

4P033 超臨界流体中でのレーザーアブレーションによる金ナノ粒子の選択的創製

(千葉大院自然¹・千葉大理²) 野口 和馬¹・齋藤 健一²

【序】超臨界流体は気体と液体の間中間的な特徴を持ち、その性質は温度・圧力によって劇的に変化する。この様な超臨界流体は気液相転移が無いいため、気体や液体では到達出来ない中密度領域を連続的に走査出来る。一方、ナノ粒子製法の一つとしてレーザーアブレーションが挙げられる。レーザーアブレーションによるナノ粒子製法の特徴を簡潔に記すと、1) 高出力パルスレーザーをターゲットに照射、2) 光照射後の緩和過程により、ターゲットを構成する原子や分子が表面付近より爆発的に放出、3) 放出した原子・分子の冷却・凝集によりナノ粒子が生成、である。我々は超臨界流体とレーザーアブレーションを組み合わせ、ナノ粒子・ナノクラスターの創製を行っている¹⁾。本研究では媒体に超臨界 CO₂、物質に金を用いてアブレーションを行い、生成した金ナノ粒子の可視吸収スペクトルを測定した。その結果、流体の密度を変えアブレーションを行うことにより、粒子形状と粒子数を制御し、金ナノ粒子の選択的創製に成功した。

【実験】実験は温度 49.3 °C、圧力 0.20 MPa ~ 20.1 MPa で行った。この条件での測定は密度 $3.31 \times 10^{-3} \sim 788 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (約 240 倍の変化)、臨界点から 6 % 高い条件での等温変化に相当する。

サンプルセルは旋盤加工により自作し、高温高压(200 °C, 30 MPa)に耐えられる仕様に設計にした。セルはバンドヒーターで加熱、温度は熱電対で計測され、それらの入出力は PID 制御されている。セルの窓材にはサファイアを用いた。ターゲットには純度 99.99 wt%、サイズ 8×30 mm の金板を用いた。

アブレーションの光源は Nd:YAG レーザーの 2 倍波を用いた (波長 532 nm, 出力 15 mJ/pulse, フルーエンス 0.85 J/cm², 20 Hz, パルス幅 7 ns)。

吸収スペクトル測定的光源にはハロゲンランプ、検出器には CCD カメラを用い、コリメートレンズをつけた光ファイバーにより光の入射・検出を行った。吸収スペクトルは、アブレーション前の超臨界 CO₂ の透過光スペクトル (I_0)、アブレーション後の透過光スペクトル (I) をそれぞれの圧力で測定し、ランベルトベール則より求めた。これよりアブレーション前後の変化を差スペクトルとして抽出できる。

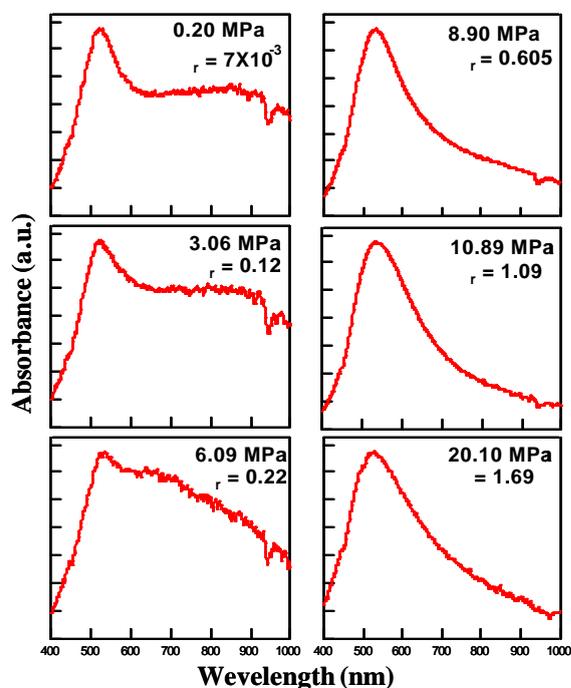


図1.金ナノ粒子の吸収スペクトル

【結果・考察】図1は生成した金ナノ粒子の吸収スペクトルの一例である。各データの違いはアブレーションを行った時の流体の圧力による。この結果より、スペクトル形状はアブレーション

