

## 4B04

### パルスレーザー誘起相分離過程における微小相の成長と ナノケミストリーへの応用

(東北大院・理) ○梶本真司、白澤大輔、豊内秀一、森綾香、中村堯祉、福村裕史

【序】 いくつかの混合溶液は温度の変化に伴って均一な一相から二相に分離することが知られている。この現象は相分離といわれ、特に水-2Butoxyethanol (2BE) や水-Triethylamine (TEA) など温度上昇に伴って分離する溶液においては水素結合に代表される異方性を持った異種分子間相互作用が重要な役割を果たすと考えられている。このような混合溶液にパルスレーザーを照射し、急激な温度上昇を誘起すると、水素結合の解離から巨視的な相や界面の形成・成長といった相分離過程を観測することができる<sup>1,2</sup>。これまでの結果から、温度上昇後数  $\mu\text{s}$  後には平衡濃度に達した数 10 nm 程度の相が形成され、その後はそれらの微小相のサイズを成長させるように相分離過程が進むと考えられている。また、このような溶液にフォトクロミックな分子を溶解させ光異性化を誘起すると、温度上昇を必要とせずに巨視的な相分離過程を誘起することができる<sup>3</sup>。この結果は溶質分子の光異性化に伴って、溶液内の分子間相互作用が変化するためであると考えられる。これらの相分離過程において相成長はそのサイズを表す特性長  $L(t)$  が時間に対してべき乗則に従いながら起こる。このことから温度上昇後の時間を制御することによって空間的な相のサイズを制御することができると期待される。本研究では、このような制御された微小相内を反応場として光化学反応を誘起することによりナノ構造体を作製した。特に、遅延時間を制御することによって構造の制御を試みた。さらに、得られた金ナノ構造体の結晶構造やサイズから、相分離過程にある溶液の反応場としての役割について考察した。また、照射時間に伴う金ナノ構造体の変化からその成長過程について考察する。

【実験】 2BE/水混合溶液を溶媒として、塩化金酸カリウムを溶解させて試料とした。試料の温度を保ちながら、厚さ 100  $\mu\text{m}$  のフローセルを循環させ、近赤外光パルス(1.9  $\mu\text{m}$ ,  $\sim 8$  ns, 10 Hz)を照射することによって温度上昇と相分離過程を誘起した。一定の遅延時間後に紫外光パルス(355 nm, 6 ns)を照射することによって、金イオンの光還元反応を誘起し、ナノ構造体を作製した。得られた金ナノ構造体は電子顕微鏡を用いて評価した。

【結果と考察】 Fig. 2 に近赤外光パルスと紫外光パルスの遅延時間を 5  $\mu\text{s}$  として得られた

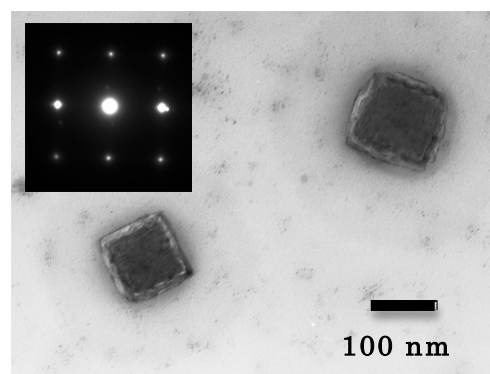


Fig.1 遅延時間 5  $\mu\text{s}$  として得られた金ナノプレートの TEM 像、及び電子回折像

金ナノ構造体の TEM 像を示す。一辺 100 nm 程度の四角いプレート状の構造体を得られた。また電子回折像から得られた構造体は(1 0 0)面を表面に持った金のプレートであると考えられる。

得られた金四角プレートのサイズ分布について、遅延時間依存性、照射時間依存性を Fig.3 に示す。遅延時間が 3  $\mu\text{s}$  の時には 100 nm から数  $\mu\text{m}$  と広くサイズ分布した四角プレートが得られたが、遅延時間が 5  $\mu\text{s}$  の時には、150 nm の四角プレートが選択的に得られた。さらに遅延時間を 6  $\mu\text{s}$  にすると得られる四角プレートは 100 nm 程度となった。遅延時間をさらに長くすると、四角プレートの生成量が減少し、遅延時間 10  $\mu\text{s}$  では数 10 nm 程度のナノ粒子の凝集体が得られた。このことから相分離過程が進むに従って、溶液の反応場としての性質が変化したと考えられる。時間分解ラマン分光法による実験結果から 1  $\mu\text{s}$  以降はそれぞれの相は平衡濃度に達しており、相のサイズだけが変化していると考えられることから、生成物の構造は溶液内の微小相のサイズによって変化したと考えられる。しかし、相のサイズは時間とともに成長しているのに対して、得られる金四角プレートの平均サイズは時間とともに小さくなった。このことから四角プレートのサイズは単純に相のサイズを反映したものではないと考えられる。

また、遅延時間を一定にしてレーザー照射時間を長くすると、得られる四角プレートのサイズが大きくなった。照射時間が 30 分程度までは 150 nm 程度のプレートが選択的に得られたのに対して、さらに照射時間を長くすると 275 nm, 425 nm の四角プレートが多く得られた。このことから金ナノプレートは連続的に大きくなるのではなく、150 nm 程度ずつ段階的に成長すると考えられる。これらの結果から金ナノプレートの生成過程、及び相分離過程にある溶液の反応場としての性質について考察する。

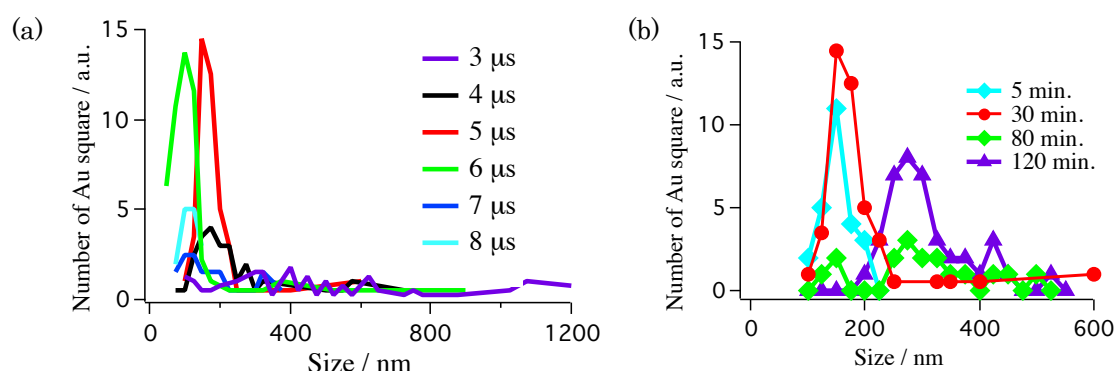


Fig.2 金ナノプレートのサイズ分布。(a)遅延時間依存性 (b) 照射時間依存性

### 【参考文献】

- 1) J. Hobley, S. Kajimoto et al., *J. Phys. Chem. B* 107 11411 (2003)
- 2) A. Takamizawa, S. Kajimoto et al., *Phys. Rev. E*, 68, 020501 (2003)
- 3) S. Kajimoto, A. Mori, H. Fukumura, *Photochem. Photobio. Sci.*, 9, 208 (2010)