

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760503

研究課題名 (和文) 超高強度レーザー場による新規分子変換法と超微粒子の創製

研究課題名 (英文) Noble molecular transformation method and fabrication of fine particles by ultra-high intense laser field

研究代表者：中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50400429

研究成果の概要：

本研究では、フェムトパルスレーザー光を液体中に強く集光することで発生する高密度プラズマが物質に与える影響と、その後の冷却過程による超高速な非平衡物質創生プロセスの詳細について検討するとともに、同手法を応用し液体中から直接固体材料を作製するための基礎を確立することを目的とし研究を行った。炭化水素化合物液体へのレーザー照射では、分子変換を示唆する現象が確認されるとともに、同手法を貴金属イオンを含む水溶液へ応用することで、粒径数ナノメートルの貴金属ナノ粒子を水溶液から直接作製することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：非平衡プロセス，レーザー

1. 研究開始当初の背景

レーザーを用いた様々な材料の作製に関する研究は、主に PLD 法による化合物薄膜の作製をはじめとしてこれまで数多くの研究がなされ、現在も多分野にわたって精力的に行われている。固体ターゲットを用いた PLD 法では、一般的にターゲット材料に由来するデブリと呼ばれるマイクロメートルオーダーの堆積物が薄膜中あるいは薄膜表面に堆積し、品質劣化の大きな原因のひとつとなっている。本研究の着想は、このデブリ低

減のためターゲットを固体から液体に替えることを考え基礎実験を行った際に得られた。具体的には、フェムト秒レーザーを従来のアブレーション実験よりもさらに高いエネルギー密度で液体のベンゼン中に集光したところ、分子変換を示唆するいくつかの現象が観測された。すなわち、石英ガラスセルに保持したベンゼン中へのフェムト秒レーザー照射により集光点ではプラズマの発光が確認され、また、集光点近傍からは水素ガスが細かな泡として連続的に発生した。連続

照射数分後には石英セル中のベンゼンの色は透明から薄い黄色に変化し、さらに照射を続けると液中に黒色物質が発生した。ベンゼン中に作製された物質の構造を評価したところ、粒径が数 nm オーダーで単分散の DLC 超微粒子であることがわかった。この DLC 超微粒子は、レーザー集光点近傍に発生する高エネルギープラズマによりベンゼンの C-C 結合及び C-H 結合が切断され、その後急激なプラズマの冷却過程で原子の再結合が起こる事によって生成されたものであると考えられ、これまでの材料作製手法とは全く異なる新規反応場となりうる可能性が示唆された。すなわち、本手法により特殊環境下、例えば高温・高圧などといった条件下でのみ合成可能な物質を、常温・常圧下で簡便かつ連続的に合成できるような新しい物理的物質合成プロセス法を提供することができるものと考えられる。

2. 研究の目的

パルスレーザー堆積 (Pulsed laser deposition: PLD) 法は薄膜作製手法として簡便であり、主に酸化物薄膜の作製に有利であるとされ現在幅広い分野で応用されている。PLD 法をはじめとした材料作製・評価に用いられているレーザーは、一般にパルス幅がナノ秒のレーザーであり、通常その光強度は 10^9 W/cm² 程度である。これに対し、パルス幅がフェムト秒のフェムト秒レーザーをレンズの回折限界まで集光すると 10^{18} W/cm² 程度の極めて強いレーザー場を生成することができる。このような強い光の場では、水素原子のクーロン場程度の強い電場が生じるため、その中に置かれた原子や分子から電子が剥ぎ取られて容易にプラズマ化することが考えられる。このような過程は既に X 線レーザーの発振機構に利用されているが、ここでターゲットを液体とした場合には、全く新規の物質創生プロセスとなる可能性がある。すなわち、フェムト秒レーザーを液体中に集光することで発生する高密度プラズマとその後の高速冷却による超高速な非平衡物質創生過程である。この過程は従来知られているアモルファス物質作製法よりも極めて高速かつ高密度プラズマを介した非平衡過程であり、新規物質の創製が期待される。本研究ではこの全く新しい強い光の場による物質変換手法を確立するとともに、同手法を用いて液中から直接固体材料を作製することを目的とし研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 高強度液体レーザーアブレーションのメカニズムの解明

