

## レーザー照射による金ナノ粒子の微小化のメカニズム

(東大院・総合文化) 東海林真, 真船文隆

【序】高濃度の界面活性剤を含む金ナノ粒子の水溶液に対し、電子励起に共鳴する波長のレーザーを照射すると、金ナノ粒子が微小化する。そのメカニズムについてはいくつかの説が提唱されているが、詳しいことはわかっていない。

我々は、以前の研究で、SDS を含む金ナノ粒子水溶液のナノ秒パルスレーザー照射後の過渡吸収スペクトルを測定した。溶媒和電子に帰属されるピークが観測され、その生成量から、レーザー照射後に金ナノ粒子が多価に帯電していることがわかった。また、SDS 濃度が増加すると、溶媒和電子の量は増加し、同時により小さな粒子が生成することから、多価に帯電した金ナノ粒子がクーロン爆発によって微小化するという結論を得た。しかし、この実験は直接金のイオンを観測しておらず、間接的な方法であると言える。

本実験では、液体ビーム法、レーザー光イオン化及び飛行時間型質量分析器を組み合わせる用い、SDS を含む金ナノ粒子水溶液から放出されるクラスターイオンの質量スペクトルの、SDS 濃度依存性、照射レーザー波長依存性を測定し、金イオンを観測するという直接的な方法により金ナノ粒子の微小化のメカニズムについて解明することを目的とした。

【実験】10 ml の 0.05 M の SDS 水溶液が入っている容器中に置かれた金板に対し、Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm、10 Hz、90 mJ/pulse)を 3 時間照射し、レーザーアブレーションによって、金ナノ粒子の水溶液を生成した。得られた金ナノ粒子水溶液を、直径 20  $\mu\text{m}$  の連続液体流(液体ビーム)として真空中に導入した。実際には、直径 20  $\mu\text{m}$  の小孔があいたアパーチャーが取り付けられたノズルから、液体クロマトグラフ用のポンプを用いて流速 0.2 ml/min で液体を流すと、液体がビーム状に放出される。表面積が小さいため、蒸発する分子数を少なく抑えることができる。

実験装置の概略を図 1 に示す。金ナノ粒子水溶液の液体ビームは真空容器の上方から下方へ向かって導入した。真空中に導入された液体は、液体窒素トラップによって凍結捕捉した。真空容器全体は汎用の油拡散ポンプによって排気され、実験中の真空度は  $10^{-6}$  Torr 程度に抑えた。液体ビームに対して垂直方向からレーザーを照射し、液体ビームから気相中に放出されたイオンをパルス電場によって引き出すことにより、飛行時間型の質量分析器によって検出し、その質量スペクトルを測定した。

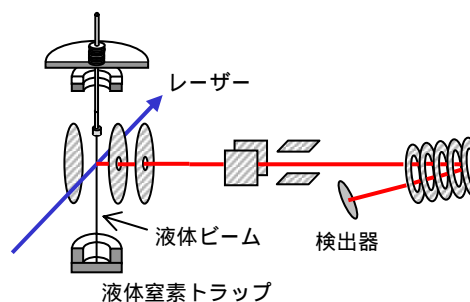


図 1 液体ビーム光イオン化質量分析装置

【結果と考察】SDS の濃度が 0.05 M、金の濃度が 2 mM の金ナノ粒子水溶液に対し、波長 440 nm のレーザーを照射したときに得られた質量スペクトルを図 2 に示す。金クラスターイオンである  $\text{Au}_n^+$  と、金に水が付加したクラスターイオンである  $\text{Au}_n^+(\text{H}_2\text{O})_n$  が主に観測された。これは、以下

のような機構で観測されたと考えられる。水溶液中の金ナノ粒子は、可視光から紫外領域にかけて、バンド間遷移に帰属されるインターバンド吸収帯を持つ。これまでの研究によって、金ナノ粒子にインターバンド領域のレーザーが照射されると、光励起 - 緩和サイクルにより繰り返し励起されることが知られている。各サイクルにおいて吸収された光子エネルギーは熱に変換され、温度が上昇し、熱イオン放射によって金ナノ粒子はイオン化する。また、温度の上昇により、周りの溶媒分子が取り去られ、その結果、金クラスターイオンが真空中に放出された。つまり、レーザー照射によって金がイオン化されたことを直接観測することができた。

