

研究課題別評価書

1. 研究課題名

光と機能性流体の融合による先端ナノ材料の創製と評価

2. 氏名

齋藤 健一

3. 研究のねらい

光は波と粒子の二つの性質をもち、そのどちらかを変えるだけで、物質との相互作用は大きく変わる。我々は、光の粒子性(光子)に注目し、巨大な光子密度をもつパルスレーザーを用いナノ物質を創製している。使用しているレーザーの光子密度をピーク出力に換算すると、最大ギガワット(GW/cm^2)に達し、数値的には電球 1000 万個の光を、パルス幅内に照射することに相当する。このような強光子場レーザーを固体に照射すると、表面近傍の原子分子が高密度に励起され、最終的に数 100m/s の速さで表面からナノ物質が瞬時に噴出し生成する。これをパルスレーザーアブレーションという。我々は、固体のパルスレーザーアブレーションを超臨界流体中で行い、ナノ構造体を生成する手法を世界にさきがけて開発した。すなわち、超臨界流体は圧力で熱容量、熱伝導率、誘電率などの物性値を数 10 倍変えられる。特に、臨界点ではそれらの物理量が発散し、他の系では実現困難な状態を創り出せる。さきがけ研究では、超臨界流体の圧力を変えレーザーアブレーションを行い、新規な構造と機能を有するナノ構造体を創出する。

4. 研究成果

【概要】

超臨界流体中でシリコンと金のレーザーアブレーションを行った。生成物の電子顕微鏡(SEM)観測、分光計測(発光、吸収、ラマン)、小角X線散乱(SAXS)、元素分析等より、構造解析と光物性研究を行った。シリコンでは、近紫外、紫、青、緑、赤で発光するナノ結晶が創製した。発光波長と発光強度は生成時の超臨界流体の圧力で制御できた。発光の量子収率はバルクの 10^4 倍程増加した。金では自己相似性のフラクタル構造をもつ金ナノネckレスが創製した。これを表面増強ラマンの基板に用いると、蛍光性色素の単一分子のラマンスペクトルの測定へ展開できた。それぞれの研究で共通する結果として、超臨界流体が特徴的な構造をもつとき、面白いナノ構造体が得られることが明らかとなった。

【実験法】

ナノ構造体生成の反応・観測容器となる超臨界流体用高圧セルを開発した(図1)。セルは、*in situ* 分光測定にも対応するよう4面光学窓を持つデザインに設計した。セル中にターゲットの固体物質をおき、液体クロマトグラフ用ポンプで流体を注入し、超臨界流体を生成した(圧力: 2-20MPa, 温度 $T_r = T/T_c = 1.02-1.20$, 流体の種類: CO_2 , CHF_3 , SF_6)。光源はNd:YAGレーザーの2倍波を用いた(波長 532nm, フルーツ: $1\text{J}/\text{cm}^2$, ピークエネルギー: $0.15\text{GW}/\text{cm}^2$)。ターゲット表面にレーザーを 5 - 10 分照射し、超臨界流体の圧力を変え、ナノ物質を生成した。生成物は基板に沈降させ、各種構造解析ならびに分光測定を行った。その他、*in situ* で吸収スペクトル、過渡吸収スペクトル、時間分解画像を測定する装置を開発した。

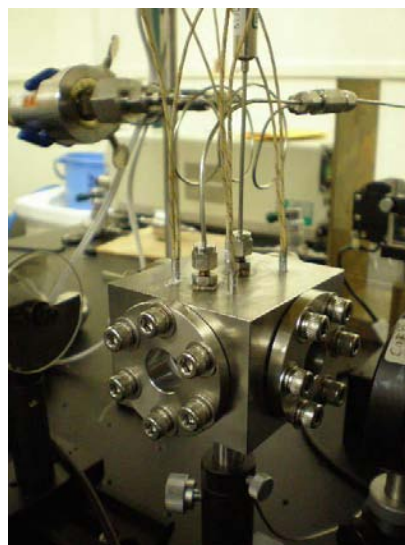


図1 開発したナノ構造体創製用の超臨界流体セル

【結果と考察】

図2は、シリコンナノ結晶を創製した際の超臨界 CO_2 の P - T 相図ならびに物性値の圧力依存性である。シリコンナノ結晶は、図中に示した黒丸の熱力学状態で創製した。これらの図より、反応場である流体の物性値が大きく変化していることがわかる。

