

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 8 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05103

研究課題名(和文)無秩序・秩序材料における光ダイナミクス機構の実験と理論による解明

研究課題名(英文)Revealing mechanisms of photo-induced dynamics in ordered/disordered materials by theory and experiments

研究代表者

宮本 良之(Miyamoto, Yoshiyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：70500784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子へのレーザーパルス照射回数を高精度で制御する実験技術を確立し、鉄酸化物ナノ粒子の化学組成や欠陥濃度をパルスの照射回数とパワーで制御できることを見出した。TiO<sub>2</sub>とエタノール界面のレーザーパルスによる反応を、計算モデルをコンパクトにできるコード開発を行った。TiO<sub>2</sub>とエタノール別々ではレーザー反応性が乏しいものの両者共存の条件では計面でエタノールからTiO<sub>2</sub>へと水素が移動することを見出し、これらの結果はエタノール中で照射したTiO<sub>2</sub>粒子の還元によるTi<sup>3+</sup>の存在が示唆される可視域の吸収が増加する実験結果を支持するものであった。そのほかナノチューブや金属の構造レーザー制御も検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料の加工・改質技術として注目されているレーザー加工工程における、物質内の過程を調べるための実験的手法と理論的手法を同時に開発することができ、得られた研究成果を用いて狙った方向の物質加工・改質を行うことが可能となっている。この技術を用いて、通常の熱力学的な条件では達成しない新規材料の発見や、材料加工・改質によるナノスケール材料科学の発展に貢献することが期待される。学術的にはレーザーによる物質と光との相互作用が、温度の定義できない熱的非平衡状態を経由した相変化を起こす工程を調べる手段が確立しつつあり、この研究を発展させれば、高速ダイナミクスを理解する凝集系物理学の提唱・確率が期待される。

研究成果の概要(英文)：An experimental technique to control number of laser pulses irradiated on nanoparticles was established. Using this technique, the chemical composition and vacancy density of irradiated particles were found to be controlled by number and power of laser pulses. A code was developed that can reduce the model size for simulating laser induced reaction at TiO<sub>2</sub>/ethanol interfaces. The TiO<sub>2</sub> and ethanol was found to be intact with laser being separated but reactive being together showing proton movement from ethanol molecules to TiO<sub>2</sub> surface. These results support the experimental results of increased absorption in the visible region, suggesting the presence of trivalent Ti due to the reduction of irradiated TiO<sub>2</sub> particles in ethanol. Laser-induced dynamics of the carbon nanotubes and metal surfaces were also studied.

研究分野：固体物性理論

キーワード：レーザー加工 酸化ナノ粒子 パルス数制御 第一原理計算 比熱的平衡ダイナミクス 電子格子ダイナミクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質の熱・圧力処理による相変化は熱力学的にはよく理解できるが、高輝度レーザー照射による変化には、熱力学的に説明できないシャープな構造の空間変化が実験的に報告され、1990年代終わりにはフェムト秒レーザーによる加工は非熱的過程であると信じられていた。ただし、非熱的過程も電子温度、格子温度を別々に取り扱う近似によるシミュレーションすることでいくつかの事例は理解できていた。しかしながら、より精密な加工を可能とするフェムト秒レーザーによる高速加工の理解には、電子の温度が確定しない時間帯ですでに格子が動き始めるなど非熱的なダイナミクスの根本理解が必要である。また、レーザー照射のターゲットとなる物質も真空中に配置されるわけではなく、水やエタノールなどの溶液に浸されている場合があり、本研究提案の分担研究者などによりエタノール中のレーザー照射によるナノ微粒子のサイズの制御が報告されてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では実験的にも理論的にもレーザーによる物質の加工・改質の起源を明らかにできる技術を構築することで、実験ではレーザー照射回数の精密な制御と加工された材料の物性評価手段の確立をし、理論では第一原理計算をレーザー照射後の電子と格子の実時間上のダイナミクスの精密計算を可能にできる計算コードの開発をおこなう。そして、酸化ナノ粒子における化学組成と形状の制御、溶液中の固液界面でのレーザー反応のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

