

液相レーザーアブレーションによる新奇希土類微粒子の生成

日本大学生産工学部 教養・基礎科学系

助教 宮崎 淳

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008212)

キーワード：レーザーアブレーション、微粒子、希土類金属

1. 研究の目的と背景

レーザーアブレーションは、レーザー光を金属ターゲットに集光する事により金属を蒸発させる手法である。レーザーのエネルギーがターゲット上の一点に集まる事により、周囲に熱が伝わりことなく効率よく原子が蒸発する特性がある。また、レーザーアブレーションにより生成した金属原子は、高い並進エネルギーを持つと同時に高い励起状態にあるので、アブレーション直後に周囲の分子と反応することで新奇化学種を生成することが期待される。さらに、液相中でレーザーアブレーションを行うと、アブレーション直後の金属は周囲の溶媒に急速に冷却されるため、温和な条件では進行しない準安定構造の微粒子を取り出すことが可能となる。

申請者はこれまで、真空中に保持した希土類金属 (Sc, Yb) の表面に Nd:YAG レーザーの光を集光して蒸発させ、有機分子と反応させて低温マトリックス単離することで新奇希土類錯体の合成について研究を進めてきた。また、液相中に保持した金属片 (Cu, Fe) の表面をレーザーアブレーションすることで、準安定状態の微粒子生成の研究も進めてきた。

本研究では、液相中の希土類金属をレーザーアブレーションして蒸発させ、微粒子の生成過程を検討する目的で研究を行った。具体的には、以下の3点について検討を行った。1) 微粒子生成の初期段階の反応機構を解明するために、希土類金属と有機環状分子であるシクロペンタジエン (Cpd) を真空中で反応させ、生成した化学種の構造を検討した。2) 液相中で希土類金属のレーザーアブレーションを行い溶媒との反応による新奇微粒子の生成について検討した。3) 液相中での反応過程を明らかにす

るため、アブレーション時の発光スペクトル測定を行った。

2. 実験方法

2・1 希土類金属と有機物の反応生成物の検討

レーザー蒸発のターゲットとなる Yb と Sc は、レアメタリック社の純度 99.9 % の物を使用した。Cpd は、ジシクロペンタジエンをクラッキング生成したものを使用した。実験を行ったチャンバー内の配置図を図 1 に示す。チャンバーの前方に配置された Nd:YAG レーザー (Continuum Surelite I-10, 532 nm, 200 mJ/pulse, 6 ns) の光を、凹凸レンズを通してビーム径を 2 倍に広げたのち、平凸レンズ (f=100) を通して金属ターゲットに集光照射して金属をレーザー蒸発した。Cpd は、コック付き試験管に入れてチャンバー後方に配置した。導入は Cpd 自身の蒸気圧で行うため、試験管をスラッシュバスに浸し、クラッシュアイスや水-エタノール混合液を用いてサンプルの温度を下げ、さらにニードルバルブを通すことで、導入時の蒸気圧を調整した。Cpd 蒸気は、レーザー照射と同期させた電磁パルスバルブを通して導入し、閉サイクル型ヘリウム冷凍機で 18 K に冷却された CsI 基板上に凝集させた。CsI 基板が取り付けられたサンプルホルダーは、レーザー入射光とは反対側の配置を取ることが特徴である。レーザー蒸発とガス導入パルスを 0.2 Hz で繰り返し回数を変化させて、低温試料を生成した。得られた低温試料を、FT-IR 赤外分光器を使用して赤外吸収スペクトルの測定を行った。

2・2 液相レーザーアブレーション

液相レーザーアブレーションによる微粒子生成の際の各装置の配置を図 2 に示す。Nd:YAG レーザーの光を 45° の直角プリズムを用いて垂直方向に曲げ、焦点距離 100 mm の球面平凸レンズを通してネジロ瓶の底に保持したターゲット金属表面に集光し、金属を溶媒中にアブレーションすることで微粒子を生成した。レーザーパルス間隔は 10 Hz で実施した。

