

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286058

研究課題名(和文) 表面プラズモンで生じる局所熱発生解析と光熱メタマテリアルの創成

研究課題名(英文) The measurements and analysis of local temperature in nanometer-sized region and the fabrication of photo-thermal metamaterials

研究代表者

梶川 浩太郎 (Kajikawa, Kotaro)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：10214305

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)：本研究ではナノ構造の光熱発生の理論的、実験的な理解とその応用である光熱メタマテリアルの創成を目的とした。得られた成果は以下の3点である。(a) 計算機シミュレーション法を開発した。(b) 全反射減衰法を用いた光学系で、アンチストークス蛍光を用いたナノ領域の温度測定に成功した。(c) 蓮の葉などの自然界に存在するナノ構造を用いた黒体光熱メタマテリアルの作製に成功した。以上の成果は、医療の分野における光熱治療やナノ構造形成の分野に応用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this study is to understand the thermal properties of nanostructures both theoretically and experimentally and to develop the fabrication of photo-thermal metamaterials. The main results are as follows: (a) The development of the computer simulation methods, (b) the measurement of temperature in nanometer-sized region and (c) the fabrication of photo-thermal metamaterials using nanostructures in nature, such as lotus leaves. These findings can be applied to photo-thermal therapy and nano-fabrication methods.

研究分野：光機能性材料

キーワード：メタマテリアル

1. 研究開始当初の背景

表面プラズモンは、表面近傍や金属ナノ構造中で生じる集団的な自由電子の振動であり、特定の波長の光と共鳴を起こし、光と相互作用する。共鳴時には、ナノ構造が強い光学吸収を持ったり、その周辺の光電場が著しく増強したりする。これを利用して、1分子からのラマン散乱測定も行われている。

近年、この大きな光吸収による熱の発生を利用した研究が注目されている。医療の分野では、金ナノ粒子をがん細胞に選択的に結合して、レーザー光の照射により、熱に弱いがん細胞を死滅させる治療が提案されている。また、温度上昇によりナノ構造を形成している金属の形状が変化することを利用したナノ構造形成の報告もある。最近、申請者らは、表面プラズモン共鳴時に生じる熱による液晶の相転移を利用した全光型光双安定デバイスを開発した。

2. 研究の目的

金属ナノ構造の光熱発生、理論的、実験的な理解とその応用である光熱メタマテリアルの創成を目的とした。

本研究は以下の3項目からなる。

1. 計算機シミュレーション法の開発

プラズモン共鳴吸収で生じる熱を利用して制御するためには、入射光電場によって生じた金属内の分極と、生じた熱の伝達をナノスケールで詳細に把握することが必要となる。そこで本研究では、任意形状の金属ナノ構造において光によって誘起された分極分布を計算し、そこからの局所的な熱発生と熱伝導を計算可能な3次元熱伝導シミュレーターを構築することを目的とした。

2. ナノ領域の温度測定法の開発

熱電対などの手法ではプローブのサイズは高々 μm 程度のサイズに留まり、かつ、ナノ構造に接触させる必要がある。放射温度計を用いても、測定光の波長が赤外光の領域であることを考えれば、サイズは同じ程度と考えられる。ナノサイズの構造やその近傍の温度を非接触で測定する方法には全く別の原理の測定法が必要である。

本研究では、蛍光を用いたナノ粒子近傍の温度測定手法を開発する。量子収率は温度に依存するため、蛍光強度測定により温度を知ることができる。さらに、精度を高めるため、本研究ではアンチストークス蛍光による温度観測法を提案する。アンチストークス蛍光とは励起光より短い波長の蛍光であり、熱的に励起された分子からの発光である。そのため、その強度は温度に強く依存する。これを利用すれば、検量線による処理を施した後、ナノ構造近傍からの蛍光のみを抽出すればその温度を高い精度で知ることができる。蛍光の他にラマン散乱を利用した温度測定についても調べる予定である。

3. 光熱メタマテリアルの創成

メタマテリアルは人工的に作製したナノ構造

を起源とした高い機能を持つ材料である。通常は電磁気学的な機能を持つメタマテリアルがほとんどであるが、本研究では、電磁気学的な機能と熱的な機能を併せ持つ新しいメタマテリアルの創成をめざす。

3. 研究の方法

1. 計算機シミュレーション法の開発

任意形状の金属ナノ構造の光学応答の計算には、対象物を有限個の双極子で近似して光学応答を計算する離散双極子近似(Discrete Dipole Approximation: DDA)を用いた。特に本研究では、B.T.Draine と P.J.Flatau によって開発されたフリープログラム DDSCAT をベースとし、伝熱解析プログラムと DDSCAT とのインターフェースの開発を行った。(図1参照)

