

レーザー照射による銀ナノ粒子の形状変化

(九大先導研¹, 九大院総理工²) 辻 剛志¹, 大園 正吾², 水城 健志², 辻 正治¹

【序】溶液中に分散された貴金属ナノ粒子に対して光を照射することによって起こる様々な形状変化は、新たなナノ構造の制御法を拓く概念として注目される。このような研究で最初に行われたのは、金属コロイドに高強度のレーザー光を照射する方法で、レーザー光によって電子的あるいは熱的に励起されたナノ粒子が微細化や溶融を起こし、粒径が減少あるいは増加することが観察されている(1-3)。一方、Jin 等(4)は銀ナノ粒子に蛍光灯のような弱い光を照射することによって、球形粒子がナノプリズムへと形状転換することを報告しており、この結果は光によってより複雑な形状制御が可能であることを示唆するものである。しかしながら Jin 等の見出したような形状変化が観察される系は限られており、かつそのメカニズムも明らかにされていない。光によるナノ粒子の形状制御法を確立するためには、さらに多くの情報を集める必要があると思われる。

我々は、水中レーザーアブレーション法を用いて作製した銀ナノ粒子にレーザー光照射を行った場合に、粒子の溶融によるナノワイヤー(5)やナノシート(6)の生成の他に、条件によってはナノプリズムやナノロッドのような結晶性の高いナノ粒子が生成すること(6)、さらに、溶媒に NaCl 等のハロゲン化物を添加することによってこれが促進されること(7,8)を見出してきた。これらの結果は、Jin 等の見出したものと非常に類似した現象を他の系において実現したものであると同時に、我々の用いているコロイドの組成が水と金属ナノ粒子以外に最低限の物質しか含まない単純なものであることから、金属ナノ粒子の光誘起形状転換のメカニズム解明の糸口となると考えている。今回の講演では、ポリビニルピロリドン(PVP)水溶液中の銀ナノ粒子にレーザー光照射を行った場合にもナノプリズム、ナノロッドなどが生成することを見出したので報告する。

【実験】基本条件では、純水および濃度 2-18 mM の範囲の PVP (分子量 40,000) 水溶液中に銀板を設置し、Nd:YAG レーザーの波長 1064 nm の光を照射してアブレーションを行い、銀ナノ粒子のコロイド溶液を作製した。次に銀板を除いた後、このコロイド溶液に波長 355 nm のレーザー光を集光して照射した。

【結果と考察】純水中と PVP 溶液中とを比較すると、純水中に比べて PVP 溶液中では銀ナノ粒子の微細化がより促進された。さらに興味深いことに、濃度 4 mM 以上の PVP 溶液中では図 1 に示すような結晶性の高い構造のナノ粒子が生成しているのが見出された。生成したナノ結晶の形状には、プレート、プリズム、ロッド、キューブ等様々なものが含まれていた。このようなナノ結晶の生成は、他の分子量(10,000, 360,000)の PVP 溶液中においても観察され、特に分子量 360,000 の PVP の場合には、355 nm レーザー光の照射を行う前のコロイド溶液中においても観察された。また、純水中で作製したコロイド溶液に PVP を添加し、レーザー光を照射した場合にもナノ結晶の生成が見られた。

以前の研究で我々は、少量のハロゲン化物の添加によってナノ結晶の生成が促進されることを見出している(8)。この場合にはハロゲンイオンと銀ナノ粒子との反応によって銀イオンが生じ、これが再還元される際に秩序性の高い結晶成長が起こると推定した。すなわち、球形粒子 ナノ結晶の形状転換には、中間体となる銀イオン状態の存在が必要であると考えている。一方、PVP と銀ナノ粒子の間には銀イオンを生じさせる反応は存在しないと考えられる。このことから、この系におけるナノ結晶の生成に関して以下のメカニズムを推定している。

まず、銀ナノ粒子にレーザー光が照射されると、粒子のフラグメンテーションが起こるが、この時、銀原子、クラスターと共に、銀イオンが放出される。ここで、PVP はピロール環付近に金や銀イオンを保持することが知られており(9,10)、レーザーアブレーションによって放出された銀イオンに対しても同様の作用を及ぼすことが考えられる。すなわち、このような PVP 鎖にトラップされた銀イオンがナノ結晶の出発物質になると考えられる。このような推定を確かめるために、銀イオンの保持作用を有しないと考えられるポリビニルアルコール溶液(分子量 2,000、濃度 4, 6, 8 mM)中で同様の実験を行ったところ、ナノ結晶の生成は観察されなかった。さらに、355 nm レーザー光を集光せずに照射した場合には著しく生成量が低下し、粒子のフラグメンテーションがナノ結晶の生成と関係していることが支持される。一方、355 nm レーザー光の照射を行わない場合にもナノ結晶の生成が観察されたことは、銀イオンの生成-トラップは、アブレーション段階でも起こり得ることを示唆している。

次に、これらの PVP 鎖上にトラップされた銀イオンは、PVP の還元作用あるいは、レーザー光照射によって銀ナノ粒子や溶媒から放出された電子によって還元されると推定されるが、生じた銀原子が結晶化する過程については現在も解析中である。

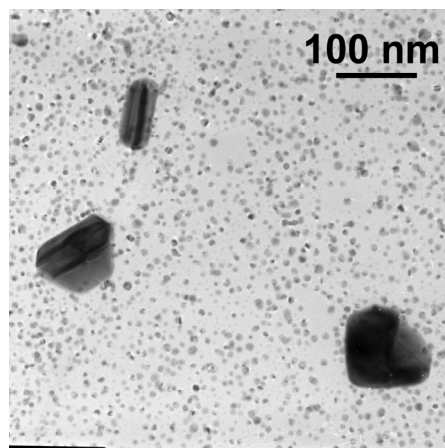


図 1: 6mM PVP 水溶液中の銀ナノ粒子にレーザー光を照射して生成した銀ナノ結晶

<参考文献>

- (1) P. V. Kamat, et al, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3123.
- (2) S. Link, et al, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 1165.
- (3) F. Mafune, et al, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9050.
- (4) R. C. Jin, et al, Science 294 (2001) 1901.
- (5) T. Tsuji, et al, Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 189.
- (6) T. Tsuji, et al, Chem. Lett. 34 (2005) 476.
- (7) T. Tsuji, et al, J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 183 (2006) 297.
- (8) T. Tsuji, et al, J. Photochem. Photobiol. A 194 (2008) 247.
- (9) I. Haas, et al, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 16947.
- (10) B. S. Yin, et al, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8898.