

ノート

# 低エネルギー光照射によるナノ粒子の凝集制御

海老澤 瑞枝\*<sup>1)</sup>    山口 隆志\*<sup>2)</sup>    寺西 義一\*<sup>3)</sup>    磯田 和貴\*<sup>4)</sup>

Aggregation control of nanoparticles by low-energy light irradiation  
 Mizue Ebisawa\*<sup>1)</sup>, Takashi Yamaguchi\*<sup>2)</sup>, Yoshikazu Teranishi\*<sup>3)</sup>, Kazutaka Isoda\*<sup>4)</sup>

キーワード: 金属ナノ粒子, 凝集, 散乱力

Keywords: Metal nanoparticles, Aggregation, Scattering force

## 1. はじめに

金属ナノ粒子における局在表面プラズモン共鳴の応用は、色材からセンシングまで多岐にわたる。共鳴特性は粒子と媒質の誘電率のみならず粒子の形状にも強く依存するため、球形以外のナノ粒子の作製技術が注目されている。これまでに、溶液からの金属ナノ粒子生成過程において光を照射することで局所的に化学反応を促進し、ロッド状やプリズム状の粒子が作製できることが報告されている<sup>(1),(2)</sup>。本研究では、既に安定に分散している球形の金属ナノ粒子コロイド溶液に対して、溶液からの粒子生成時の形状変化と同様の共鳴特性の変化を与えるために、光による粒子の凝集制御を試みた。

## 2. 凝集の原理

**2.1 光照射による金属ナノ粒子の凝集** 媒質中に分散する粒子は Van der Waals 引力によって凝集する。そのため一般的な金属コロイド溶液の粒子は、一定距離より粒子同士が近づかないよう、表面に物理的な障壁となる有機層や静電反発力を生じる同一電荷が付与されている。本研究では、このようなポテンシャルの障壁をもつ粒子同士を密着させるために、光照射による散乱力と双極子相互作用を利用する。近接する粒子に光を照射すると強い双極子相互作用が生じ粒子間に引力が働くことが知られており<sup>(3)</sup>、数時間の白色光照射で近接した金ナノ粒子が凝集する様子が報告されている<sup>(4)</sup>。一方、光の反射および吸収によって粒子が受ける散乱力は、粒子に運動量変化を引き起こす。我々は、この粒子に対する散乱力によって粒子が近接し、粒子間の距離が長い希薄な分散液でも凝集が促進すると考えた。

## 2.2 照射光源の選定

粒径が波長に対して非常に小さ

くレイリー散乱と近似できる金属ナノ粒子での散乱力  $F$  の時間平均は、

$$\langle F \rangle = \frac{n_m}{c} (\sigma_{abs.} + \sigma_{scat.}) (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \dots\dots\dots (1)$$

と表される<sup>(5)</sup>。  $\sigma_{abs.}$ ,  $\sigma_{scat.}$  は吸収断面積と散乱断面積を表し、  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  は入射光のポインティングベクトル、  $n_m$  は媒質の屈折率、  $c$  は光の速度を表す。式 (1) より、平行光の場合は光の照射方向に散乱力が働き、消衰断面積  $\sigma_{abs.} + \sigma_{scat.}$  が最大のととき散乱力も最大となるのがわかる。ところで、金属ナノ粒子の場合、消衰断面積が最大となる波長はプラズモン共鳴波長に他ならない。

今回は、純水に分散する銀ナノ粒子を凝集させるため、これらの材料の複素誘電率を計算に用いて分極を算出し<sup>(6)</sup>、求めた消衰断面積スペクトルより光源を選定した。計算から得られた消衰断面積のスペクトル (ピーク波長  $\lambda_p=410$  nm) と、これより選定した光源 (青色 LED,  $\lambda_p=405$  nm) のスペクトルを、それぞれ最大値で規格化し図 1 に示す。

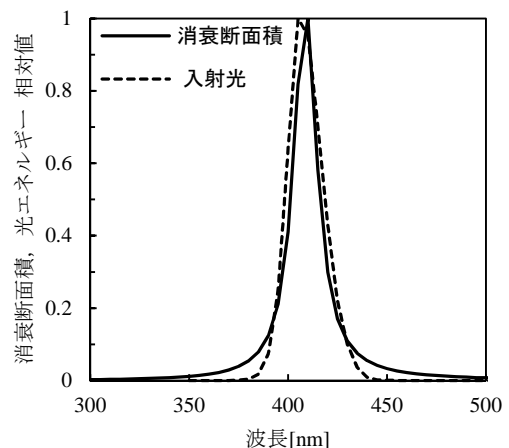


図 1. 消衰断面積および入射光のスペクトル

## 3. 実験

### 3.1 光照射による銀ナノ粒子コロイド溶液の透過率の変化

市販の銀ナノ粒子コロイド溶液 (媒質:イオン交換水,

事業名 平成 27 年度 基盤研究, 平成 25 年度 科研費

\*1) 先端材料開発センター

\*2) 情報技術グループ

\*3) 表面・化学技術グループ

\*4) 光音技術グループ

平均粒子直径:30 nm) を PMMA 製の透明セルに封入し, 2.2 で選定した光源を平行光としセルに照射した。周囲温度の影響を低減するため, セルは設定温度 40°C のホットプレート上に設置した。照射位置における光の放射照度を  $500 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{nm})$  @  $\lambda_p = 405 \text{ nm}$  とし, 照射時間を 0 から 40 分まで 5 分毎に変えたときのコロイド溶液の分光透過率を図 2 に示す。分光透過率は, ダブルモノクロメーター Solid Spec 3700DUV (株)島津製作所) を用いて計測した。照射時間の増加に伴い, プラズモン共鳴波長の 410 nm 付近では透過率が増加し, 500 nm より長い波長域では透過率が減少した。これは消衰断面積のピークが長波長方向にシフトしていることを示しており, これまでに報告されている銀ナノ粒子の形状変化によるスペクトル変化<sup>(1)</sup>と同様の傾向である。