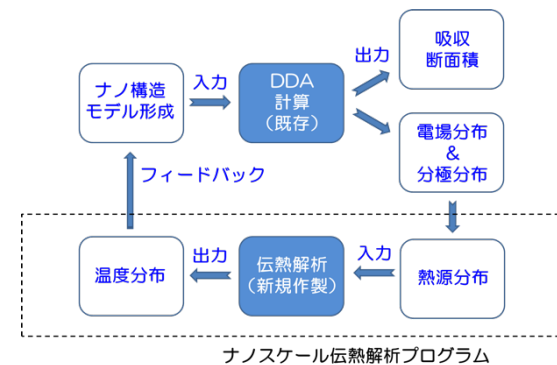


図1. 開発した3次元熱伝導シミュレーターの概略図。今回作製したプログラムは図中の点線で囲まれた部分。

具体的には、DDSCATによって得られる分極分布を用いて、発生する熱量を計算して空間的な熱源分布の情報を取得し、その熱拡散を非定常三次元熱伝導方程式を解くプログラムの作製を行った。分極から熱源を求めるための式には次式を用いた[1]。

$$S_j = \frac{\omega}{2} \left\{ \text{Im} \left[\mathbf{P}_j \cdot (\boldsymbol{\alpha}_j^{-1})^* \mathbf{P}_j^* \right] - \frac{2}{3} k^3 \mathbf{P}_j \cdot \mathbf{P}_j^* \right\}$$

ここで S_j は格子点 j における単位時間あたりの発生熱量、 \mathbf{P}_j は点 j において誘起された双極子モーメント、 $\boldsymbol{\alpha}_j$ は分極率、 ω は角周波数、 k は波数である。

2. ナノ領域の温度測定法の開発

図2に示すようなアンチストークス蛍光を用いて液体中のナノ領域の温度測定を測定する光学系を作製して、光吸収による温度上昇の測定を行う。SF11 ($n = 1.78$) の高屈折率ガラスプリズムを ATR 配置した。色素溶液セルをプリズムの底に装備した。セルの厚さは3mmであり、これはシリコンゴムによって支持されている。色素はローダミン101 (Rh101) であり、これはエタノールに1mMの濃度で溶解した。2つのレーザーを使用した。1つは、

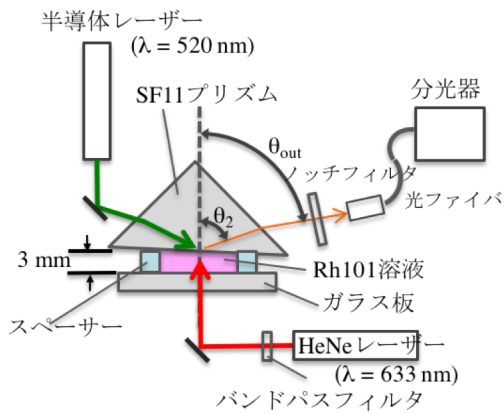


図2 用いた光学系

緑色ダイオードレーザー(520nm, 30mW)である。それは界面を加熱するために使用された。光は、プリズムの底部で局部的に溶液の温度を上昇させるために、ATR 条件において入射角 53.9° でプリズムに入射した。エバネッセント光のみが Rh101 色素溶液に浸透して吸収され、プリズムの底部で局部的に加熱される。他は、アンチストークスルミネッセンスのために色素を励起するための 633nm (3mW) の HeNe レーザーである。直径 1mm のバンドル光ファイバを用いて、エバネッセント蛍光を検出した。バンドル光ファイバは、 -50°C に冷却された CCD カメラ (DV401-BV, Andor) を用いて、アンチストークスルミネッセンスを分光計 (MS127, Oriel) で検出した。

3. 光熱メタマテリアルの創成

光を強く吸収するメタマテリアルとして自然界に存在するナノ構造を用いる。蓮や里芋の葉を基板上に固定して、10~30nm 厚の金薄膜を蒸着して作製した。得られたメタマテリアルは SEM による表面構造観察、反射吸収測定そして散乱分光などを行った。

