

金ナノ粒子の光加熱により生成する マイクロ・ナノバブルの顕微鏡観察*

Microscopic Study of Microbubbles Generated by Photoexcitation of Gold Nanoparticles

柳谷伸一郎**

Shinichiro YANAGIYA

Key words microbubble, photothermal, atomic force microscopy, optical microscopy, in-situ observation

1. はじめに

近年、ナノからマイクロスケールの大きさをもつ微小なバブル（ファインバブル/ウルトラファインバブルやマイクロバブル/ナノバブルなどと呼ばれる）が注目されている¹⁾。農業、水産業における生育の促進効果、工業や医療における界面活性剤等の薬剤フリーな洗浄能力の向上等、幅広い分野での効果が報告され²⁾、また、バブル水発生装置が一般に販売されているのを見掛けるようになった。バブル水の作製方法としては、ガスの微細化による方法や、液体と気体の攪拌による方法などいくつか報告されている。これに対し、本稿では金属ナノ粒子の熱プラズモニクスにより生成する微小バブルの観察を行った。

金属ナノ粒子に光を照射すると、局在表面プラズモンによってある特定波長での吸収が起こる。吸収された光は、光熱変換により粒子近傍に時間的・空間的に局在化した熱をもち、加熱された周囲液体の蒸発によってバブルが生じる。金ナノ粒子は体積が非常に小さく、温度が数百度になるにもかかわらず、熱量は小さいため数ミクロンの距離で常温に戻り、消光後は速やかに排熱される³⁾⁻¹¹⁾。このため、局所ナノ熱源としてガン治療などへの応用が期待される¹²⁾¹³⁾。溶液中に分散した金ナノ粒子の光加熱によるナノバブルを観察する方法としては、光散乱の時間分解分光法があり、300℃以上に加熱された水⁶⁾や金ナノ粒子自体の融解温度（1337 K）に達する¹¹⁾ことなどが報告されている。

また、金ナノ粒子を基板上に分散することで、光加熱された粒子の光学顕微鏡法による直接観察が報告されている¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。溶液中に金ナノ粒子が浮遊しているときは、レーザーが金ナノ粒子に当たったときバブルが発生するが、その場所や当たった粒子の数をコントロールすることは難しい。これに対して、ガラス基板上に金ナノ粒子を分散さ

せることや、金ナノ構造をパターンニングすることによって、レーザー加熱の際のバブル生成場所をコントロールすることが可能となる¹⁷⁾。ナノ粒子の分散密度を変えることによって、光加熱による温度場が隣と重なり合ったとき、ナノ粒子一つから生成するナノバブルは、複数の粒子によって加熱され、マイクロバブルへと成長する¹⁴⁾。

近年、光学顕微鏡のステージに置くことが可能なヘッドをもつ原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）が市販されるようになり、透明なサンプルの液中観察において、mm から nm へのシームレスな顕微鏡観察が可能になった¹⁸⁾⁻²¹⁾。本稿では、レーザー加熱された金ナノ粒子から発生するバブルの光学顕微鏡/原子間力顕微鏡を用いたその場観察法について紹介する。

2. バブルの熱力学

バブルは熱力学的には、「液相（もしくは固相）に囲まれた気相」と定義される。バブルは自然界に存在し、その物理学的特性については古くから研究がされている。本稿で取り扱うバブルの模式図を図1に示す。微細バブルは液体中の気体であるため、界面が存在しその熱力学量は界面自由エネルギー γ で表現される。バブルが単一で存在するとき、気液界面の自由エネルギーに対して、以下の