得られた生成物を SEM, SAXS, ラマンスペクトル, 元素分析で解析した。その結果, 直径 2nm のシリコン結晶をコア, 厚さ 2nm の SiO_2 シェルにもつシリコンナノ結晶の構造が示された。発光スペクトルならびに発光画像測定より, 近紫外, 紫, 青, 緑, 赤領域での発光が観測された。また, 発光色は生成時の圧力で変化した(図3)。バルクシリコンの発光が近赤外領域であることから, 生成したシリコンナノ結晶の発光は, バルクと大きく異なることがわかる。なお, 流体の熱容量ならびに熱伝導率が極大の圧力で生成すると, 発光強度の高いナノ結晶が得られた。図2の物性値を用い熱力学計算を行った結果, アブレーションで生成した, 熱いシリコンナノ結晶の冷却の速度定数が最大の時, 発光強度が最大となることが示された。特にピコ秒程度の速さで冷却されると, 100 倍程発光強度が増加した。また, 生成時の圧力依存性, 強度の経時変化の測定より, Si コアと SiO_2 シェルの間のナノ界面の存在が, 発光色ならびに強度に重要な役割を演じていることが示された。その他, 発光量子収率測定からは, 量子収率は 2%程度であり, この値はバルクシリコンの近赤外での発光量子収率より, 10^4 倍程大きいことが確認された。

金では, ネックレス構造を基本単位とする低次元金ナノネットワーク構造ならびに直径 500nm の巨大ナノ球の生成が観測された(図4)。SAXS 測定より, ネットワーク構造は自己相似性をもつフラクタル構造であることがわかった。フラクタル次元の圧力依存性より, 金ナノネットワーク構造は, 圧力増加により3次元的・2次元的な階層構造へ変化することが明らかとなった。また, 全く異なる条件で生成すると, 粒度の揃った直径 500nm の金ナノ球が三

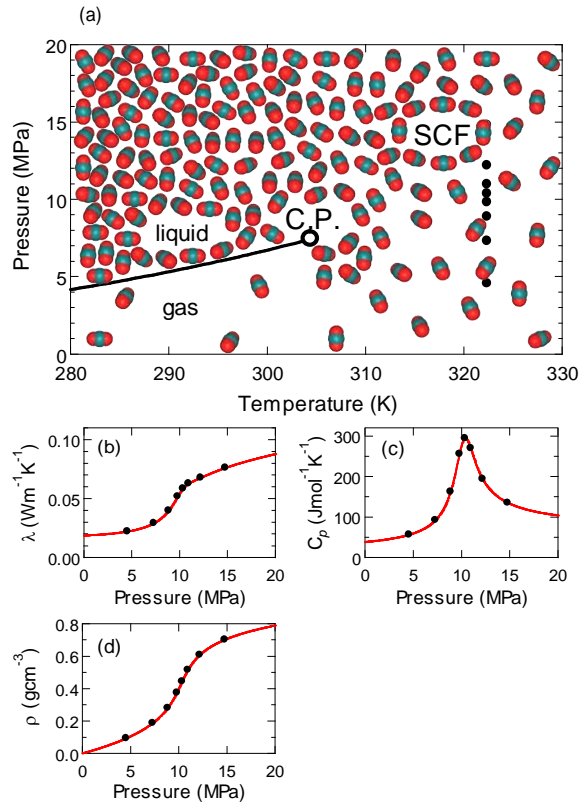


図2 超臨界 CO_2 の熱力学状態。図中の黒点はナノ物質生成時の状態を示す。(a)圧力-温度相図。 CO_2 の密度を分子分布の濃淡で模式的に示している。CP は気液臨界点を示す。(b)熱伝導率の圧力依存性, (c)熱容量の圧力依存性, (d)密度の圧力依存性。

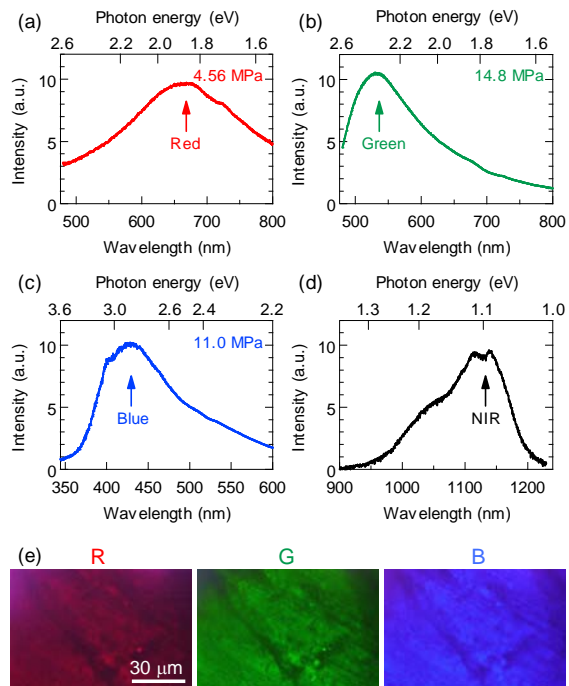


図3 シリコンナノ結晶の発光スペクトルと発光画像。アブレーション時の圧力で発光色異なるナノ結晶が生成。(a)赤発光するシリコンナノ結晶, (b)緑発光するシリコンナノ結晶, (c)青発光するシリコンナノ結晶, (d)バルクシリコンの発光。近赤外で発光, (e)光の三原色で発光するシリコンナノ結晶の発光画像

