

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 稲澤 晋

「ピコ秒レーザーを用いた金ナノ粒子のモルフォロジー制御」と題した本論文は、ピコ秒レーザー光照射下で観察される金ナノ粒子の球形化や微細化現象(本論文中では、両者を称してモルフォロジー変化と呼んでいる。)について、現象の閾値、速度定数の把握を行い、何故モルフォロジー変化が生じるのかを明らかにし、ナノ粒子加工技術としてのパルスレーザー光照射の可能性を検討することを目的とした研究であり、5章から構成されている。

第1章は序論であり、研究背景ならびに研究目的を述べている。冒頭では、社会に期待されるナノテクノロジーの応用例を紹介し、粒子のモルフォロジー制御を通じたナノ粒子物性の制御手法について総説を述べている。その中で、パルスレーザー光照射によるナノ粒子のモルフォロジー制御が合成後の粒子に対する物性制御に有効であることを説明している。続いて、レーザー光誘起のナノ粒子球形化、微細化現象に関する既往の研究について総括をし、現状では現象の閾値や速度過程が不明で、本質的な理解に至っていないことを記している。これらを踏まえ、現象の閾値や速度過程の把握を行い現象の本質的な理解を行うこと、励起状態にあるナノ粒子の光学特性とその後のモルフォロジー変化との相関を明らかにすること、合成後の粒子に対する物性制御手法としてのパルスレーザー光照射の可能性を検討することを本論文の目的としている。

第2章では、レーザー光照射が引き起こすナノ粒子の球形化現象についてその閾値と具体的な球形化機構について述べている。化学還元法で得た直径 38 nm、アスペクト比 1.3 の水溶液中の金ナノ粒子に対して波長 355 nm のピコ秒パルスレーザー光を 1 パルス照射し、照射前後の球形粒子の数変化を観察している。球状粒子の数変化解析から、球形化現象の閾値が $(5.6 \pm 0.9) \text{ mJ cm}^{-2}$ であることを実験的に求めている。また、閾値での熱収支計算から、粒子の球形化にはナノ粒子の融解が必ずしも必要ではないことを明らかにしている。融解を伴わない球形化現象は、固相内部での金原子の移動により引き起こされることを示している。

第3章では、レーザー光照射が引き起こすナノ粒子の微細化現象について、1 パルス当たりの微細化速度定数を実験的に求め、現象の具体的な描像を示している。 14 mJ cm^{-2} 以上の光強度で微細化が観察され、初期粒子が 1 パルス当たり最大で 11% の体積を減じる事を明らかにしている。照射パルス数に対する粒子粒径分布の推移から、初期ナノ粒子はレーザー光照射に伴い徐々に小さくなることを示している。主として、粒子に吸収された光子が粒子を高温に加熱し、粒子周辺に金蒸気が生成するために、初期粒子が徐々に小さくなるとの光熱過程を基に現象を説明し、微細化現象の描像を提示している。一方で、高温ナノ粒子周辺に形成される水蒸気層の内圧や平均自由行程を算出し、微細

化の結果生成する微小ナノ粒子の成長機構について、微小ナノ粒子同士の凝集によって粒径成長することを明らかにしている。その上で、二山分布の谷の位置は光強度に依存せず、粒子表面を覆う表面保護剤の凝集防止効果の強弱に依存して決まることを示している。

第4章では、第2章、第3章で観察された金ナノ粒子のモルフォロジー変化の過渡吸収観察を行い、レーザー光照射直後に生じる金ナノ粒子の相変化に伴い吸光度が変化すること明らかにしている。488 nm 並びに 635 nm の2本のレーザー光を読み取り光として使用し、励起後5ナノ秒から数マイクロ秒に至る時間領域で吸光度の変化を観察している。第2章、第3章で得られた粒子球形化、微細化現象それぞれの閾値に対応する光強度で負や正の吸光度変化が観察されており、粒子の融解並びに粒子周辺での金蒸気生成に起因する吸光度変化であると説明している。また、微細化が生じる光強度で観察された、1マイクロ秒程度の吸光度上昇は、金蒸気生成後の微小ナノ粒子の生成であると同定されている。

以上要するに、本論文は化学工学の考え方にに基づき、パルスレーザー光照射による金ナノ粒子のモルフォロジー変化の理由を明らかにし、合成後のナノ粒子に対する物性制御法としてのパルスレーザー光照射の可能性を検証したものである。閾値と速度過程に着目して現象の理解を行った本論文は、自然現象への定量的なアプローチを提示するものとして、化学システム工学への貢献が大きいと考えられる。また、学問的な興味対象である励起されたナノ粒子自体の光学特性と加工技術としての粒子モルフォロジー変化との相関を明らかにしている点は工学への貢献が大きいものと考えられる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。