本研究では、レーザー光を液中で波長程度 (マイクロメートルオーダー) まで集光する。フェムト秒レーザーの場合パルス時間幅が短いため、このような条件下においてはレーザー光の電場は 10^{18} W/cm² 程度となる。この電場の強さは水素原子内のクーロンポテンシャルよりも大きくなるため、原子内に束縛されていた電子は運動エネルギーの授受なしに瞬間的に解放され、自由な電子となる。このとき一般的に電子温度は比較的低下することが予想されている。一方、レーザー光強度がより低い場合には、電子は多光子吸収や雪崩光イオン化などによって原子から飛び出し周囲の電子や原子と多数回衝突を繰り返すため、電子温度は高くなると考えられている。また、分子全体における原子間結合の切断が、電子からイオンへのエネルギー緩和によって生じているのか、あるいは瞬時にすべての電子が切断されるのかという点も明らかにすべき課題である。この課題に対して、フェムト秒レーザーを用いた高時間分解分光システムを用いることにより、比較的短時間領域で生じている現象を追跡することで高強度アブレーションメカニズムについて検討することができる。具体的項目について以下に列挙する。

① 電子温度、プラズマ密度の測定

② 電子-イオン緩和時間の測定

上記項目に関する検討を、まずベンゼン液体に対する液体アブレーションについて行うことで、そのメカニズムを解明する。

(2) 金属イオンを含む溶液に対する液体アブレーション

上述した研究で得られた知見をもとに、金属イオンを含む溶液に対する液体アブレーションを行うことで、レーザー光による強い光の場を利用した原子間の結合の切断・再構築による分子変換手法を用いた金属微粒子作製の可能性を検討する。具体的項目について以下に列挙する。

① 特定の金属イオンを含む液体への適用

② 複数種の金属イオンを含む液体への適応

③ 金属イオンとそれを含む溶液との反応性についての検討

まずは特定の金属イオンを含む溶液を対象とした液体アブレーション実験を行い、作製される微粒子の構造を評価するとともにアブレーションメカニズムについて解明する。この場合、条件の単純化のため金属イオンとそれを含む分子、あるいは溶媒に含まれるイオンが金属間化合物を作らない系を選択す

る。その後、複数種の金属イオンを含む溶液を対象とすることで、液体アブレーションにより液中から合金超微粒子を作製することを試みる。ここまでの研究では、金属あるいは合金微粒子の作製について検討を行うが、その後たとえば金属イオンを含む分子あるいは溶媒に含まれるイオンが金属間化合物を作る系などへ条件を拡張し、アブレーション過程における化学反応を利用することにより、例えば半導体超微粒子の作製などについて検討する。

以上の研究過程により、レーザー光が作る強い光の場による原子間の結合・再構築というこれまでにないプロセスにより、様々な材料の超微粒子作製に関する可能性について検討するだけでなく、同手法で想定される超高エネルギー場・超高压・超短時間での非平衡反応プロセスを利用することで、特殊環境下、例えば高温・高压環境下でのみ作製される物質等への適用についても検討を行う。

4. 研究成果

(1) 高強度液体レーザーアブレーションのメカニズムの解明

液体中にフェムト秒レーザーパルスを集光する際に起こる反応メカニズムについて、フェムト秒パルス光の時間分光測定を行うことにより解明を試みたが、現行のシステムでは焦点付近から大量に生じるガスのため精度よい測定が行えないことがわかった。これについては実験系の改良も踏まえ現在検討を行っている。反応メカニズムの解明のための別のアプローチとして、種々炭化水素化合物液体を対象としたレーザー照射についても試みた結果、対象炭化水素化合物の分子構造の違いにより反応生成物が異なることが明らかとなった。すなわち、ベンゼンやシクロヘキサンなどの環状炭化水素化合物はレーザー照射により、水素ガスやダイヤモンド様炭素が形成されたが、ヘキサンなど直鎖の炭化水素化合物はより炭素数の少ない炭化水素化合物分子に解離されそれ以上の分解が進行しなかった。これについてより詳細に検討を行うため、今後はレーザー光の強度ならびに偏光を制御し実験を行う予定である。