レーション時の流体の圧力（密度）により顕著に異なる事が解る。

既報の研究から金ナノ粒子は可視光付近の波長に吸収を持ち、スペクトルの形は、粒子形状、サイズにより顕著に変化する事が以下の様に報告されている^{2),3)}。1) 金ナノ粒子の形状が球の場合、波長 520 nm 付近に吸収を持つ。2) 粒子形状が棒状になるとより長波長側にも吸収を持つ。今回の実験結果を見ると、アブレーション時に流体が低密度であった場合は、波長 500 ~ 1000 nm 付近まで幅広い吸収がある。従って低密度でアブレーションを行うと、棒状を中心とした様々な形状のナノ粒子が生成すると考えられる。一方、高密側では 520 nm 付近の吸収が強くなっていることから、球状またはそれに近い形状のナノ粒子が多く生成している。以上のことから、流体の密度を変えてアブレーションを行うことにより球 - 棒状と形状の異なるナノ粒子の選択的創製が確認された。

次に吸収スペクトルの積分強度について考察する。図 2 は図 1 の吸収スペクトルの積分強度の密度依存性である。積分強度は密度と共に増加し、 $r = 1$ 付近で極大を取り、その後減少に向かう。積分強度が大きいことは粒子数が多いことに対応する。従って臨界等密度 ($r = 1$) 付近でナノ粒子が多く生成されている。これら粒子の生成と超臨界流体の不均一性を合わせて考察する。図 3 は本研究と同じ温度の超臨界 CO₂ の密度ゆらぎである⁴⁾。両者を比べる事により、生成した粒子数が多い時、流体の不均一性も大きいことが解る。この結果から、粒子の生成数は超臨界流体の不均一性を直接的に影響されていると言える。

以上の様に、超臨界流体とレーザーアブレーションを組み合わせ、形状の異なる金ナノ粒子の選択的生成が確認できた。

また、生成粒子数は流体の密度と不均一性に関係していることも明らかとなった。

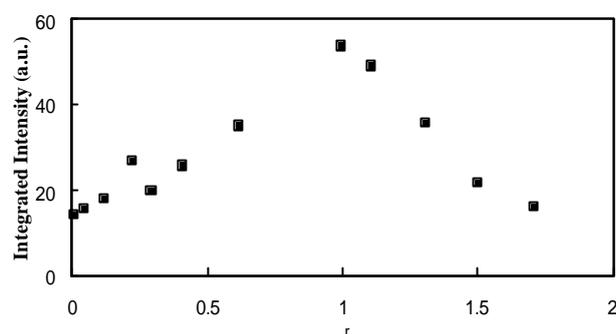


図 2. 金ナノ粒子の吸収スペクトルの積分強度の密度依存性

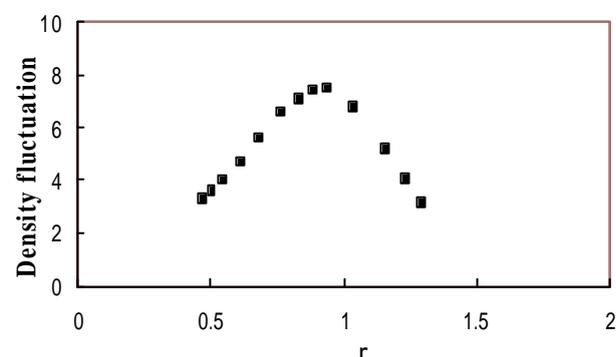


図 3. 超臨界CO₂の密度ゆらぎの密度依存性

「参考文献」

- 1) 齋藤、西川、分子構造総合討論会（京都）、1Ep02 (2003)
- 2) S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3073-3077 (1999)
- 3) G. Mie, *Ann. Physick*, 25, 377 (1908)
- 4) K. Nishikawa, A. Ayusawa Arai, T. Morita, *J. Supercritical Fluids*, 30, 249-257 (2004)