

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286004

研究課題名(和文) 貴金属ナノ粒子とレーザーの相互作用に基づく光熱変換プロセスに関する学術基盤の創成

研究課題名(英文) Fundamental aspects of photothermal processes arising from interaction of lasers with noble metal nanoparticles

研究代表者

橋本 修一 (Hashimoto, Shuichi)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：70208445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属ナノ粒子は光と相互作用して、強い光吸収および光散乱(LSPR)を示す。LSPRの非放射減衰により、吸収エネルギーは熱に変換される。この光熱変換は腫瘍細胞の温熱治療など応用範囲が広い。ため、基盤的研究の推進をおこなった。(1)ピコ秒パルスレーザー照射による金ナノ粒子コロイド溶液からの光熱バブルの発生・成長・崩壊のダイナミクスを計測し、2温度モデルと媒体への熱伝導を組み合わせた温度計算により実験結果の解釈を行った。(2)単一粒子分光計測により、連続光レーザー照射による金レーザー粒子の相変化及び熱応答性高分子の相転移・相分離を観測した。熱伝導モデルと対流により現象の説明が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Gold nanoparticles exhibit strong absorption and scattering by interacting with visible light, known as surface plasmon resonance (LSPR). LSPR decays nonradiatively resulting in particle heating and heat transfer to the surroundings. This photothermal effect attracted much attention because of potential therapeutic application to cancer. We performed fundamental researches on this effect to acquire basic knowledge for possible applications. We measured with transient absorption spectroscopy the dynamics: nucleation, growth and collapse of photothermal bubbles. The experimental observation was interpreted by the temperature calculation. We also performed single particle spectroscopy to measure the Rayleigh light scattering spectra under continuous laser illumination. We observed the phase transitions of a single gold nanoparticle depending on laser fluence. The single particle spectroscopy revealed the phase separation of thermoresponsive polymers around a gold nanoparticle under illumination.

研究分野：光化学

キーワード：ナノ材料 貴金属ナノ粒子 レーザー 光熱効果 プラズモン

## 1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子は可視光と相互作用して、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に基づく強い光吸収および光散乱を示す。LSPR の吸収断面積は著しく大きく、吸収される光エネルギーは超高速・高効率で熱エネルギーに変換される。従来、「光熱変換」の研究は、表面増強ラマン、蛍光増強等の「プラズモン増強」にくらべて重要性は低いと考えられてきた。しかし、最近、ナノ粒子の光熱変換をドラッグデリバリーや腫瘍細胞の温熱治療に利用する研究が盛んになり、今後、発展の期待できる分野として注目されるようになった。光熱変換はエネルギー効率の点でプラズモン増強より有利である。そこで、更なる応用技術開拓のために光熱変換に関する基盤的研究の推進が必要と考えられる。

金ナノ粒子コロイドにレーザーを照射するとバブル発生、粒子の融解による形状変化、蒸発による微細化などが起こることが知られるが、このような現象を明確に理解するためには、単一粒子に対してエネルギーの明確なレーザー光を照射して現象を観察する必要があるが実験的困難のため未だ取り組まれていない。単一粒子での実験を可能とするためには分光計測手段の開拓が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、金ナノ粒子とその周囲環境のナノ領域における相変化挙動の観察とその温度計測を行い、ナノスケールでの光熱変換に関する学術基盤の創成を行う。その際、金ナノ粒子単一での計測と、その集合としてのアンサンブル計測の両面から研究を進める。

(1) パルスおよび連続光レーザー照射による粒子のおよび周囲媒体相変化の様子を明らかにする。例えば、直径 50-100 nm の金ナノ粒子では表面融解の存在が示唆された。そこで、融解が表面から内部へ徐々に進行するのか、または、バルク金属のように一定の融解エンタルピーをもって起こるかを明らかにする。また、未解明の金粒子の蒸発挙動すなわち、表面蒸発の可能性についても明らかにする。更に、金ナノ粒子から周囲媒体への熱移動の結果生じる蒸気バブルの発生開始時の粒子温度を測定する。ここで重要なのは、温度計測により、バブルが媒体の沸点付近で発生するのか、あるいは、過熱 (superheating) 状態から起こるのか、を明らかにできる点である。まず、アンサンブル測定法を確立したのち、単一粒子計測にも挑戦し、より明確な結論導出をめざす。

