

3P117

銀ナノ微粒子のフェムト秒励起状態ダイナミクスの 温度依存性に関する研究

(関学大院・理工) ○西井 洸人, 西林 美幸, 玉井 尚登

【序論】 貴金属のナノ結晶は波動関数の広がり制限され、バルクとは異なる光学的性質を示すため、多くの研究が行われている [1]。その中でも銀ナノ微粒子のフェムト秒時間分解分光は、以前から研究が行われている分野の一つである。これまで、electron-electron 拡散過程によるフェムト秒単位の早い立ち上がりの後に、数 ps の electron-phonon 緩和過程が続くと考えられてきた。さらに、5~100 ps の時定数で基底状態のブリーチングが立ち上がり長波長シフトする事が観測されており、これは熱レンズ効果によるものではないかと考えられている [2]。本実験は、有機溶媒に分散可能な銀ナノ微粒子と水溶性の銀ナノ微粒子の二種類を合成し、これらの銀ナノ微粒子についてフェムト秒過渡吸収の温度依存性を測定することで、ブリーチングのリカバリーが熱レンズ効果によるものであるかどうかを解析したので報告する。

【実験】 有機溶媒に分散可能な銀ナノ微粒子は、酢酸銀とキャップ剤であるオレイン酸をモル比 1:10 で混合し、180~200 °Cで焼成する事で合成した。水溶性銀ナノ微粒子に関しては、硝酸銀水溶液を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、更に 40 °Cで脱気濃縮する事で合成した。過渡吸収測定に関しては、増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (390 nm) を励起光とし、白色光をプローブ光とするポンプ-プローブ法によって測定を行った。この時、フローする溶液を温度制御する事によって過渡吸収ダイナミクスの温度依存性を解析した。また、基底状態の吸収スペクトルが溶液の温度変化によってどのように変化するかを調べるために、トルエンに分散させた銀ナノ微粒子の紫外・可視吸収スペクトルを温度変化させて測定し、その差スペクトルを調べた。

【結果・考察】 合成された銀ナノ微粒子はそれぞれ、オレイン酸キャップされた銀ナノ微粒子 (平均粒径 8 nm) が 420 nm にプラズモン吸収バンドを持つが、水溶性銀ナノ微粒子 (平均粒径 13 nm) は 390 nm にプラズモン吸収バンドを持つ。トルエンを溶媒とした場合の過渡吸収スペクトルは短波長

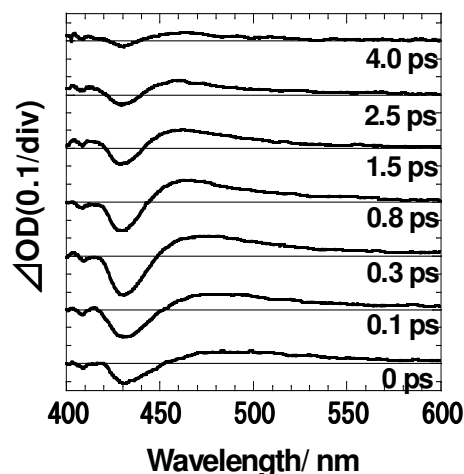


Fig.1 トルエン中の過渡吸収スペクトル

側にブリーチングのピークが、470 nm に正の吸収ピークが得られた (Fig.1)。この吸収は約 2 ps で減衰し、これは今までに報告されている銀ナノ微粒子の electron-phonon 緩和過程に対応している [1]。水溶性銀 ナノ微粒子に関しても、プラズモン 吸収に対応するブリーチングのピークと 450 nm に数 ps で減衰する正の吸収ピークが得られた。また、これらの過渡吸収スペクトルではブリーチングの立ち上がり
と長波長シフトが観測されている。ただし、トルエン
溶媒と水溶性銀 ナノ微粒子のブリーチングの立ち
上がりを比較した場合、トルエン 溶媒における立ち
上がり時間が約 6 ps であるのに対して、水溶性銀
ナノ微粒子の立ち上がり時間が約 30 ps と溶媒に
よる違いが見られる (Fig.2)。また、水溶性銀 ナ
ノ微粒子について 低温で (4 °C) 測定した場合、長
時間でのブリーチングの立ち上がりが抑えられる。
これは水が 4 °C 付近で屈折率変化が最小になる
ので、常温での測定と比較すると熱レンズの形成が
抑えられるためだと考えられる。

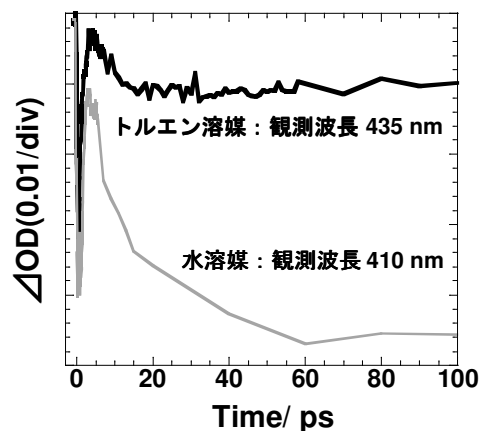


Fig.2 銀ナノ微粒子のブリーチング
立ち上がりダイナミクスの溶媒依存性

Fig.3 にトルエンを溶媒とした時の吸収スペクトルの 49 °C から 24 °C の温度差スペクトルを示す。このグラフから温度差スペクトルの形状は過渡吸収スペクトルの形状と非常に類似している事が見られる。これは銀ナノ微粒子の過渡吸収スペクトルが電子温度によって与えられることを示していると考えられる。より大きい温度差で差スペクトルを取った場合のスペクトル変化および温度制御による熱レンズ効果の制御に関しては当日報告する。

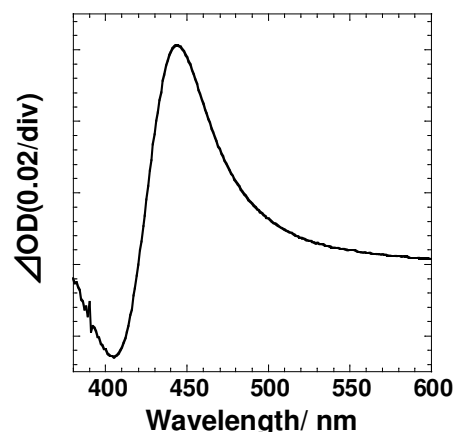


Fig.3 銀ナノ微粒子のトルエン溶媒
での温度差スペクトル

【参考文献】

- [1] Jose H.Hodak, Ignacio Martini, and Gregory V. Hartland, J. Phys. Chem. B, **102**, 6958-6967 (1998).
- [2] Mathieu Maillard, Marie-Paule Pileni, Stephan Link, and A. El-sayed, J. Phys. Chem. B, **108**, 5230-5234 (2004).