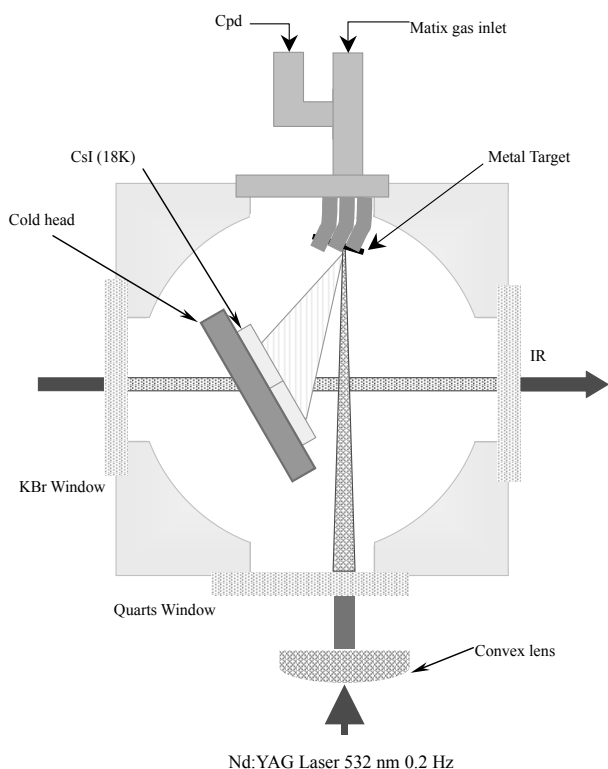


図 1 真空チャンバー内の配置図

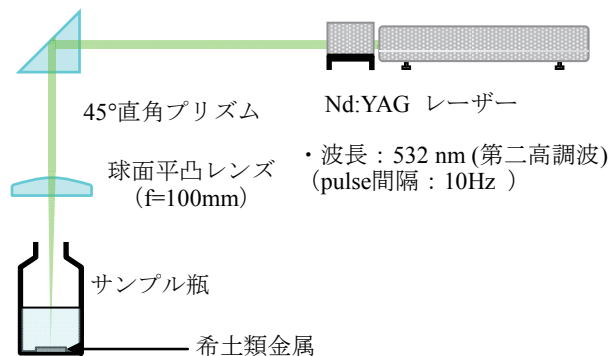


図 2 液相レーザーアブレーションの概略図

溶媒には、1-プロパノール、エチレングリコール (Wako Chem. Co. Ltd) の有機溶媒とイオン液体であるテトラクロロアルミン酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (Fluka) を用いた。図 3 に用いたイオン液体の構造を示す。

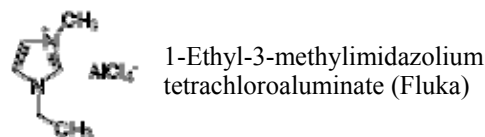


図 3 テトラクロロアルミン酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムの構造

3. 実験成果

3・1 Sc と Cpd の反応生成物

レーザー蒸発した Sc と Cpd の反応生成物の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。図 4 (a) は、Cpd だけを 24 パルス導入した時のスペクトルである。(b) と (c) はそれぞれレーザー蒸発した Sc と Cpd を 360 パルス、720 パルス導入した際のスペクトルで、下に行くほど導入量が増えてくる。また、(a) の縦軸は (b) と (c) に比べて 10 倍に拡大してある。(縦軸のところに '×10' と表記した。他のスペクトルも同様である。) 図 4 (a) のスペクトルを、低温マトリックス単離した Cpd のスペクトルと比較すると、(a) のスペクトルは低温で測定したにもかかわらず、ピークの線巾が広がっていることがわかる。これは、アルゴン希釈を行っていないために Cpd が凝集しているためである。スペクトル中に 'Cpd' で記したピークは、低温マトリックス単離した Cpd のスペクトルでも観測された吸収である。そのほかに、 996 cm^{-1} と 1108 cm^{-1} に吸収が観測され、それぞれ Cpd の環振動の吸収と帰属した¹⁾。この吸収が見られたのは、Cpd の導入量が多いためだと考えられる。

次にレーザー蒸発した Sc と Cpd を 360 パルス導入した際のスペクトルを図 4 (b) に示す。この時の Sc と Cpd の混合比は、Sc/Cpd = 1/31 であった。このスペクトルにおいて、 806 cm^{-1} の低波数側と 996 cm^{-1} の高波数側に新たな吸収が見られた。さらに導入量を増やしていくと 2 つの吸収は増加した (図 4 (c))。得られたピークと、Sc のシクロペンタ