4. 研究成果

1. 計算機シミュレーション法の開発

図3に示すようなガラス基板上に配置された金属セミスシェル構造とナノロッドの光吸収による温度上昇の様子の計算を行った。

それぞれのナノ構造のプラズモン共鳴波長の連続光を入射した時のピコ秒領域における温度変化の様子を図4に示す。この時の入射光強度は 100 kW/cm^2 である。セミスシェル構造では誘起された分極モードに起因して金属シェルの再下端で熱が発生し、天頂部に向けて熱が拡散している様子がみとれる。一方でナノロッドでは中心部で熱が発生し端にむけて熱が拡散している。またこの時間領域では金属以外の部分 (SiO_2 微小球、ガラス基板、周囲の空気) には熱がまだ伝達しないこともわかる。すなわちフェムト秒やピコ秒パルスレーザーを用いることでコア部材や基板素材に影響を与えずに選択的に金属部分を光照射で構造変形できる可能性があることがわかった。

さらに詳細な検討をおこなったところ、セ

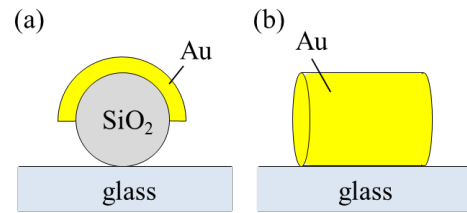


図3. 計算を行ったナノ構造 (a)金属セミスシェル構造 (コア: SiO_2 直径 100nm、シェル: Au 膜厚 20nm) (b)ナノロッド (Au 半径 20nm、長軸長さ 100nm)

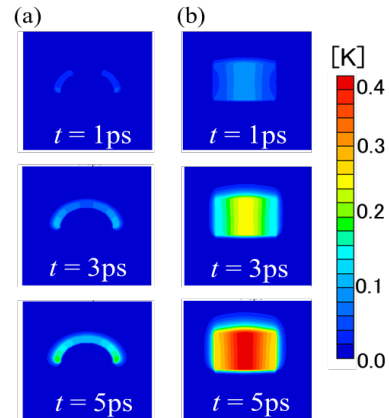


図4. ピコ秒領域における熱拡散の様子 (a)セミスシェル構造 (b)ナノロッド

ミスシェル構造は基板への熱リークが少なくナノ構造自身の温度を効率よくあげられるナノ構造であることをシミュレーションによって実証することができた。このことはセミスシェル構造が光照射による構造変形を容易に起こせるナノ構造であることを意味している。一方で、ナノロッドは生じた熱を効率的に周囲に伝達できることから光熱治療などの用途に適したナノ構造であることが示された。このようにナノ構造を適切に選択することによってプラズモン共鳴吸収によって生じた熱を周囲へ伝えたり、逆にナノ構造に閉じ込めたり

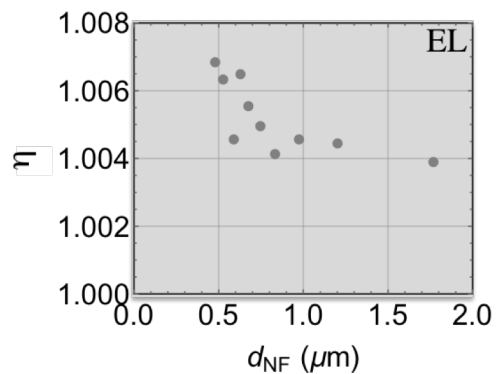


図5 界面からの距離 d_{NF} と温度比 η

することが可能であることを本シミュレーターによって確認することができた。

2. ナノ領域の温度測定法の開発

図5に界面からの距離の関数として温度比を測定した結果を示す。温度比 η は、光照射後のアンチストークス蛍光強度を光照射前のそれで割ったものであり、比が大きいほど温度は高い。界面からの距離に従って温度が下がる様子が観測されている。この手法がナノ領域の温度測定法として用いることができることがわかった。

3. 光熱メタマテリアルの創成

図6(a)に蓮の葉の表面に10nmの厚さでスパッタリングした試料の写真を示す。全体的に黒くなっていて、反射率が低くなっており、可視光領域で黒体として動作していることがわかる。図6(b)に表面の走査型電子顕微鏡像を示す。表面に複雑なナノ構造を持ち、それらが広い波長領域にわたる低反射率の起源となっていることがわかった。今後、これを熱の発生や黒体放射を利用した冷却材料として利用する研究に展開する予定である。

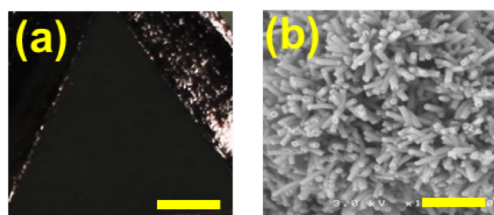


図6 (a) 光熱メタマテリアルの写真 (バーは1cm) (b) 表面のSEM像 (バーは1 μ m)

参考文献

① B. T. Draine, *Astrophys. J.* **333**, 848 (1988).