(2) 単一粒子でのレーザーと金ナノ粒子の相互作用を調べるための計測法を開発する。そのため、散乱スペクトル分光、原子間力顕微鏡 (AFM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) の同時観察を行う。これによって、単一金ナ

ノ粒子相変化、金ナノ粒子周囲に生じる蒸気ナノバブルの形態、金ナノ粒子の周囲媒体の相変化等を明確にする必要がある。

## 3. 研究の方法

パルスおよび定常レーザー光励起による金ナノ粒子の温度上昇とそれに伴う媒体の変化に関して実験的およびシミュレーションによる特性評価を行う。そして、レーザー照射下の金ナノ粒子表面を化学反応場として利用するための材料作製に取り組む。

(1) パルスレーザー照射に対しては電子温度および格子温度の2温度モデルと熱伝動方程式を組み合わせた数値シミュレーションによる粒子温度の見積を行う。2温度モデルと熱伝動方程式を組み合わせるのは新規な方法である。また、定常光照射条件下では空間2次元熱伝導方程式の数値解析により、粒子および媒体中の定常温度の数値解を求め

る。(2) ポンプ・プローブ法による過渡消衰 (吸収および散乱) 信号を測定することで水分散金ナノ粒子のレーザー照射による蒸気バブルの発生—成長—崩壊のダイナミクスを調べる。これまで、ピコ秒パルス X 線によってモニターしたナノ秒以下の時間領域以外は全く研究されておらず、特に重要なナノ秒領域に関しては未解明であった。このような系で過渡消衰信号を計測する試みは行われていない。

(3) 顕微鏡下で単一粒子分光により金ナノ粒子の散乱スペクトルを計測する。レーザー照射下での散乱スペクトルを測定することにより、金ナノ粒子のレーザー加熱による粒子周囲での物質移動や化学反応を検出する。これによって、プラズモン加熱による材料創生をめざす。

## 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測定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). 単一金ナノ粒子の分光計測による形態変化の観測

単一金ナノ粒子への対物レンズで集光した連続光 (CW) レーザー照射による温度上昇を明確に定義された条件で実験するために、透明基板に固定した金ナノ粒子をレーザー照射し、温度上昇とそれに伴う物理化学現象を観察した。ここでは単一金ナノ粒子の散乱スペクトル変化および走査型電子顕微鏡による形態観察を行った。コロイド系に比べてレーザー照射した粒子が明確に特定できるとともにその場合の入射レーザーエネルギーが明確に定義できる。大気下では  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$  以上で粒子の融解が観測され、更に高いフルエンスで蒸発による微細化が確かに認

められた。また、水中ではバブル発生によるリング形状の金の痕跡が見られた。本研究の第一の意義は、CW レーザーによって金ナノ粒子のアブレーションを誘起することを初めて示したこと、および温度計算とともに沸点より低い温度で粒子表面から蒸発が起こることを示したことである。

(2). 金ナノ粒子の温度上昇の計算による見積  
数値シミュレーションを用いてレーザーエネルギーの吸収による金ナノ粒子の温度上昇の見積を行い、実験との対応を調べた。二温度モデルによる温度見積もりと表面蒸発モデルを組み合わせて実験結果の解明を行った。その結果、表面蒸発はバルクの金の沸点 (3100 K) より低い温度で起こりレーザーフルエンスが大きいほどサイズは小さくなるということがわかり、実験結果を定性的に説明した。特に、高圧下でバブル発生を抑えた場合、レーザーフルエンスとレーザー照射後の粒子サイズに明確な関係が現れることを示唆した。レーザー照射による温度上昇を把握することで表面増強 Raman 計測のような比較的強いレーザー強度で実験する場合の温度見積もりの場合にも適用可能である。

