

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686102

研究課題名(和文)三次元構造をもつ極限光反応場の形成と新規物質創製

研究課題名(英文)Formation of three-dimensional ultra high-intensity optical field and novel materials

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,200,000円、(間接経費) 6,360,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒パルスレーザー光の高いピーク強度に加え、位相と偏光の空間分布を高度に制御することで三次元構造を持つ極限反応場を形成し、物質創成プロセスの場として用いることで、究極の環境でしか生成されないような原子レベルで高度に構造・形態制御された物質の創製を目的に研究を行った。

フェムト秒パルスレーザー光を集光することで形成される短時間かつ高強度の光反応場では、非平衡プロセスにより通常では作製が困難な各種全率固溶合金ナノ粒子を各種貴金属イオンを含む溶液中に直接作製することに成功した。一方、三次元極限反応場の形成では、焦点付近における超高強度場においても電場の振動方向が維持されていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In the present study, formation of novel materials with unexpected properties in a three-dimensional ultra-high intensity optical field which can be achieved only by high intensity femtosecond laser beam with highly-controlled phase and polarization was investigated.

All-proportional solid-solution alloy nanoparticles, which is difficult to obtain by conventional method due to the miscibility gap in binary phase diagram and/or the different standard electrode potential, can be easily fabricated by high-intensity laser irradiation of solution of ions through non-linear process. And the obtained alloy nanoparticles exhibited extremely high catalytic stability during CO oxidation processes. Intensity distribution of the high-energetic electric field around focal point was maintained by tightly focused phase controlled femtosecond laser pulses.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料材料・材料加工・処理

キーワード：非平衡プロセス レーザープロセス フェムト秒パルスレーザー 合金ナノ粒子 水溶液

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザー光を光の回折限界近くまでに集光することで発生する超高強度場を、液体や固体など高密度の物質中に形成した場合、発生する強い電場によって物質の原子間結合が切断され高電荷密度の多価プラズマが発生する。温度に換算すると数千ケルビンにもおよぶ高エネルギーのプラズマは、その後ナノ秒オーダーにおける伸展過程において周りを取り囲む高密度の物質により数メガパスカル程度の圧力を受けるとともに、大きな温度勾配により理論上では 10^{12} K/s もの冷却速度で急激に冷却されることとなる。すなわちこの超高温・超高压状態からの超高速冷却過程は、既存の反応プロセスを遥かに凌駕した超高エネルギーの非平衡過程であるといえる。申請者はこの考えに基づき、有機炭化水素化合物液体や無機貴金属水溶液といった液体中にフェムト秒レーザー光を強く集光し超高強度場を形成することで、ダイヤモンド様炭素粒子や金・白金・銀・パラジウムなどの金属超微粒子の作製に成功している。一方、近年レーザー光の横断面偏光分布を変化させることにより、焦点における電場の三次元強度分布が様々に変化するという数値解析結果が報告された。本研究の着想は、特異な偏光分布を有するレーザーを集光した際に焦点付近において形成されるユニークな三次元強度分布にある。すなわち、この三次元強度分布を有する高強度エネルギー場をこれまで申請者が取り組んできた液体中へのレーザー照射に応用することで、フェムト秒パルスレーザー光を集光することによって得られる高いピーク強度だけでなく、その位相や偏光も高度に制御し焦点付近における電場の強度分布を操作して、これまで地球上には存在しなかった超高温・超高压・超高速の三次元空間構造を持つ極限光反応場を作り出すことが可能ではないかと予測した。これは光のもつ全ての特性を高度に制御することではじめて達成される非線形かつ非平衡な究極的な反応場であるといえ、この反応場を用いた材料プロセスは新規物質の創製をも可能とする概念的に全く新しい物質創製プロセスとなることが期待される。

2. 研究の目的

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^{14} 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。ここでターゲットを液体とした場合には、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過程となることが予測される。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、超短パルスレーザー光を液体中に強く集光した際に形成される、高強度エネルギー場を反応の場として用いて、通常では作製が困難な各種合金ナノ粒子の作製を試みた。一方で、強い光の場における光と物質との相互作用では偏光が大きな効果を持っていることが知られている。特に、原子や分子から離脱した電子が強い光の電場によって戻され元の原子と再衝突する過程では、直線偏光が重要な役割を果たしている。これらの研究は、主に気体を中心とした希薄な系で行われており、固体や液体といった密度の高い系での研究例は極めて少ない。そこで本研究では円波長板を用いて超短パルスレーザービームの偏光を変えることで焦点付近における電場の変化を確認し、物質合成に及ぼす影響について検討を行った。