次元的にパッキングされた集合体の形成も確認された。

金ナノ構造体を表面増強ラマン(SERS)の基板に用い蛍光色素のラマンスペクトル測定を行った。その結果、分子数 10^{-20} モルという極微量の蛍光分子を、励起光強度 $1\mu\text{W}$ 、測定時間 2 秒程度で、S/N 比の高いラマンスペクトルを測定できた。この SERS 基板の表面増強度は 10^5 と算出された。さらに希薄条件で SERS 強度の時間変化を測定した。ヒストグラム解析より単一分子のラマン観測に相当する結果が得られた。

金ナノ構造体の生成メカニズムの研究

では、超臨界流体の局所構造が気体的構造から液体的構造に変化するとき、その形状は階層的ネットワーク構造から、直径 500nm のナノ球へ変化することが明らかとなった。このメカニズムは、レーザー照射で生成した直径 500nm の金液滴の緩和過程による帰属された。すなわち、液滴の断片化によるネットワーク生成と液滴の冷却による球生成の分岐比が、超臨界流体の局所構造で変化した。

以上のように、シリコンの研究では超臨界流体の物性値が極大の時に発光強度が最大となった。金においては、流体の局所構造が気体的構造から液体的構造に変化する時、ネックレス構造から巨大球構造へと、そのモルフォロジーが大きく変化した。それぞれの研究での共通する結果として、超臨界流体が特徴的な物性・構造をもつとき、特徴的なナノ構造体を得られることが明らかになった。

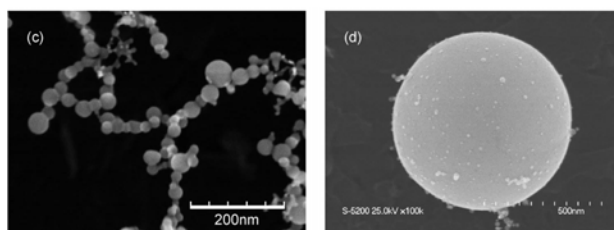


図4 金ナノネットワーク、金ナノ球のSEM像。下図は、金ナノネットワーク構成しているネックレス構造のTEM像



5. 自己評価

研究期間内で得られた成果より、当初の目標の 7 割は達成できたと考えている。すなわち、発光するシリコンナノ結晶の創製を目標に掲げ、それは近紫外～赤まで非常に広い範囲で発光し、特に光の三原色で発光するシリコンナノ結晶として結実した。生成時の圧力により発光色が変化し、発光強度を 100 倍増加させる条件も明らかとなった。また、発光過程には Si/SiO₂ ナノ界面が重要であることが示された。金については、液相還元法などでは困難である直径 500nm という巨大ナノ球や、直径 20nm の球が数珠つなぎにつながる金ナノネックレスを超臨界流体中でつくることに成功し、それらの生成メカニズムを解明した。得られた金ナノ構造体は、表面増強ラマン散乱(SERS)の SERS 基板として機能し、最終的な目標に掲げていた単一分子ラマンスペクトル測定へ展開できた。その他、副次的な結果である直径 500nm の金ナノ球の三次元パッキング構造など、当初は予想していなかった展開である。一方、達成できなかった残りの 3 割は、研究対象物質がシリコンと金の二種類に限定されたことなどが主である。当初の目標では、まずシリコンと金を行い、その後時間の許す限り他の物質へ展開してゆくことであった。しかし、この二つの系の研究でタイムアップとなってしまった。本手法は、任意の物質のナノ構造体を創製できる特徴があり、他の物質への展開は今後の課題の一つといえる。

三年半のさががけ研究は、広島大学へ赴任した一年後にはじまった。最初の半年はさががけで導入する機器の設置場所の検討から始まった。しかし、採択をきっかけに赴任時より苦慮していたスペースの問題が解決した。当時は、研究室の立ち上げ時期であったため、さががけ研究が私の研究室を作ってくれたともいえる。末筆ながら、この場を借りてお礼申し上げます。

