

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620004

研究課題名(和文) レーザーフィラメントによる微粒子形成過程の解明

研究課題名(英文) Study on fine-particle formation in laser filaments

研究代表者

菱川 明栄 (HISHIKAWA, Akiyoshi)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号：50262100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザー光を長焦点レンズにより集光することで得られるレーザーフィラメントを反応場とし、強レーザー場における多体反応過程について調べた。エチレンガス(～1気圧)を封入したガスセルに強レーザーパルス(～40 fs, ～1mJ/pulse)を集光してレーザーフィラメントを発生させ、生成物をTEMやEELS, XPSなどを用いて分析した。その結果、水素化アモルファスカーボンが主な生成物であり、そのsp²/sp³炭素比やナノ微粒子のサイズがレーザー場の波長・強度などに対して鋭敏に変化することが見出された。

研究成果の概要(英文)：Many-body chemical reaction processes induced by intense laser fields are studied by using laser filament formed by femtosecond laser pulses focused by a long focusing length lens. Intense laser pulse (～40 fs, ～1mJ/pulse) were focussed to a gas-cell containing ethylene gas (～1 atm) to form a laser filament. The produced materials were analyzed by using TEM, EELS and XPS etc to show that the main products are hydrogenated amorphous carbons. It was found that the sp²/sp³ carbon ratio and the size of the nano-particles varies sensitively depending on the wavelength and intensity of the laser fields.

研究分野：強レーザー場科学

キーワード：レーザーフィラメント 微粒子 エチレン 多体反応

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒領域の強レーザーパルスをゆるやかに集光すると、レーザー進行方向に沿って針状の発光体(=フィラメント)が観測される。標的ガス媒質のカーレンズ効果による集光とプラズマ形成による発散によって、フィラメントは数センチから数十センチの長さに渡って形成され、この長い相互作用長を利用した非線形光学過程の研究が盛んに行われている。テラヘルツから極紫外領域にわたる超短パルス発生やリモートセンシングへの応用はその一例である。

フィラメント内でのレーザー場強度は 10^{14} W/cm² に達し、分子内のクーロンポテンシャルに匹敵する強度を持つ。強レーザー場においては、トンネルイオン化や電子再衝突、光ドレスト状態の形成などの様々な非線形過程が観測されており、こうした新奇分子過程を介して、レーザーフィラメントが新たな反応経路を開拓する場として機能することが予想される。一方、フェムト秒レーザーフィラメントを用いた多体反応の研究は、近年になって大気条件下における水の凝集過程の研究が注目をあつめるようになったに過ぎず、より詳細な研究が必要である。

2. 研究の目的

上記を踏まえて本研究では、フェムト秒強レーザーパルスを集光して得られるレーザーフィラメントにおける微粒子形成過程の解明を行う。特にフィラメントによる微粒子形成が確認された炭化水素をモデル系として研究を行い、フィラメントレーザー場における2分子反応過程を分光計測によって観測する。レーザー場の波長・強度などに対する反応経路の変化からその反応機構を解明し、さらに微粒子への成長に必要な条件の探索とその制御を行う。これによって化学反応場としてのフィラメントレーザー場の特徴を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力(中心波長 800 nm, パルス幅 ~40 fs, エネルギー 1 mJ/pulse, 繰り返し周波数 1 kHz)を、長焦点レンズ(焦点距離 1500 mm あるいは 750 mm)を用いてエチレンで満たされたガスセル内に集光し、レーザーフィラメントを発生させる。生成物を回収し、蛍光・ラマン分光、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、X線光電子分光(XPS)など計測手法を用いて分析し、そのレーザーパラメータの変化による効果を調べた。

4. 研究成果

レーザー照射による反応時間を 8 時間とし、蛍光/ラマン分光およびX線光電子分光(XPS)に用いるシリコンウエハ、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および電子エネルギー損失分光

