

Newsletter

プラズモニク化学研究会

2015 年度 No.3

CONTENTS

【研究紹介】

サーモプラズモニクスとナノスケール界面
橋本 修一（徳島大学大学院工学研究科）

サーモプラズモニクスとナノスケール界面

橋本 修一（徳島大学大学院工学研究科）

〔はじめに〕

プラズモニック光化学は近接場増強電場を利用して高効率の光化学反応を起こしたり、センシングやマニピュレーションに応用することを目的として盛んになったが、集光したレーザーを用いることによって熱発生が付随する場合がある。最近、プラズモン励起に付随する熱をむしろ積極的に利用しようとする動きもあり、thermo-plasmonics, plasmonic heating

などの言葉で呼ばれる。¹ 我々は、金ナノ粒子とパルスおよび連続発振（CW）レーザーとの相互作用を研究する過程で熱発生の問題と直面せざるを得なくなった。² レーザーは効率よく金ナノ粒子を加熱する結果、粒子の融解や蒸発をもたらすと同時に周囲媒体の加熱を引き起こす。そこで、本稿では単一金ナノ粒子のレーザー加熱について記述する。

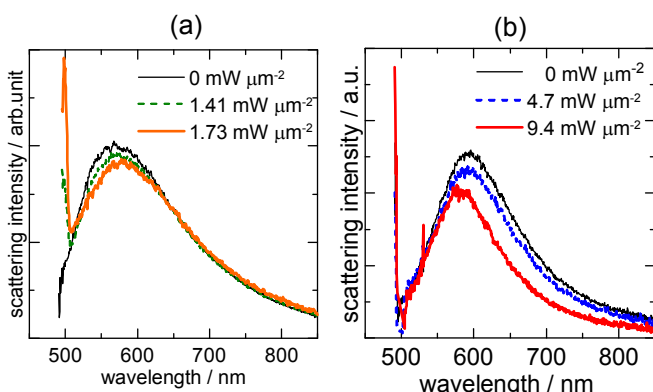


Fig. 1 ガラス基板上にの Au NP のレーザー強度に依存した散乱スペクトルのシフト (a) 大気中 (b) 水中

空气中または水中で、488nm の CW レーザーを照射すると、空气中では Rayleigh 散乱スペクトルの red shift (Fig. 1 (a)) が、水中では blue shift (Fig. 1 (b)) が観測された。空气中の場合、シフトの原因は温度上昇によるプラズモンブリーチングである。しかし、それだけではない。空气中では、温度 vs. シフト曲線ははじめ直線的に増加するが、550K 付近から直線から正に大きくずれる。この挙動は相変化を考えない限り理解できない。我々は、表面融解を仮定し、固体コア-液体シェル

【単一金ナノ粒子の2次元温度分布】³

ガラス基板上の単一金ナノ粒子に空

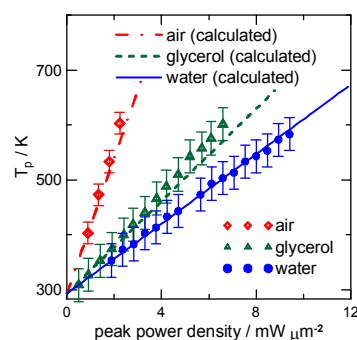


Fig. 2 レーザー強度と粒子温度の関係 (ガラス基板上、3 種類媒体中)

変化させながら粒子温度を測定した。一例として、Fig. 2 はガラス基板上で周囲媒体を空気、水、グリセロールとした時のレーザー強度と粒子温度の関係を示す。粒子温度はレーザー強度に対してほぼ直線的に増加し、一次元熱伝導方程式の解から予想される挙動を示した。しかも、その傾きは、媒体の熱伝導率とよい相関を持つ。たとえば、熱伝導率の小さい空气中では他の媒体に比べて粒子温度は上昇しやすい。測定の妥当性を確認するため、密度、熱容

金ナノ粒子がレーザーにより温められ、更に金ナノ粒子からの熱伝導により媒体および基板の温度上昇がおこる描像を明確に理解するため、媒体および基板の種類をいろいろに

変化した。この挙動は相変化を考えない限り理解できない。我々は、表面融解を仮定し、固体コア-液体シェルのスペクトルシミュレーションを行ったところ、散乱スペクトルの red shift を説明できることがわかった。これに対して、水のような液体中では、温度上昇による屈折率低下のため blue shift がおこった。このことを利用して、我々は、媒体と基板の有効熱伝導率を求めた。有効熱伝導率はレーザー照射の場合の粒子温度の簡便な見積もりに非常に有用である。

量、熱伝導率を用いて温度のシミュレーションを行ったところ、実験とよい一致を示した。粒子温度は近似的に一次元熱伝導方程式の挙動を示すことがわかったが、温度分布は基板と媒体の熱伝導率の違いに起因して現実には非等方的になるはずである。そこで、温度分布を視覚的に表すため、より厳密な二