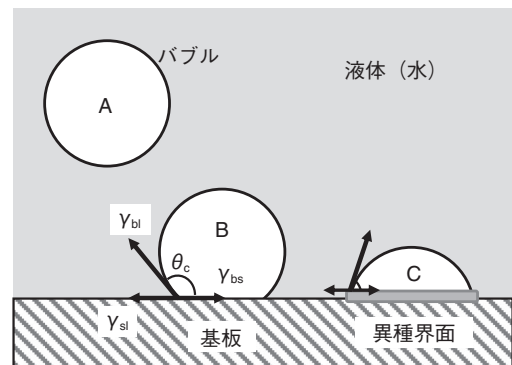


図1 液中で孤立したバブル（図中 A）、基板に付着したバブル（B）、異種界面（C）に付着したバブルの模式図を示す。

*原稿受付 平成 29 年 4 月 21 日

**徳島大学理工学部情報システム（徳島県徳島市南常三島町 2-1）

Laplace の式が成り立つ.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

ここで、 ΔP は界面内外の圧力差、 R は半径である。バブルの大きさが小さいほど平面な気液界面と比較して圧力差が大きくなり、熱力学的には不安定な状態になる。逆に、バブルが大きくなるほどその密度差によって浮力が増し、液の上面に到達して消えてしまう。バブルは熱力学的には不安定な存在であり、その寿命が重要な検討課題である。

次に、バブルが基板 (図 1B) もしくは異物界面 (基板と比較して疎水的な界面と仮定する, 図 1C) に付着した状態を考える。このとき界面では Young の式が成り立つ。

$$\gamma_{sl} = \gamma_{bs} + \gamma_{bl} \cos \theta_c \quad (2)$$

ここで、 γ_{sl} , γ_{bs} , γ_{bl} は、基板もしくは異物 (s) と液体 (l), バブル (b) の間における界面自由エネルギーを示す。接触角 θ_c は基板と水との相互作用で変化する。基板が親水的であれば接触角が大きく (図 1B), 疎水的な条件では接触角が小さくなる (図 1C)。空気中の液滴が基板に付着したときに、基板の疎水性/親水性と液滴の形に対してちょうど逆の関係にあるところは注意が必要かもしれない。図 1C のように接触角が小さい (より疎水的な界面に接触した) ナノバブルは表面ナノバブル (Surface Nano Bubble) と呼ばれ、液中でも比較的安定的に存在し、原子間力顕微鏡での観察が報告されている²²⁾。

微細バブルの洗浄効果はバブルの界面自由エネルギー、寿命が重要なパラメータで、溶液およびバブルの種類、バブルの大きさによって決まると考えられる。この寿命や表面自由エネルギーは、光学顕微鏡法や原子間力顕微鏡法により直接観察が可能である。

3. 実験方法

図 2 に本研究で用いた装置の概要を示す。AFM ヘッド (NanoWizard II, JPK instruments) は、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (Laser Confocal Microscope combined with Differential Interference Microscope: LCM-DIM, IX-71 with FV-300, オリンパス) のステージに載せた²³⁾。金ナノ粒子の加熱用や光学的観察用、さらに AFM の制御用など、本装置ではサンプルおよび対物レンズを通るいくつかの光路 (Optical Path, OP) が存在し、レーザー波長等が互いに影響を及ぼさないようにする必要がある。加熱用レーザーは、473 nm の青色ダイオードレーザー (TC20-4730-4.5, NEOARK Corp) を使い、倒立型顕微鏡のバックポートから入射し対物レンズを通して試料に照射した (OP1)。光学顕微鏡の Wide field 観察用には、落射のハロゲンランプを用い、CCD カメラで記録した (OP2)。倒立型顕微鏡を通る光はすべて対物レンズ (Olympus LUCPLNSPAPO: 40×, NA 0.60) を通して照射、検出を行った。AFM はカンチレバーを光てこ方式で制御しており、本装置では赤外線レーザー (800 nm) を使用した。この AFM 制御用レーザーや照射用レーザーは、観察に邪

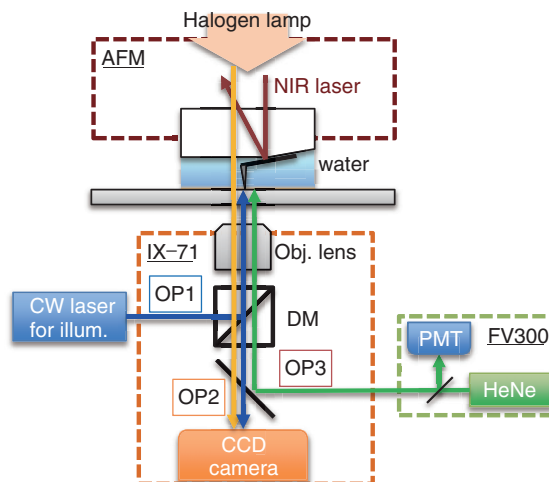


図 2 LCM-DIM/AFM 装置の概略図。本稿では紙数の都合で割愛するが、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM) には 488 nm (アルゴン)、543 nm (HeNe) のレーザーを使い、PMT で画像を取得した。

