

単一パルスレーザー照射による金属微粒子の構造変化

(東大院総合文化¹, 中大理工²) 松尾夏海², 田中秀樹², 真船文隆¹

【序】金属は直径数 nm の微粒子になると、バルク状態では見られない、サイズ・構造に依存する物理的、化学的、光学的特性が現れる。そこで、サイズや構造のそろった粒子を調整すると同時に、サイズ、構造の変化のメカニズムを解明することは非常に重要である。今回我々は、パルスレーザーを用いた液相中の金微粒子のサイズ・構造の制御に関する実験を行った。

水溶液中の金微粒子は、520 nm付近に表面プラズモンに起因する強い光吸収をもつ。そこで、界面活性剤水溶液中の金微粒子に数 1000 ショットのパルスレーザー (Nd : YAGレーザーの2倍高調波) を照射し続けると、金微粒子は界面活性剤濃度及びレーザー強度に依存して、金微粒子が鎖状に繋がったネットワーク構造の形成、微小化といった構造変化を示す¹⁻³。しかしこの構造変化は、金微粒子に対し実効的に何ショットのパルスレーザーが照射された結果なのかは明らかでない。そこで本研究では、界面活性剤水溶液中の金微粒子にパルスレーザーを1ショットのみ照射したときの構造変化を調べることを目的とした。

【実験】界面活性剤にSodium Dodecyl Sulfate (SDS) を用いた。 10^{-3} MのSDS水溶液中で金板に対しYAGレーザー基本波(1064 nm, 10 Hz)を照射することにより、金微粒子試料を作成し、この試料に濃度を調整したSDS水溶液を加え、様々な濃度の試料を作成した⁴。これを直径 80 μm の小孔をもつナノプロッタ®ノズルにパルス幅約 65 μs の電圧を 10 Hz間隔で印加し、液滴として噴出させた。この電圧とパルス幅は調節可能で、電圧が高い程、またパルス幅が長い程液滴の体積が増加する。液滴噴出の状態により、主に電圧を約 50 ~ 90 Vの範囲で調整した。ノズルは水平にセットし、噴出される液滴のトレインを視覚的に確認するため、ノズルに同期したストロボを、液滴のトレインに対して照射した。更にストロボのタイミングと液滴噴出のタイミングとの遅延時間により、噴出された液滴の、その時間における位置を確認した。そして、パルスの打ち出される液滴トレインのうち、最もノズルに近い液滴(第

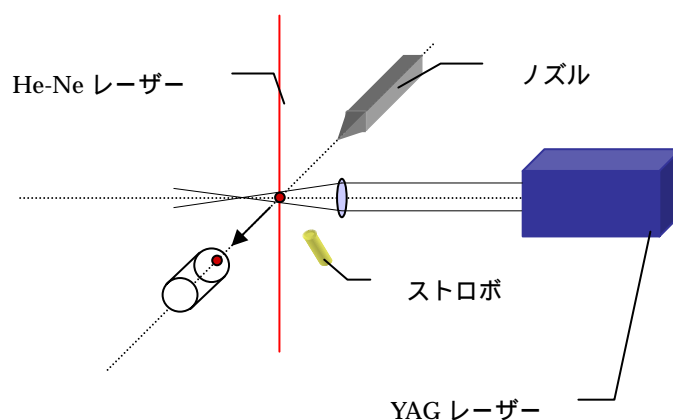


図1. 装置図

一液滴) に対し、YAGレーザー 2 倍高調波 (532 nm, 10 Hz) を照射した。液滴とパルスレーザーとが交差する位置は、He-Neレーザーとパルスレーザーとの交点になるように調整した(図1)。次に、ノズルにかかる電圧のタイミングとパルスレーザーのタイミングとを調節し、液滴とパルスレーザーとが時間的空間的に交差するよう調整した。そしてパルスレーザー 1 ショットのみを照射した液滴を下流で捕集した。典型的には 6000 ショット分の液滴を捕集し 10 μ l の試料を得、その吸収スペクトルを、様々なレーザー強度について測定することにより、金微粒子の構造変化を調べた。

【結果と考察】図2は、SDS水溶液濃度がa) 10^{-5} M、b) 0.05 Mの場合に、レーザー強度を変化させたときの吸収スペクトルである。 10^{-5} Mにおいて、レーザー照射後の吸収スペクトルは照射前と比べ近赤外領域の吸収が増加しており、これは金微粒子がネットワーク構造を形成したことを示している(図2-a)。また 0.05 Mにおいては、表面プラズマ吸収帯(520 nm)の減少とピーク幅の増加が見られ、金微粒子は微小化していると考えられる(図2-b)。この結果はこれまでの、界面活性剤水溶液中の金微粒子に数 1000 ショットのパルスレーザーを照射し続けたときに得られる結果と同様であった。

この実験結果により、金微粒子は 1 ショットのみでも微小化またはネットワーク構造の形成といった構造変化を示すことが明らかになった。

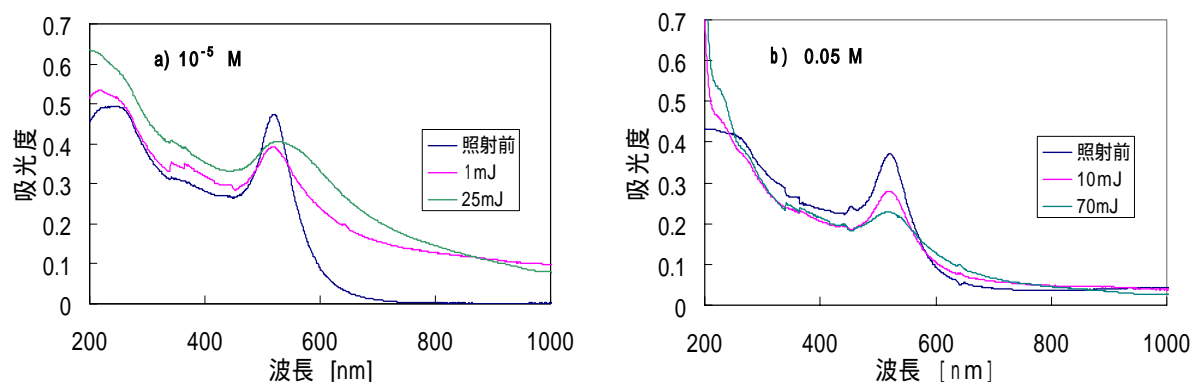


図2 . レーザー強度に対する吸収スペクトルの変化

1. F. Mafuné, T. Kondow, J. Phys. Chem. B, 107, 12589 (2003).
2. F. Mafuné, T. Kondow, Chem. Phys. Lett., 383, 343 (2003).
3. F. Mafuné, Chem. Phys. Lett., 397, 133 (2004).
4. F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda and T. Kondow, J. Phys. Chem. B 107, 4218 (2003).