溶液中ナノ粒子を一定の流速で流し、ある領域にその流れが来た場合に制御された回数のレーザーパルス照射を行うシステムを構築する。図1に示すような実験系でそれを可能とした。また、時間依存密度汎関数理論に基づく Ehrenfest 近似による電子励起状態下での分子動力学計算コードを開発し、レーザー電場を周期境界条件の制限のないベクトルポテンシャルで表現することで、レーザー照射化のダイナミクスのシミュレーションを行った。計算の実行には、並列計算が実行可能なベクトル演算機を有する東北大学サイバーサイエンスセンターの大型計算機を利用した。

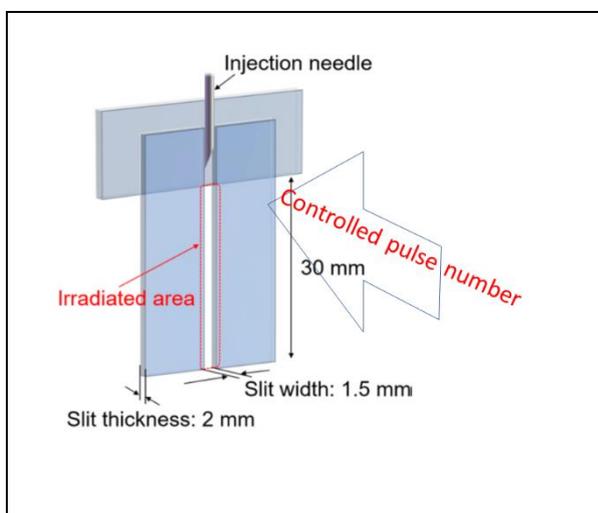


図1 ナノ粒子を含む溶液に一定回数のパルスのレーザー照射を行う実験装置 (文献 Y. Ishikawa et al., J. Phys. Chem. C. **123**, 24934 (2019). より)

### 4. 研究成果

これまでの液中に分散させた粒子へのレーザー照射による影響を評価する研究では、照射容器中の分散液を攪拌しながらバッチ的にレーザー照射を行い、分散液中の粒子の平均的な変化の追跡を行っていた。このような方法ではパルス毎の詳細な変化についての議論が困難であった。そこで本研究では図1に示すようなスリット状の装置を用い、分散液を所定の速度で流しながらフロー式レーザー照射を行った。この装置のスリット照射部分では、分散液がスリット内壁を伝いながら流れることにより流速とレーザーパルスとの同期が容易となり、照射パルス数の制御が可能となる。さらに内壁を伝うことで分散液流れの断面がレーザーの侵入方向に対する厚さが薄い膜状になることから、流れ内部での分散粒子による消光の影響を抑制できることから、照射空間を通過する粒子の照射強度を均一にすることも可能となった。

これまでの研究により、有機溶媒中で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子をバッチ照射して得られた粒子の XRD (X線回折) 分析によって還元体である  $\text{FeO}$  の検出割合が徐々に増加することが明らかになっていたが、従来のバッチ式照射では照射容器中の個々の粒子への照射パルス数がある広がりをもって分散しているため、一度のパルス照射で完全に  $\text{FeO}$  化する粒子がいくつか生じ照射時間の