(EELS)に用いるニトロセルロース支持膜付の銅製 TEM グリッドをガスセル内の集光点の真下に設置することで試料を作成した。反応後、低強度条件($f = 1500$ mm)においては、ガスセル底部全体に無色の生成物が観測された。その一方で、高強度条件($f = 750$ mm)においては、無色の生成物に加えて集光点近傍に黄色の生成物が観測された。

シリコンウエハ上に回収された生成物の蛍光/ラマンスペクトルにはラマンピークは観測されず、強い蛍光のみが観測されたことから、水素化アモルファスカーボンの生成が示唆された。炭素 1s 軌道からの XPS スペクトルは、低強度条件における生成物では、sp³炭素に由来するピーク(285.4 eV)と、生成物の空気曝露により生じた C-O 結合に由来する炭素のピーク(286.2 eV)を示した。その一方で、高強度条件における生成物からは、新たに sp²炭素に由来するピーク(284.6 eV)が観測され、sp³炭素に由来するピークの相対強度は著しく減少した。このことから、レーザー場強度の増加に伴い、生成物の sp²炭素が著しく増加することが示唆された。

TEM グリッドの支持膜上に回収された生成物の電子透過像からは、粒径 1 μm 以下のナノ粒子の生成が確認された。その一部分より得られた炭素 K 殻吸収端からの EELS スペクトルはいずれの強度条件においても、σ結合の存在を示す σ*ピークと、π結合の存在を示す π*ピークが観測された。XPS とは対照的に、レーザー場強度の増加に伴うピーク強度比の変化は観測されなかった。XPS では試料の表面全体を計測しているのに対し、EELS では支持膜からはみ出たナノ粒子の一部分を計測していることから、レーザー場強度によらず生成されたナノ粒子の構造はほぼ一定である一方で、高強度条件ではナノ粒子に加え sp²炭素の豊富な薄膜が生成されたことが示唆される。強レーザー場における気相エチレンの単分子反応の研究において、エチレン分子が強レーザー場にさらされると、その一価イオン(C₂H₄⁺)が支配的に生成するが、レーザー場強度の増大に伴い解離反応が促進され、フラグメントイオンの生成量が著しく増加することが明らかになっている。このことから、レーザー場強度によらず得られるナノ粒子は、主に親イオンと親分子の反応により生成される一方で、高強度条件においてはフラグメント同士の反応が進行し、それにより sp²炭素の豊富な薄膜が生成されることが示唆された。

レーザーフィラメントにおける反応過程の制御を目指して、フィラメントを発生させるレーザー光に加え、反応制御光を導入した。反応制御光を入射しない場合においては白色の生成物が得られ、その顕微鏡像には大きさが数 μm 以下の微粒子の生成が確認された。一方、制御光として出力 1.0 μJ/pulse の第二次高調波(400nm)を加えると、白色の生成物に加え、集光点付近に黄色の生成物が観察

された。白色の生成物のスペクトルについては、いずれも蛍光のみが観測された。黄色の生成物のスペクトルからは蛍光以外に、水素化アモルファスカーボン由来の幅の広いラマンピークが観測され、水素分率の低い水素化アモルファスカーボンが生成していることが示唆された。このことは、レーザー強度の増加とともに見られていた生成物の変化が強レーザー場とエチレン分子の相互作用による解離反応の促進によって誘起されることを示唆している。

レーザーフィラメントを反応場とした微粒子形成過程の解明は、これまで単分子反応に用いられてきた強レーザー場反応制御を複数の分子が関与する合成反応へ展開するものである。その成功は強レーザー場反応過程への理解を深めるだけでなく、新しい物質の創成に向けて合成ルートを広く開拓するための手法とその制御への展開につながることを期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 13 件)

[1] フェムト秒レーザーフィラメントにおける気相 C_2H_4 からのアモルファスカーボンの生成：レーザー場強度依存性, 松田晃孝, 林貴大, 菱川明栄, 原子衝突学会第 41 回年会, 富山大学, 富山, 平成 28 年 12 月 10-11 日