ジエニル錯体であるトリス（シクロペンタジエニル）スカンジウム (ScCp_3) の赤外吸収位置とピーク強度比²⁾を比較したところ、 ScCp_3 では、 1010 cm^{-1} 付近に C-H 面内変角の吸収が見られ、 790 cm^{-1} に C-H 面外変角の吸収が面内変角よりも高強度に観測される事から、この 2 つの吸収を ScCp_3 の吸収と帰属した。

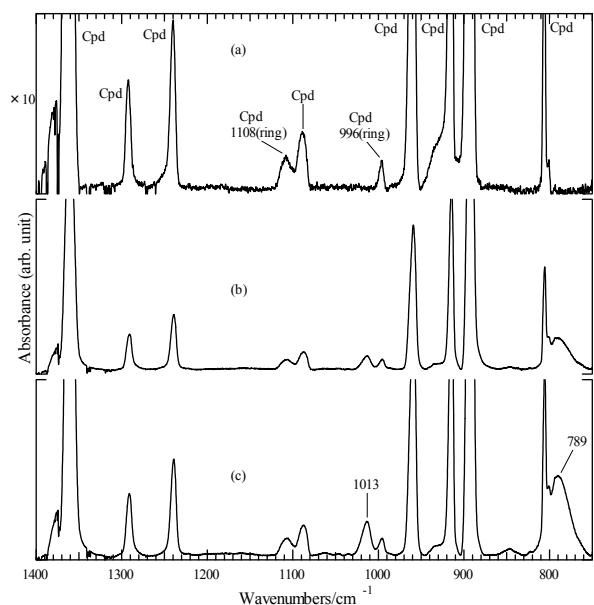


図 4 低温基板上にレーザー蒸発した Sc と CpD ($\text{Sc/CpD} = 1/31$) を共凝縮した試料の赤外吸収スペクトル。(a) は CpD のみを 24 パルス導入、(b) は Sc と CpD を 360 パルス導入、(c) は 720 パルス導入。

3・2 Yb と CpD の反応生成物

レーザー蒸発した Yb と CpD の反応生成物の赤外吸収スペクトルを図 5 に示す。混合比は、 $\text{Yb/CpD} = 1/8$ である。(a) は、Yb と CpD を 60 パルス導入した際のスペクトルであり、(a), (b), (c) と下に行くに従って導入量(パルス数)を増やして示してある。図 5 の 3 つのスペクトル全てにおいて、図 4 (a) と同様な CpD の幅広い吸収が観測された。しかし、 990 cm^{-1} より高波数側の 1010 cm^{-1} に CpD と異なる新たな吸収が見られた。(b) から(c) へと導入量が増えるに従って、さらに 823 cm^{-1} と 760 cm^{-1} にも新たに吸収が観測された。Sc と CpD の実験と同様に、Yb のシクロペンタジエニル錯体であるトリス(シクロペンタジエニル)イッテルビウム (YbCp_3) が生成した可能性を考慮したが、 YbCp_3 の低温マ

トリックス試料の赤外吸収スペクトルは、 779 cm^{-1} と 794 cm^{-1} に C-H 面外半角の吸収が高強度に見られ、さらに $1013, 1017\text{ cm}^{-1}$ に C-H 面外変角の吸収が観測される事から、得られたスペクトルのピーク位置とピーク強度は一致しなかった。よって、レーザー蒸発した Yb と CpD との反応で YbCp_3 は生成しないことが分かった。また、Yb と CpD の混合比が $1/108$ の条件で実験を行ったところ、これら 3 つの吸収が観測された事から、Yb に対して CpD が高濃度のときに安定だということが示され、レーザー蒸発した Yb と CpD の反応で 1010 cm^{-1} に高強度の吸収と、 823 cm^{-1} と 760 cm^{-1} に吸収が観測された。

