

## 1C16

### ナノ秒過渡吸収スペクトル測定による金ナノ粒子のレーザー微小化機構の解明

(東大院総合<sup>A</sup>・中大院理工<sup>B</sup>) 山田邦寛<sup>B</sup>, 田中秀樹<sup>B</sup>, 永田敬<sup>A</sup>, 真船文隆<sup>A</sup>

【序】液相中の金ナノ粒子に対して、その表面プラズマ吸収帯に共鳴する波長のパルスレーザーを照射した。その際にナノ粒子の安定化剤として用いる界面活性剤の濃度とレーザー強度を変えることにより、液相中の金ナノ粒子のサイズ、構造を制御することができることをこれまでの研究で明らかにしてきた。レーザー強度が一定のときは、界面活性剤濃度が高いときに金ナノ粒子は微小化し、低いときは金ナノ粒子がお互いに鎖状につながったネットワーク構造になることが分かった。

現在、レーザー照射による金属ナノ粒子のサイズ、構造変化のメカニズムには諸説が提唱されている。Kamatらは光イオン化による電子放出後、金属ナノ粒子がクーロン爆発を起こし、微小化すると述べている。また、いくつかのグループは、金属ナノ粒子がレーザーの光子を吸収して、ナノ粒子が熱的に励起されることで、粒子から原子やクラスターが蒸発し、微小化すると考えている。

そこで、我々は、本研究において、レーザー照射による界面活性剤水溶液中の金ナノ粒子の微小化過程と光イオン化による電子放出の相関を調べるために、界面活性剤濃度や試料(金ナノ粒子)の濃度の条件を変えて、ナノ秒過渡吸収スペクトルを測定し、溶媒和電子の生成量と寿命を求めた。

【実験】界面活性剤(SDS)水溶液  $10^{-5}$  M、10 mLの入った容器中に金板を置き、焦点距離250 mmのレンズを用いて、YAGレーザー基本波(1064 nm、10 Hz)を90 mJ/pulse、36000ショット照射し、金ナノ粒子を生成した。生成した金ナノ粒子溶液に界面活性剤を加えて、濃度を調製した。この濃度を調製した試料に対して、YAGレーザー3倍高調波(355 nm、10 Hz)を照射し、ナノ秒過渡吸収スペクトルを測定した。その際、反応が溶液全体に均一に進むように磁気攪拌子を用いた。得られた過渡吸収スペクトルは700 nmに吸収のピークが現れた。そこで、分光器で700 nmの波長の光だけを選別し、オシロスコープによって光の強度の減衰を測定した。その後、試料の吸収スペクトルを測定し、電子顕微鏡を用いて金ナノ粒子の形状を明らかにした。

【結果及び考察】図1は試料濃度が0.02 mM、レーザー強度が50 mJ/pulse、SDS濃度が0.02 M、遅延時間が25 nsと100 nsのときの過渡吸収スペクトルである。このスペクトルは波長700 nm付近にピークをもち、過去の研究から、溶媒和電子に起因するものであるということが分かっている。遅延時間を変えて測定していくと、過渡吸収スペクトルの全体の吸光度が弱くなっていることから、溶媒和電子は、時間が経過していくにつれて水溶液中から減少していったと考えられる。そこで、波長700 nmの光の強度の減衰を測定し、その波形から溶媒和電子の生成量と寿命を求めた。

試料濃度とレーザー強度は一定(0.20 mM、50 mJ/pulse)で、SDS濃度を変えて測定したと

きの溶媒和電子の生成量を図 2 に示す。SDS 濃度が増加するに伴い、生成量は SDS の臨界ミセル濃度(CMC:8 mM)付近で著しい増加が観測された。図 3 は、SDS 濃度に対する YAG レーザー 3 倍高調波、6000 shots 照射後の金ナノ粒子の平均粒径を示している。CMC 以上の濃度の領域では平均粒径が  $1.4 \pm 0.4$  nm であり、CMC 以下の領域では  $2.7 \pm 0.4$  nm になっている。金ナノ粒子の平均粒径は SDS 濃度を濃くしていくと、溶媒和電子の生成量と同様に CMC で急激に変化しているということが分かる。

SDSは水溶液中で、 $\text{Na}^+$ を電離して硫酸ドデシルイオン ( $\text{DS}^-$ ) となる負イオン界面活性剤である。SDSのCMC

以上では、金ナノ粒子はミセル中に存在し、CMC以下では、SDSは水溶液中に均一に溶解している。SDS水溶液中の金ナノ粒子と $\text{DS}^-$ の間には静電相互作用が働き、この静電相互作用が金ナノ粒子イオンの静電的安定化を引き起こし、金ナノ粒子のイオン化ポテンシャルを減少させる。したがって、SDS濃度を高くしていくと、CMCで急激に静電相互作用が強くなり、その分イオン化ポテンシャルが減少する。その結果、図 2 のようにCMC以上で溶媒和電子の生成量が顕著に増加していると考えられる。

電子を放出した金ナノ粒子は正に帯電しており、静電的に非常に不安定な状態にある。そのため、クーロン爆発によって、粒子は微小化される。界面活性剤濃度が CMC 以上だと、微小化された金ナノ粒子は正に帯電しているため、お互いに反発し、その間にただちに周りの界面活性剤によって安定化される。一方、SDS 濃度が低いとナノ粒子から放出される電子が減少する。金ナノ粒子はわずかに正に帯電し、クーロン爆発を起こして、微小化するが、CMC 以上と比べて、サイズは大きくなると考えられる。

熱的要因による寄与も与えられるが、界面活性剤濃度の高い領域では、溶媒和電子の生成量が多いことから、光イオン化によるクーロン爆発の寄与が支配的であると考えられる。

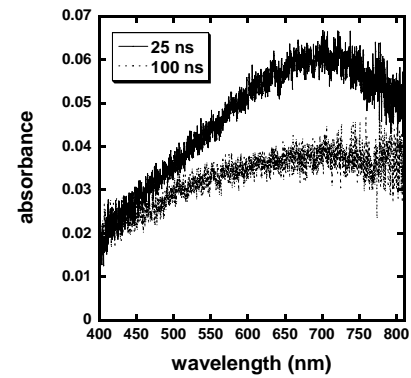


図 1. 遅延時間 25 ns と 100 ns の ナノ秒過渡吸収スペクトル

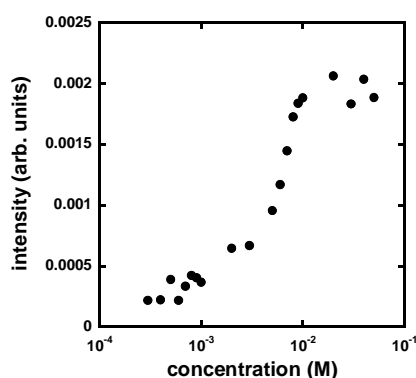


図 2. SDS 濃度に対する溶媒和電子の生成量変化

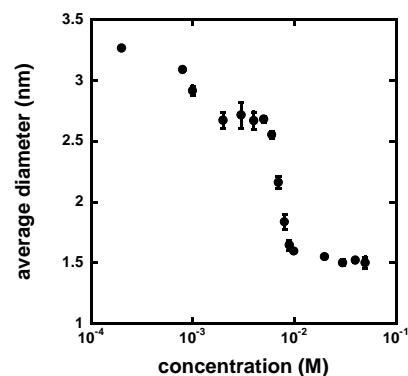


図 3. SDS 濃度に対する金ナノ粒子の粒径変化