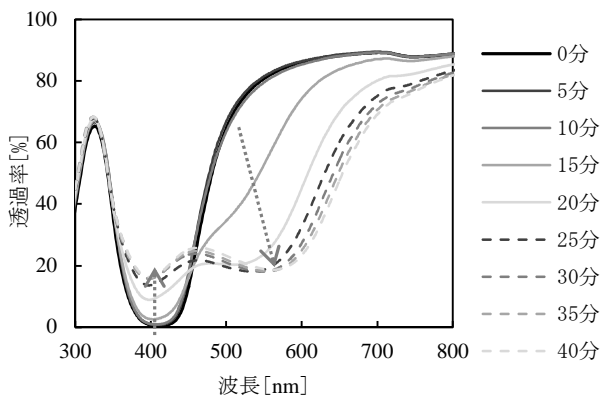


図 2. 光照射時間による銀ナノ粒子コロイド溶液の透過率の変化

### 3. 2 光を照射したコロイド溶液中の凝集体の観察

光を照射した銀ナノコロイド溶液中の粒子の凝集状態を調べるために, 溶液をシリコンウエハー上に滴下し自然乾燥させた後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。乾燥による凝集を防ぐために, 観察用の分散液には界面活性剤を加えた。その結果, 未照射の粒子は単体で存在し, 照射時間 15 分では 2 から 3 個の粒子からなる凝集体となり, 照射時間 30 分では 10 数個の粒子が集まり一辺約 100 nm のフレイク状の凝集体が観察された<sup>(7)</sup>。さらに, 光照射時間が 0 分, 15 分, 30 分の分散液を粒度分布計で分析した。初期の粒子単体の径を 1 とし, 照射時間に対する光照射後

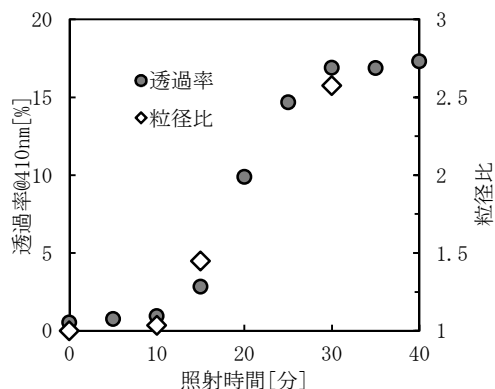


図 3. 光照射時間に対する単粒子の共鳴波長での透過率および粒径の変化

の粒径比をプロットした (図 3)。SEM での観察結果に加えて粒度分布計の分析結果においても, 光照射によって粒子が凝集し照射時間に応じて凝集体が粗大化していることが示された。併せて, 図 3 に光照射時間に対する波長 410 nm の透過率の変化を示す。410 nm の透過率は単体の粒子における共鳴吸収を表すことから, 粒子の粗大化に伴って単体粒子の数が減少していると考えられる。

## 4. まとめ

銀ナノ粒子コロイド溶液に散乱力が最大となるプラズモン共鳴波長の光 (青色 LED) を照射することで, 粒子が数 10 分オーダーで凝集し, 凝集体は光照射時間の増加とともに粗大化することを実証した。また, 凝集によって共鳴波長が長波長側にシフトすることを確認した。本報告では, 化学的な変化を伴わず共鳴特性が後付可能なことを実験結果から示し, 新たな光学材料作製のプロセスとなる可能性を示した。

## 謝辞

本研究の一部は, 科研費若手研究 B (25820326) の助成を受けて実施したものである。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 6 日再受付)

## 文 献

- (1) R. Jin, YW Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng: "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms", *Science*, Vol.294, pp.1901-1903 (2001)
- (2) T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, and M. Tsuji: "Laser-induced Morphology Changes of Silver Colloids Prepared by Laser Ablation in Water: Enhancement of Anisotropic Shape Conversions by Chloride Ions", *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol.183, No.3, pp.297-303 (2006)
- (3) M. Fujii: "Radius-dependent binding or repelling forces exerted on metal nano-sphere clusters by infrared-induced plasmonic resonance", *Opt. Commun.*, Vol.285, pp.4553-4557 (2012)
- (4) N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsuji, and K. Kimura: "Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids", *J. Phys. Chem.*, Vol.98, No.8, pp.2143-2147 (1994)
- (5) K. Svoda and S. M. Block: "Optical trapping of metallic Rayleigh particles", *Opt. Lett.*, Vol.19, No.13, pp.930-932 (1994)
- (6) C. F. Bohren and D. R. Huffman: "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley-VCH, New York, 2nd ed., Part 1, Chap. 4 (1998)
- (7) 海老澤瑞枝, 山口隆志, 寺西義一, 磯田和貴 "プラズモンによる銀コロイドの凝集制御と光学特性", 第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会 予稿集, 03-132 (2015)