6. 研究総括の見解

光(強光子場レーザー)と機能性流体(超臨界流体)を用いた,新しいナノ物質創製法により光機能性を有する粒子状のナノ構造体を創出することを目指して研究を行い、近紫外 - 全可視領域で発光する Si ナノ結晶,単一分子ラマン測定を可能にする金ナノ構造体の創製に成功した。また、その生成メカニズムに関する研究から高機能の発現に必要な生成条件を明らかにしている。新しいナノ粒子の調製に成功し、それに特有の性質を見出したことは十分に評価できる。この特異な調製法を可能にしている機構のさらなる解明を期待する。

7. 研究成果リスト

A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表

【国際】

- ・K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami
Gold Nanospheres and Nanonecklaces Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid
The Journal of Physical Chemistry C, **112**, 18340-18349 (2008).
- ・K. Saitow, T. Yamamura
Effective Cooling Generates Efficient Emission: Blue, Green, and Red Light-emitting Si Nanocrystals
The Journal of Physical Chemistry C, in press.
- ・D. Kajiya, Y. Mouri, and K. Saitow
Difference of Solute-Solvent Interactions of cis- and trans-1,2-Dichloroethylene in Supercritical CO₂ Investigated by Raman Spectroscopy
The Journal of Physical Chemistry B, **112**, 7980-7983 (2008).
- ・K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, and K. Saitow
Development of polarized Raman spectrometer for supercritical fluids having high critical points
Japanese Journal of Applied Physics **45**, 2801-2805 (2006).

【国内】

- ・齋藤健一
並進・回転・振動運動から眺めた超臨界流体の局所構造
高圧力の科学と技術(日本高圧力学会誌) **16**, 120-130 (2006)

(2)受賞

- ・第2回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム学生賞
2005年11月27日,超臨界流体中でのレーザーアブレーションによる金ナノ粒子の選択的生成,南孝将,齋藤健一
- ・第4回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム学生賞
2007年12月2日,緑・赤で発光するシリコンナノ結晶の創製とその発光強度
山村知玄,加治屋大介,齋藤健一

(3)学会(口頭)発表

【国際】

- ・Ken-ichi Saitow, Laser ablation of gold in supercritical fluid generates nanonetwork and huge nanosphere, 9th International Conference of Laser Ablation, 2007.
- ・Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow, Solvent Dependence of Attractive and Repulsive Interactions in Supercritical Solution: Raman Spectroscopy and Perturbed Hard-sphere Theory for C₂H₂Cl₂, Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, 2007.

- ・Ken-ichi Saitow, Selective fabrication of nanomaterials by laser ablation in supercritical fluid, PacifiChem, 2005.
- ・Takamasa Minami, Keita Kobayashi, Ken-ichi Saitow, Clusters of water molecule in solutions to supercritical state investigated by near infrared absorption spectroscopy, 2005.
- ・Keiko Otake, Keiko Nishikawa, Ken-ichi Saitow, Density dependence of polarized and depolarized Raman spectra of supercritical cyclohexane Keiko Otake, Keiko Nishikawa, 2005

【国内】

- ・山村知玄, 加治屋大介, 齋藤健一, 光の三原色で発光するシリコンナノ結晶の創製とその発光メカニズム, 日本化学会第 89 春季年会 (2009).
 - ・荒川美紀, 加治屋大介, 齋藤健一, 蛍光色素の単一分子共鳴ラマンスペクトル測定の試み 保護剤フリーの金ナノ構造体を用いた表面増強効果, 日本化学会第 89 春季年会 (2009).
 - ・山村知玄, 加治屋大介, 齋藤健一, 光の三原色で発光するシリコンナノ結晶の創製 超臨界流体中での強光子場反応, 第 2 回分子科学討論会 (2009).
 - ・荒川美紀, 加治屋大介, 齋藤健一, 金ナノネックレスに吸着した Malachite Green の SERS 測定と増強度算出
 - ・齋藤健一, 南孝将, 山村知玄, ナノ学会第 5 回大会, 超臨界流体中でのパルスレーザー照射による金ナノ球・ナノネットワークの生成
- 他 30 件

(4) 招待講演

- ・齋藤健一, 光・流体・ナノの融合による物質の新機能開拓, ナノマテリアル研究交流会, 2007 年
- ・齋藤健一, 強光子場と超臨界流体で創るナノ材料, 第 4 回 未来材料研究会, 2006 年

(5) その他

新聞発表(一件, 朝日新聞 2005 年 11 月 27 日),
人名辞典(MARQUIS Who's Who in the world 2007)に掲載

B. その他の主な成果

(1) 論文(原著論文)発表

K. Saitow, Y. Naitoh, K. Tominaga, and K. Yoshihara
Photodissociation of CH_2I_2 and subsequent electron transfer in solution
Chemistry - An Asian Journal **3**, 696-709 (2008).