(2) 金属イオンを含む溶液に対する液体アブレーション

一方、同手法を金属イオンを含む水溶液に応用することで各種金属超微粒子を生成できることも明らかにした。すなわち塩化金酸水溶液への高強度レーザー照射では、水溶液

中から直接個体の金 (Au) ナノ粒子を作製することに成功した。また、分散剤を所定の濃度添加することにより作製される粒子の粒径ならびに粒度分散を制御し、粒径が約 2 nm 程度で単分散の金超微粒子の作製に成功した (図 1)。同様に、塩化白金酸水溶液、硝酸銀水溶液へのレーザー照射により、白金 (Pt) ナノ粒子ならびに銀 (Ag) ナノ粒子作製にも成功している (図 2 および 3)。また、ごく最近数種類の金属水溶液を混合した混合水溶液を対象とした高強度レーザー照射により、合金ナノ粒子の作製を示唆する結果 (図 4) も得られつつある。

同手法は高温・高密度・高速の非平衡反応であり、通常合成が困難とされるような物質の微粒子作製にも適用可能であると考えており、今後は各種水溶液を対象としたレーザー照射実験を行う予定である。

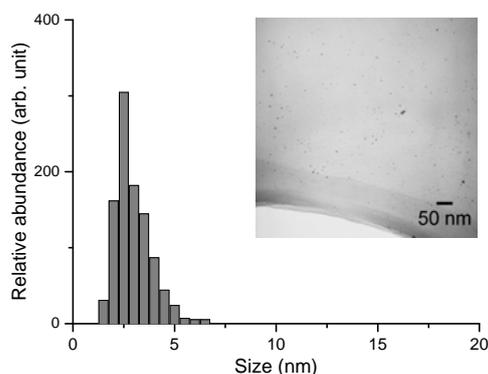


図 1 塩化金酸水溶液への高強度レーザー照射により作製された金ナノ粒子。

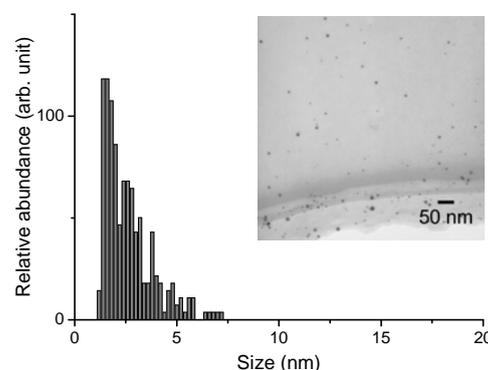


図 2 塩化白金酸水溶液への高強度レーザー照射により作製された白金ナノ粒子。

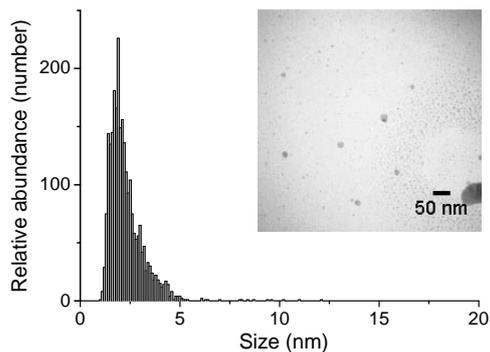


図 3 硝酸銀水溶液への高強度レーザー照射により作製された銀ナノ粒子。

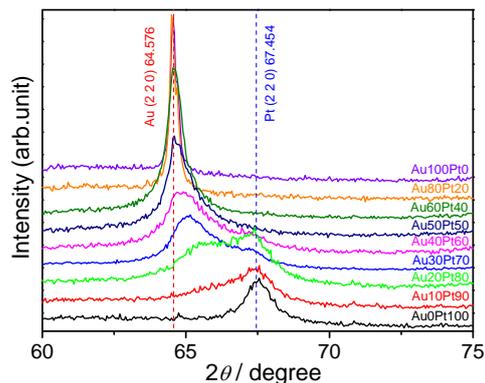


図 4 塩化金酸水溶液および塩化白金酸水溶液の混合水溶液への高強度レーザー照射により作製された粒子の XRD 測定結果。混合比を変えた水溶液中から得られた粒子の XRD パターンからは金-白金合金に起因する回折ピークが見られる。

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)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Fabrication of platinum particles by intense, femto-second laser pulse irradiation of aqueous solution, T. Nakamura, K. Takasaki, A. Ito, S. Sato, Appl. Surf. Sci., (2009). to be published.
2. T. Nakamura, Y. Mochidzuki, S. Sato, Fabrication of gold nanoparticles in intense optical field by femtosecond laser irradiation of aqueous solution J. Mater. Res., **23** (2008) 969-974.
3. Observation of Light-Induced Drift Effect of Rubidium by Using Two Diode Lasers for Pumping and Re-Pumping, Masaya Okamoto, Takahiro Nakamura and Shunichi Sato, Mater. Trans., **49** 11 (2008) 2632.

[学会発表] (計 9 件)