魔な場合もあるので、適宜フィルターを光路の途中に入れるなどした。

表面に金ナノ粒子 (直径 60 nm) を 1 層吸着させたガラス板をステージに載せ、その上に精製水を滴下した。AFM のカンチレバーホルダーは、ガラスブロックの形状をしており、隙間に精製水を満たした。金ナノ粒子層にレーザーの焦点を合わせることでバブルを発生させた。照射したレーザーのパワー密度は ~ 20 mW (peak power density < 25 mW μm^{-2}) で、焦点深度に対して金ナノ粒子の直径程度の精度でレーザーの焦点を合わせることは難しいため、実際には観察位置を変えるたびにバブルの生成を一度確認してから実験を行った。

AFM による表面像は、レーザー照射前後で観察した。観察範囲は $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ から $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ で、スキャン速度は 0.3~1.0 Hz の条件下で観察を行った。フォーススペクトルについても検討を行った。実測されるのはピエゾの変位 (Z_p) に対するカンチレバーに働く力であるので、カンチレバー自体の変位 (Z_c) の差分をとることで、実際の変位 (D) を求めた²³⁾。

$$D = Z_p - Z_c \quad (3)$$

カンチレバーの感度は 33 nm V^{-1} (OMCL-AC200, バネ定数 $7 \sim 11$ N/m) で、ここから、実際のチップの移動距離に対するカンチレバーに働く力 (= サンプルの反発力) を求めた。

4. 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡によって観察したプラズモニックマイクロバブルを 図 3a に示す。ガラス層に付着した金ナノ粒子は、局在表面プラズモンの影響で少し赤みがかっているが、透過光観察に十分な透明度をもっている。レーザーパワー密度 $10 \sim 25$ mW μm^{-2} 、レーザー径が約 $1\mu\text{m}^2$ に対し

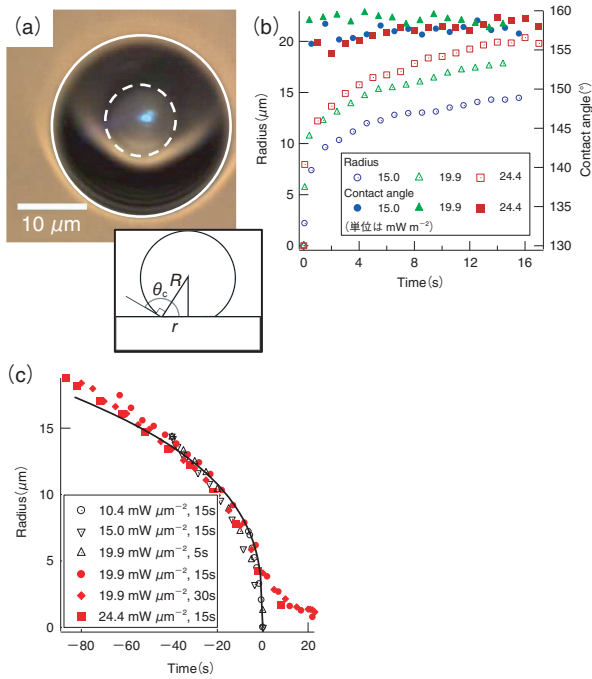


図3 (a) 成長・縮小する光熱マイクロバブルの光学顕微鏡像と側面からの模式図 (b) 成長するバブルの半径および基板との接触角 (c) 収縮するバブル半径の経時変化

て、数十 μm のバブルが観察された。バブルは基板に対してある面積接触しており、そのときの接触角は以下の式で求められる。

$$\theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{r}{R}\right) + \frac{\pi}{2} \quad (4)$$

ここで、 R と r は図 3a におけるバブルの半径と接触面の半径を表す (図 3a 右下図)。成長するバブルに対して、バブルの半径および接触角の経時変化を図 3b に示す。バブルはレーザー照射直後に顕微鏡で観察できる大きくなり、その後大きくなるとともに成長速度が小さくなっていった。時間分解分光による研究¹¹⁾では、ナノ秒でナノメートルサイズのバブルの発生が報告されており、バブルの発生から 10 秒程度で成長速度が百万分の一になると考えられる。成長速度はレーザー強度密度に依存しているのに対し、接触角はバブルが成長している間 155~160° の値を保っていた。これは、各界面自由エネルギーがつり合っていることを意味し、レーザー照射中はバブルの特性 (組成、内部圧力など) に変化がないと考えられる。