(3). バブルダイナミクスの観測

ピコ秒ポンプ・プローブ法を用いて過渡消衰 (吸収および散乱) 信号のナノ秒領域の時間変化を測定することでバブルダイナミクスを調べた。実験では、直径 60 nm の金ナノ粒子分散液に対して波長 355 nm, FWHM=15 ps の励起パルス照射し、ピコ秒白色光による過渡消衰信号のモニターを行った。実験結果は金ナノ粒子の加熱冷却過程とバブルによる散乱信号の両方を含む。このため、まず加熱冷却による信号の除去をなした。これには、バブル発生が起こらない 60 MPa での過渡信号を用いた。バブルからの信号は非常に複雑な挙動をした。すなわち、バブルサイズが小さい場合は金ナノ粒子の周囲屈折率を低下させるため、金ナノ粒子の散乱信号の屈折率変化としてあらわれるが、バブルサイズが大きくなるとバブル自体がレイリー散乱対として働き、短波長側で大きな散乱信号となる。バブルに関して従来は特定の波長での散乱信号の時間変化としてしか捉えられなかった本研究では初めてスペクトル信号として測定したことに大きな意義があり、今後の研究に役立つものと思われる。実験結果を解析した結果、バブル発生時のしきい値付近でのバブルダイナミクスが明らかとなった。すなわち、バブルの寿命は 10 ns であり、最大バブル径は 260 nm となった。今後本方法を適用することで、種々の条件下でのバブル径、バブル寿命を求める道が開けた。また、60MPa の高圧下でも過渡消衰ダイナミクスの計測を行った。その結果、バブルほどサイズが大きくないが、超臨界層の形成・崩壊のダイナミクスを観測することができた。

(4) 単一金ナノ粒子のプラズモン加熱による

ナノファブリケーション

透明基板に保持した金ナノ粒子に溶液中でレーザー加熱すると対流を誘起することが予想された。そこで、ポリマー溶液中で単一金ナノ粒子へのレーザー照射を行ったところ、散乱スペクトルで見た LSPR の長波長シフトが観測された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、粒子にシェル状のポリマーの付着が観測され、しきい値以上のレーザー強度ではレーザー強度が大きいほど、また、照射時間が長いほど多くの付着が見られた。また、同じ照射時間ではポリマー濃度が高いほど多くの付着が見られた。このことは、金ナノ粒子を加熱することにより、溶液中のポリマー分子が温度場が存在する限り継続的に温度の高い金粒子表面に移送されることを示唆し、対流および濃度勾配により拡散が誘起されているのではないかと考えられた。そこで、熱応答性ポリマーを用いてこのことを実証しようとした。熱応答性ポリマーとしてよく知られる Poly (*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) を用いて実験した。この場合、レーザー照射により散乱スペクトルが照射中のみ長波長シフトした。レーザー強度が大きいほどシフト量が大きくなった。この現象は、レーザー加熱により粒子温度が高くなると、粒子周囲の水の温度も上昇し、これによって PNIPAM の相転移が誘起され、金ナノ粒子周囲で PNIPAM の相分離がおけると解釈された。従って、レーザー照射を止めると金ナノ粒子の散乱スペクトルは元に戻った。このようなプラズモン加熱による散乱スペクトルの可逆的变化は初めて観測された。

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)

① Yuki Osaka, Satoshi Sugano, Shuichi Hashimoto: Plasmonic heating induced nanofabrication on a glass substrates, *Nanoscale*, 査読あり, Vol. 8, 2016, pp. 18187-18196. DOI: 10.1039/c6nr06543k.

② Issei Aibara, Shinya Mukai, Shuichi Hashimoto: Plasmonic heating induced nanoscale phase separation of free poly (*N*-Isopropylacrylamide) molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り, Vol. 120, 2016, pp. 17745-17752. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04265.

③ Matthias Enders, Shinya Mukai, Takayuki Uwada, Shuichi Hashimoto: Plasmonic nanofabrication through optical heating. *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り, Vol. 120, 2016, pp. 6723-6732. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11762.

④ Shuichi Hashimoto; Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Michael Strasser, Takayuki Uwada, Hiroshi Miyasaka: Laser-driven phase transitions

in aqueous colloidal gold nanoparticles under high pressure: picosecond pump-probe study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有り, Vol. 18, 2016, pp. 4994-5004. DOI: 10.1039/c5cp07395b.

⑤ Michael Strasser; Kenji Setoura, Uwe Langbein, Shuichi Hashimoto: Computational modeling of pulsed laser-induced heating and evaporation of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有り, Vol. 118, 2014, pp. 25748-25755. DOI: 10.1021/jp508316v.