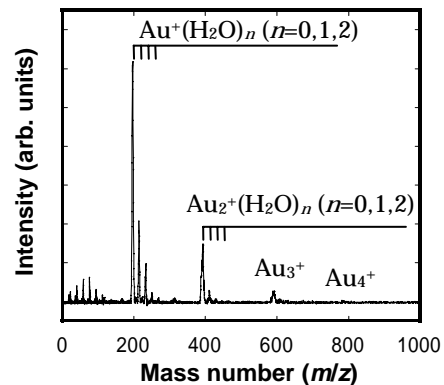


図2 金ナノ粒子水溶液の質量スペクトル

一方、これまでの研究によって、レーザー照射後の金ナノ粒子の荷電状態と微小化のサイズの、SDS濃度依存性が調べられている。荷電状態はSDS濃度の増加に伴い増加し、CMC（臨界ミセル濃度）で急激に増加するのに対し、微小化のサイズはSDS濃度の増加に伴い減少し、CMCで急激に減少する。この逆の相関関係から、先に述べたように、多価に帯電した金ナノ粒子はクーロン爆発によって微小化するという結論を得た。また、荷電状態のデータは過渡吸収スペクトルで観測された溶媒和電子の量から見積もった。図3は、以前の実験で得られた溶媒和電子の量と、本実験で観測された $Au_n^+(H_2O)_m$ の強度の和の、SDS濃度依存性を示したものである。溶媒和電子の量とイオン強度は同様の傾向を示し、相補的な結果が得られた。

また、図4は、横軸を照射レーザーの波長、縦軸を観測された $Au_n^+(H_2O)_m$ の強度の和としてプロットしたものである。実線は水溶液中の金ナノ粒子の光吸収スペクトルであり、可視光から紫外領域にかけてインターバンド、520 nm付近に表面プラズモンピークを持つ。前述したように、質量スペクトルでのイオンの観測は金ナノ粒子の電子励起に由来するので、図3の実験データは金ナノ粒子のイオン化効率の励起波長依存性を与える。光吸収スペクトルと比較すると、この実験データには表面プラズモンピークに相当するピークが無い。これは、表面プラズモンバンドは、レーザー照射時の金ナノ粒子の光励起 - 緩和サイクルに寄与していないことを示唆している。つまり、金ナノ粒子の微小化は、インターバンド由来の光吸収によってのみ起こる。

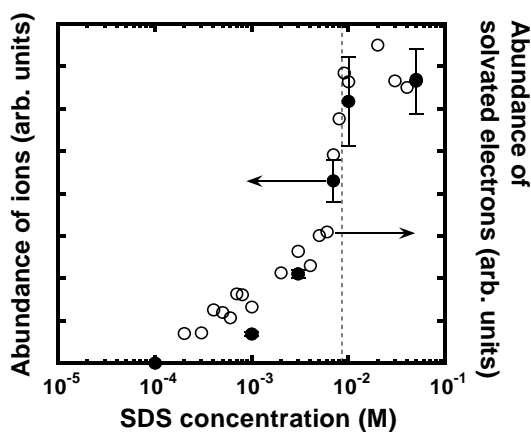


図3  $Au_n^+(H_2O)_m$ の強度と溶媒和電子の強度

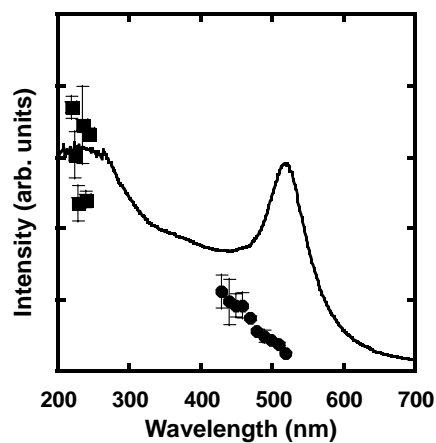


図4 観測された $Au_n^+(H_2O)_m$ の強度の和