

3P037

## 超臨界流体中でのレーザーアブレーションにより創製した 金ナノ粒子の形状・サイズ分布

( 広大理<sup>1</sup>, 広大院理<sup>2</sup>, 広大自然セ<sup>3</sup>, JST さきがけ<sup>4</sup> ) 山村知玄<sup>1</sup>, 南孝将<sup>2</sup>, 齋藤健一<sup>1,4</sup>

「序」 光と物質の相互作用は、波長、エネルギー密度、パルス幅、物質の吸光係数等により起こる現象が著しく異なる。特に、固体表面にエネルギー密度の高いパルスレーザーを照射し強光子場を形成すると、光を照射された表面近傍の原子・分子は高密度・高励起状態になり、その後様々なエネルギー緩和を経て最終的に原子・分子・クラスターが固体表面から噴出する。この手法はパルスレーザーアブレーションと呼ばれ(PLA法)、つい最近ではカーボンナノホーン・ナノチューブの大量合成法(1kg/day)としても有名である。

PLA法による機能性物質の創製には、大別して3つの過程が重要である。1) 光照射後の気体状物質の噴出までの過程、2) 噴出後の Hot なガス状物質の冷却過程、3) ガス状物質からナノ材料形成のビルドアップ過程である。演者らは、後者の「冷却過程」ならびに「ビルドアップ過程」に注目し、反応雰囲気超臨界流体をさきがけて導入した[1]。反応雰囲気超臨界流体を用いる利点は、1) 超臨界流体には相転移がないため雰囲気を気体的にも液体的にも自由に設定できる、2) 超臨界流体中の分子は溶質などのナノ物質に選択的に吸着する特質を有する、である。我々のここ数年の研究により、金やシリコンのレーザーアブレーションを流体の密度を変えて行くと、電子状態・形状の異なるナノ物質を選択的に創製できることが明らかになってきた[1-3]。本研究では、今まで行ってきた分光研究による形状・サイズ・生成量の研究に加え、新たに導入した電子顕微鏡を用いた測定からも、金ナノ粒子の形状・サイズ分布を考察した。その結果、超臨界流体中での金のレーザーアブレーションにより球状粒子ならびにネットワーク状粒子が生成し、それらの生成が流体の密度に顕著に影響されることが示された。また、密度依存性の結果より球状粒子とネットワーク状粒子の生成メカニズムについての知見も得られた。

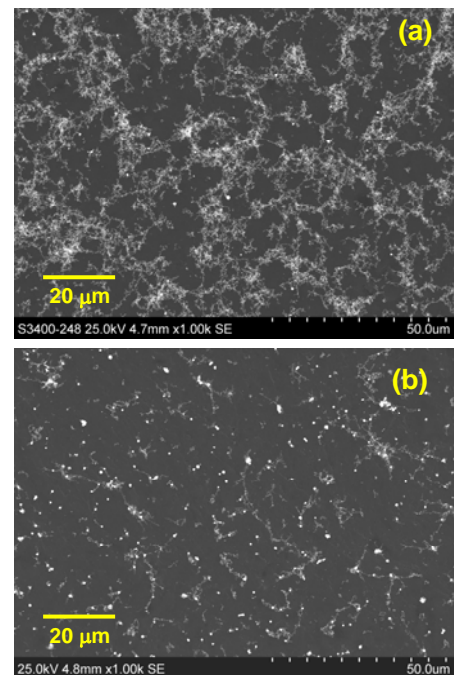


図 1. 超臨界流体 CO<sub>2</sub> 中でのパルスレーザーアブレーション法で生成した金ナノ粒子の電子顕微鏡像 . (a) 4.29 MPa, (b) 14.5 MPa でアブレーション

「実験」 実験は、超臨界 CO<sub>2</sub> 中で温度 37.1 °C, 圧力 4.29 ~ 14.5 MPa で行った。これらの条件での実験は、換算温度  $T_r = T/T_c = 1.02$  の等温条件において、密度範囲 0.093 ~ 0.79 gcm<sup>-3</sup> に相当する。PLA は、ターゲットである金プレートを自作の超臨界サンプルセルに設置し、そこに Nd:YAG レーザーの 2 倍波 ( $\lambda = 532$  nm, フルーツ=0.8 Jcm<sup>-2</sup>, 繰返し 20 Hz, パルス幅 5 ns) を 5 分間照射し行なった。電子顕微鏡用の試料作成は、サンプルセル中にカーボン板を静置し金ナノ粒子を堆積させた後、超臨界 CO<sub>2</sub> をゆっくりとリークしカーボン板を取り出し行なった。電子顕微鏡観測は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い 1000 ~ 15 万倍の倍率で 2 次電子像と反射電子像を観測した。得られた画像をもとに金ナノ粒子のサイズ・構造解析を行なった。その他、金ナノ粒子の吸収スペク