⑥ Kenji Setoura, Yudai Okada, Shuichi Hashimoto: CW laser induced morphological changes of a single gold nanoparticle on glass: Observation of surface evaporation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有り, Vol. 16, 2014, pp. 26938-26945. DOI: 10.1039/c4cp03733b.

⑦ Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Daniel Werner, Hiroshi Miyasaka, Shuichi Hashimoto: Picosecond-to-Nanosecond Dynamics of Plasmonic Nanobubbles from Pump-Probe Spectral Measurements of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 査読有り, Vol. 30, 2014, pp. 9504-9513. DOI: 10.1021/la500663x.

[学会発表] (計 20 件)

① 橋本 修一: 「ナノ粒子とレーザーの相互作用における光熱変換プロセス」レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会、2017 年 1 月 9 日、徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市) (招待講演)

② 橋本修一: 「金ナノ粒子とレーザーの相互作用: プラズモン加熱と応用」, 化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 6 日、徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市) (招待講演)

③ 橋本修一: 「ナノスケール界面における金ナノ粒子のレーザー励起: 金ナノ粒子はレーザー加工に貢献するか」, 第 85 回レーザー加工学会 講演会、2016 年 6 月 10 日、大阪大学銀杏会館 (大阪府吹田市) (招待講演)

④ Shuichi Hashimoto: “Transient extinction spectroscopic study on laser-gold nanoparticle interaction”, 4th Conference on Advanced Nanoparticle generation by Lasers in Liquids (Angel 2016), 2016 年 5 月 9 日、Atlantic hotel (Essen, Germany).

⑤ Shuichi Hashimoto: “Picosecond time resolved measurement of bubble and evaporation dynamics induced by photo-excitation of gold nanoparticles”, The 11-th Korea-Japan Symposium on Frontier Photosciences (KJFP 2015), 2015 年 6 月 27 日、Bareve Hotel (Jeju, Korea) . (招待講演)

⑥ Shuichi Hashimoto: “Laser induced picosecond to nanosecond dynamics of aqueous colloidal gold nanoparticles”, The 7th International Congress on Laser Advanced

Materials Processing, 2015 年 5 月 28 日、Kitakyushu International Conference Center (Kokura, Fukuoka, Japan) . (招待講演) .

⑦ Shuichi Hashimoto: “Plasmonic heating of single gold nanoparticles at multi-interfaces”, Molecular Plasmonics 2015, 2015 年 5 月 7 日 Institute of Photonic Technology (Jena, Germany) . (招待講演) .

⑧ 橋本 修一: 「金ナノ粒子を用いた光熱プラズモニクス」日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 29 日、日本大学理工学部 (千葉県船橋市 i) (特別企画講演)

⑨ 橋本 修一: 「固液界面のサーモプラズモニクス」, 日本分光学会 高感度表面・界面分光部会 第 6 回シンポジウム、2015 年 3 月 6 日、東北大学理学部青葉山キャンパス (宮城県仙台市) (招待講演)

⑩ Shuichi Hashimoto: “Nanoscale Temperature Evolution Initiated by the Laser-heating of Plasmonic Nanoparticles”, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, 2014 年 9 月 30 日、京都大学宇治キャンパス (京都府宇治市) (招待講演) .

⑪ Shuichi Hashimoto: “Plasmonic Heating of Gold Nanoparticles by Lasers”, The 10-th Korea-Japan Symposium on Frontier Photosciences (KJFP 2014), 2014 年 6 月 22 日 Ewha Womans University (Seoul, Korea) (招待講演) .

[その他]

橋本研究室ウェブサイト

<http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-3/hashimoto/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橋本 修一 (HASHIMOTO Shuichi)  
徳島大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号: 70208445

### (2) 研究分担者

梶本 真司 (KAJIMOTO Shinji)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 80463769  
(平成 28 年 4 月 1 日より削除)

柳谷 伸一郎 (YANAGIYA Shin-ichiro)  
徳島大学・大学院理工学研究部・助教  
研究者番号: 40314851  
(平成 28 年 4 月 1 日より削除)