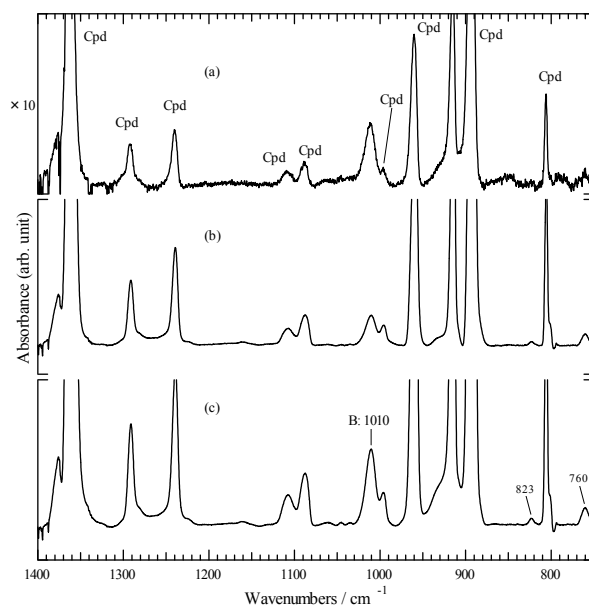


図 5 低温基板上にレーザー蒸発した Yb と CpD ($\text{Yb/Cp} = 1/8$) を共凝縮した試料の赤外吸収スペクトル。(a) は Yb と CpD を 60 パルス、(b) は 360 パルス、(c) は 720 パルス導入。

3・3 密度汎関数法による反応生成物の検討

レーザー蒸発により得られた Yb と CpD との反応で得られた新奇化学種の構造を予測する目的で、密度汎関数法による計算を行った。密度汎関数法計算プログラムである ADF2000.02³⁾ の IV (Yb:IV/Yb.4d C:IV/1s) の基底関数を使用し、構造最適化と振動数解析を行った。計算対象としては、Yb と Cp 基からなる化学種を中心に探索を行った。構造最適化と振動数解析の両方の結果が得られた化学種について図 6 に示す。 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Yb}$ の組成の物は (a) の CpDYb と (b) の ($\eta^5\text{-Cp}$)YbH の 2 種類の構

造が得られた。(a) の CpdYb では、Yb と Cpd 基が η^4 の配位形式で結合し、Cpd 基の CH₂ 基が Yb とは逆側を向き η^4 の面から浮き上がった、ピシクロ[2.1.0]ペンタ-2-エン(BCP)に近い構造を取っている。(b)に示した(η^5 -Cp)YbH は、水素原子が Cpd からはずれて Yb と結合し、Cpd が Cp 基となって Yb に η^5 で結合している構造を取り、抵抗加熱により生成した鉄原子と Cp 基との反応で得られる化学種と同じ構造となっている⁴⁾。(η^5 -Cp)YbH における Yb-H 間距離は 2.132 Å、Cp 基の中心を Z とした場合の Yb-Cp(Z) = 2.377 Å という値となった。CpdYb と (η^5 -Cp)YbH の基底状態のエネルギーを比較すると、(η^5 -Cp)YbH の方が CpdYb に比べて 28.17 kcal/mol 安定だということが分かった。このことから、Cpd と Yb が結合を持つ場合、Cpd が 5 員環部分を歪めて BCP に近い構造で結合するより、C-H 結合を切断して Cp⁻ の構造で配位する方が安定だということが分かった。(η^5 -Cp)YbH は、Cpd から外れた水素が Yb と結合を持っているが、Cpd と Yb だけの (η^5 -Cp)Yb の最適化構造も得られ (図 6 (c))、Yb-Cp(Z) = 2.353 Å と (η^5 -Cp)YbH より若干短い結合距離となった。

構造最適化された 3 種類の化学種について振動数解析を行った。得られた振動数を図 7 に示す。図 7 (a) に示した CpdYb のスペクトルでは、777 cm⁻¹ に η^4 結合部分の C-H 面外変角が高強度に観測され、848 cm⁻¹ に CH₂ 基の C-H 面外変角と η^4 結合部分の C-H 面内変角が観測された。図 7 (b) と (c) には、Cpd 基から水素原子が外れたと考えられる (η^5 -Cp)YbH (b) と (η^5 -Cp)Yb (c) の振動数を示す。2 つのスペクトルとも、Cp 基の C-H 面外変角が (η^5 -Cp)YbH で 729 cm⁻¹ に、(η^5 -Cp)Yb で 740 cm⁻¹ に見られ、C-H 面内変角がそれぞれ 979 cm⁻¹ と 973 cm⁻¹、981 cm⁻¹ と 968 cm⁻¹ に予測されている。また、(η^5 -Cp)YbH では、1168 cm⁻¹ に Yb-H の伸縮振動が高強度に予測された。これにより、Yb と Cpd の反応では錯体で知られている YbCp₃ や YbCp₂ とは異なる化学種をスタートとして微粒子化が進行すると考えられる。