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 8 件)

① Pham Tien Thanh, Ken Yamamoto, Ryushi Fujimura, and Kotaro Kajikawa, "All optical bistability device with counterclockwise hysteresis using twisted nematic liquid crystals on metal-insulator-metal structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 092202 (2014).
DOI: 10.7567/JJAP.53.092202

② Yuusuke Ebihara, Ryoichi Ota, Takahiro Noriki, Masayuki Shimojo and Kotaro Kajikawa, "Biometamaterials: Black

Ultrathin Gold Film Fabricated on Lotus Leaf", *Sci. Reports*, **5**, 15992 (2015).
DOI: 10.1038/srep15992

③ Ken Yamamoto, Ryotaro Togawa, Ryushi Fujimura and Kotaro Kajikawa, "Local temperature variation measurement by anti-Stokes luminescence in attenuated total reflection geometry", *Opt. Express*, **24**, 19026-19031 (2016).
DOI: 10.1364/OE.24.019026

④ Yuusuke Ebihara, Yuta Sugimachi, Takahiro Noriki, Masayuki Shimojo, and Kotaro Kajikawa, "Biometamaterial: dark ultrathin gold film fabricated on taro leaf", *Opt. Mat. Express*, **6**, 1429-1435 (2016).
DOI: 10.1364/OME.6.001429

[学会発表] (計 31 件)

① Kotaro Kajikawa, "Bio-metamaterial: Black Ultrathin Gold Film Fabricated on Leaves of Plants" Sep. 28 (2016), International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2016, Tsukuba International Congress Center, F-3-01 (招待講演)

② R. Togawa and K. Kajikawa, "Local Refrigeration by Evanescent Anti-Stokes Luminescence", The 14th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-14) Tu-9P-94, Sep. 6 (2016), Act City Hamamatsu Concert Hall & Congress Center, Hamamatsu, Japan.

③ Kotaro Kajikawa and Hisashi Karube, "Blackbody Metamaterial Composite film of Nanoparticle and Polymer", 8th International Congress on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2017) P1, July 25, 2016, Torremolinos Congress Center, Spain

④ 山本賢、外川 遼太郎、藤村 隆史、梶川 浩太郎 「ATR 法によるアンチストークス蛍光を用いた局所的な温度変化の測定」第77回応用物理学会秋季学術講演会 朱鷺メッセ 2016年9月13日、13p-C302-11

⑤ 外川 遼太郎、梶川 浩太郎、エバネッセント光領域のレーザー冷却、日本光学会 ナノオプティクス研究グループ 第22回研究討論会、2016年3月1日(火)、東京農工大学科学博物館 本館

⑥ Yuusuke Ebihara, Ryoichi Ota, Takahiro Noriki, Masayuki Shimojo, Kotaro

Kajikawa, Bio-metamaterial: Black Ultrathin Gold Film Fabricated on Lotus Leaf, The 9th International Conference on Nanophotonics, Oral-33 March 24, 2016, Academia Sinica, Taipei, Taiwan.

(3) 連携研究者
なし

(4) 研究協力者
なし

⑦ Ryotaro Togawa and Kotaro Kajikawa, Local Refrigeration by Evanescent Anti-Stokes Luminescence, The 9th International Conference on Nanophotonics, P-10-01 March 23, 2016, Academia Sinica, Taipei, Taiwan.

⑧ 海老原 佑亮、下条 雅幸、梶川 浩太郎 蓮の葉をバイオテンプレートに使用した黒体メタマテリアル 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 12a-A12-11 2015 年 3 月 12 日 東海大学

⑨ R. Fujimura, S. Shibata, O. Takhiro, and R. Sato, "Optically tunable plasmonic resonance in semi-shell nanostructures for plasmonic optical memory," The 26th International Symposium on Optical Memory, 2016 年 10 月 18 日, 京都リサーチパーク (京都)

⑩ 松森基真, 佐藤諒真, 藤村隆史, "アルミニウムセシエル構造の熱安定性とプラズモン吸収スペクトル特性," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜 (神奈川)

[図書] (計 1 件)

① 梶川浩太郎 著 「先端機能材料の光学」 (2016 年 12 月 20 日, 内田老鶴圃)
全 223 ページ

[産業財産権]
なし

[その他]
ホームページ:
<http://www.opt.ip.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶川 浩太郎 (KAJIAKWA KOTARO)
東京工業大学・工学院・教授
研究者番号: 1 0 2 1 4 3 0 5

(2) 研究分担者

下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号: 0 0 2 4 2 3 1 3

藤村 隆史 (FUJIMURA RYUSHI)
宇都宮大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 5 0 3 6 1 6 4 7