

研究報告書

「微小液滴と超短光パルスの構造制御による超広帯域光変換」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者： 畑中 耕治

1. 研究のねらい

高強度レーザーパルスと凝縮系との相互作用では、多様な非線形過程が関与し、それら非線形過程を理解し制御することは基礎科学的、技術的に興味深い。本研究では、フェムト秒レーザーパルスの広帯域性を活用しその構造(パルス幅内の周波数変化)と、対象試料とする金ナノコロイド溶液の金微粒子の構造(形状ならびに大きさ)を制御することにより、「近赤外パルス光→電子→パルスX線/THz 波」といった高次非線形過程が関わる超広帯域光変換過程の最適化をめざした(図1)。液体を対象とする X 線発生に関しては、本研究によるセシウム水溶液等を用いた研究例があげられる。また THz 波領域への光変換に関しては、水蒸気を対象試料とする先行研究例は数例見られるものの、本研究で提案した液滴を用いた例は見当たらない。また金ナノコロイド溶液を対象試料とした超広帯域光変換に関しては、本研究者の全く独自のアイデアに基づく内容である。この超広帯域光変換過程においては、光イオン化に伴う電子放出、電子加速/密度増加、散乱、内殻励起と言ったパルス X 線発生に至る諸過程や、四波混合や制動輻射が THz 波発生過程として関与していると考えられる。これら複雑かつ多岐にわたる諸過程が時系列に進んでいくに従い、最適な光周波数は照射するレーザーパルス幅内で時々刻々変化すると思われる。また対象試料には金ナノコロイド水溶液を用い、金の電子状態や表面プラズモン共鳴効果を呈する金微粒子の構造(大きさならびに形状)に応じて光変換過程は変化し、それに応じて最適なパルス幅内周波数変化も変化すると思われる。これより得られる知見をもとにパルス幅内光変換過程を実験的に明らかにし、新たな光源開発に繋げることを目的とした。

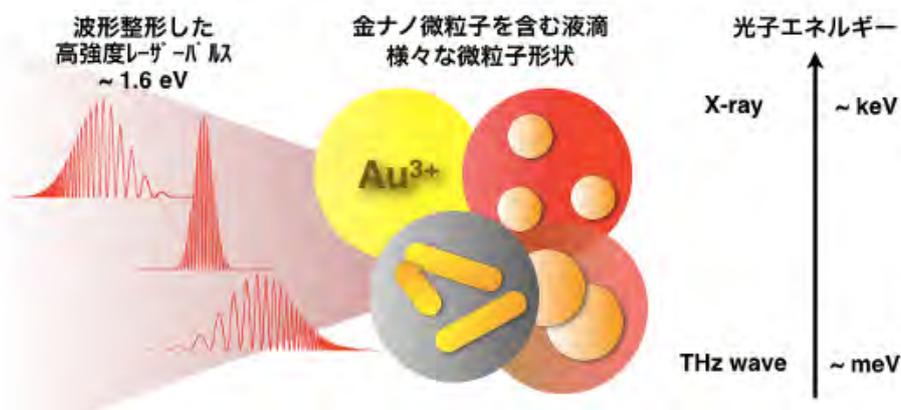


図1 研究内容の概念図

2. 研究成果

(1) 概要

フェムト秒レーザーを試料液滴に集光照射することにより、X線ならびにTHz波を発生させた。塩化金酸水溶液(金はAu³⁺イオンとして存在)を比較試料とし、金ナノコロイド溶液(金微粒子は球形、直径~30 nm)を作製し対象試料とした。最短パルスを励起レーザーパルスとする時、X線強度は金ナノコロイド溶液の場合に塩化金酸水溶液の場合と比較して600-800倍程度増強した(研究テーマA、論文1、国際学会招待講演2-5、国内学会招待講演3-4)。発光スペクトル形状より求められる電子温度は、3 keV程度と金ナノコロイド溶液でより高く、表面プラズモン共鳴効果の関与が示唆された。金ナノ微粒子の粒径ならびに形状(球形ならびにロッド状)が異なる溶液を試料とした時、X線強度に有意な差は見られなかった(研究テーマB、国内学会招待講演3-4)。一方、アップチャープパルス(レーザーパルスの周波数が徐々に増加するパルス)ならびにダウンチャープパルス(周波数が徐々に減少するパルス)を用いた時、ピーク強度が最高となる最短パルス(40 fs)の時にX線強度が最高とはならず、アップチャープパルスでは300 fs程度、ダウンチャープパルスでは400 fs程度でX線強度が最高となった(研究テーマC、国内学会招待講演2-4)。またX線発生の場合と同様の実験条件下でTHz波測定を行ったところ、1 THz周辺で有意なTHz波発生を誘起することに成功した(研究テーマD)。以上、フェムト秒レーザーと金ナノコロイド溶液を巧みにあわせ用いることにより、THz波からX線に渡る超広帯域光変換を実験的に示すことに成功した。またその光変換過程の最適化に関しても今後の指針が得られ、更なる研究の展開が大いに期待される。

