

フェムト秒顕微過渡吸収測定手法を用いた単一金ナノ粒子の

励起状態ダイナミクス

(阪大院基礎工*、阪大ナノデザイン**、JST さきがけ***) ○瀬戸浦健仁*、片山哲郎**、***、
伊都将司*、宮坂博*

Excited state dynamics of a single Au NP employing femtosecond transient absorption microscopy

(Osaka Univ. Eng. Sci.*, Inst. NanoSci.**, JST PRESTO***) ○SETOURA Kenji*,
KATAYAMA Tetsuro**,***, ITO Syoji*, MIYASAKA Hiroshi*

【序】金ナノ粒子は、自由電子の集団的振動である局在プラズモンと入射光が共鳴することで、効率よく光を吸収して熱に変換する。光熱変換の過程は1) 電子励起による非熱平衡電子の生成、2) 電子の熱平衡化による電子温度の出現、3) 電子-格子間衝突による格子加熱、4) 格子-格子間相互作用による粒子から媒質への熱伝導による媒質温度の上昇と進行する[1]。これら一連の金ナノ粒子の励起状態ダイナミクスをフェムト秒顕微過渡吸収測定によって観測し、ナノ粒子および周囲媒質の温度変化を見積もる方法を議論する。

【実験】試料として、直径 150nm 金ナノ粒子水分散液をカバーガラスにスピンコートし、周囲媒質にグリセロールを使用した。実験には透過型のフェムト秒顕微過渡吸収光学系[2]を用いた。観測光には Ti:Sapphire 発振・再生増幅器の基本波長である 800nm を使い、その一部を Optical Parametric Amplifier (OPA) に導入して波長 590nm の励起光を得た。観測光および励起光ともに照明用対物レンズ (100X, NA=0.80) を通して試料に照射し、観察用対物レンズ (100X, NA=0.95) を用いて過渡吸収 (過渡消失) 信号を CCD カメラで測定した。

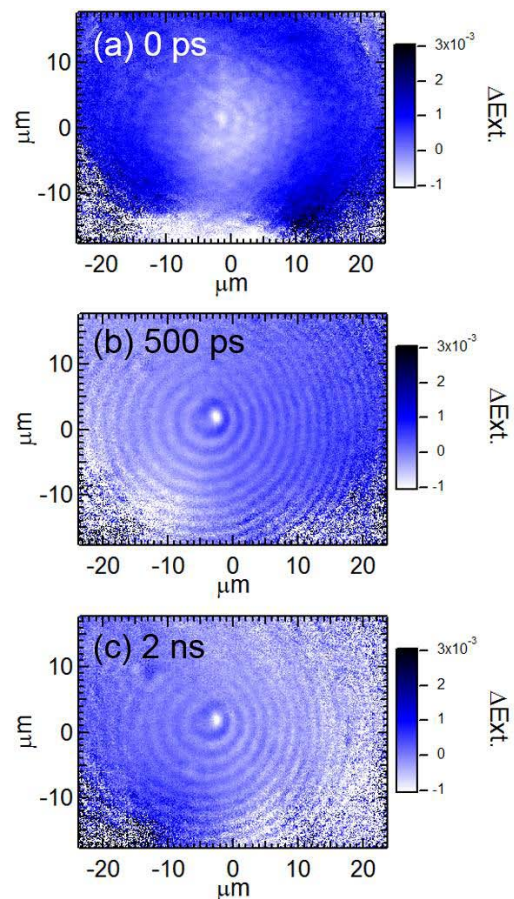


Figure 1. Transient extinction images of a single gold nanoparticle at a time delay of 0ps (a), 500 ps (b), and 2.0 ns (c). The pump power was 440 μ W, and the image size is $6 \times 6 \mu\text{m}^2$