[2] フェムト秒強レーザー場によるアモルファスカーボン微粒子の生成：レーザー強度依存性, 林貴大, 松田晃孝, 菱川明栄, 第 10 回分子科学討論会 2016, 神戸ファッションマート, 神戸, 2016 年 9 月 13-15 日

[3] フェムト秒レーザーフィラメントによる気相 C_6H_6 会合反応の可視分光計測, 橋ヶ谷かすみ, 松田晃孝, 菱川明栄, 統合物質創製化学研究推進機構キックオフシンポジウム, 名古屋大学, 名古屋, 2016 年 6 月 23 日

[4] Raman spectroscopic study of microparticles generated in femtosecond intense laser fields, T. Hayashi, A. Matsuda, A. Hishikawa, The 5th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis "Chemical Science for Future Societies", Nagoya, Japan, January 29-30, 2016

[5] Microparticle formation induced by femtosecond laser filamentation in gas A. Matsuda, 二国間交流事業共同研究：高強度レーザー場中の超高速原子・分子の多電子ダイナミクス研究会, プレミアリゾート夕雅, 志摩, 2015 年 11 月 18-20 日

[6] フェムト秒レーザーフィラメントによる気相 C_2H_4 からの微粒子生成, 松田晃孝, 林貴大, 菱川明栄, 第 9 回分子科学討論会 2015, 東京工業大学, 大岡山, 2015 年 9 月 16 日-19 日

[7] Raman spectroscopic studies of microparticles generated by femtosecond laser filamentation of gaseous C_2H_4 , A. Matsuda, T. Hayashi, and A. Hishikawa, 第 31 回化学反応討論会, 北海道大学, 札幌, 2015 年 6 月 3-5 日

[8] フェムト秒強レーザー場における気相 2 分子反応の観測, 松田晃孝, 統合物質創製化学推進事業第 6 回若手研究会, 別府ホテル清風, 別府, 2015 年 7 月 3-4 日

[9] Observation of microparticle formation induced by femtosecond laser filamentation, A. Matsuda, J. Matsuoka, H. Tozawa, A. Hishikawa, 第 5 回統合物質シンポジウム「物質創製研究の新しい展望」, 名古屋大学, 名古屋, 2014 年 12 月 19 日-20 日

[10] Chemical reaction induced by femtosecond laser filamentation in gaseous benzene: A mass spectroscopic study, H. Tozawa, A. Matsuda, A. Hishikawa, The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis & ICOMC 2014 Pre-symposium in Kyoto, Kyoto, Japan, July 10-11, 2014

[11] Chemical reactions of gaseous benzene in a femtosecond laser filament: A mass spectroscopic study, H. Tozawa, A. Matsuda, A. Hishikawa, The 17th Joint Symposium of Core to Core / IRTG Program, Nagoya, Japan, Jun 12-13, 2014

[12] Visible spectroscopic study of association reaction of C_2H_4 induced by ultrashort intense laser fields, A. Matsuda, H. Tozawa, J. Matsuoka, A. Hishikawa, 第 30 回化学反応討論会, イーグレ姫路, 姫路, 2014 年 6 月 4 日-6 日

[13] 極短パルス強レーザー場における気相 2 分子反応過程の観測, 松田晃孝, 戸澤紘機, 松岡純司, 菱川明栄, 日本化学会第 94 春季年会 (2014), 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋, 2014 年 3 月 27 日-30 日

[その他]

名古屋大学理学研究科物質理学先行 (化学系) 光物理化学研究室ホームページ：
<http://photon.chem.nagoya-u.ac.jp/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菱川明栄 (HISHIKAWA, Akiyoshi)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・
教授

研究者番号：50262100

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

松田晃孝 (MATSUDA, Akitaka)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：10413999

(4) 研究協力者

なし