トルも同時測定し分光学的な考察も行った（本討論会 4P025）。

**「結果と考察」** 図1は、異なる圧力でアブレーションを行い生成した金ナノ粒子の SEM 写真である。図の(a), (b)は超臨界流体の低密度、高密度での代表的な結果である。これらの結果より、低密度でネットワーク状の金ナノ粒子が生成し、高密度では球粒子が出現することがわかる。すなわち、金ナノ粒子の形状はアブレーションを行う流体の密度に著しく影響される。同様な成果は吸収スペクトル測定からも得られている。次に SEM 写真を様々な密度で測定し金ナノ

粒子生成の密度依存性を考察した。図2は球状粒子の個数（左軸）とネットワーク構造の量（右軸）の密度依存性を示す。密度増加に伴い球状ナノ粒子が増加し、ネットワーク構造が減少している。これらの結果は、超臨界流体の局所構造が液体的である高密度側では球状粒子が多く、気体的である低密度ではネットワーク構造が選択的に創製されていることがわかる。

球状粒子ならびにネットワーク粒子の生成メカニズムを検討するために、倍率を上げてナノ粒子の表面を観察した。図3に(a)球状,(b)ネットワーク状の金ナノ粒子の拡大像を示す。これらの結果によると 500 nm の球状粒子は真球に近く、その表面の凹凸は少なく滑らかである。一方、ネットワーク構造の表面はでこぼこしており、凹凸は平均径 30 nm の球状粒子の凝集による。これらの結果から以下の生成メカニズムがあげられる。1) 球状粒子は、レーザー照射後に金表面から噴出した液滴状の金が表面エネルギーを最小に保てる球構造のまま冷却され生成、2) ネットワーク状の金ナノ粒子は 30 nm 程度のナノ粒子が凝集することにより形成、である。なお、これらの生成メカニズムは 500 nm の球粒子がネットワーク構造の前駆体であるというモデルを導入すると、密度依存性の解釈と併せて全実験結果を理解できる。すなわち、1) 高密度ではレーザー照射後に生成した 500 nm の金液滴が急冷

され球粒子が生成する、2) 低密度では金液滴の周りに熱浴となる流体分子が少なく、500 nm の金液滴のもつ余剰エネルギーが断片化を引き起こす、3) 放射状に断片化された 30 nm 程度のナノ粒子が急冷された後、ネットワークが形成する。なお、金のレーザーアブレーションの研究においては、金ナノ粒子のクーロン爆発による断片化が他の複数の研究グループにより報告されている[4]。これらの結果と併せて、本研究における 500 nm の金液滴の断片化のドライビングフォースに関しても当日紹介予定である。

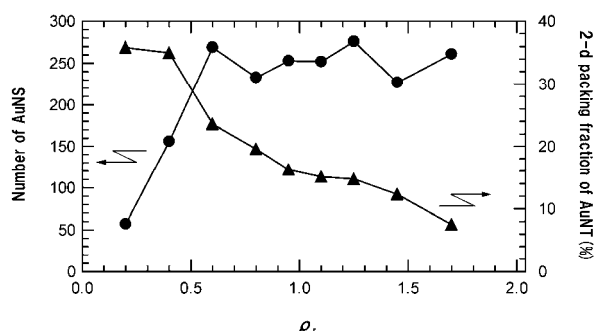


図2. 球状粒子とネットワーク構造の密度依存性。左軸：SEM 画像中における球状粒子の個数、右軸：SEM 画像中における金ナノネットワーク構造の占める充填率

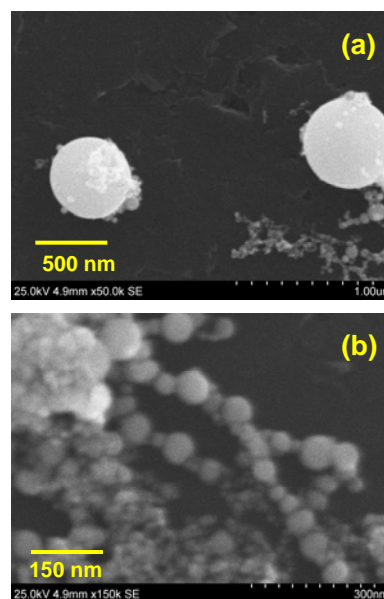


図3. 高倍率における金ナノ粒子の表面画像。(a)球状粒子、(b)ネットワーク構造。

参考文献：[1] Saitow, *J. Phys. Chem. B*, 109, 3731 (2005), [2] 野口, 齋藤 分子構造総合討論会 2004, 4P033, [3] 南, 齋藤 分子構造総合討論会 2005, 3P190, [4] Yamada, Tokumoto, Nagata, Mafune, *J. Phys. Chem. B*, 110, 11751 (2006).