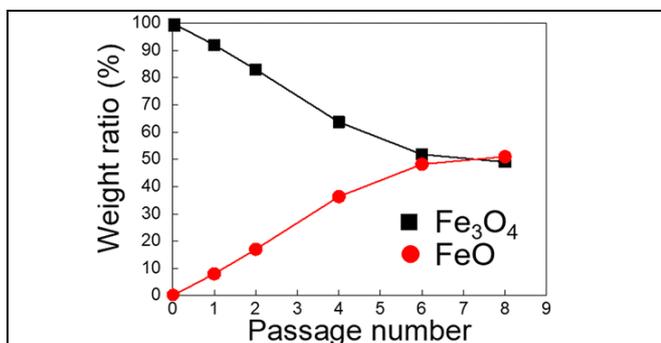


図2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の 60 wt% のグリセリン水溶液を図1の実験装置を用いてフロー式照射後の照射空間への流通回数に対する粒子の化学組成比率変化。(文献 Y. Ishikawa et al., J. Phys. Chem. C. **123**, 24934 (2019). より)

延長に従って FeO 化する粒子数が増加したのか、またはパルス毎に各粒子内部の FeO 成分が増加するのかといった詳細な還元プロセスが不明であった。そこで本研究ではこのスリット状の装置を用いたフロー式照射により、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の粒子分散液へのレーザー照射を行った。60 wt% のグリセリン水溶液中を分散媒として用いた場合の照射空間通過回数と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から FeO が生成する比率の変化を図 2 に示す。照射空間の通過回数の増加に従い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が減少し、FeO が増加していくことが明らかとなった。これらの結果から照射後は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子と FeO 粒子が個別に存在するのではなく、個々の粒子内で FeO の組織がパルス毎に徐々に増加することが明らかとなった。さらに  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のエタノール中でのレーザー照射では最終的に還元反応によって約 70 % の FeO が生成するのに対し、60 wt% のグリセリン水溶液中では約 50 % の FeO の生成でほぼ還元反応の進行が停止したことから、レーザーパルス加熱時の還元力は分散媒によって異なることが明らかとなった。

一方理論によるシミュレーションではレーザー照射後のルチル  $\text{TiO}_2$  (110) 表面を模擬したスラブモデルにて、表面と表面の間に開けた周期的な空隙にエタノール分子を配置した計算モデルを考慮した。そのモデルにてパルスレーザー照射 (波長 355 nm 半値幅 30 fs、フルエンス 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 後のダイナミクスを追うと図 3 のようにエタノール分子のうちの酸素原子が  $\text{TiO}_2$  表面上の酸素原子へとボンドを組み替えていることが見えた。この瞬間エタノール分子はラジカル化するはずで  $\text{TiO}_2$  とのさらなる反応を起こすきっかけがシミュレーションで見つかったと考えられる。なお、同様の条件のレーザーを  $\text{TiO}_2$  だけの表面やエタノール分子だけに照射しても特筆すべき構造変化は生じず、 $\text{TiO}_2$ /エタノール固液界面特有のレーザーダイナミクスとして注目しておりこの特異な反応の機構を別途始まる研究にてさらに深く検証する予定であり、論文執筆はその検証を終えてからと計画している。

