

## 1D19 金ナノネックレスと巨大金ナノ球の創製とその生成メカニズム

広島大自然<sup>1</sup>, 広島大院理<sup>2</sup>, JSTさきがけ<sup>3</sup>  
○齋藤健一<sup>1,2,3</sup>, 南孝将<sup>2</sup>, 山村知玄<sup>2</sup>, 加治屋大介<sup>1</sup>

**【序】** パルスレーザー照射によるナノ物質の創製には、大別して2つの過程が重要である。一つは照射するレーザーの強度・パルス幅・波長である。もう一つは光照射後の緩和過程—1) ガス状物質の噴出, 2) ナノ物質の冷却, 3) ナノ構造のビルドアップ—である。我々は、ナノ物質の「冷却」と「ビルドアップ」に注目し、反応雰囲気を超臨界流体を導入しナノ物質を生成する手法を開発した [1]。この手法の特徴は、①密度により、ナノ粒子生成の雰囲気を気体的～液体的環境に設定できる、②密度を変えてアブレーションすると、物性の異なるナノ粒子が生成する、③制御された密度でアブレーションのメカニズムを検討できる、④融点の高い固体のナノ粒子を数分で得られる、⑤保護剤が表面についていない清浄なナノ粒子が得られる、である。我々の最近の研究より、可視領域で赤・黄・緑に発光するシリコンナノ結晶や、新規な金ナノ構造体の創製が確認された。また、これらナノ構造体の形状、サイズ、電子状態は、アブレーション時の密度でコントロールできた [1-3]。

本研究では、超臨界流体中で生成した金ナノ粒子の *in situ* 吸収スペクトル測定、スペクトルシミュレーション、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観測、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測、小角 X 線散乱計測より、生成したナノ粒子の構造解析と生成メカニズムの検討を行った。その結果、生成した金ナノ粒子は約 20 nm の金ナノ球が数  $\mu\text{m}$  連なったナノネックレス構造と、直径 500 nm の巨大金ナノ球が主成分であることがわかった。また、これらナノ構造体の生成量は密度に依存し、その分岐比は超臨界流体の密度に顕著に依存した。以上の超臨界流体中で生成した新規金ナノ構造体の生成メカニズムについて検討した。

**【実験】** 温度 37.1 °C の超臨界 CO<sub>2</sub> 中に金プレートを置き、Nd:YAG レーザー 2 倍波 (0.8 Jcm<sup>-2</sup>, 20 Hz, 5 ns) を 5 分間照射し金ナノ粒子を生成した (圧力: 4.29~14.5 MPa)。この条件下での実験は、換算温度  $T_r=1.02$  の等温条件下における換算密度  $\rho_r=0.2-1.7$  の実験に相当する。*in situ* 吸収スペクトル測定は、ハロゲンランプの光を光ファイバーで高圧セルへ導入し、アブレーション前後の透過スペクトルをマルチチャンネル検出器で分光し、ランベルトーベール側より吸収スペクトルを算出した。SEM, TEM, 小角 X 線散乱測定用の試料は、それぞれサンプルセル中にカーボン板、カーボン薄膜、カプトン膜を静置し、生成した金ナノ粒子を堆積させ作成した。

**【結果と考察】** 図 1 は、生成した金ナノ粒子の電子顕微鏡像である。図 1 (a) より、直径 500 nm の巨大ナノ球の生成が確認される。金

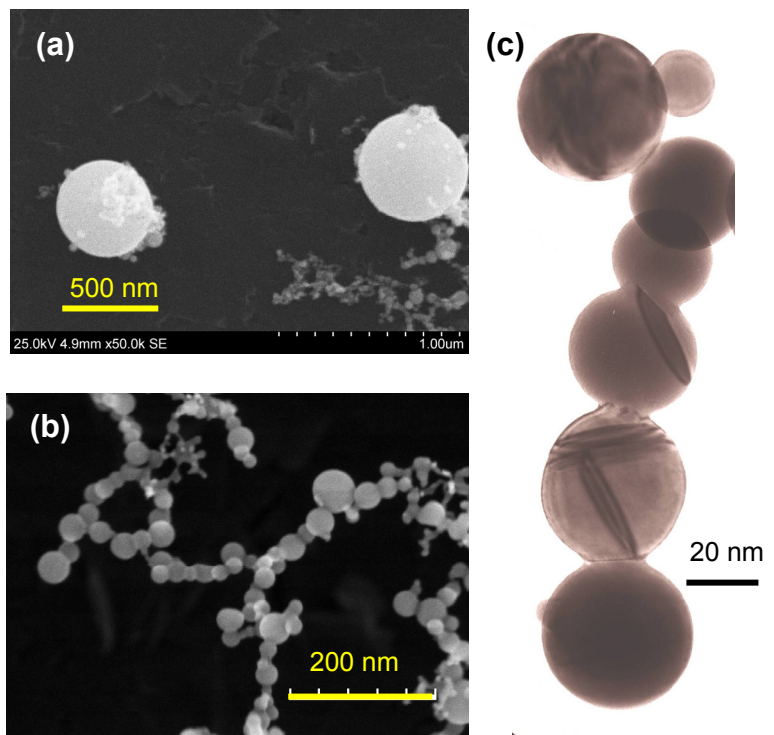


図 1. 生成した金ナノ粒子の電子顕微鏡写真(a)巨大金ナノ球 (直径 500nm) と(b)金ナノネックレスの SEM 像, (c)金ナノネックレス構造の TEM 像

