

研究種目：若手研究（スタートアップ）
研究期間：2007 年度 ～ 2008 年度
課題番号：19860014
研究課題名（和文） 強い光の場による分子結合再配列を用いる新規材料創製法
研究課題名（英文） Materials processing with molecular transformation under intense laser field
研究代表者 伊藤 暁彦 (ITO AKIHIKO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20451635

研究成果の概要：本研究は、強い光の場による分子結合再配列プロセスを、材料合成へ応用した独創的な研究である。ベンゼン溶液へのレーザー照射により、液体中に粒径が数 10 nm 程度のダイヤモンドライクカーボン微粒子が生成した。金属塩化物水溶液へレーザーを照射したところ、金属ナノ粒子が生成した。レーザー照射後の水溶液には、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に起因する光吸収が認められた。これらの結果は、強い光の場での光分子変換プロセスにより、金属錯体水溶液中からナノ粒子を合成できること強く示す結果である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,360,000	0	1,360,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：レーザー工学、超微粒子合成、光分子変換、液体アブレーション

1. 研究開始当初の背景

レーザーを用いた材料の合成方法には、主にパルスレーザー堆積 (PLD: Pulsed Laser Deposition または Laser Ablation) 法が用いられている。PLD 法では、一般的に焼結体などの固体ターゲットが用いられるが、成膜中にデブリと呼ばれるマイクロメートルオーダーの生成物が同時に堆積して、薄膜の品質を

劣化させることが大きな問題となっている。

本研究者のグループは、デブリの生成を低減させるためにターゲットを固体から液体に替えることを発案し、その基礎実験を行った際に本研究の着想を得た。

パルス幅がフェムト秒のレーザーを光の回折限界まで集光すると、極めて強いレーザ

一場が生成する。このような強いレーザー場では、水素原子のクーロン場と同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期待される。

これは、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で非平衡の物質創生過程である。この過程はこれまでに知られているアモルファス材料の合成過程よりも極めて高速で、かつ高密度の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。このフェムト秒パルスレーザーによって発生する電場は、高電圧を用いた通常の方法では全く実現できない強さであり、物質への作用については未知の分野である。

なお、近年、高密度プラズマの発生法として『液中』アブレーション法が報告されているが、これは液体中の固体ターゲットにレーザーを照射する方法である。これに対し、本研究で提唱する手法は、液体そのものがターゲットである『液体』アブレーションであり、このような研究は申請者の知る限りこれまで例がない。

本研究は、この強い光の場による分子結合再配列プロセスを、材料合成へ応用した独創的な研究である。

2. 研究の目的

本研究者は、液体中に発生させた高強度のレーザー場が、新しい物質創生プロセスとなることを提唱している。材料の合成に用いるレーザーは、一般にパルス幅がナノ秒 (10^{-9} s) のレーザーであり、その光エネルギー強度は 10^{12} $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度である。これに対して、パルス幅がフェムト秒 (10^{-15} s) のレーザーを光の回折限界まで集光すると、 10^{22} $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度の極めて強いレーザー場が生成する。

本研究者は、液体中に発生させた強い光の場が、新しい物質創生プロセスの場になると考えている。これは、高いエネルギー密度を持つ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、その後の超高速急冷による非平衡の物質創生過程である。

本研究は、この強い光の場による新規物質変換プロセスを確立するとともに、同手法により液中から固体材料を合成することを目

的とする。

3. 研究の方法

レーザー源として、Ti:Sapphire レーザー (波長: 780 nm、パルス幅: 100 fs、繰り返し周波数: 10 Hz) を用い、出力エネルギーは 5~7 mJ とした。フェムト秒レーザーパルスは、モード同期 Ti:Sapphire レーザーとチャープパルス増幅 (chirped pulse amplification: CPA) を組み合わせることによって得た。ガラスセル中に保持したターゲット溶液中に、集光レンズ ($f=8$ mm) を用いてレーザーを集光・照射した。照射時間は 30~90 min とした。自然光による水溶液分解の影響を低減するため、レーザー光照射は暗室で行った。

ベンゼン水溶液、または金属イオンを含む水溶液を超純水で希釈して液体ターゲットとした。自然光による水溶液分解の影響を低減するため、試料の調整は暗室で行った。調製した溶液は、外観写真を撮影した後、微弱なレーザー光を照射して溶液中に散乱体がないことを確認した。また、いくつかの試料は、レーザー照射前後での溶液の変化を調べるための標準試料として、光透過スペクトル測定および透過型電子線顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

試料の相同定には X 線回折 (XRD) を用いた。レーザー照射による生成物の微細構造は、TEM を用いて観察した。生成物の組成分析は、TEM に付属のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) を用いて評価した。試料の光透過スペクトルは、分光光度計を用いて測定した。

