

## 金ナノ粒子のパルスレーザー照射による構造変化

(東大院・総合) 武藤 仁美, 山田 邦寛, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】 アニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS,  $C_{12}H_{25}SO_4Na^+$ ) 水溶液中の金ナノ粒子に対してナノ秒パルスレーザーを照射すると、そのサイズ・構造が界面活性剤濃度やレーザー強度に依存して変化することが、これまでの研究より明らかにされている。本研究ではパルスレーザーを照射した時の構造変化のダイナミクスを知るために、単一レーザーパルス照射したときの挙動を明らかにした。そのために、サンプル溶液をマイクロサイズの液滴とし、レーザービームの焦点領域よりも十分に小さくすることによって、各粒子にそれぞれ一回のみパルスレーザーが照射される環境を整えた。このような条件下で金ナノ粒子を含むSDS水溶液のマイクロサイズの液滴に対して、パルスレーザーを単一ショット照射し、ナノ粒子の構造変化を吸収スペクトルと電子顕微鏡像から調べた。さらに、ある遅延時間をおいて2つのレーザーパルス照射し、その構造変化を調べた。

【実験】  $1 \times 10^{-4}$  M SDS溶液 10 ml中の金板に、パルスレーザー(1064 nm, 80 mJ/pulse)を照射し金ナノ粒子を含む水溶液を調製した。次に、ナノプロッタノズルからマイクロサイズの液滴を噴出させNd:YAGパルスレーザーの第2高調波(532 nm, 10 Hz, 30 mJ/pulse)と同期させた。レーザー照射後の液滴はマイクロチューブで採集した。得られた溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定、TEM像から粒子のサイズ・形態を観察した。さらに、同じ粒子に対して2つのレーザーパルス照射する実験を行った。1つ目のレーザーパルス(532 nm, 10 Hz, 30 mJ/pulse)と2つ目のレーザーパルス(532 nm, 10 Hz, 30 mJ/pulse)との間の時間差 $\Delta t$ を変化させ、金ナノ粒子の構造にどのような変化が生じるかを調べた(図1)。

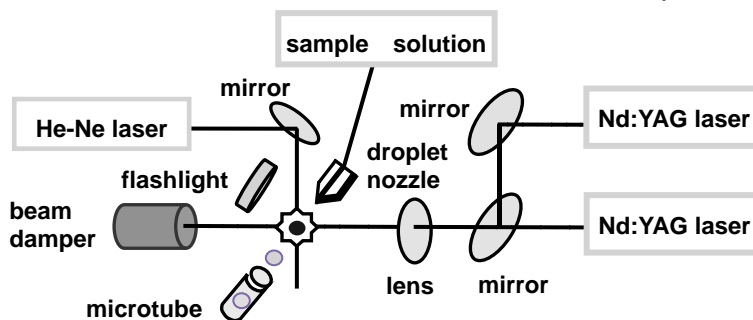


図1 装置概略図

【結果と考察】 **単一レーザーパルス実験**: レーザー照射によって、 $1 \times 10^{-4}$  M SDS溶液中においてはネットワーク化が生じ(図2(a))、 $1 \times 10^{-2}$  M SDS溶液中では微小化すること(図2(b))が確認された。金ナノ粒子の微小化では、 $1 \times 10^{-2}$  M SDS溶液中でパルスレーザー照射(30 mJ/pulse)すると平均粒径約4 nmの粒子になる。パルスエネルギーを一定にして、レーザーを照射する前と後との粒子サイズの関係調べた。金ナノ粒子は、照射されるレーザー強度が同じ場合、照射後の粒子は平均粒径約3~5 nmになることがわかった。また、粒子の微小化サイズが、照射されるレーザーの強度で決まることがわかった。これまでの知見、

及び今回の実験から、レーザー照射による金ナノ粒子の微小化のメカニズムは以下の通りである。まず、金ナノ粒子にレーザーパルスが照射されると、急速（数ps）に励起と緩和を繰り返す。パルス幅 10 nsの間に吸収した光子のエネルギーによって金ナノ粒子の格子温度が上昇し、熱イオン化によって、多価にイオン化される。その正に帯電した金ナノ粒子は静電的に不安定になるので、クーロン爆発により多重分裂する。この際、溶媒中に放出された電子は溶媒和電子になる。その寿命は約 100 ns (SDS  $1 \times 10^{-2}$  M)であることが過渡吸収スペクトル測定からわかっている。分裂後、高SDS濃度溶液中ではDS<sup>-</sup>によりナノ粒子はそのまま安定化される。一方、低SDS濃度溶液中では溶媒和電子が再び金ナノ粒子表面に戻り、金ナノ粒子は中性になる。よってナノ粒子間の静電反発力を失い逐次的に粒子間の融合が起こり、最終的にネットワーク構造が形成されると考えられる。実際、金ナノ粒子濃度が低くなると、ネットワーク構造の規模も減少することがわかった(図 3)。

**2 pulse照射実験:** 単一ショット実験から考察された構造変化のメカニズムをさらに検証するために、同じ粒子に対して2つのレーザーパルスを照射する実験を行った。1つ目のレーザーパルスと2つ目のレーザーパルスとの間の時間差 $\Delta t$ を変化させ、金ナノ粒子の構造にどのような変化が生じるかを調べた。図 4 は  $1 \times 10^{-2}$  M SDSに $\Delta t$ だけ遅延時間を持たせた2つのレーザーパルス(532 nm, 30 mJ/pulse)を照射したときの、520 nmの吸収と $\Delta t$ との関係である。この吸収強度が弱いときは粒径が小さいことを示している。 $\Delta t=0$ のときは1つのレーザーパルス(60 mJ/pulse)を照射するときとほぼ同じ吸収強度であった。 $\Delta t$ が増加するにつれ吸収強度も増加し、1  $\mu$ sでは1ショットだけ照射した場合と変わらなくなった。以上の結果を、金ナノ粒子の微小化のメカニズムにおいて考える。まず1つ目のレーザーパルスを照射すると金ナノ粒子は多価にイオン化する。この時に得た正の電荷量が分裂後のサイズを決定する。イオン化された際に放出された溶媒和電子は再び粒子に戻り、その寿命は約 100 nsである。溶媒和電子が戻るよりも早く、2つ目のレーザーを照射すると、粒子はさらに多価にイオン化されることになる。そのため粒子は1ショットだけレーザーを照射したときよりも小さくなっており、 $\Delta t$ が大きくなるほど、粒子のサイズが1ショットだけ照射した場合に近づくと考えられる。この結果は、過渡吸収スペクトル測定より得られた溶媒和電子の寿命の結果と、よい一致を示している。

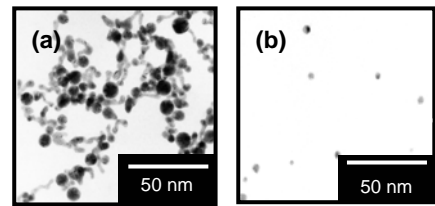


図 2 金ナノ粒子のネットワーク化と微小化

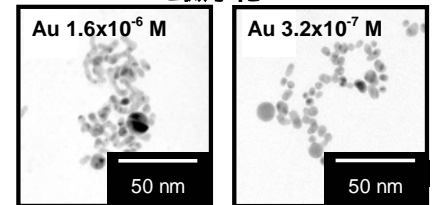


図 3 金ナノ粒子濃度とネットワーク構造の規模の関係

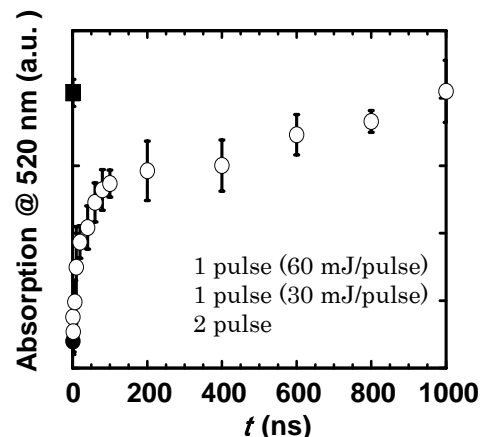


図 4 レーザー遅延時間と 520 nm での吸収強度の関係