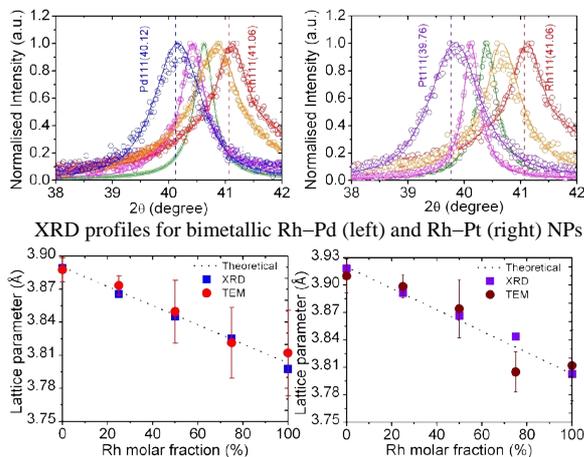
3. 研究の方法

本研究における実験系は各種貴金属水溶液と高強度フェムト秒パルスレーザーから構成される。様々な貴金属イオンならびにそれらを所定の割合で混合した混合水溶液への高強度レーザー照射により、各種合金ナノ粒子を水溶液中に直接作製することを試みた。一方、照射レーザー光の偏光を制御することで焦点における電場の強度分布を制御し物質合成に適用する試みでは、まず直線偏光ビームと波長板を用いて形成した円偏光ビームを形成し、偏光の異なるこれらのレーザービームを水中に強く集光した際に発生する白色光の偏光状態を調べた。その後、塩化金酸水溶液にそれぞれのレーザー光を集光・照射した。

4. 研究成果

(1) 全率固溶合金ナノ粒子の作製と触媒活性の評価

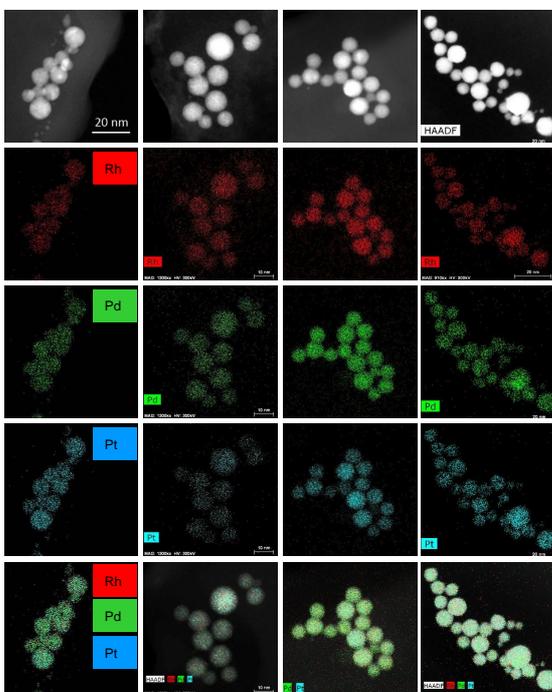
塩化ロジウム水溶液、塩化パラジウム水溶液、塩化白金酸水溶液を混合した混合水溶液を対象とし、フェムト秒パルスレーザー光を非球面レンズにより集光・照射した。レーザー照射後にはいずれの場合においても、ナノメートルオーダーの粒子の存在が確認された。ロジウム水溶液に対してパラジウムおよび白金水溶液を混合した二元系混合水溶液へのレーザー照射により得られた粒子の X 線回折測定結果では、いずれの場合においても単一ピークのみが認められるとともに、ピーク位置から求めた面間隔は、水溶液のイオン混合比と良好な一致を示した(図1)。これらの結果は組成が精密に制御された全率固溶のロジウム基二元系合金ナノ粒子の形成を示唆したものであるが、これらの合金は二元系状態図において溶解度ギャップを有するためバルクでの作製は困難であり、またそれぞれの金属イオンの酸化還元電位も異なるため通常の化学還元手法を用いた粒子合