4. 研究成果

様々なレーザー照射条件で微粒子を合成し、微細構造や結合状態を評価することで、最適な合成条件を調べるとともに、種々のナノ粒子を合成した。

まず、ベンゼン液体に対して照射実験を行ったところ、レーザーの出力および照射パルス数を一定とし、パルス幅および繰り返し数を変化させた。ベンゼン液体へのレーザー照射により、全ての条件において液体中に黒色の生成物が生じた。透過型電子線顕微鏡を用いて微細構造観察を行い、ラマン分光分析により結合状態を評価したところ、いずれの照射条件においても、粒径が数 10nm 程度のアモルファス構造を有したダイヤモンドライ

クカーボン (DLC) 微粒子が生成していた。以上の結果より、ベンゼン液体へのフェムト秒パルスレーザー照射により、アモルファス構造を有する DLC 超微粒子が合成出来ることがわかった。また、本実験条件の範囲では、照射条件に寄らず DLC 超微粒子を得ることが出来ることを明らかにした。

Ag, Au, Pt などの金属塩化物水溶液へレーザー照射した。透過型電子顕微鏡を用いて微細構造観察を行ったところ、いずれの照射条件においても、粒径が数~数十 nm 程度のナノ粒子が生成していた。また、レーザー照射後の水溶液は黄色や赤色を呈し、貴金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に起因した可視光域での光吸収が認められた。さらに、当初予期していなかった金属錯体水溶液から金属酸化物の超微粒子が合成可能であるという新たな知見を得た。

さらに、本研究を遂行していく上で、レーザー照射の有無に関わらず、試料溶液中に沈殿物が生成する試料の経時変化があることがわかった。そこで、試料溶液調製の際に以下の二点を工夫することで沈殿物の生成を抑制し、水溶液試料の経時安定性の向上に成功した。ひとつは、冷水中に保持した容器内で水溶液試料を準備することで、塩化物原料溶液を純水で希釈する際に発生する塩素ガスと反応熱の発生を低減する方法であり、もう一つは、水溶液試料に分散剤を添加することで、沈殿物の核生成や凝集を阻害する方法である。

このように、本研究で提唱する高強度レーザー場を用いた超微粒子の作製方法は、従来行われているレーザーによる材料合成や加工手法と異なり、全く新しい着想による物質合成である。また、通常は作製に高度な制御を必要とする単分散超微粒子を比較的簡便かつ連続的に作製することが出来る特色を持っている。

これらの実験結果は、強い光の場での光分子変換プロセスにより、金属錯体水溶液中からナノ粒子を合成できること強く示す研究成果である。

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 4 件)

①Fabrication of platinum particles by intense,

femtosecond laser pulse irradiation of aqueous solution. [Applied Surface Science, 255(24), (2009), 9630-9633] T. Nakamura, K. Takasaki, A. Ito, S. Sato (査読有)

②Fabrication of Gold-Platinum Nanoparticles by Intense, Femtosecond Laser Irradiation of Aqueous Solution. [Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference, (2009), JWA2] T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, A. Ito, S. Sato (査読有)

③Selective TM^{01} and TE^{01} Mode Operation of Nd:YAG Laser Based on Cavity Stability Incorporating Thermal Effects. [Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference, (2009), JThE2] A. Ito, Y. Kozawa, S. Sato (査読有)

④ Selective oscillation of radially and azimuthally polarized laser beam induced by thermal birefringence and lensing. [Journal of the Optical Society of America B, 26(4), (2009), 708-712] A. Ito, Y. Kozawa, S. Sato (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

①Selective TM^{01} and TE^{01} Mode Operation of Nd:YAG Laser Based on Cavity Stability Incorporating Thermal Effects. [Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference (31 May 2009, USA))] A. Ito, Y. Kozawa, S. Sato

②Fabrication of platinum particles by intense, femtosecond laser pulse irradiation of aqueous solution [Conference on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics Conference (31 May 2009, USA)] T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, A. Ito, S. Sato

③反射率変調ミラーを用いた円筒対称レーザービームの発生 1. Laguerre-Gaussian beams [第 70 回 応用物理学会学術講演会 (2009年9月10日, 富山大学)] 伊藤暁彦, 小澤祐市, 佐藤俊一

④反射率変調ミラーを用いた円筒対称レーザービームの発生 2. Vector beams [第 70 回 応用物理学会学術講演会 (2009年9月10日, 富山大学)] 伊藤暁彦, 小澤祐市, 佐藤俊一

- ⑤重ね合わせ法によるピコ秒パルス径偏光レーザービームの発生 [第 55 回 応用物理学関連連合講演会 (2009 年 3 月 28 日, 日本大学)] 伊藤暁彦, 佐藤俊一
- ⑥高強度レーザー場による銀のナノ微粒子作製 [第 63 回 応用物理学会東北支部学術講演会 (2008 年 12 月 4 日, 東北大学)] 真柄英之, Herbani Yulianti, 伊藤暁彦, 中村貴宏, 佐藤俊一
- ⑦高次横モード直線偏光ビームの重ね合わせによるピコ秒径偏光レーザー光の発生 [応用物理学会第 62 回東北支部学術講演会 (2007 年 12 月 7 日, 八戸工業大学)] 伊藤暁彦, 佐藤俊一

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 暁彦 (ITO AKIHIKO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20451635

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし