

時間分解蛍光分光による有機微結晶の液中レーザーアブレーション機構の検討

(愛媛大院理工) ○朝日 剛、石川 貴之、鹿間 孝太、石橋 千英

Time-resolved fluorescence spectroscopic study on pulse-laser ablation of organic microcrystals in liquid

(Ehime Univ.) Tsuyoshi Asahi, Takayuki Ishikawa, Kohta Shikama, Yukihide Ishibashi

近年、有機ナノ粒子の新しい作製方法として液中レーザーアブレーション法が注目を集めている^[1]。本手法は、貧溶媒中に懸濁させた原料微結晶に高強度パルスレーザー照射することでナノ粒子コロイドを得るものである。ナノ粒子生成のメカニズムとして、レーザーパルス励起による急激な温度上昇によって、微結晶の粉碎やナノ粒子の放出が起これらと考えられている^[1]。しかし、レーザーパルス照射時の微結晶の上昇温度、結晶の融解や分子放出の有無など詳細はこれまで不明であった。そこで最近我々は、これらナノ粒子生成機構の詳細を蛍光分光手法により詳細に検討している。本発表では、純水中に懸濁させたペリレン微結晶について、ナノ秒YAGレーザー励起による温度上昇とその時間変化について調べた結果を中心に報告する。

【実験方法】

再沈殿法によって作製したペリレン微結晶懸濁液(平均粒子サイズ200 nm)を試料とした。試料を、ペリスタポンプでフローセル(光路長2 mm、縦20 mm、横3 mm)に一定流速で流し、Nd³⁺YAGレーザーの第三高調波(波長355 nm、パルス幅8 ns、繰り返し10Hz)を照射した。フローセルでのレーザービームは直径 3.0 mmの円形とした。試料からの蛍光はレンズで集光しゲート付ICCDカメラ分光器に導いて、蛍光スペクトルを測定した。

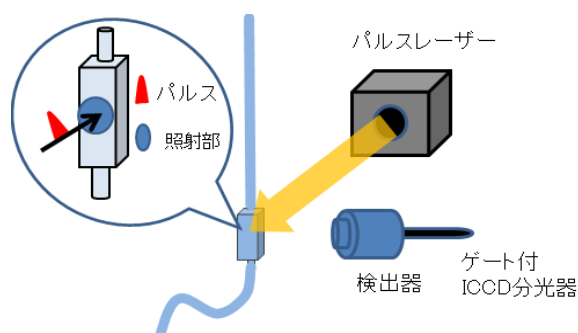


図1 実験装置の概略図

蛍光測定は、流速を調整して微結晶に対してレーザーパルスが1発だけ照射される条件で行った。ICCDの観測時間ゲート幅を50 nsとし全発光のレーザー強度依存性を調べた。また、2 nsの時間ゲート幅でレーザーパルス強度が最大となる時刻を0として、観測時刻を変化させ蛍光スペクトルの時間変化を測定した。

【結果と考察】

レーザーパルス照射による微結晶懸濁液の吸収スペクトル変化より、レーザー強度が60 mJ/cm²以下の条件では微結晶の粉碎は起こらず、強度 100 mJ/cm²以上のとき、単発のレーザーパルス光照射によって微結晶の微細化が起きることが分かった。

図2に、ナノ秒パルス励起における)蛍光スペクトルのレーザー光強度依存性を示す。レーザー強度が 0.14 mJ/cm²以下の低強度のスペクトルは、弱い定常紫外光励起のスペクトルとよ

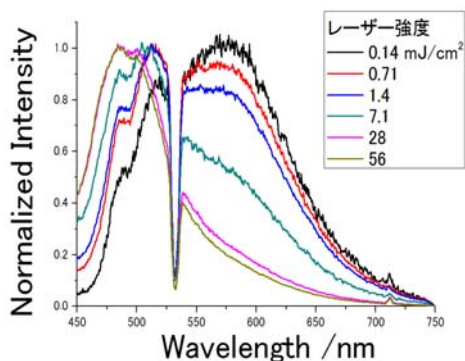


図2 ペリレン微結晶懸濁液の発光スペクトルのレーザー光強度依存性(ピーク波長の強度で規格化)

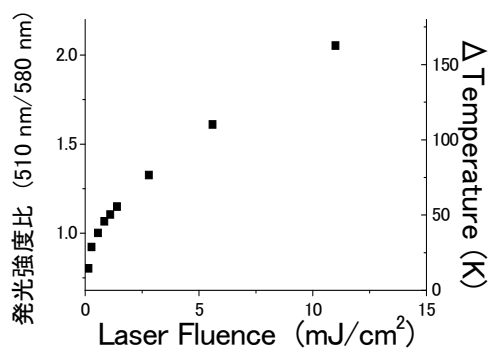


図3 レーザー励起時の温度見積もり

く一致し、ペリレン結晶特有の波長 580 nm 付近にピークを持つブロードなエキシマー発光が観測された。また、レーザー強度が増加すると、エキシマー発光強度が減少し波長 500 nm 付近の発光強度が相対的に増大した。強度が 5mJ 以下の時のスペクトル形状の変化は、弱い定常紫外光励起条件で、水懸濁液の温度を上昇させたときのスペクトル変化とよく一致した。したがって、強度が 5mJ/cm²以下の時観測されたレーザー強度の増加に伴うスペクトル変化はパルスレーザー励起による微結晶の温度上昇によるものと考えた。波長 510 nm と 580 nm の発光強度比を温度変化スペクトルの結果と比較することにより、レーザー励起による微結晶の平均温度上昇を見積もった結果を図 3 に示す。上昇温度はレーザー強度とともに増大するが、高強度では明らかに飽和傾向を示した。この飽和傾向は吸収飽和によるものであると考えられる。一方、レーザー強度が 30 mJ/cm²以上では、スペクトル形状が低強度条件とは大きく異なり、エキシマー発光がなくなり波長 500nm 付近のピークのみが観測された。また、強度に対してスペクトル形状は大きく変化しないことが分かった。低強度条件で得られた微結晶の温度上昇の強度依存性を外挿すると、レーザー強度 30 mJ/cm² ときの到達温度はペリレン融点の 279 °C 以上になることが予測されることから、高強度励起時では結晶が溶解し、蛍光スペクトルが大きく変化したと考えている。

また、蛍光スペクトルの時間変化からパルス励起による温度上昇と冷却の時間を議論した。低強度条件の強度 1.4 mJ/cm² での時間分解蛍光スペクトルの時間変化は、微結晶の温度変化でよく説明することができた。すなわち、パルス光入射とともに温度上昇が始まり、パルスピーク時刻で最大 55°C となり、その後冷却され 15 ns 後ではもとの室温に戻ることが分かった。一方、高強度 113 mJ/cm² 励起時では、ナノ秒パルスの裾の時間(8 ns-20 ns)で分子状に分散したペリレンの発光が観測された。このことから高強度励起では、レーザー光照射によりナノ粒子から一部分子が溶媒中へ放出していることが示唆された。

[1] T. Asahi, et al: Acc. Chem. Res., **41**(2008)1790.