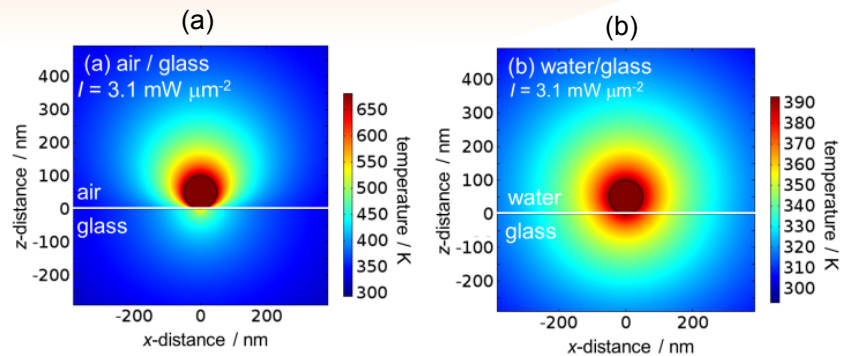


Fig. 3 数値計算による2次元温度分布 (a) 媒体：空気、基板：ガラス (b) 媒体：水、基板：ガラス

次元熱伝導方程式を数値的に解いて2次元温度分布を求めた。Fig. 3は (a) 媒体:空気、基板:ガラスと (b) 媒体:水、基板:ガラスの2つの場合の温度分布の計算結果を比較して示したものである。図からわかるように、(a)では、基板より媒体のほうが一桁熱伝導率が小さいため、予想したように非等方的な温度分布になる。一方、(b)では、基板と媒体の熱伝導率があまり変わらないため、温度分布は均一媒体中で見られる等方的分布に近い。しかも、同じガラス基板上でも熱伝導率の小さい空気を媒体として用いるほうが、インプットエネルギーが同じでも遥かに高い粒子温度になることが Fig. 3 より見て取れる。このような現象は熱が狭い領域に閉じ込められるナノスケール特有の現象である。

ナノスケールの熱伝導を考えるうえでもう一つ重要なパラメータは界面熱伝達率 G またはその逆数である界面熱抵抗 $1/G$ の存在である。 G は金属と液体媒体のような異種界面においてフォノンミスマッチングのため本質的に存在する。界面熱伝導における heat flux, F は界面における温度差 ΔT との間 $F = G \cdot \Delta T$ のような関係がある。 $G \rightarrow \infty$ のとき、 $1/G \rightarrow 0$ であり、界面に熱抵抗は存在しない。水中の金ナノ粒子では通常 G は有限な値であり、 $G = 100 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ 程度の値を取ると考えられている。そこで、水/サファイア基板でシミュレーションにより G の効果を調べた。 G が有限な場合の粒子温度が 412 K のとき、 $G \rightarrow \infty$ にすると粒子温度は 326 K となった。我々の実験結果はサファイアを基板として用いた場合、ガラスに比べて高い冷却効果を示したが、これは単にサファイアの熱伝導率が高いことによるだけでなく、ナノスケールにおいて G が有限な値を持つことが重要である。 $G \rightarrow \infty$ の場合は加えた熱はすぐ逃げてしまい、ほとんど粒子に熱の蓄積が起こらないが現実には多少熱の蓄積が起こることを示す。

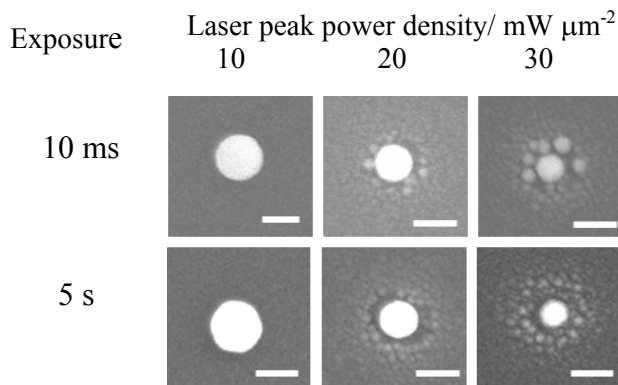


Fig. 4 直径 100 nm Au NP の 照射強度と照射時間に依存した表面蒸発による粒径減少の様子 (SEM 写真)

[単一金ナノ粒子の表面蒸発]⁴

大気下でガラス基板上に単一金ナノ粒子を配置し、顕微鏡下で照射強度と照射時間を変化させて CW レーザー (488 nm) 照射を行ったところ、粒子表面からの蒸発によるサイズ減少が観測された。CW レーザー励起では、粒子温度の実測に基づいて決定された有効熱伝導率を用いることで、与えられたレーザー強度に対して見積もられる粒子温度の信頼性が

高い。Fig. 4 は、直径 100 nm の Au NP の照射強度と照射時間に依存した走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。照射強度と照射時間が大きくなるほどサイズ減少が大きくなる様子が観測された。サイズ減少のしきい値 $15\text{--}20\text{ mW }\mu\text{m}^{-2}$ (照射時間に依存) から計算される粒子温度は Au の常圧の沸点 (3100 K) より低い $2000\text{--}2600\text{ K}$ と見積もられ、表面蒸発が大きく関与することが示唆された。照射中にサイズ減少が起こることにより励起光の吸収断面積が減少し、これによって励起光強度が一定でありながら蒸発する粒子の粒子温度が下がるため蒸発はとまり、レーザー強度に依存したサイズになる。

[まとめ] 顕微鏡下で単一金ナノ粒子をレーザー加熱することにより、粒子の表面融解や表面蒸発の現象を観測した。また、単一粒子分光によりレーザー照射下の粒子温度を測定すると同時に、2次元温度シミュレーションにより、レーザーによる粒子加熱と粒子から媒体/基板への熱伝導の描像を示した。実験で得られる粒子温度とシミュレーションの一致がよいことから、ナノスケール熱移動をある程度視覚化することができたと考えている。本研究ではナノスケール温度計測の 1 つの方法を提示すると同時に、ある程度正確な温度計測を行うことにより、表面融解が融点以下で起こること、表面蒸発が沸点以下で起こること等の重要な現象解明を行った。

[参考文献]

- 1) G. Baffou et al. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 3898.
- 2) S. Hashimoto et al. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2012, 13, 28.
- 3) K. Setoura et al. *ACS Nano* 2013, 7, 7874. 4) K. Setoura et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 26938.