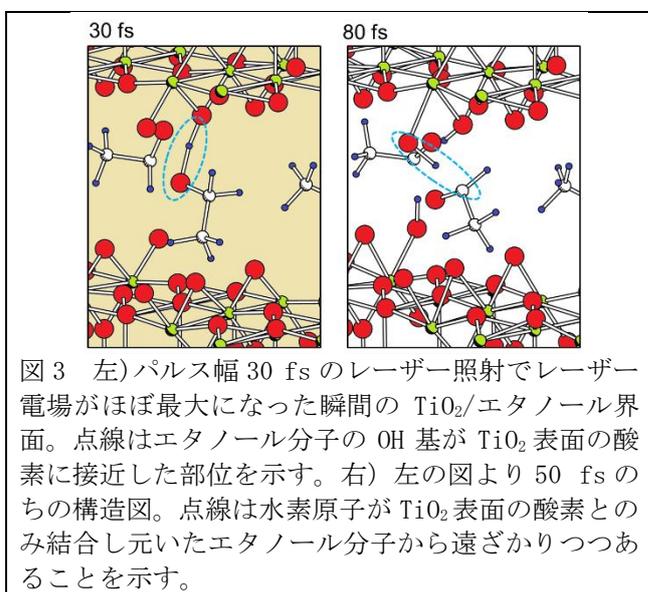


図 3 左)パルス幅 30 fs のレーザー照射でレーザー電場がほぼ最大になった瞬間の  $\text{TiO}_2$ /エタノール界面。点線はエタノール分子の OH 基が  $\text{TiO}_2$  表面の酸素に接近した部位を示す。右)左の図より 50 fs のちの構造図。点線は水素原子が  $\text{TiO}_2$  表面の酸素とのみ結合し元いたエタノール分子から遠ざかりつつあることを示す。

また、予定にはなかったがこのようなレーザーパルスの照射のシミュレーションにより、通常材料よりはるかに異方性の強い材料であるカーボンナノチューブにおいて、レーザー電場の偏光方向を調整することでナノチューブの軸の方位や直径をレーザーパルスで選択できることを提案した。(文献: Y. Miyamoto, Nano Lett. 20, 4416 (2020), Y. Miyamoto, CARBON, 172, 372 (2021).) さらに、Cu 表面のレーザーアブレーションを最も簡単なモデル (完全平坦表面) で近似した場合でも、表面の Cu 原子が真空に脱離するためのレーザー強度閾値が実験的に報告されている文献値 (文献値にはばらつきがある) とほぼ同じオーダーになることをしめした。(文献: Y. Miyamoto, Sci. Rep. 11, 14626 (2021) )

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyamoto Yoshiyuki	4. 巻 20
2. 論文標題 Selecting Carbon Nanotubes with Diameters of Less than 1 nm by Laser Pulses: An Ab Initio Exploration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 4416 ~ 4421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c01185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyamoto Yoshiyuki	4. 巻 172
2. 論文標題 Polarization as a new parameter determining the laser-induced dynamics of carbon nanotubes studied by ab initio simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 372 ~ 378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.10.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ishikawa Yoshie, Koshizaki Naoto, Sakaki Shota	4. 巻 123
2. 論文標題 Spherical Particle Formation Mechanism in Pulsed Laser Melting in Liquid under Controlled-Pulse-Number Irradiation using a Slit Nozzle Flow System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24934 ~ 24942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyamoto Yoshiyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct treatment of interaction between laser-field and electrons for simulating laser processing of metals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-94036-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川善恵、越崎直人
2. 発表標題 フロー式液中レーザー溶融法を用いたサブミクロン球状粒子合成
3. 学会等名 レーザー学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の合成
3. 学会等名 第639回高崎研オープンセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本良之
2. 発表標題 超短パルスレーザーを利用した炭素材料およびその周辺材料の反応誘起：第一原理計算による提案
3. 学会等名 レーザー学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本良之
2. 発表標題 レーザー偏光に依存したカーボンナノチューブのフェムト秒ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本良之
2. 発表標題 Survival of sub-nm Carbon Nanotubes by femtosecond laser shot: A TDDFT study
3. 学会等名 フラレンナノチューブふらふえん学会総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 液中レーザー溶融法における連続フロー照射条件が化学反応の進行の程度に及ぼす影響
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 フロー式液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の大量合成
3. 学会等名 日本金属学会2019年 秋期（第165回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 液中レーザープロセスによるサブミクロン球状粒子合成法の大量合成化技術
3. 学会等名 一般社団法人粉体工学会 秋期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 フロー式液中レーザー溶融法による球状粒子生成メカニズムの検討
3. 学会等名 一般社団法人レーザー学会学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川善恵
2. 発表標題 フロー式液中レーザー溶融法を用いた中空粒子の複数パルス照射による変化の追跡
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 所定の直径未満のカーボンナノチューブを選別する方法	発明者 宮本良之	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特開2021-054698	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	石川 善恵  (Ishikawa Yoshie)  (20509129)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------