レーザーを off にすると、速やかにバブルは小さくなっていったが、その縮小速度は成長速度と比べて緩やかな速度であった。図 3c に各レーザー照射時間、光強度を変化させたときの縮小速度を示す。Baffou らは収縮するバブルが Henry の法則に従い、半径の 3 乗 (体積) と時間は以下の関係式で説明できること、すなわち、バブルの収縮速度の律速過程は、バブルとして析出した溶存気体が再び液体に溶解することであることを明らかにした²⁰⁾。

$$a(t)^3 = -\frac{6RTD\gamma}{P_\infty K}t + \text{const.} \quad (5)$$

ここで、 γ は表面張力、 RT は熱エネルギー、 D は拡散係数、 P_∞ は圧力、 K は係数を示す。図 3c 中の曲線は $a \propto \sqrt[3]{-t}$ で、今回の実験値とよく合っていることが分かる。一方、レーザー光強度が強くと、照射時間が長くなると縮小速度の減少 (寿命の延長) が観察された。これについては、次の AFM の結果と併せて検討を行う。

光学顕微鏡によるマイクロバブルのその場観察実験から、界面自由エネルギーの測定によるバブルと基板との相互作用について理解ができた。成長速度、収縮速度の測定から、レーザー照射によって金のナノ粒子が加熱され、蒸気バブルが発生すること、レーザーを停止すると熱は速やかに引き、バブルの縮小速度は、水に析出した溶存気体が水に再溶解する過程が律速となることが分かった。

5. 原子間力顕微鏡観察

原子間力顕微鏡を用いてナノバブルを観察する際には、以下の点に注意して実験を行う必要がある。

(1) 一般的な AFM の測定範囲は、横方向が 1~100 μm に対して高さ方向 (像の高低差) は最大でも 10 μm 以下にする必要がある。バブルは球体であるため、AFM の測定のためには数 μm 以下になるようにサイズを調整する必要がある。

(2) 一般的な AFM では、二次元の画像を得るには 10 数分程度の時間を必要とするが、CW レーザーで加熱した場合は観察中に大きさが変わるため、十分に変化が小さくなるような条件の最適化が必要となる。

(3) 光加熱用レーザーとカンチレバー制御のためのレーザーが混在するため、測定が難しいだけでなく装置自体にダメージがある場合も考えられ、注意が必要である。

以下、AFM を使った光熱バブルの実験例を紹介する。まず、レーザー照射前後の金ナノ粒子表面像を図 4a に示す。このとき、レーザー強度は 2.5 mW m⁻² でレーザー焦点付近で数十 nm の大きさのバブルが複数観察された。また、焦点中心での凹みは、数 μm の大きさになったバブルがチップによって脱離したと考えられる。実際に、AFM でスキャンしている様子は同時に光学顕微鏡でモニターしていたが、数ミクロンのバブルがチップ付近で浮遊していた。この実験は、レーザーの強度だけでなく焦点位置や照射時間、さらにはチップの表面状態が金ナノ粒子やバブルと適切に相互作用しないといけないため、現在のところ再現性ある実験をすることが難しい。今後、さらなる装置の改良や測定条件の最適化が必要であると考える。

図 4b に、カンチレバー先端にマイクロバブルを付着させたときのフォースカーブを示す。バブルが基板に押し込まれるときの傾きは 0.05~0.1 N/m であった。これは、気液界面の表面張力 0.07 N/m を表していると考えられる。

次に、図 3 で観察されたバブルが小さくなった後の残存物の AFM 像、高さプロファイル、およびそのフォースカ

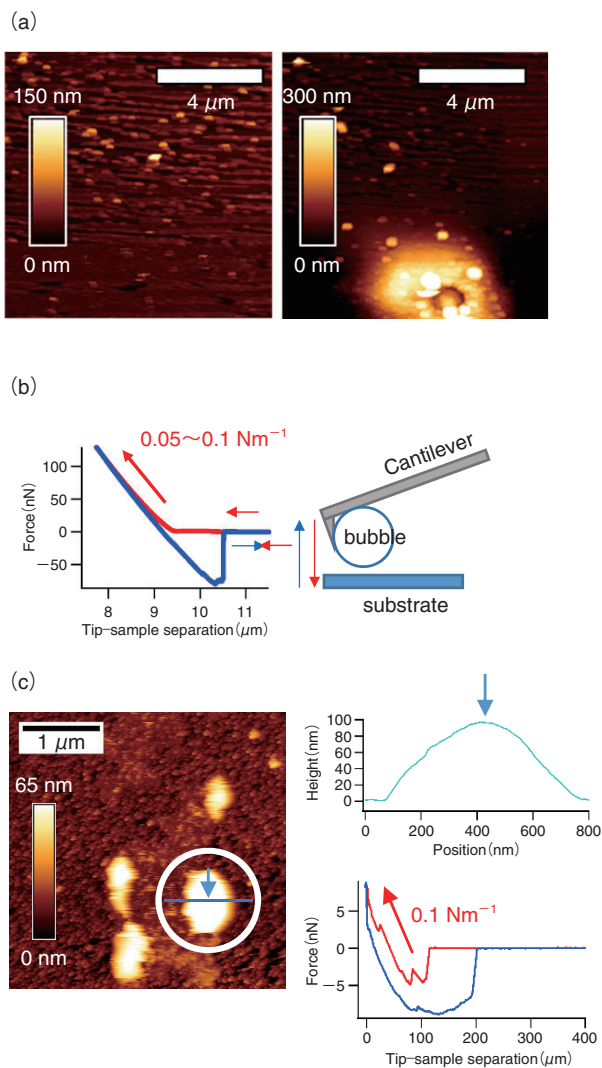


図 4 (a) 原子間力顕微鏡を使った金ナノ粒子表面観察とレーザー加熱によるナノバブルの生成 (b) カンチレバーに吸着したバブルのフォースカーブ測定 (c) 図 3 でマイクロバブルを生成-消滅させた場所での残存物の表面観察とフォースカーブ測定

ープを図 4c に示す。残存物はバブルの収縮後すぐに観察し、フォースカーブの取得まで 30 分以内にすべての測定を終えた。残存物のフォースカーブで得られた傾きは、約 0.1 N/m とバブルとほぼ同じ値を示していた。しかしながら、これを乾燥-再注水したところ残存物はそのまま消えずに残っており、純粋なバブルではないと考えられ、実際そのときのヤング率の値は、それぞれバブルとは異なる値を示した。組成分析等の結果から、金ナノ粒子の固定に使用しているシランカップリング剤等が過熱により凝集し残存物となっていたこと、それにバブルが貼り付いて寿命が延びていたと考えられる。

6. ま と め

本稿では、金ナノ粒子の CW レーザー光加熱によって得られる微小なバブルの顕微鏡観察を紹介した。バブルは

金ナノ粒子基板に付着したため、一つのバブルの生成から消滅までその場観察することができた。また、2種類の顕微鏡を使った研究により、バブルの表面張力、基板とバブルの界面自由エネルギーやバブルの寿命についての定量的な議論を行うことができた。これらの知見は、現在さまざまな応用が検討されているマイクロ・ナノバブルの特性解明への一助になると考える。

謝 辞

本研究において、金ナノ粒子を表面分散したガラスの調製やその熱プラズモニクスについてご指導、ご助言いただきました徳島大学理工学部橋本修一教授、堀内加奈技術職員には謝意を表したいと思います。本研究の一部は、科学研究費基盤 C (ナノ領域のみを加熱する光熱変換素子の開発と医療応用, 15K04679) の援助を受けて行われました。

参 考 文 献

- 1) 大成由音ほか: マイクロバブル (ファインバブル) のメカニズム・特性制御と実際応用のポイント, 情報機構, (2015).
- 2) 寺坂宏一, 氷室昭三, 安藤景太, 秦隆志: ファインバブル入門, 日刊工業新聞社, (2016).
- 3) J. Neumann and R. Brinkmann: Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses, *J. Biomed. Opt.*, **10** (2005) 024001.
- 4) J. Neumann and R. Brinkmann: Nucleation Dynamics around Single Microabsorbers in Water Heated by Nanosecond Laser Irradiation, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 114701.
- 5) V. Kotaidis and A. Plech: Cavitation Dynamics on the Nanoscale. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 213102.
- 6) V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer and A. Plech: Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 184702.
- 7) E.Y. Lukianova-Hleb, and D.O. Lapotko: Influence of Transient Environmental Photothermal Effects on Optical Scattering by Gold Nanoparticles. *Nano Lett.*, **9** (2009) 2160-2166.
- 8) E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R.A. Drezek, J.H. Hafner and D.O. Lapotko: Plasmonic Nanobubbles as Transient Vapor Nanobubbles Generated around Plasmonic Nanoparticles. *ACS Nano*, **4** (2010) 2109-2123.
- 9) S. Hashimoto, D. Werner and T. Uwada: Studies on the Interaction of Pulsed Lasers with Plasmonic Gold Nanoparticles Toward Light Manipulation, Heat Management, and Nanofabrication. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **13** (2012) 28-54.
- 10) G. Baffou and R. Quidant: Thermo-plasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nano-Sources of Heat. *Laser Photon. Rev.*, **7** (2013) 171-187.
- 11) T. Katayama, K. Setoura, D. Werner, H. Miyasaka and S. Hashimoto: Picosecond-to-Nanosecond Dynamics of Plasmonic Nanobubbles from Pump-Probe Spectral Measurements of Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles, *Langmuir*, **30** (2014) 9504-9513.
- 12) D. Lapotko: Plasmonic nanobubbles as tunable cellular probes for cancer theranostics, *Cancers*, **3** (2011) 802-840.
- 13) E.Y. Lukianova-Hleb, X. Ren, D. Townley, X. Wu, M. Kupferman and D. Lapotko: Plasmonic nanobubbles rapidly detect and destroy drug-resistant tumors, *Theranostics*, **2** (2012) 976-987.
- 14) Z. Fang, Y.R. Zhen, O. Neumann, A. Polman, F.J. Garcia de Abajo, P. Nordlander and N.J. Halas: Evolution of Light-Induced Vapor Generation at a Liquid-Immersed Metallic Nanoparticle. *Nano Lett.*, **13** (2013) 1736-1742.

15) K. Setoura, D. Werner and S. Hashimoto: Optical Scattering Spectral Thermometry and Refractometry of a Single Gold Nanoparticle under CW Laser Excitation. *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 15458-15466.

16) K. Setoura, Y. Okada and S. Hashimoto: CW-Laser-Induced Morphological Changes of a Single Gold Nanoparticle on Glass: Observation of Surface Evaporation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 26938-26945.

17) G. Baffou, J. Polleux, H. Rigneault and S. Monneret: Super-Heating and Micro-Bubble Generation around Plasmonic Nanoparticles under cw Illumination. *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 4890-4898.

18) R.J. Owen, C.D. Heyes, D. Knebel, C. Röcker and G.U. Nienhaus: *Biopolymers*, **82** (2006) 410.

19) S. Yanagiya and N. Goto: Hybrid observation of crystal growth using laser confocal microscope with atomic force microscope, *Journal of Crystal Growth*, **312** (2010) 3356-3360.

20) S. Yanagiya and N. Goto: Joint Operation of Atomic Force Microscope and Advanced Laser Confocal Microscope for Observing Surface Processes in a Protein Crystal, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2** (2012) 210-214.

21) S. Yanagiya and N. Goto: Interference Phenomena Observed on an Atomic Force Microscope Cantilever by Laser Confocal Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 08LB17.

22) N. Hain, D. Wesner, S.I. Druzhinin and H. Schönherr: Surface Nanobubbles Studied by Time-Resolved Fluorescence Microscopy Methods Combined with AFM: The Impact of Surface Treatment on Nanobubble Nucleation, *Langmuir*, **32** (2016) 11155-11163

23) G. Sasaki, T. Matsui, K. Tsukamoto, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara and K. Nakajima: *J. Cryst. Growth*, **262** (2004) 536.



柳谷伸一郎
 1998年東北大学理学研究科物理学専攻博士前期課程修了。1999年同博士後期課程中途退学。徳島大学工学部光応用工学科助手。2005年徳島大学論文博士(工学)取得。専門は光機能材料の結晶成長, 表面科学, 応用光学, 2013年よりIEEE Photonics Journal 編集委員。