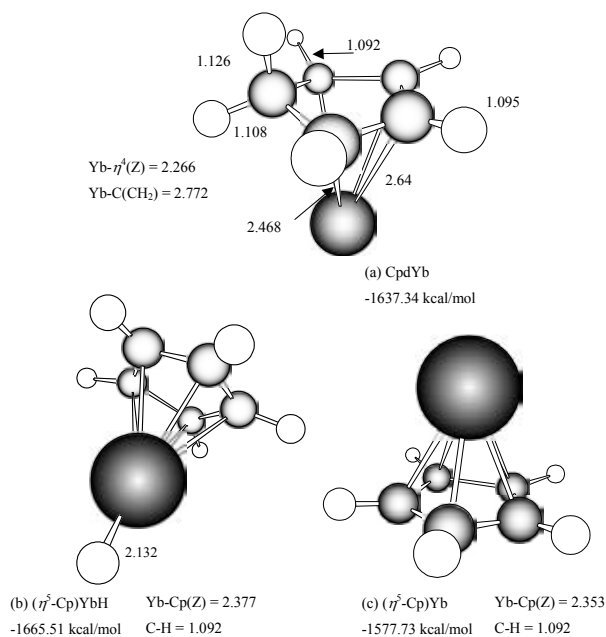


図 6 密度汎関数法から予測された Yb と Cpd の反応生成物 (ADF/TZP) (a) CpdYb, (b) (η^5 -Cp)YbH, (c) (η^5 -Cp)Yb。図中の数値は最適化エネルギーと結合距離を示す。Z は Cp 基の中心を示す。

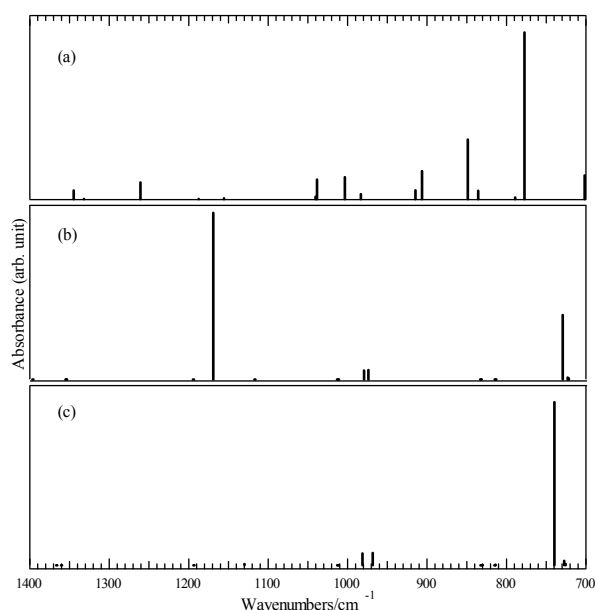


図 7 密度汎関数法の振動数計算から予測される各化合物の赤外スペクトル(ADF2000.2/IV)。(a) CpdYb, (b) (η^5 -Cp)YbH, (c) (η^5 -Cp)Yb

