

## 4P052

### 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創製 粒子間ネットワーク構造の密度・温度依存性

( 広大院理<sup>1</sup>, 広大自然セ<sup>2</sup>, JSTさきがけ<sup>3</sup> ) 南 孝将<sup>1</sup>, 齋藤 健一<sup>1,2,3</sup>

【はじめに】超臨界流体は、臨界温度より高温な状態の流体である。従って、気液相転移は起こらず、任意の密度を連続的に走査できる。一方、パルスレーザーアブレーション (PLA) 法を用いると、レーザー照射により高密度励起状態となった固体表面が瞬時に蒸発し、飛散した原子・分子集団が、冷却・凝集することでナノ粒子が生成する。この手法は、ターゲット物質を選ばず、金属、半導体、炭素、金属酸化物、高分子フィルムなど種々様々な物質に対して適用可能である。我々は、この広範な適用性を有するPLAを、初めて超臨界流体雰囲気下で行い、新しいナノマテリアルの探求に取り組んでいる。今までのSi<sup>1)</sup>、金<sup>2)</sup>の研究では、超臨界流体の密度を変えてPLAすることにより、生成するクラスターの電子状態や粒子の形態を制御できることを明らかにしてきた。

本研究では、超臨界流体中での金のPLAにより生成した金ナノ粒子の粒子間ネットワーク構造に着目し、形態の密度・温度依存性について、吸収スペクトルと電子顕微鏡像の両側面から考察を行った。その結果、低密度では、金ナノ粒子の鎖状構造が、高密度では、三次元ネットワーク構造が多く生成することが、両者の実験より明らかとなった。

【実験】種々の条件で作製した金ナノ粒子について吸収スペクトル測定 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観測を行った。サンプルの作製は、超臨界CO<sub>2</sub>を充填させた自作セル中での金 (純度 99.99 wt%以上) のPLA (Nd:YAGレーザーの2倍波;  $\lambda=532$  nm、フルエンス  $0.8$  J/cm<sup>2</sup>、 $20$  Hz、パルス幅  $5$  ns、 $5$  分間照射) により行い、実験条件は温度;  $310 \sim 341$  K (換算温度  $T_r=1.02 \sim 1.12$ )、密度;  $0.093 \sim 0.79$  g/cm<sup>3</sup> (換算密度  $\rho_r=0.2 \sim 1.7$ ) の範囲で変化させた。吸収スペクトルは、レーザー照射前後の透過光スペクトルから算出した。ベースライン補正および二次光を除去し、 $400 \sim 950$  nmの波長範囲で正確なスペクトルを得た。SEM像は、セル内に設置したカーボン製試料台にナノ粒子を堆積させ、それをSEM観測することで得た。なお、サンプル作成は、条件が同程度になるように留意した。以

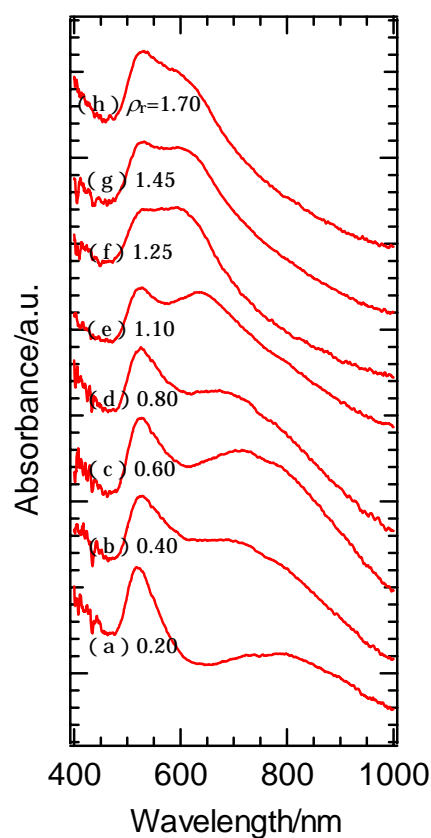


図 1 .  $T_r=1.02$  で得られた金ナノ粒子の吸収スペクトルの密度依存性

上のことを各密度で行い、生成金ナノ粒子の吸収スペクトルとSEM像を得た。

【結果・考察】図1は、等温条件下 ( $T_f=1.02$ ) でPLAにより作製したナノ粒子の吸収スペクトルの密度依存性である。図中の数値は、アブレーション時の流体の換算密度を示し、下から上に向かうにつれて高密度となっている。スペクトルには、520 nm付近に球状金ナノ粒子に特有の構造が存在する。また、スペクトルの形状は、アブレーション時の密度に依存して変化している。すなわち、高密度である程、700~900 nmの吸収が減少し、600 nm付近に強い吸収を示す。

図2には、密度0.19、0.70 g/cm<sup>3</sup>で作製した金ナノ粒子のSEM像を示す。(ア)は、20~100 nm程度の微小粒子が一次元方向に連なった鎖状構造(図中 )を多く持つ。一方(イ)では、鎖状構造の他に、粒子がより密に凝集した三次元ネットワーク構造( )が多く存在する。これらの試料の吸収スペクトルはそれぞれ(b)、(g)に対応している。以上の様に、スペクトルとSEM像を対応させ、波長700~900 nmの吸収は鎖状構造に、一方、600 nm付近の吸収は、三次元ネットワーク構造に由来すると考えると、実験結果を説明できる。

近年、金ナノ粒子の粒子間ネットワーク構造が実験・計算の両面から検証されている<sup>3)</sup>。それらの研究では、鎖状構造の吸収ピークは700~750 nmに、三次元ネットワーク構造の吸収ピークは600 nm付近に存在することが報告されている。以上のことより、超臨界流体中で金のPLAを行うと、密度が低密度 高密度へ増加するにつれて、生成する金ナノ粒子の形態は、鎖状構造 三次元ネットワーク構造へと変遷していくことが明らかとなった。なお、この鎖状構造から三次元ネットワーク構造へと変遷していく密度依存性のメカニズムの検討も、SEMの画像解析から行った(本討論会 3P037)。

当日は、密度依存性ととも、温度依存性についても議論し、相図上に生成金ナノ粒子の形態の変化をマッピングした結果も紹介する。更に、超臨界流体中でのPLAにおけるナノ粒子の生成ダイナミクスについても展開させたい。

【参考文献】1) Ken-ichi Saitow, *J.Phys.Chem. B*, 109, 3731 (2005)

2) 南、齋藤 分子構造総合討論会 2005, 3P109

3) Ann A.Lazarides et al, *J.Phys.Chem.B*, 104, 460(2000)

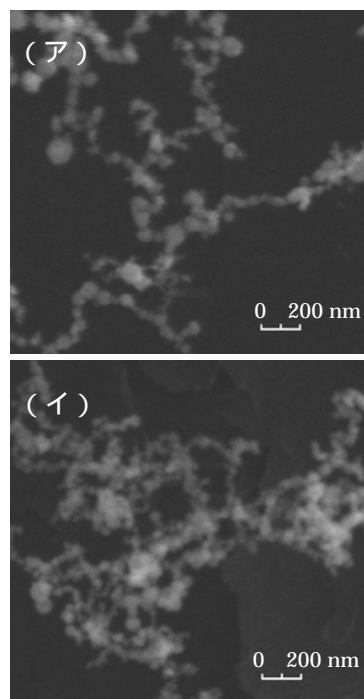


図2.(ア) 0.19 g/cm<sup>3</sup>、(イ) 0.70 g/cm<sup>3</sup>の密度条件下で得られた金ナノ粒子のSEM像 (×25k)