

### 3P190 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形状選択的生成

(広大院理\*・広大自然セ\*\*) 南 孝将\*・齋藤 健一\*、\*\*

【序】「欲しいものを、欲しいときに、欲しいだけ」というナノ材料科学におけるスローガンを実現すべく、我々はナノ粒子の選択的生成の研究を行ってきた。すなわち、ナノ粒子の生成法であるレーザーアブレーションを密度の異なる超臨界流体雰囲気下で行うことで、粒子の形状及び生成数を制御することに成功している。

超臨界流体は気体と液体の中間的な特徴を有し、その性質は温度・密度によって劇的に変化する。これら超臨界流体では気液相転移がなく、気体や液体では到達し得ない中密度領域を連続的に走査できる。また、レーザーアブレーションでは、高出力パルスレーザーの照射により爆散したターゲットの原子・分子集団が冷却・凝集し、ナノ粒子を生成する。我々はレーザーアブレーションによるナノ粒子生成の冷却・凝集過程に超臨界流体を用い、生成粒子形状及び生成量の流体密度依存性について考察してきた。今までに、金<sup>1)</sup>、シリコン<sup>2)</sup>において、流体密度に依存して異なる形状のナノ粒子およびナノクラスターが生成し、その生成量も変化することが確認された。本研究では、生成される金ナノ粒子の研究をより詳細に行い、その流体密度依存性ととも温度依存性についての測定をし、生成量の三次元マッピングを行った。その結果、流体の密度・温度を変化させることで、生成する粒子形状および粒子数の変化を観測し、さらに相図上にそれらの地図を作製することに成功した。

【実験】実験は超臨界流体として二酸化炭素を選択し、温度 37.1、43.1、49.2、55.3、64.4 (それぞれ臨界点から 2、4、6、8、11%高温) に対して、流体密度を 93.5~794.9kg/m<sup>3</sup> の範囲で連続的に変化させ行った。種々の条件において、研究室で開発されたサンプルセル中で金のレーザーアブレーションを行い、アブレーション前後の差スペクトルを測定した。ここで、アブレーションの光源には Nd:YAG レーザの二倍波(波長 532nm、出力 15mJ/pulse、フルエンス 0.85J/cm<sup>2</sup>、20Hz、パルス幅 7ns) を用い、吸収スペクトル測定の光源にはハロゲンランプ、検出器には CCD カメラを使用した。

【結果・考察】図 1 に生成した金ナノ粒子の吸収スペクトルの一例を示す。図においてスペクトルは、同じ温度条件でアブレーションを行ったときの流体密度の

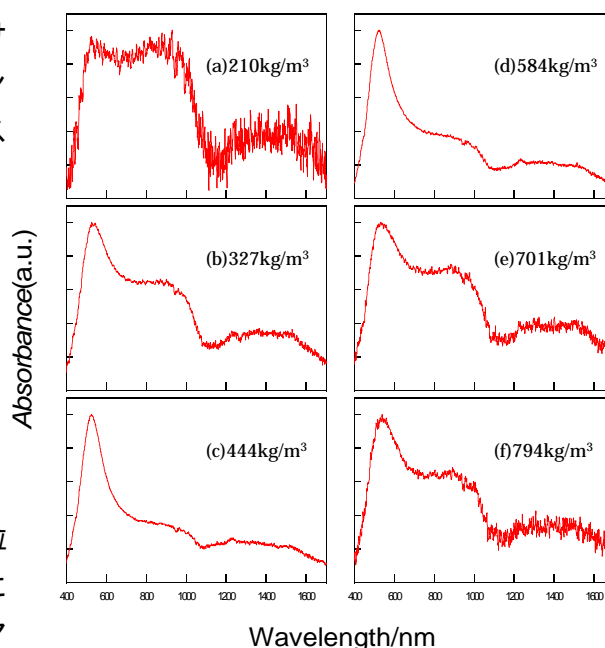


図 1. 37.1 °C において生成された金ナノ粒子の吸収スペクトル

違いによる変化として表示してある。この結果より、スペクトル形状はアブレーション時の流体密度の違いにより顕著に異なるといえる。

金ナノ粒子は可視領域に吸収を持ち、そのスペクトル形状は粒子の形状およびサイズにより明確に異なってくるという報告がされている<sup>3)</sup>。それによると金ナノ粒子は、1) 粒子が形状である場合、520nm 付近に吸収を持ち、2) 粒子形状がロッド状になると、より長波長側にも吸収を持つようになる。今回の実験結果では、アブレーション時に流体

が低密度 (a,b) もしくは高密度 (e,f) であると、波長 500 ~ 1000nm に及び幅広い吸収が観測された。したがって、これらの密度領域でアブレーションを行うと、ロッド状を中心とした様々な形状のナノ粒子が生成していると考えられる。一方、中密度領域 (c,d) では 520nm 付近の吸収が強く観測される傾向が得られたことから、この領域では球状または球に近い形状のナノ粒子が生成しているといえる。以上のことから、流体密度を変化させてアブレーションを行うことで、球 ~ ロッド状と形状の異なるナノ粒子が選択的に生成することが確認された。また、最近の研究により、金のナノプリズムが 1200nm 付近に吸収を持つという報告もされている<sup>4)</sup>。明確な帰属は未明であるが、本研究においても 1200 ~ 1600nm に幅広い吸収が観測されている。

図 2 に種々の流体密度・温度条件において得られた吸収スペクトルの積分強度を示す。積分強度の大きさは、生成粒子数の多さに対応している。図において密度・温度はそれぞれ、臨界密度・温度で規格化された換算量として表示した。積分強度は温度の減少とともに増加し、また  $r=1$  付近で極大となることがわかる。したがって、臨界等密度 ( $r=1$ ) 近傍でナノ粒子が多く生成していると考えられる。一方、不均一性のパラメータである密度ゆらぎについても、臨界等密度近傍で大きな値を取ることが実験的に確かめられている<sup>5)</sup>。両者を比較すると、生成粒子数が多い領域と流体の不均一性が大きい領域がおおよそ一致している。このことから、粒子の生成数は超臨界流体の不均一性を直接的に反映していると考えられる。

#### 「参考文献」

- 1) 野口、齋藤、分子構造総合討論会 4P033 (広島) (2004)
- 2) Ken-ichi Saitow, *J.Phys.Chem. B*, 109, 3731 (2005)
- 3) S.Link, M.B.Mohamed, and M.A.El-Sayed, *J.Phys.Chem. B*, 103, 3073 (1999)
- 4) Jill E.Millstone et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5312 (2005)
- 5) K.Nishikawa, A.Ayusawa Arai, T.Morita, *J.Supercritical Fluids*, 30, 249 (2004)

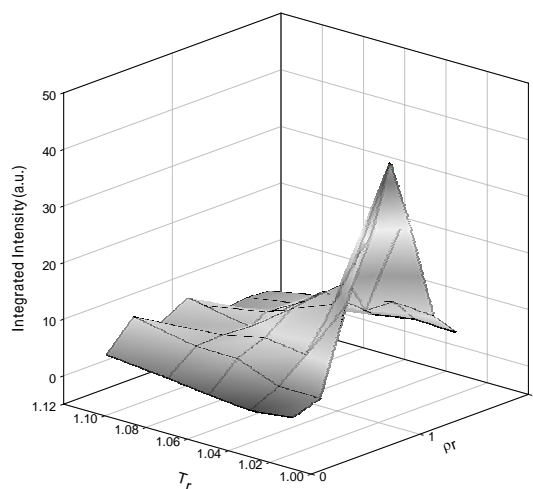


図 2. 金ナノ粒子の生成粒子数の三次元マッピング