3・4 液相レーザーアブレーションによる微粒子生成

新奇微粒子合成を目的として、液相レーザーアブレーションにより希土類金属の Yb をターゲットにして実験を行った。これは、1) レーザーアブレーションした Yb と Cpd の低温試料で錯体とは異なる化学種の生成が示唆されたこと、2) Yb の酸化数は 2 価と 3 価で安定なことから酸化数の異なる化合物微粒子の生成が期待できること、3) 発光材料への展開が期待できることなどの理由からである。微粒子の生成条件を検討するために、溶媒には、他の金属で微粒子生成が確認されている 1-プロパノールとエチレングリコールを用いて実験を行った。生成した微粒子の粒径を見積もるために、ゼータ電位・粒径測定システム（大塚電子）で解析を行った。図 8 は、溶媒に 1-プロパノールを用いてアブレーションした場合の結果である。図 8(a) の散乱強度分布から、生成した微粒子の粒子サイズは、平均粒径が 47.0 nm と 19713 nm の 2 つの分布があることが分かった。しかし、図 8(b) の個数換算分布を見ると、生成した微粒子の多くは 47.0 nm に大きなピークがあるのみで 19713 nm 付近に分布が見られないことから、粒径サイズが 40 nm 程度の均一な微粒子が生成したと考えられる。現在、微粒子の構造について検討を行っている。

有機溶媒での実験条件を参考に、イオン液体であるテトラクロロアルミン酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムを用いて実験を行った。液相レーザーアブレーションでは、生成する微粒子の数が非常に少ないという欠点がある。本研究でも生成量が非常に少なく、生成した微粒子の評価をおこなうことが困難と成った。また、アブレーション途中で気液界面に物質が析出し、レーザーの透過性が悪くなり生成量をあげることができなくなった。生成した微粒子の粒系を先ほどと同様にゼータ電位測定装置で解析しようと試みたが、析出物の光散乱により粒径分布測定を行うことはできなかった。生成した微粒子の SEM 写真を図 9 に示す。得られた微粒子は極微量なため、SEM でもほとんど確認できないが中心部に少量の粒子状物質が観測された。SEM 画面から粒子サイズを測定すると 90 nm 程度の粒子を確認することができた。

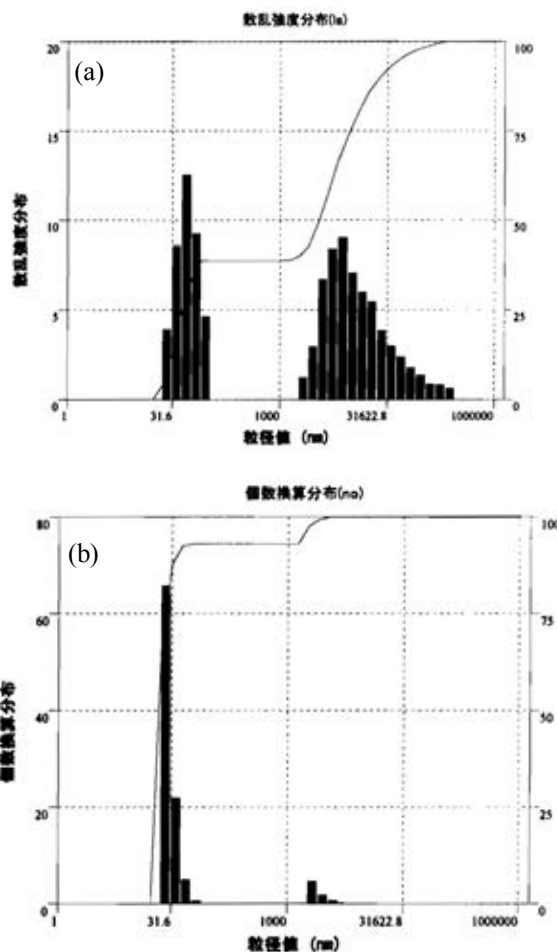


図 8 液相レーザーアブレーションにより生成した Yb 微粒子の散乱強度分布(a) と個数換算分布(b)

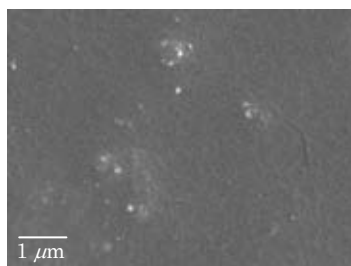


図 9 生成した Yb 微粒子の SEM 写真

イオン液体を溶媒に用いた場合、短時間で塩の生成が起こりレーザー光の透過を妨げることが明らかと成った。イオン液体は、有機溶媒と比較して高沸点であり、熱による分解もほとんど起こさないことから、今後はレーザーアブレーション中にマイクロ波を照射し、熱励起状態でアブレーションを行うことで塩の析出を抑え生成量を上げることを検討しており、現在そのセットアップを進めている。

3・5 液相レーザーアブレーション中の発光スペクトル測定

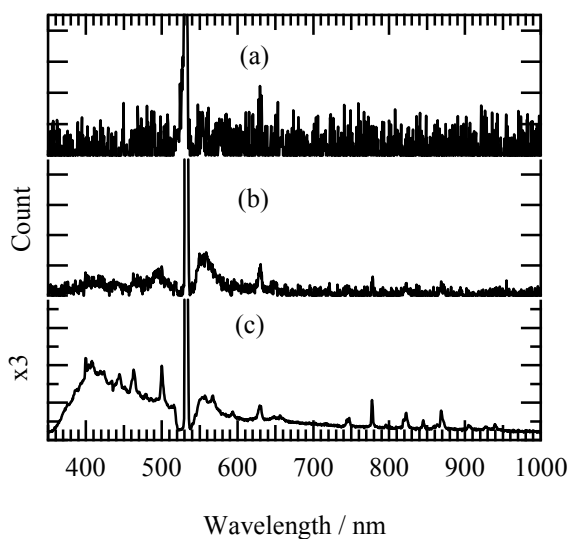


図 10 液相レーザーアブレーション中の発光スペクトル。(a) は Compass X(BTC112)、(b) は itrometer (BRC642) を用いて 100 ms 露光を 1 回積算。(c) は itrometer を用いて 1 ms 露光を 100 回積算。

微粒子生成の初期段階で生成する化学種の同定とその時間変化を明らかにする目的で、アブレーション時の発光スペクトル測定を行った。実験は、アブレーション時にねじ口瓶の脇からコリメートレンズを用いて集光した光を、石英製の光ファイバーを通してダイオードアレー型の USB 分光器 (B&W TEK INC.) に導き測定を行った。アブレーション時には Nd:YAG レーザーの光が大量に分光器に入射するのを防ぐため、ノッチフィルター (TECHSPEC) で極力入射光をカットした。図 10 に測定した発光スペクトルを示す。図 10 (a) は、Linear Array の CCD を有する Compass X を用いた場合で、(b) は、裏面入射の CCD を有する itrometer の結果である。Compass X を用いた方では、532 nm に観測される Nd:YAG レーザーの光以外はノイズに隠れてほとんど何も観測されなかったが、(b) の itrometer の方では 500 nm と 560 nm にブロードな発光が見られ、640 nm 付近にもピークが観測された。一般的に、裏面入射 CCD の方がノイズを抑えられる利点があることから、今回の発光スペクトル測定では有効な測定手段だと言うことが明らかとなった。数社のダイオードアレー分光器を用いた結

果、裏面入射の場合、高強度の光が入射すると、ダイオードアレーの電荷の雪崩現象により、元来発光していない波長にピークが現れる現象が明らかとなった。また、この現象は装置のロットによって異なることから、メーカー側とディスカッションに多くの時間を費やした。最終的には、迷光ピークを取り除くことはできなかったが、どの波長にピークが現れるかを明らかにすることができた。図 10 (a) (b) は、100 ms 間露光した場合のスペクトルであるが、レーザーパルスと分光器のシャッターを同期させて測定した図 10 (c) ではノイズが減り、明瞭なピークが観測された。現在その帰属を行っている。

結び

本研究により、希土類金属と有機環状分子の初期段階での反応と液相中での発光スペクトル測定手法の開発を行い、液相中のレーザーアブレーションによる微粒子生成への応用が可能となった。本研究を推進することで、新奇希土類微粒子の構造と生成機構を明らかにすることが可能となる。

謝辞

本研究の実施に際し、粒径分布測定では大塚電子株式会社の田中克治様にご協力頂きました。また、財団法人天田金属加工機械技術振興財団より一般研究開発助成 (AF-2008212) を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) E. Gallinella, B. Fortunato, P. Mirone, *J. Mol. Spectrosc.*, **24**, 345 (1967)
- 2) J. Miyazaki, Y. Yamada, *J. Mol. Struct.*, **734**, 115 (2005)
- 3) Amsterdam Density Functional program package, Science Computing & Modeling NV, Vrije Universiteit; Theoretical Chemistry
- 4) D. W. Ball, A. H. Kafafi, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **24**, 1985 (3708)