【結果と考察】 Figure 1 に、直径 150nm 金ナノ粒子の過渡消失の時間変化を示す。観察領域の中心付近に単一金ナノ粒子が存在することは、試料斜め上方よりハロゲンランプを投射して暗視野照明とし、ナノ粒子の散乱像を観察することで確認した。観測光の遅延時間：0ps (Fig. 1a) では、ナノ粒子の位置にわずかなブリーチ信号が見られた。この画像中心のブリーチは、500ps (Fig. 1b) にかけて信号が強くなり、2 ns (Fig. 1c) にかけて徐々に弱くなった。一方で、ナノ粒子の周囲には同心円の環状信号が見られた。この信号は、観測光の透過する成分とナノ粒子に回折される成分の干渉によって生じ、ナノ粒子のレーザー加熱によって生じた干渉パターンの変化が過渡信号として観測されたと考えられる。

Figure 2a にナノ粒子が存在する部分の 0ps から 2 ns までの過渡消失の時間変化を示す。ブリーチ信号は 400-500ps にかけて強くなり、2 ns にかけて徐々に消えていった。この時間変化を評価するために、実験に用いた単一ナノ粒子・周囲媒質・ガラス基板から成る系において、ナノ粒子がフェムト秒レーザーで加熱される際の過渡的な温度変化を計算した[3]。ナノ粒子内部の温度： T_p と粒子近傍の媒質温度： T_m の時間変化を Fig. 2b に示す。金は非常に熱伝導率が高いために、数 ps の間にナノ粒子内部で均一に温度が急上昇する。一方で粒子から媒質への熱移動はフォノンミスマッチによって阻害され、数百 ps の時間スケールで起こる。

Figure 2a と b を比較すると、 T_p が高い領域にある時間スケールと、実験で見られた過渡信号の時定数はある程度一致している。よって Fig. 1 で見られたナノ粒子部のブリーチと周囲の環状信号は、単一ナノ粒子の加熱によって生じたと考えられる。発表では、これらの実験結果からナノ粒子および周囲媒質の温度を定量的に見積もる方法について議論する。

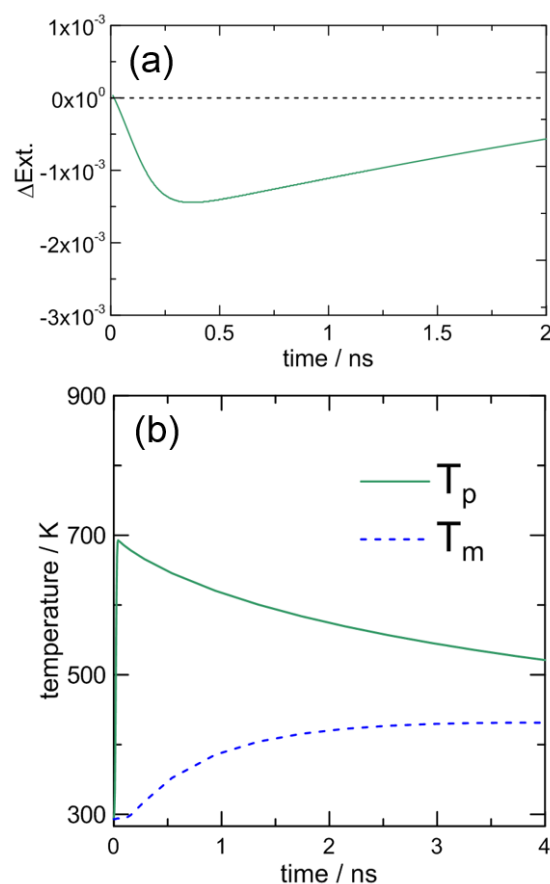


Figure 2. (a) Time profile of transient extinction for a d=150nm Au NP monitored at 800nm. (b) Temperature evolution of d = 150 nm Au NP (solid line) and adjacent glycerol (dashed line) induced by a fs-laser irradiation

[1] G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3858-3887.

[2] T. Katayama, A. Jinno, E. Takeuchi, S. Ito, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Murata, Y. Ogomi, S. Hayase, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2014**, doi:10.1246/cl.140551

[3] K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, S. Hashimoto, *ACS Nano*, **2013**, 7, 7874-7885.