Lattice parameters in regard to the Rh molar fraction for Rh-Pd (left) and Rh-Pt (right) NPs

図 1 ロジウム - パラジウムおよびロジウム - 白金二元系混合水溶液中への高強度レーザー照射により作製された粒子の XRD 測定結果とそれにより求められた核物質の面間隔。水溶液中のイオン混合比に応じて作製される合金の組成比が変化していることがわかる。

(a) Rh33Pd33Pt33 (b) Rh50Pd25Pt25 (c) Rh25Pd50Pt25 (d) Rh25Pd25Pt50



Elemental compositions of the alloy NPs fabricated by laser irradiation of solutions with different feeding ratio of metal ions by EDS measurement

Sample	Composition in NPs (at%)		
	Rh	Pd	Pt
(a) Rh33Pd33Pt33	29.3	34.9	35.8
(b) Rh50Pd25Pt25	50.8	24.2	25.0
(c) Rh25Pd50Pt25	27.8	48.6	23.6
(d) Rh25Pd25Pt50	25.6	31.1	43.3

図 2 ロジウム - パラジウム - 白金三元系混合水溶液中への高強度レーザー照射により作製された粒子の EDS による元素マッピングと組成分析結果。それぞれの元素は粒子中に均一に分布しており、粒子の組成は水溶液のイオン混合比を反映している。

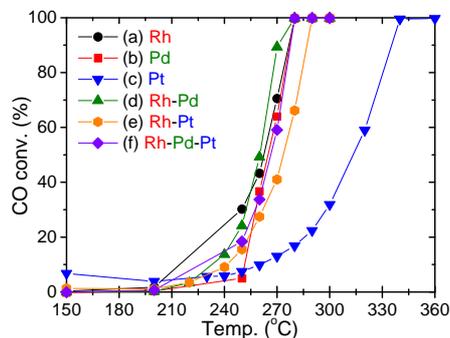


図 3 金属および合金ナノ粒子触媒の一酸化炭素転化率。

成手法では還元力の強い還元剤を短時間で局所的に投入する必要がある。すなわち、これらの合金は高強度レーザー照射によって生じる溶媒ラジカルの持つ強い還元作用と、パルスレーザー光の短パルス特性によるごく短時間の反応によって初めて達成されたものと考えられる。一方、三種類すべての水溶液を混合した三元系混合水溶液へのレーザー照射においても、組成を制御した全率固溶の三元系合金ナノ粒子が形成されたことがわかった(図 2)。このようにして作製された粒子の触媒活性については、それぞれの粒子をガンマアルミナ上に担持したのち、温度を上昇させながら一酸化炭素の二酸化反応への転化率を測定することで評価した。その結果、一酸化炭素の白金への吸着によって生じる“被毒”は、合金化によって改善されることが明らかになったが、合金粒子の触媒活性はロジウムおよびパラジウムに比べ当初期待していたような大きな改善は見られなかった(図 3)。これは全率固溶合金形成による平均的局所構造に起因するものと考えられた。一方、繰り返し評価における触媒の安定性は合金化によって格段に改善されることも明らかになった。

(2) 分散剤フリーで安定な金ナノ粒子の作製

これまでの研究においては、水溶液中の金属イオンがすべて還元されたと考えられる時間でレーザー照射を終了していたが、その時間を過ぎてレーザーを照射し続けた場合作製される金ナノ粒子は分散剤等を添加することなく水溶液中で安定であることを見出した。連続的な高強度レーザー照射による金ナノ粒子の生成機構は、発生するラジカルによるイオンの還元だけではなく、水中における生成粒子へのレーザーアブレーションが生じているものと考えられる(図 4)。すなわち金ナノ粒子の安定性は、水中での高エネルギーのフラグメンテーション過程において金ナノ粒子表面がごく一部酸化され、それによって負電荷を帯びることに起因しているためであると考えられた。このようにして作製された金コロイドは分散剤等を加えていないにもかかわらず 1 カ月以上安定であった(図 5)。

