

ナノバブルのおしくらまんじゅうを初めて観測

—新規材料創製への応用に期待—

【概要】

ナノ粒子水溶液に適当な波長のレーザーパルス照射すると、ナノ粒子の表面が数100°C~1000°C程度にまで瞬時に加熱されます。この熱は、ナノ粒子内だけでなく周囲の溶液にも拡散し、溶液が加熱された結果としてマイクロな気泡(ナノバブル)が発生します。従来は、こうしたナノバブルの発生および成長過程とナノ粒子の数密度は無関係だと考えられていました。

本研究では、強いレーザーを数密度の高いナノ粒子溶液に照射すると、ナノバブル同士は触れ合わないくらい離れているにもかかわらず、ナノバブルの成長が抑制されることを発見しました。ナノバブル周辺に発生する圧力波が他のナノバブルを圧迫する(ナノバブルのおしくらまんじゅう)、という新しい考え方を提案することで、従来の考え方では説明できないこの現象の説明に成功しました(図1)。本研究成果は2016年6月29日に「Scientific Reports」誌に掲載されました。

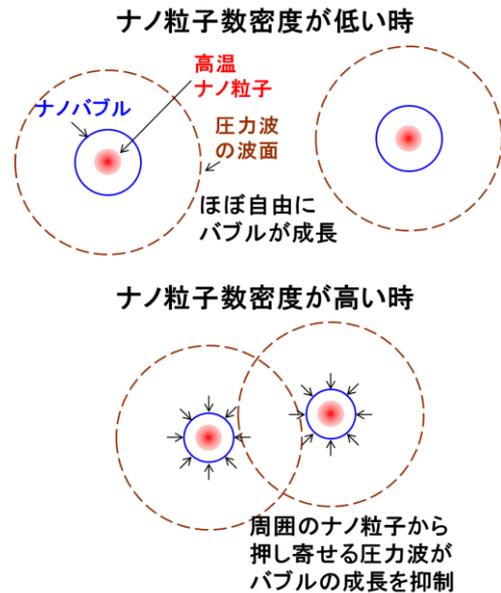


図1. レーザー照射後のナノバブルの成長

1. 背景

ナノ粒子は、極微量検出、腫瘍細胞の破壊、生体細胞イメージング、バイオセンサーなど、様々な局面での応用が期待されていますが、多くの場合、ナノ粒子は液体環境で使用され、ナノ粒子の光学応答が重要な役割を果たします。また、液体中の固体表面にレーザーを集光照射するというナノ粒子の液中作成法においても、生成直後のナノ粒子はレーザーと相互作用し、その性質が変わってしまうため、ナノ粒子の光学応答を正しく理解する必要があります。しかしながら、これまでの研究は、レーザーフルエンスやパルス照射回数、波長などのパラメータに注目した研究がほとんどで、ナノ粒子の数密度には全く注意が払われていませんでした。

本研究は、単純に、どのくらい低い数密度であればナノ粒子は孤立していると考えて良いのか、という問いかけから始まり、レーザー照射によって発生する

ナノバブルを注意深く観察したところ、既存の理論モデルでは説明できない数密度依存のナノバブル成長を発見しました。

2. 研究手法と成果

ナノバブルの成長過程をその場検出する方法としては、非接触で計測可能なX線回折やレーザー散乱がありますが、本研究のような場合、ナノ粒子水溶液へのレーザーパルス1の照射によってナノバブルを発生させ、時間遅延したレーザーパルス2、または連続発振レーザー2の散乱強度変化からバブルの成長ダイナミクスを計測すれば時間分解能が得られます。しかし、いずれの計測方法でも2本のレーザービームが必要で、正確な測定には2つのレーザービームの空間的重なりを正確に調整する必要があります。これに対し、本研究では、1本のレーザービームでバブルを発生させ、さらにはナノバブルの成長を計測するという、シングルレーザービーム法を新たに開発しました。この方法では、計測可能な時間範囲が使用するレーザーパルスの時間幅(10ナノ秒程度)に限定されるという問題はありませんが、レーザービームの空間調整自体は不要となり、信頼精度の高い計測が可能です。

100nm径の銀ナノ粒子水溶液について、レーザーフルエンス(単位面積当たりの光エネルギーのことで単位は J/cm^2)を変えた時に、単一レーザーパルス照射終了時点におけるナノバブルの大きさ(半径)をプロットした結果を図2に示します。レーザーフルエンスが低い場合には、数密度に関係なくナノバブルの大きさはほぼ同じですが、レーザーフルエンスが高くなるにつれ、数密度が高いほどナノバブルが小さくなる、ということがわかります。これは、レーザーパルス照射によって単一ナノ粒子や単一ナノバブルに何が起こるかを考える、という従来の考え方では説明できません。

ナノバブルが互いに何らかの影響を及ぼしあっているはずなのですが、図2に赤色で示した一番数密度が高い場合でさえナノ粒子間隔は約 $14\mu\text{m}$ もあり、ナノバブルの大きさ(半径 $0.2\mu\text{m}=200$ ナノメートル)よりはるかに大きく、凝縮系のダイナミクスを理解する上でしばしば重要な役割を演じるクーロン力などでこの数密度依存性を説明することはできません。そこで、熱力学的な環境因子

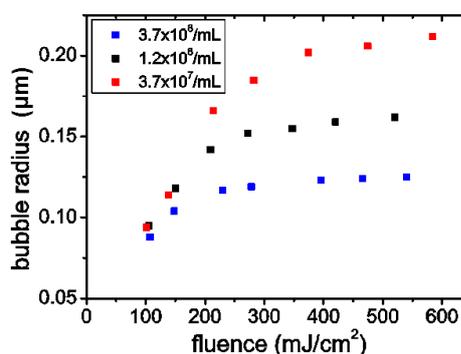


図2.レーザー照射終了後のナノバブル半径。用いた、ナノ粒子水溶液の数密度は、 3.7×10^7 、 1.2×10^8 、 $3.7 \times 10^8/\text{mL}$ 。

がナノバブルの成長に影響しているのではないかと考えました。最もありそうなのは圧力波です。レーザーパルスによってナノ粒子を瞬時に室温から 1000°C 程度にまで加熱すると、周囲の溶液も間接的に加熱されて蒸気となり、瞬時にナノバブルが発生するため、それぞれのナノ粒子の周囲には外向き圧力波が発生します。別のナノバブルから見ると、これは周囲から内向きの圧力波が押し寄せてくるということになります。つまり、ナノバブル同士はかなり離れているにもかかわらず、圧力波を介した「ナノバブルのおしくらまんじゅう」が起こり、数密度が高いほど、よりナノバブルの成長を抑制する、という物理的描像に到達します。

3. 研究成果の意義

従来のモデルでは、照射するレーザーパルスのフルエンスによってナノ粒子に与えられるエネルギーが決まり、それによってナノ粒子およびナノバブル内温度が決定され、圧力は従属的に変化すると考えられていましたが、本研究で提案する新モデルでは、バブル内の温度のみならず内部圧力も数密度制御によってある程度独立に制御できることを示しています。ナノバブル内には、溶液およびナノ粒子双方の構成物質が気体や溶融体として混在するので、この方法で温度と圧力の両方を制御し、内包物を加熱・凝縮させることにより、新たな材料を創製できると期待されます。

<論文タイトルと著者>

T. Nakajima, X. Wang, S. Chatterjee, T. Sakka, “Observation of number-density-dependent growth of plasmonic nanobubbles”, Scientific Reports (2016); www.nature.com/articles/srep28667