエンスで照射した場合の実験データを解析した結果、ナノバブルの直径は 260 nm であり、バブル寿命は 10 ns であることがわかった。このように、ナノバブル生成・崩壊のダイナミクスを過渡スペクトル解析により明らかにすることができた。

##### 単一金ナノ粒子の CW レーザー励起による形態変化の観測

対物レンズで集光した CW レーザー光の照射によりナノ秒パルスレーザーに匹敵する、ピーク放射強度 ( $10^6 \text{ W/cm}^2$ ) を実現することができる。しかも、パルスレーザーに比べて、レーザー強度の変動が小さく制御性が高い。単一金ナノ粒子に対するレーザー照射と分

光計測・SEM 観察により、集団測定では明確に観測できなかったレーザー加熱機構にもとづく表面蒸発過程が明確に観測された。レーザー強度、レーザー照射時間幅（マイクロ秒～秒）に依存したコア粒子のサイズ減少を観測した。

(2). レーザー加熱単一金ナノ粒子の温度計測  
表面増強ラマン測定や貴金属ナノ粒子を用いた細胞の光熱治療の実験などが盛んになり、ナノスケールにおける加熱とこれに対する局所的な熱的応答を定量的に把握することが今日非常に重要な課題となっている。しかし、このような微小世界での温度計測は適切な温度センサーがなく非常に困難であるため、理解は進んでいない。そこで、金ナノ粒子を基板上において種々の媒体に曝した状態で、レーザー加熱した場合の温度計測に取り組んだ。温度計測は単一金ナノ粒子の散乱スペクトルの温度変化測定により行った。レーザー加熱により、プラズモンバンドの減衰および周囲媒体の屈折率変化に由来して散乱スペクトルのシフトが計測された。プラズモンバンドのシフトは温度に依存した金の誘電関数の実験値を用い、媒体の屈折率を温度に依存した多重コアシェル構造で評価することにより、Mie 理論を用いて計算することが可能である。実験した結果、金ナノ粒子の温度はレーザー強度に対してほぼ直線的に増加し、しかも、基板材質および媒体の種類に強く依存した。この挙動は数値シミュレーションによって再現可能であり、実験と計算による温度対レーザー強度の傾きはよく一致した。レーザー強度と粒子温度の関係を一次元熱伝導方程式によって解析することによって、種々の媒体・基板の組み合わせに対して有効熱伝導率を見積ることができた。この有効熱伝導率を用いれば、レーザー加熱下の粒子温度を計算することが可能となる。また、より詳細な解析として2次元熱伝導方程式の数値解析によって、粒子と基板媒体を含む粒子周囲の温度分布を視覚的に表すことができた。本法はこれまでに開発された単一粒子計測法に新たに温度計測法を付け加える意義がある。

#### 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 7 件)

K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, S. Hashimoto, Observation of Nanoscale Cooling Effects by Substrates and the Surrounding Media for Single Gold Nanoparticles under CW-laser Illumination, *ACS Nano*, 査読あり, Vol. 7, 2013, pp. 7874-7885. DOI: 10.1021/nn402863s

D. Werner, S. Hashimoto Controlling the pulsed-laser-induced size reduction of Au and Ag nanoparticles via changes in the external pressure,

laser intensity, and excitation wavelength, *Langmuir*, 査読有り, Vol. 29, 2013, pp. 1295-1302. DOI: 10.1021/la3046143

K. Setoura, D. Werner, S. Hashimoto Optical Scattering Spectral Thermometry and Refractometry of a Single Gold Nanoparticle under CW laser excitation,

*The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り, Vol. 116, 2012, pp. 15458-15466. DOI: 10.1021/jp304271d

S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada, Studies on the Interaction of Pulsed Lasers with Plasmonic Gold Nanoparticles toward Light Manipulation, Heat Management, and Nanofabrication, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Reviews* 査読有り, Vol. 13, 2012, pp. 28-54.

DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001

D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, S. Hashimoto, Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In situ and Pump-Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り Vol. 115, 2011, pp. 8503-8512. DOI: 10.1021/jp112262u

D. Werner, S. Hashimoto, Improved working model for interpreting the excitation wavelength- and fluence-dependent response in nanosecond pulsed laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り Vol. 115, 2011, 5063-5072. DOI: 10.1021/jp109255g

S. Hashimoto, T. Uwada, M. Hagiri, R. Shiraishi, Mechanistic aspect of surface modification on glass substrates assisted by single shot pulsed laser-induced fragmentation of gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り Vol. 115, 2011, pp. 4986-4993. DOI: 10.1021/jp106830x

[学会発表](計 20 件)

Shuichi Hashimoto, “Ensemble and single particle measurements of photothermal response of gold nanoparticles.” The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier of Photoscience – 2013, November 25, 2013, Seoul National University (Seoul, Korea) (招待講演)

Shuichi Hashimoto, “Plasmonic Nanobubble Dynamics on Excitation of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles Observed by Picosecond Transient Spectroscopy.” Symposium on Plasmon-based Chemistry and Physics, July 19-20, 2013, Leuven Catholic University (Leuven, Belgium) (招待講演)

Shuichi Hashimoto “Interaction of lasers with gold nanoparticles: remarkable effects on the particles and the surrounding media.” International Symposium: Molecular Plasmonics 2013, May 23-25, 2013, Institute of Photonic Technology, Jena, Germany. (招待講演)

橋本 修一: 「単一金ナノ粒子を用いた光熱効果の研究」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、慶応大学日吉キャンパス(神奈川県)(特別企画講演)

Shuichi Hashimoto, Daniel Werner, Kenji Setoura “Interactions of Lasers with Gold Nanoparticles Leading to the Phase Transformations of the Particles and the Surrounding Media.” Japan-India Bilateral Seminar on Supramolecular Nanomaterials for Energy Innovation, October 15-16, 2012, Alpha Anabuki Hall (Takamatsu, Japan) (招待講演)

橋本 修一「金ナノ粒子とパルスレーザーの相互作用を利用したナノ加工」日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 28 日、立命館大学びわこ・草津キャンパス(滋賀県)(特別企画講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

橋本研究室ウェブサイト

<http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-4/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

橋本 修一 (HASHIMOTO Shuichi)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70208445

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者

古部 明広 (FURUBE Akihiro)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：30357933

宇和田 貴之 (UWADA Takayuki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・非常勤研究員

研究者番号：30455448

### (4)研究協力者

ダニエル ウエルナー (Daniel Werner)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・徳島大学特別研究員(日本学術振興会特別研究員)