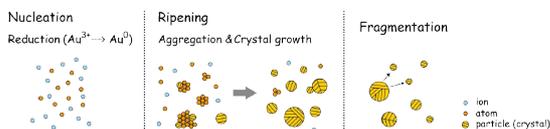


図 4 塩化金酸水溶液中への高強度レーザー照射による粒子の形成様式。

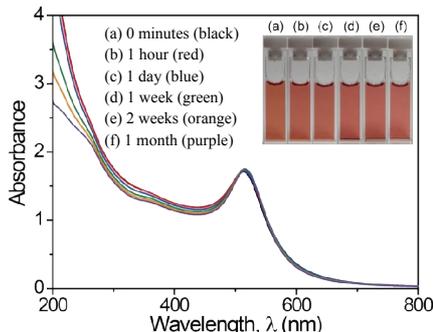


図 5 レーザー照射後の塩化金酸水溶液と吸収スペクトルの変化。1 か月後もほとんど変化が見られないことがわかる。

(3) 偏光制御した高強度レーザーパルスと物質合成

直線偏光ならびに円偏光を有する高強度レーザービームとそれらを集光した際に非線形光学効果によって発生した白色光に対して、それぞれ直線偏光板透過後の透過光強度を測定した結果を図 6 に示す。非線形光学効果によって溶媒分子のラジカル化が生じるような高強度条件においても、発生した白色光は入射光の偏光を維持していることが分かった。このことは、入射レーザー光によって形成される電場の振動方向が焦点付近においても保たれていることを示している。一方、直線偏光ならびに円偏光を塩化金酸水溶液中に集光・照射した場合、いずれの場合も金の局在表面プラズモンピークが確認されるが、その成長は円偏光照射に比べ直線偏光照射の方が早く（図 7）直線偏光を用いた場合に金粒子の生成効率が高いことが示された。これは“凝縮系における偏光の効果”を示唆した結果であるといえる。ここで得られた知見をもとに、照射レーザーの偏光分布を高度に制御することで焦点付近における電場の強度分布を三次元的に制御し、さらなる高エネルギー場を形成することを試みた。直線偏光ビームに対して分割波長板を挿入し、ドーナツ状の強度分布を持ち偏光が半径方向や円周方向に変化するベクトルビームと呼ばれる特異なレーザー光を所定の条件で集光することで焦点において強度が三次元的に制御された電場を形成しそれをシャドウグラフにより観察する試みを行った。数値計算結果をもとに様々な条件で集光実験を行ったが、高強度レーザー光を集光することで生じる非線形光学効果によって水の屈折率が変化してしまい、当初予測したような三次元光反応場の形成が困難であることがわかり課題が残った。

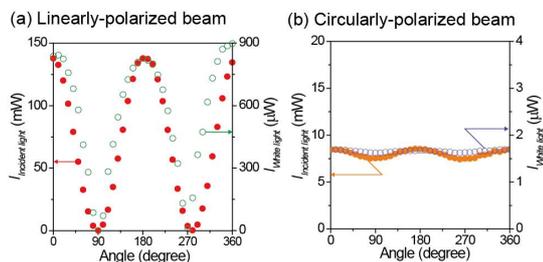


図 6 直線偏光ならびに円偏光を有する高強度レーザー光とそれらを集光した際に非線形光学効果によって発生した白色光に対して、それぞれ直線偏光板透過後の透過光強度を測定した結果。入射光と白色光の偏光は一致していることがわかる。

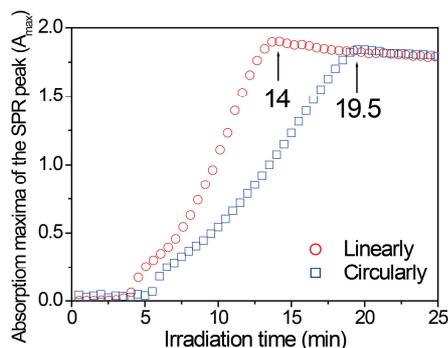


図 7 直線偏光ならびに円偏光を有する高強度レーザー光を塩化金酸水溶液中に集光した際の SPR ピークの強度変化。

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 10 件)

1. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Composition-controlled ternary Rh-Pd-Pt solid-solution alloy nanoparticles by laser irradiation of mixed solution of metallic ions” *Journal of Materials Research*, **29** (7) (2014) 856-864. (査読有)
2. Valeri Petkov, Sarivjit Shastri, Shiyao Shan, Pharrah Joseph, Jin Luo, Chuan-Jian Zhong, Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Resolving Atomic Ordering Differences in Group 11 Nanosized Metals and Binary Alloy Catalysts by Resonant High-Energy X-ray Diffraction and Computer Simulations” *Journal of Physical Chemistry C*, **117** (42) (2013) 22131-22141. (査読有)
3. Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Daniel Ursescu, Romeo Banici, Razvan Victor Dabu, Shunichi Sato “Spectroscopic study of gold nanoparticle formation through high intensity laser irradiation of solution” *AIP Advances*, **3** (8) (2013) 082101. (査読有)
4. Kensaku Maeda, Satoshi Uda, Kozo Fujiwara, Jun Nozawa, Haruhiko Koizumi, Shunichi Sato, Yuichi Kozawa, Takahiro

- Nakamura “Fabrication of quasi-phase-matching structure during paraelectric borate crystal growth” *Applied Physics Express*, **6** (1) (2013) 015501. (査読有)
5. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Fabrication of Rh based solid-solution bimetallic alloy nanoparticles with fully-tunable composition through femtosecond laser irradiation in aqueous solution” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **110** (1) (2013) 145. (査読有)
 6. Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Fabrication of solid-solution gold-platinum nanoparticles with controllable compositions by high-intensity laser irradiation of solution” *Journal of Nanoparticles Research*, **14** (2012) 785. (査読有)
 7. Yuliati Herbani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Synthesis of platinum-based binary and ternary alloy nanoparticles in an intense laser field” *A Journal of Colloid and Interface Science* **375** (2012) 78–87. (査読有)
 8. Yuliati Herbani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Synthesis of Near-Monodispersed Au-Ag Nanoalloys by High Intensity Laser Irradiation of Metal Ions in Hexane” *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 21592-21598. (査読有)
 9. Joseph Lik Hang Chau, Chun-Yen Chen, Min-Chieh Yang, Kwang-Lung Lin, Shunichi Sato, Takahiro Nakamura, Chih-Chao Yang, Chung-Wei Cheng “Femtosecond laser synthesis of bimetallic Pt-Au nanoparticles” *Materials Letters*, **65** (2) (2011) 804-807. (査読有)
 10. Takahiro Nakamura, Hideyuki Magara, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Fabrication of silver nanoparticles by highly intense laser irradiation of aqueous solution” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **104** (4) (2011) 1021-1024. (査読有)
- [学会発表](計 26 件)
1. 中村貴宏 “高強度レーザー光のつくる特異な励起反応場を用いた低次元ナノ材料の創製” 日本金属学会 2014 年春季(第 154 回)大会, 大岡山(2014.3.21-23) (基調講演)
 2. 中村貴宏, ピアテンコアレクサンダー, 佐藤俊一 “水溶液中への高強度レーザー光照射による貴金属粒子の生成とコロイド安定性” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川(2014.3.17-20)
 3. Muttaqin, Takahiro Nakamura, and Shunichi Sato “Fabrication of gold nanoparticles by femtosecond laser irradiation of aqueous solution in flow system” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川(2014.3.17-20)
 4. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura and Shunichi Sato “Noble metal and alloy nanoparticles by femtosecond laser irradiation of solution for practical application” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川(2014.3.17-20)
 5. 中村貴宏 “高強度レーザー照射による貴金属粒子の生成” ベクトルビームの光科学とナノイメージング研究会, 松島(2014.2.28)
 6. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura and Shunichi Sato “Stability of Rh-Pd-Pt alloy nanoparticles produced by femtosecond laser in aqueous solution with surfactants” *SPIE Photonics West*, San Francisco USA (2014.2.1-6)
 7. 中村貴宏, Md. Samiul Islam Sarker, Muttaqin, 佐藤俊一 “高強度レーザー光連続照射により作製した貴金属コロイドの安定性” 第 1 回アライアンス若手研究交流会, 仙台(2013.11.25-26)
 8. 中村貴宏, 佐藤俊一 “高強度レーザー光連続照射による貴金属粒子の生成とコロイド安定性” 日本金属学会 2013 年秋季(第 153 回)大会, 金沢(2013.9.17-19)
 9. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Effect of surfactants on the stability of Rh-Pd-Pt alloy nanoparticles produced by femtosecond laser irradiation in aqueous solution” 第 74 回応用物理学会学術講演会, 京田辺(2013.9.16-20)
 10. Md. Sarker Samiul Islam, 中村貴宏, 佐藤俊一 “Formation of Solid-Solution Rh-Pd-Pt Nanoparticles with Fully Tunable Composition by High-Intensity Laser Irradiation of Solution” 液相高密度エネルギーナノ反応場シンポジウム, 東京(2013.8.8-9)
 11. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Solid solution ternary Rh-Pd-Pt alloy nanoparticles (NPs) through highly intense laser irradiation of ion solution” *Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century*, Taiwan, Taipei, (2013.6.24).
 12. Md. Samiul Islam Sarker, 中村貴宏, Yuliati Herbani, 佐藤俊一 “高強度レーザー照射によるロジウム基二元系合金ナノ粒子の作製” 日本金属学会 2013 年春季(第 152 回)大会, 東京(2013.3.27-29)
 13. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Synthesis of Rh/Pd/Pt trimetallic alloy

