

4B09

金ナノコロイド溶液によるフェムト秒レーザー誘起 X 線発生:  
表面プラズモン効果の可能性

(東大院理<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○畑中耕治<sup>1,2</sup>、吉田恵一<sup>1</sup>、山内 薫<sup>1</sup>

【序】 高強度フェムト秒近赤外レーザーパルスを集光すると、強光子場(1 PW/cm<sup>2</sup> 程度)と水溶液との相互作用の結果、パルスX線が発生することが知られている。Hatanakaらは塩化セシウム水溶液を対象試料にレーザーパルスを照射し、そのチャープ [1]、偏光 [2]、プレパルス照射 [3] の効果を報告してきた [4]。一方で近年、金ナノ微粒子における表面プラズモン共鳴効果に由来する局所電場強度の増強に基づく様々な現象が報告されている。しかし、それらの報告例における照射光強度は極めて低く、水溶液を対象としたパルスX線発生の報告例はない。本発表では、塩化金酸水溶液と、それをもとに合成した金ナノコロイド溶液の液滴を試料としたフェムト秒レーザー誘起パルスX線発生の実験結果について報告し、高強度フェムト秒レーザーパルスと金ナノコロイド溶液との相互作用における表面プラズモン共鳴効果について議論する。

【実験】 室温、大気圧下においてフェムト秒レーザーパルス(40 fs, 800 nm, 1 kHz, Legened Elite HE USP, Coherent Inc.)を軸外し放物面鏡( $f=50.8$  mm)により液滴試料表面に集光照射した。液滴(直径 ~ 90  $\mu$ m)はインクジェットノズル(IJHB-100, MICROJET Corp.)により作成し、試料には蒸留水、塩化金酸水溶液(HAu<sup>3+</sup>Cl<sub>4</sub> aq.,  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l)に加え、その塩化金酸水溶液をクエン酸ナトリウムにより還元、還流処理して得られた金ナノコロイド溶液を用いた。電子顕微鏡観察により金微粒子直径は 30 nm 程度と求められ、吸収スペクトルには表面プラズモン共鳴に基づくと考えられる吸収ピークが波長 520 nm 付近に明瞭に観測された。X線強度ならびに発光スペクトル測定は、ガイガーカウンター(model 5000, Health Physics Instruments)ならびにSi半導体検出器(XR-100CR, Amptek Inc.)により行った。

【結果と考察】 ガイガーカウンターにより測定するX線強度のレーザー照射光強度依存性(< 1mJ/pulse)の実験を行ったところ、蒸留水と塩化金酸水溶液では有意な差は見られなかった。一方で、塩化金酸水溶液における金イオンと同じ濃度の金原子を含む金ナノコロイド溶液では、最大X線強度が塩化金酸水溶液の場合と比べて $10^2$ - $10^3$  倍となった。またSi半導体検出器により測定した金ナノコロイド溶液からのX線発光スペクトルの一例を図に示す。大気圧下、空気中で実験を行っており、その空気によりX線吸収のため、発光スペクトルはる低エネルギー側で強度が低く観測されている。また空気中に含まれる微量のアルゴンに由来する吸収端が3.2 keV付近に観測されている。生成する高

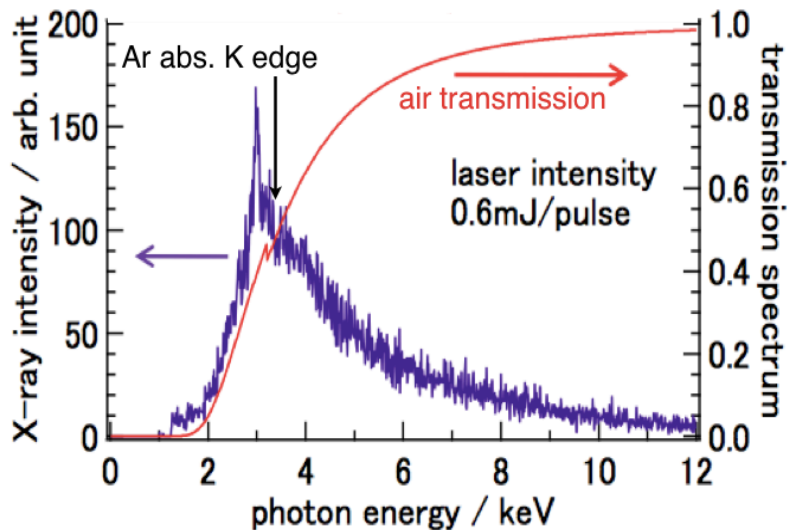


図. 金ナノコロイド溶液からのX線発光スペクトル

エネルギー電子のエネルギー分布がボルツマン分布に従うと仮定してX線発光スペクトルから電子温度を求めた。金ナノコロイド溶液では蒸留水や塩化金酸水溶液の場合に比べて、その電子温度が5倍程度高く求められた。このように金ナノコロイド溶液の場合に得られる極めて高いX線強度ならびに高い電子温度は、表面プラズモンが効率よく励起され、微粒子表面で局所的に電場強度が増強したことが要因のひとつとして考えられる。空気中でのレーザー集光過程における自己位相変調の結果、短波長側にスペクトルの裾が広がり、波長520 nmのプラズモンに由来する吸収バンドを励起している可能性が示唆される。金ナノ微粒子の粒径依存性についてはポスター発表(4P069)で行う。

【謝辞】 本研究は先端レーザー科学教育研究コンソーシアム(CORAL)ならびに先端光量子科学アライアンス(APSA)の支援のもと行われた。また電子顕微鏡観察は北海道大学北海道イノベーション創出 ナノ加工・計測支援ネットワーク(HINTS)の松尾保孝准教授に測定して頂いた。お世話になった方々に厚く御礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- [1] K. Hatanaka, T. Ida, H. Ono, S. Matsushima, H. Fukumura, S. Juodkazis, H. Misawa, *Opt. Exp.*, **2008**, *16*, 12650.
- [2] 佐藤大輔、松島進一、小野博司、梶本真司、福村裕史、畑中耕治, *レーザー研究*, **2009**, *37*, 904.
- [3] K. Hatanaka, H. Ono, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 064103.
- [4] K. Hatanaka, H. Fukumura, *X-ray Spectrometry*, **2011**, *in press*.