ナノ粒子合成に通常用いられる液相還元法では、粒子サイズは直径100 nmが上限と考えられている。本研究では直径500 nmの金ナノ球が得られた。図2(b), (c)からは、直径約50 nmの金ナノ球がネックレス状に連なっている金ネックレスの創製が確認された。TEM像によると、ネックレスを構成しているナノ球は、約20 nmの程度の領域で互いの球を共有した金属結合で連結されている。

密度依存性を考察するために、アブレーション時の超臨界流体の密度を

変え実験を行った。生成したナノ粒子の電子顕微鏡写真より、巨大ナノ球の数と生成したネットワーク構造の量を画像解析した。図2は得られた結果である。低密度では金ナノネックレスが、高密度では巨大ナノ球が主成分であり、反応の分岐比が密度に大きく依存していることがわかる。

ナノ粒子の吸収スペクトルを様々な密度で測定し、スペクトルの密度依存性を検討した。図3より、表面プラズモン共鳴の吸収帯が520 nm近傍に観測されている。これは直径100 nm以下のナノ球に特徴的なバンドである。一方、600-800 nmの領域に、密度に依存する吸収バンドが観測される。スペクトル成分を考察するために、吸収スペクトルの特異値分解を行った。その結果、吸収スペクトルは2成分からなることが示された。2成分を検討するために、ミー理論より超臨界CO<sub>2</sub>に存在する金ナノネックレスのスペクトルシミュレーションを行った。その結果、1次元的なネックレス構造と3次元的なネックレス構造が混在し、それぞれ800 nm, 600 nmに吸収帯を持つことが示された。この結果はSEMにより観測されたナノ構造とよく対応した。

以上の内容とその他の結果と併せると、超臨界流体中で生成したナノ構造体は、1) レーザー照射後に金表面から金ナノ液滴が噴出、2) 液滴の余剰エネルギーが速く散逸してナノ球が生成（高密度）、余剰エネルギーで液滴が断片化しネットワーク構造へ変化（低密度）、3) ネットワーク構造の次元性は溶媒の壁の強さが大きく影響、と考えると実験結果を説明できた。

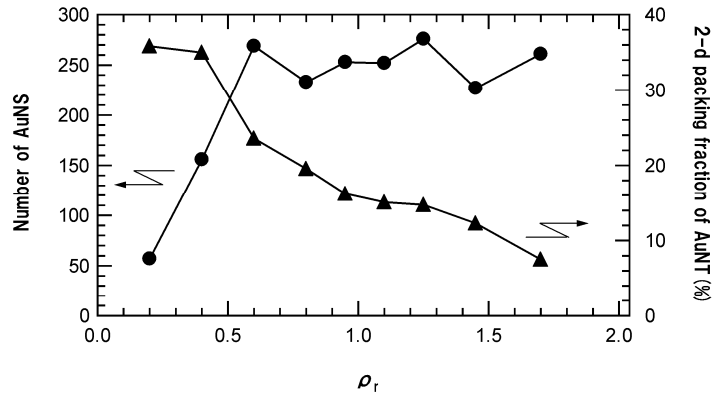


図2. 巨大ナノ球と金ナノネックレスの生成量の密度依存性

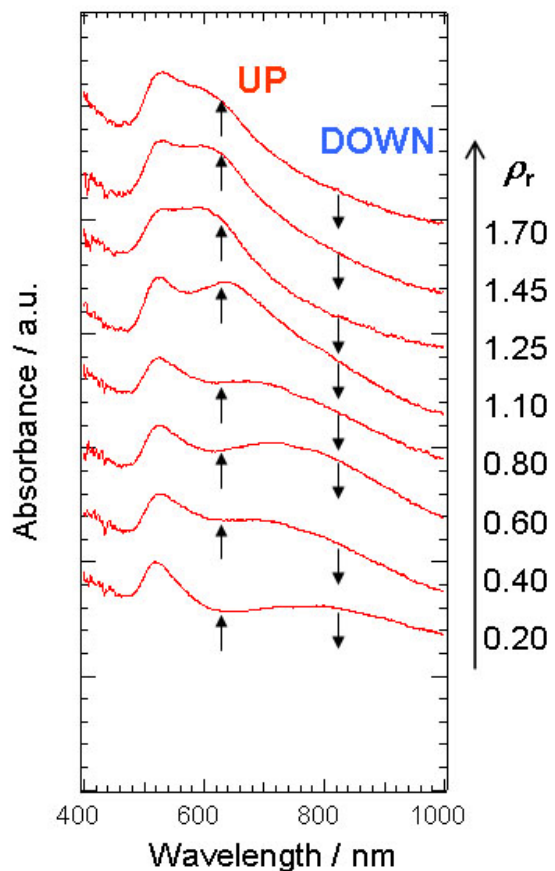


図3 金ナノ構造体の吸収スペクトルの密度依存性

参考文献：

- [1] K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* 109, 3731 (2005)
- [2] 南, 齋藤, 分子構造総合討論会 2006, 3P190,
- [3] 山村, 加治屋, 齋藤, 第一回分子科学会, 4P133 (2007).