1. 高強度レーザー場による銀のナノ微粒子作製, ○真柄英之, Herhani Yuliati, 伊藤暁彦, 中村貴宏, 佐藤俊一, 応用物理学会東北支部第 63 回学術講演会, 仙台, 2008. 12. 4
 2. Fabrication of Platinum Nanoparticles by Intense, Femtosecond Laser Pulse Irradiation of Aqueous Solution, ○Takahiro Nakamura, Kouichi Takasaki, Shunichi Sato, 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Application, Sapporo, Japan, 2008. 9. 9 - 9. 12
 3. 高強度レーザー場における白金ナノ粒子の作製—レーザー強度依存性—, ○中村貴宏, 高崎晃一, 佐藤俊一, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 春日井市, 2008. 9. 4
 4. Fabrication of noble metal nanoparticles in intense optical field by femtosecond laser irradiation of aqueous solution, ○Takahiro Nakamura, Yuzuru Mochidzuki, Koichi Takasaki, Shinichi Sato, Conference of Lasers and Electro-Optics 08, USA, San Jose, 2008. 5. 4 - 5. 11
 5. 高強度レーザー場における白金ナノ粒子の作製, 高崎晃一, ○中村貴宏, 佐藤俊一, 第 55 回応用物理関係連合講演会, 船橋市, 2008. 3. 30
 6. 高強度レーザー場による分子変換手法を用いた白金微粒子作製, ○高崎晃一, 中村貴宏, 佐藤俊一, 応用物理学会東北支部第 62 回学術講演会, 八戸, 2007. 12. 7
 7. Synthesis of Gold Particles in Intense Optical Field by Femtosecond Laser Ablation of Liquid Media, ○Takahiro Nakamura, Yuzuru Mochidzuki, Shunichi Sato, International Conference on Lasers Ablation, Spain, Tenerife, 2007. 9. 24 - 9. 28
 8. 液体レーザーアブレーション法による単分散金超微粒子の作製, 望月譲, ○中村貴宏, 佐藤俊一, 日本金属学会, 岐阜, 2007. 9. 21
 9. Synthesis of monodispersed DLC nanoparticles in high energetic field by femtosecond laser ablation in liquid benzene, ○Takahiro Nakamura, Yuzuru Mochidzuki, Shinichi Sato, Conference of Lasers and Electro-Optics 07, USA, Baltimore, 2007. 5. 6 - 5. 12
- [図書] (計 0 件)
[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：50400429

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者