

## 論文内容の要旨

論文題目 ピコ秒レーザーを用いた金ナノ粒子のモルフォロジー制御

氏名 稲澤 晋

### 第一章 研究背景

1990年代後半以降の爆発的な注目度の高まりを経て、ナノテクノロジーは世界的な関心を集めるに至った。1 nm (=  $10^{-9}$  m) という極微の大きさを持つ材料が、その大きさや形状に応じてバルクとも原子分子とも異なる物性を示す点が最大の魅力であり、エネルギー(太陽電池、燃料電池等)、健康・医療(ナノ粒子を用いた細胞染色や特定化学物質の検出)、環境問題への展開(ナノ細孔を持つ保水ポリマーによる砂漠の緑化、ナノ触媒による有害物質の分解)、「軽薄小」機器の開発(超微細配線などナノ領域での制御を通じた高密度化)など様々な分野への展開、応用が期待される。こうしたナノ材料の高機能発現には、その大きさや形状を巧みに制御する技術が不可欠であり、ナノ材料の合成段階での制御を目指した研究が主流である。これらの手法では「化学反応場を通じた形状粒径の制御」が根本的な概念である。

これに対する手法として、パルスレーザー光照射を用いた、合成後のナノ粒子に対する形状、粒径の制御(球形化/微細化)が挙げられる。[1]この手法では、「粒子の選択的な励起とその後に生じる物理化学現象を通じた形状粒径の制御」が根本概念となる。このパルスレーザー光誘起のナノ粒子球形化/微細化現象は、時間的にも空間的にも高密度に伝播される光子エネルギーがナノという微小な領域で引き起こす現象である。光とナノ粒子の相互作用、ナノ粒子の励起、失活とその後の物理的な形状、粒径変化等、実に豊かな物理化学現象が関連しており、それ故に現状でも不明な点が多い。本研究では、容易に取り取り扱える金ナノ粒子(平均粒径 25 nm もしくは 38 nm)を題材として、ピコ秒レーザー光照射下(波長 355 nm、パルス幅 30 ps)での球形化/微細化現象を精査した。前半では、これまでの研究で見過ごされてきた、現象の閾値と速度過程を把握すべき対象に据え、レーザー光誘起のナノ粒子球形化/微細化現象の詳細と制御技術としての可能性に迫る。後半では、レーザー光照射によって励起状態にあるナノ粒子とその後の球形化/微細化現象との相関を過渡吸収測定を用いて明らかにした。本系は、ナノ粒子自体の励起状態という学術的な興味対象と、レーザー加工技術という産業的な興味対象とが重なり合う領域であり、この領域は「ナノレーザー工学」として今後整備されるべき対象であると考えられる。

### 第二章 金ナノ粒子球形化現象[2]

水溶液中の金ナノ粒子にレーザー光を種々の強度で 1 パルス照射した。照射後の球状粒子の数割合を透過型電子顕微鏡(TEM)像から求め、現象の閾値を算出した。さらに、閾値のレーザー光で照射された直後の粒子温度を計算し、金ナノ粒子の球形化が、粒子の完全溶解を伴わなくとも生じることを突き止めた。この溶解を伴わない粒子球形化は、粒子の熱塑性変形による固体内原子

の移動によって引き起こされていると推察される。

### 第三章 金ナノ粒子微細化現象[3]

種々の光強度で複数パルスのレーザー光を照射、所定のパルス数照射後の金ナノ粒子径を TEM を用いて観察し、粒径分布の推移を得た。一山であった粒径分布が二山へと変化する事を明らかにした。粒径分布の推移から 1 パルス当たりの粒子体積減少率を求め、実験範囲内では 0.6 ~ 11% の値を得た。照射直後の粒子温度との比較から、微細化現象が光子エネルギーによる粒子加熱が原因である光熱過程であることを突き止め、高温金ナノ粒子周辺に生成する金蒸気が微細化に寄与することを明らかにした。また、二山分布の谷の位置は粒子の安定剤(凝集防止剤)の凝集防止効果の強弱によって決まると考えられる。

### 第四章 高励起状態にある金ナノ粒子の観察[4]

パルスレーザー光照射直後の金ナノ粒子を二つの波長(488, 635 nm)における過渡吸収測定を通して観察した。測定時間領域はナノ秒からマイクロ秒である。照射光強度  $6.3 \text{ mJ cm}^{-2}$  以上で照射すると、488 nm において、ナノ粒子の溶解に伴う吸光度の減少が観察された。さらに  $17 \text{ mJ cm}^{-2}$  以上で照射すると両者の波長で、吸光度の上昇が観察された。この変化は、金ナノ粒子の蒸発に伴う金原子の生成に由来すると考えられる。また、マイクロ秒領域での観察では、 $20 \text{ mJ cm}^{-2}$  で照射した際に、635 nm において、1 マイクロ秒程度の吸光度上昇が観察された。金ナノ粒子が蒸発する領域でこの吸光度上昇が観察されたことから、金ナノ粒子微細化後の微小ナノ粒子生成に由来する吸光度増加であると考えられる。

### 第五章 総括

現象の閾値と速度過程の把握を通して、レーザー光誘起の金ナノ粒子球形化/微細化現象の詳細を明らかにした。高励起状態にある金ナノ粒子を過渡吸収測定を用いて観察し、球形化/微細化それぞれに対応する吸収変化を同定、両者の相関を明らかにした。レーザー加工技術の側面と、ナノ粒子の励起状態観察の学術的な側面の関係を明らかにした本研究は、「ナノレーザー工学」の一例として位置づけられるものであると考える。

### 参考文献

1. A. Takami et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 1226
2. S. Inasawa et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3104
3. S. Inasawa et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9404
4. S. Inasawa et al. to be submitted.