(2) 詳細

研究テーマA「金ナノコロイド溶液におけるX線強度の飛躍的増大」

研究の第一歩として、塩化金酸水溶液(2.5 x 10⁻³ mol/L)を比較対照試料とし、その溶液にクエン酸を添加し加熱還流により還元反応を誘起することで得られる金ナノコロイド溶液を対象試料とした。金微粒子の形状は透過型電子顕微鏡により直径約30 nmの球形であることが明らかとなった。これら溶液をインクジェットノズルを用いて直径約90 nmの液滴としてレーザー照射と同期させて吐出させた。照射するレーザーパルスのパルス幅は最短40 fsとし、焦点距離5 cmの非軸放物面鏡により液滴に集光照射した。実験は室温、大気圧下で行った。結果を図2に示す。塩化金酸水溶液では、蒸留水同様、X線強度は極めて低く観測された。一方、同量の金原子を含む金ナノコロイド溶液では、X線強度が飛躍的に増大し、励起レーザー光強度が0.2 mJ/pulseの時、塩化金酸水溶液の場合の約660倍と求められた。X線発光スペクトルは、光子エネルギー10 keV程度に裾を引く形状をなし、Boltzmann分布を仮定して電子温度を求めた所、図3の通りとなった。これよりプラズマの電子温度の観点からも、金ナノコロイド溶液でより高い値を示していることが分かる。以上の結果は、単位体積あたり同量の金原子を含むにも関わらず、金ナノコロイド溶液でX線強度が飛躍的に増大することを示しており、その原因の一つとして、金ナノ微粒子における表面プラズモン共鳴効果に由来する局所電場強度の増大が、X線発生に至る諸過程、特に初期における電子放出の高効率化を誘起していると考えられる。

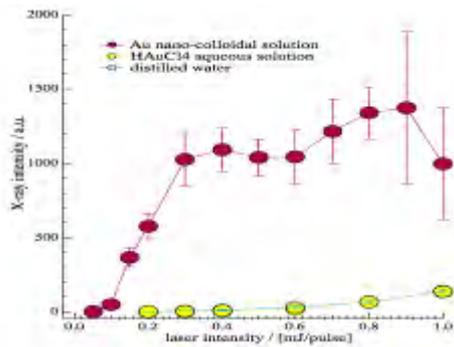


図2 X線強度のレーザー光強度依存性

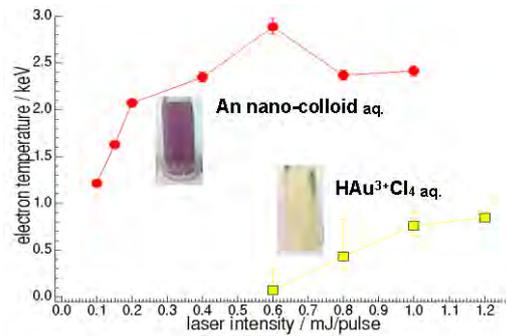


図3 電子温度のレーザー光強度依存性

研究テーマB「X線発生に対する金ナノ微粒子の大きさ並びに形状依存性」

続いて、加熱還流において添加するクエン酸の量を調製することにより、直径約 10 nm の金ナノ微粒子を含むコロイド溶液を対象試料として同様の実験を行った。その結果、上述の直径約 30 nm の金ナノ微粒子を含むコロイド溶液と比べて、X線強度に有意な差は観測されなかった。さらに、硝酸銀を用いた別法によりロッド状の金ナノ微粒子を含むコロイド溶液を作製した。得られたコロイド溶液の吸収スペクトルを図4に示す。ロッド状微粒子の異方性(図5)に伴い、波長 800 nm 付近に新たな表面プラズモン共鳴ピークが観測されているのが分かる。さらにこの金ナノロッドコロイド溶液に集光すること無くレーザーパルスを照射することにより、微粒子の形状をロッド状から球形(直径約 10 nm)に変化させ、試料とした。ロッド状試料と球形試料を用いて、同様の X線発生実験を行った所、X線強度に有意な差は観測されなかった。レーザー照射面積範囲内にある微粒子の断面積は、球形でロッド状の場合と比べて約2倍程度大きくなると見積もることが出来る。ロッド状にする事によりレーザー波長付近に実吸収が現れる一方で、微粒子の断面積がより小さいことから、X線強度に有意な差が観測されなかったのではないかと推測している。

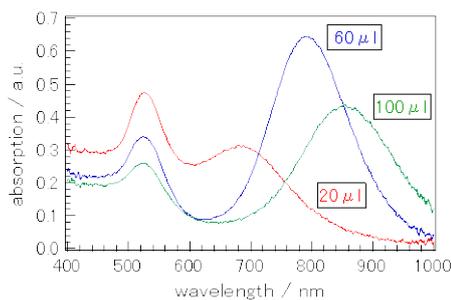


図4 金ナノロッドコロイド溶液の吸収スペクトル：硝酸銀の添加量依存性

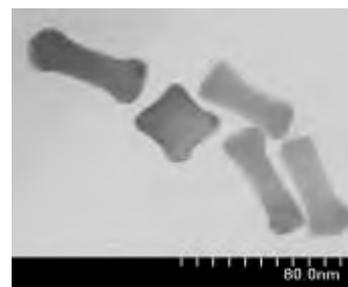


図5 金ナノロッドのTEM画像

研究テーマC「X線発生に対するレーザーパルス波形依存性」

液晶型波形整形器を用いて照射するレーザーパルスの2次位相を変調させることにより、パルス波形を整形し、励起レーザーパルスとして用いた。金ナノコロイド溶液(球形、直径約 30 nm)を対象試料とし行った実験の結果を図6に示す。これより、ピーク強度が最も高い最短パ

ルス(40 fs)の時に X 線強度が最高となる訳ではなく、ダウンチャープパルスを用いたとき約 400 fs、アップチャープパルスを用いたとき約 300 fs のパルス幅の時に、X 線強度が最高となることが明らかとなった。各パルス波形の時の X 線発光スペクトルは図7のようであり、これより求めた電子温度は最短パルス 40 fs、ダウンチャープパルス 400 fs、アップチャープパルス 300 fs の時、それぞれ 1 keV、0.7 keV、0.5 keV と最短パルスの時に最も高い値となった。最短パルスの時に X 線強度が低く電子温度として高く求められたことは、レーザーパルスの波形を制御することにより、プラズマ中の電子温度や寄与する電子数を制御し、結果として X 線発光スペクトルを操作出来る可能性を示唆する結果と考えられる。

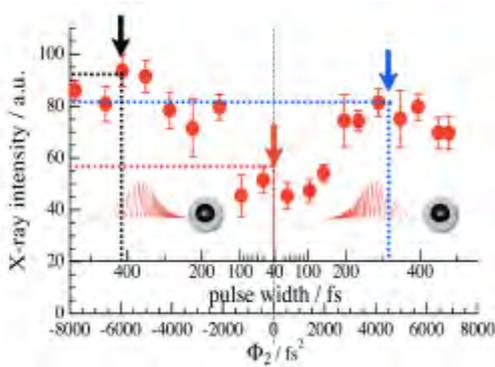


図6 X線強度のレーザー波形依存性

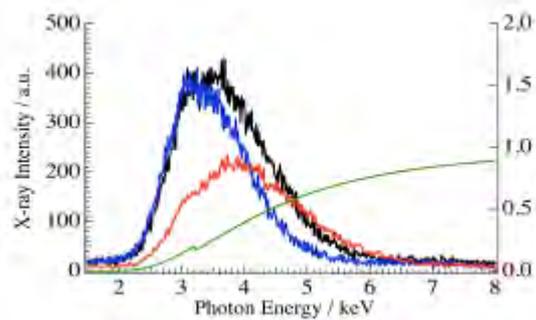


図7 X線発光スペクトルのパルス波形

研究テーマ D「金ナノコロイド溶液を用いた THz 波発生」

金ナノコロイド溶液(球形、直径約 30 nm)を対象試料とし、X 線発生の場合と同条件で ZnTe を検出媒体とする時間分解フーリエ変換分光法による THz 波検出を試みた。実験は室温大気圧下で行った。実験結果を図8に示す。これをフーリエ変換することにより得られる THz 波発光スペクトルを図9に示す。これから明らかな様に、金ナノコロイド溶液を媒体として、1 THz 周辺の発光が明瞭に観測されている。光子エネルギー1.6 eV のフェムト秒レーザーを源とし、keV 程度の X 線と同時に meV 程度の THz 波の発生が誘起されていることは、基礎科学的にも、ベンチトップの新光源開発と言う応用の観点からも興味深いと考える。今後は、THz 波測定と同時に X 線測定を行い、レーザーチャープを変化させながら実験を行うことにより、近赤外光から X 線ならびに THz 波変換を制御することをめざす。

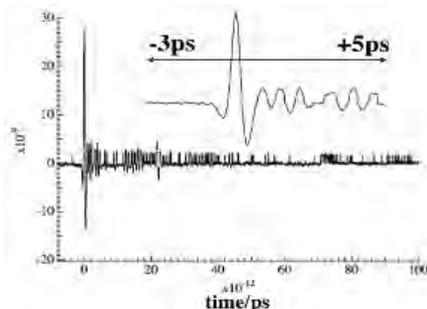


図8 時間分解フーリエ変換分光法による THz 波検出

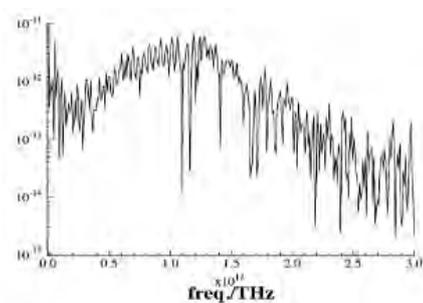


図9 金ナノコロイド溶液からの THz 波発光スペクトル

3. 今後の展開

本研究では、フェムト秒レーザーパルスの広帯域性を活用しパルス幅内の周波数変化と、高強度レーザー照射の対象試料とする金ナノコロイド液滴試料の微粒子の形状を制御することにより、「近赤外パルス光→電子→パルスX線/THz 波」といった高次非線形過程が関わる超広帯域光変換過程の最適化をめざした。こうした取り組みは、ベンチトップで超広帯域パルス光源を実現する内容として、あらゆる研究分野へ資すると考えられる。これまでに上述の結果が得られているものの、今後の展望として課題をあげることが出来る。まず第一点として、金ナノ微粒子を媒体として用いることによる表面プラズモン共鳴効果を期待したが、これまでの実験結果からその効果を実証するに至っていない。最終的な結論を得る為には、星形微粒子を用いる等、より高い表面プラズモン共鳴効果が期待できる試料を対象にして実験を継続したいと考えている。また試料の構造だけでなく、照射するレーザーの波形に関してもさらに工夫が可能であると考えられる。本研究では2次の位相変調のみ印可した波形を用いたが、3次の位相変調によるレーザーパルスのマルチパルス化、さらにはX線強度あるいはTHz波強度を測定基準とする遺伝的アルゴリズムによるレーザー波形の最適化も今後の展開として考えられる。超広帯域光変換過程という観点からは、X線とTHz波を同時に測定しながらレーザー波形を変化させ、eVからkeV、meV領域の光子変換過程を実験的に明らかにしたい。

4. 自己評価

本研究では、フェムト秒レーザーパルスと対象試料溶液を巧みに組み合わせることにより、meV (THz 波) から keV (X 線) と広範囲に渡る波長領域の光を自在に発生させることを目的として行ってきた。金ナノコロイド溶液を用いることにより X 線強度の飛躍的な増大を見いだすとともに、レーザーのチャープ(周波数変化)を制御することによって X 線発光スペクトルを自在に操れる可能性も見いだした。また金ナノコロイド溶液を試料として THz 波領域においても有意な発光が観測されたことを考えあわせると、当初の目的である超広帯域光変換を実証できたと評価できる。一方で、X 線強度に対する金微粒子の大きさや形状依存性はまだ研究展開の可能性が残されており、今後の課題として指針を得た。また X 線と THz 波の同時測定に関しても、今後は是非とも行うべき実験内容である。得られた実験結果やそれらに基づく知見は、今後の研究展開の方向性を明確に示しており、さきがけ研究と言う挑戦的課題に取り組む機会を活かせたと考えている。

5. 研究総括の見解

金イオンあるいは形状やサイズの異なる金コロイドを含む液滴試料に対し、パルス幅内の周波数変化を制御したフェムト秒レーザーパルスを照射することにより、パルス状の X 線から THz 光までの超高帯域の電磁波を発生できることを示した。同量の金を含む場合では、金イオン溶液に比べると金コロイド溶液の X 線発生強度が 600 倍から 800 倍も高いことを明らかにした。さらに、照射するレーザーパルス内の周波数変調により発生する X 線を制御できることも示した。しかし、研究は X 線発生のような実験的・理論的課題を明らかにした段階で終了時期を迎えてしまった、今後の大いなる奮闘を期待したい。

6. 主な研究成果リスト



(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Hatanaka, K. Yoshida, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, "Femtosecond Laser-Induced X-Ray Emission from Gold Nano-Colloidal Solutions", *Multiphoton Processes and Attosecond Physics*, 2012, Springer Proceedings in Physics 125, pp.407-410, K. Yamanouchi and K. Midorikawa (Eds.).

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際学会招待講演

1. K. Hatanaka, "Effects of Structures of Laser Pulses and Water Droplets upon X-ray Pulse Emission", **The 14th East Asian Workshop on Chemical Dynamics**, May 11-13, 2010, Nara International Seminar House, Nara, Japan.
2. K. Hatanaka, "Applications of pulse shaping to intense laser-matter interactions ; from laser ablation to X-ray", **2011 MIIPS Ultrafast Pulse Shaping Workshop**, Michigan State University, August 19 - 21, 2011, E. Lansing, MI, USA
3. K. Hatanaka, "Intense Femtosecond Laser Interaction with Liquids: From Laser Ablation to X-ray Emission", **The 3rd International Conference on Laser Peening and Related Phenomena**, October 11-14, 2011, Osaka International Convention Center -Grand Cube Osaka, Japan.
4. K. Hatanaka, "X-ray Emission from Gold Nano-colloidal Solution When Irradiated by Focused Femtosecond Laser Pulses", **BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T**, October 23-26, 2011, World EXPO Center, Dalian, China.
5. K. Hatanaka, "Incomparable Intensity Increase of X-ray from Gold Nano-colloidal Droplets When Irradiated by Focused Femtosecond Laser Pulses in Air", **SPIE Smart Nano-Micro Materials and Devices**, 4-7 December 2011, Hawthorn, Victoria, Australia.

国内会議招待講演

1. 畑中耕治, "金コロイド溶液とフェムト秒レーザーパルスの構造で操る X 線発生", **分子科学研究所研究会"プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開"**, 2010 年 6 月 18-19 日、分子科学研究機構、岡崎.
2. 畑中耕治, "Intense Laser Interaction with Liquids:Laser Ablation to X-ray/THz Wave Emission", **Prof. Kawata's Group Seminar**, 20 October, 2010, Osaka University.
3. 畑中耕治, "金ナノコロイド溶液からのレーザー誘起 X 線発生", **レーザー学会第 32 回年次大会**, 2012 年 1 月 30 日-2 月 1 日、TKP 仙台カンファレンスセンター、仙台.
4. 畑中耕治, "微小液滴と超短光パルスの構造制御による超広帯域光変換", **Extreme Photonics Seminar**, 2012 年 5 月 31 日、理化学研究所、和光.