- nanoparticles through femtosecond laser irradiation of solution” 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 厚木(2013.3.27-30)
14. Yuliati Herbani, Yuichi Kozawa, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato “Polarization Effect on Silver Nanolines Fabricated by Multiphoton-induced Reduction” 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 厚木(2013.3.27-30)
 15. 中村貴宏, 佐藤俊一“高強度レーザー照射による金ナノ粒子生成機構とコロイド安定性”日本金属学会 2012 年秋季(第 151 回)大会, 愛媛(2012.9.17-19)
 16. 松本健一, ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一“高強度レーザー照射による金 - コバルト合金ナノ粒子の作製”第 73 回応用物理学学会学術講演会, 愛媛(2012.9.10-12)
 17. Md. Samiul Islam Sarker, Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Fabrication of Rh based binary alloy nanoparticles by femtosecond laser pulses in an aqueous solution” 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 愛媛(2012.9.10-12)
 18. Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato “Solvent effect on fabrication of gold nanoparticles by high-intensity laser irradiation of solution” 2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids (ANGEL) Taormina, Sicily, Italy (2012.4.22-25).
 19. 宮島啓介, ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一“高強度レーザー照射によるナノ粒子作製におよぼす偏光の効果”日本金属学会 2012 年春季(第 150 回)大会, 横浜(2012.3.27-30)
 20. 中村 貴宏, ヘルバニ ユリアティ, 宮島啓介, 佐藤 俊一“高強度レーザー照射による金ナノ粒子作製におよぼす溶媒効果”第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田(2012.3.14-18)
 21. 宮島啓介, 中村貴宏, 佐藤俊一“高強度レーザー照射によるパラジウム - 白金合金ナノ粒子の作製”第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田(2012.3.14-18)
 22. 宮島啓介, ヘルバニユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一 “高強度レーザー場を用いたパラジウムナノ粒子 生成におよぼす溶媒効果 ” 応用物理学会東北支部学術講演会, 盛岡(2011.12.1-2)
 23. ヘルバニ ユリアティ, 中村貴宏, 佐藤俊一 “水溶液中への高強度レーザー照射による金-白金-銀三元系合金ナノ粒子の作製” 応用物理学会学術講演会, 山形(2011.8.29-9.2)
 24. 中村 貴宏, 佐藤 俊一“水溶液への高強度レーザー照射による金属・合金シングルナノ粒子の作製”ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用: ナノ材料作製のための基礎から応用」, 高

松,(2011.6.11-12)

25. Y. Herbani, T. Nakamura, S. Sato “Formation of Highly Dispersed AuAg Nanoalloys by Femtosecond Laser Irradiation of Metal Salts in Normal Hexane” Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe, Munich, Germany (2011.5.22-26)
26. T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato “Fabrication of Cu nanoparticles by high-intensity femtosecond laser irradiation of solution” Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe, Germany, Munich, (2011.5.22 -26)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://satolab.tagen.tohoku.ac.jp/>

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
()

研究者番号:

(3)連携研究者
()

研究者番号: