

液相レーザーアブレーションによる発光ナノダイヤモンドの合成

Synthesis of fluorescent nanodiamonds by liquid Phase femtosecond-laser ablation

○我妻 直樹¹、藤松 勇誠¹、下間 靖彦¹、坂倉 政明²、三浦 清貴¹

(1. 京都大工、2. 日立造船寄附研究部門)

°Naoki Agatsuma¹, Yusei Fujimatsu¹, Yasuhiko Shimotsuma¹, Masaaki Sakagura², Kiyotaka Miura¹

(1.Kyoto Univ., 2.Office of Society-Academia Collaboration for Innovation)

E-mail: n.agatsuma@func.mc.kyoto-u.ac.jp

【緒言】ナノダイヤモンド (NDs) は、内部の結晶構造や表面の官能基あるいは粒径に依存して様々な波長で発光することが知られている。また、蛍光を示す他の半導体ナノ粒子やカーボンナノチューブ等と比較して、生体への毒性が低いことから[1]、バイオイメージング等への応用が期待される材料の一つである。これまでに我々はフェムト秒レーザーを用いた液相レーザーアブレーションにより、金属ナノワイヤ[2]や磁性ナノ粒子[3]を合成してきた。さらに最近、グラファイトやバガス炭等の各種炭素源からナノダイヤモンドの合成に成功した[4]。これまでに NDs の発光特性は、アブレーション時の溶媒の影響を受けることがわかっている。一方で、溶媒分子もレーザー照射によって変質するため、合成した NDs 本来の発光特性やその起源の解明には至っていない。本研究では、炭素源に酸化グラフェンを使用し、NDs に及ぼす溶媒分子由来の影響を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】フェムト秒レーザーパルス (波長 800 nm、パルス幅 120 fs、繰り返し周波数 1 kHz) を対物レンズ (20×, NA = 0.40) に導光し、光路長 1 cm の石英セル内に酸化グラフェンを水に懸濁させた溶液で満たし、その内部に集光照射した。また、合成されるナノ粒子の構造内に異種元素を導入することを目的として、6.9 mol/mL³ の NH₃ 水溶液または 0.2 mg/mL の B₂O₃ 水溶液に酸化グラフェンを懸濁させた溶液についても同様の実験を行った。照射パルスエネルギーは 500mJ とした。レーザー照射後、4000 rpm、90 分間遠心分離を行い、上澄み液を採取し、蛍光分光測定、赤外分光測定 (FT-IR) を行った。照射後の溶液を乾燥した後の残渣は、TEM により構造を評価した。

【結果と考察】照射前後の懸濁液の色は、茶色から照射時間とともに黒色に変化し、さらに2時間照射したところ、無色透明となった。酸化グラフェン/水系から作製したナノ粒子の HRTEM 像を Fig. 1(a)に示す。格子縞間隔0.21 nmはダイヤモンドの(111)面の面間隔に相当することから、この粒子はダイヤモンド構造を有していると考えられる。また、酸化グラフェン

/水系の励起・蛍光マトリクス (EEM) を Fig. 1(b)に示す。エタノール溶液中で同様の実験を行い得られた EEM (Fig. 1(b)) と比較すると、励起波長に対する蛍光ピーク波長はほぼ一定となった。溶媒が水の場合は、NDs 本来の蛍光を示しており、一方、エタノールの場合には、NDs 表面に C=O 等の官能基が付加され、そのカルボニル基と溶媒との相互作用によって、蛍光スペクトルが変化したと考えられる。この結果は、NDs の蛍光特性は、表面の酸化状態が関与しており、溶媒との相互作用の影響を受けることが示唆された。さらに、酸化グラフェン/NH₃水系または酸化グラフェン/B₂O₃水系におけるレーザー照射後の EEM を Fig. 1(c)、(d)に示した。NH₃水系と B₂O₃水系における励起・発光スペクトルは長波長側に表れ、水のみの場合と比べてともに蛍光強度が3~10倍となった。これは、NDs の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移において N または B 由来の欠陥順位が導入されたためにスペクトルが低エネルギー側にシフトしたと考えられる。

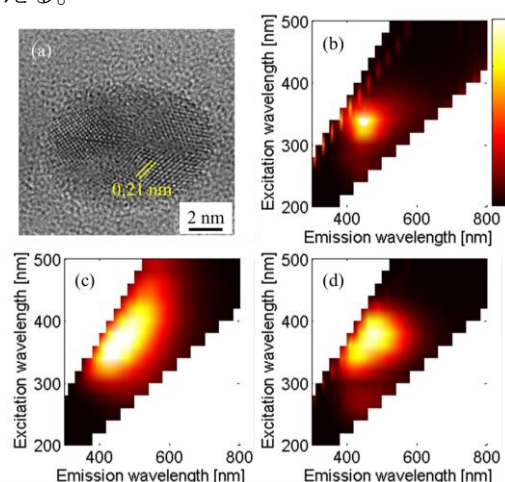


Fig. 1 (a) 酸化グラフェン由来 ND の TEM 像、(b) 酸化グラフェン由来、(c) NH₃添加時、(d) B₂O₃添加時の蛍光・励起スペクトルマップ。

- [1] AM. Schrand, J. Am. Chem B, **111**, 2-7(2006).
- [2] Y. Shimotsuma, Chem. Mater., **19**, 1206-1208(2007).
- [3] T. Yamamoto, Langmuir, **27**, 8359-8364(2011)
- [4] DZ Tan, Carbon, **62**, 374-381(2013)