

レーザー蒸発法によるナノ物質のサイズ選択的
合成・単離法の確立と物性評価への展開

2012年9月

杉山 彰教

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	杉山 彰教
主論文題目： レーザー蒸発法によるナノ物質のサイズ選択的合成・単離法の確立と物性評価への展開			
(内容の要旨) レーザー蒸発法では、高強度のパルスレーザーを物質に集光することによって、固体や液体試料から原子・分子やイオンを蒸発させることが可能である。このレーザー蒸発法を用いると、原子・分子の再凝集によって新たな機能を有するナノクラスターやナノ粒子を合成することや、溶液中から溶質を選択的に単離することが可能である。さらに、気相中では質量分析法や分光法を組み合わせることによって、溶媒などの環境因子のない条件下でナノクラスターを生成して、その機能を高感度に精密に評価できる。しかし、レーザー蒸発によるナノ物質合成では、多くの場合にその生成量が微量であるために測定手法に制約があり、また、溶液からの溶質分子の単離では、溶液粉碎に伴うダイナミクスが十分には解明されていなかった。このため、液相中で大量に合成されるナノ粒子の機能が、溶媒や配位子などの環境因子をどのように受けているのかといった点や、レーザー蒸発による溶液粉碎がエレクトロスプレーイオン化法などの既に確立された質量分析法をどこまで凌駕できるのかという点は、注目されつつも解明困難な課題であった。 そこで本研究では、レーザー蒸発法をナノ物質の合成ならびに単離手法として用い、液相と気相の橋渡しにより分析方法の精密化、多様化を図ることを目的とし、金属試料のレーザー蒸発法を電気移動度分級装置と組み合わせることで、ニッケルナノ粒子をサイズ選択的に合成・蒸着する手法を開発し、磁気特性のサイズ依存性および有機分子による表面修飾効果を明らかにした。また、液滴に対する赤外レーザー蒸発法により、溶媒の選択的除去により孤立イオンを得る手法を確立し、レーザー強度、波長、照射方法との相関から、液滴の粉碎過程のダイナミクスを解明した。 第1章では、研究背景と各章の内容を概説した。 第2章では、レーザー蒸発法による金属ナノ粒子の合成法と粒径選別法、液滴のレーザー蒸発によるイオン単離法について詳述した。 第3章では、サイズ選択的に合成した表面に配位子をもたないニッケルナノ粒子を大気暴露による表面酸化を避けて封入する手法を確立し、試料の磁化の温度依存性、磁場依存性の測定を行った。液相で合成されたアミン保護ニッケルナノ粒子との比較により、アミン修飾により1-2 nm程度の非磁性層が界面に形成されることを実験的に示した。 第4章では、液滴の赤外レーザー蒸発過程をイオン電流値の測定とCCDカメラによる画像観察により調べた。2台のレーザーを対向して照射することで飛沫を圧縮することができ、真空槽へのイオンの導入効率が向上することを示すとともに、レーザー強度や波長依存性から、粉碎過程を明らかにした。 第5章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Integrated Design Engineering	Student Identification Number 80947715	SURNAME, First name SUGIYAMA, Akinori
<p>Title</p> <p style="text-align: center;">Development of size-selective synthesis, isolation, and analysis of nanomaterials with laser vaporization</p>		
<p>Abstract</p> <p>Laser vaporization of solid and liquid samples emits atoms, molecules and ionic species in the irradiation of the focused intense laser. Nanoclusters and nanoparticles (NPs) with unique properties are fabricated by the laser vaporization and re-condensation of atoms and molecules in gas phase, and solute molecules are selectively isolated from the solution. In gas phase, furthermore, the combination of mass spectrometry and spectroscopic methods with the laser vaporization enables the advanced evaluation of functionality of nanoclusters at high sensitivity without any environmental factors such as solvent. In many cases, however, the scarce amount of nanocompounds obtained with the laser vaporization limits the analytical methods, and the shattering dynamics has not yet understood well for the isolation of solute molecules with IR laser vaporization. Therefore, it has been difficult to clarify how the properties of liquid-phase synthesized NPs are affected by the environmental factors such as solvent and organic ligands, and how the droplet shattering by the IR laser evaporation is applicable to the mass spectrometry (MS) such as electrospray ionization (ESI) MS.</p> <p>In this thesis, in order to develop a new methodology for nanomaterials bridging between the gas phase and liquid phase, size-specific properties and the surface modification with organic molecules have been investigated by the synthesis of the Ni NPs size-selectively and their deposition onto substrates by combining the laser vaporization of metal sample and an electrical mobility analyzer. Furthermore, a new method has been developed to remove the solvent selectively and to isolate the ionic species with IR laser vaporization for liquid microdroplets. The shattering dynamics of microdroplets has been discussed through the intensity-, wavelength-dependence, and the laser irradiation techniques.</p> <p>In Chapter 1, the research background and the content of each chapter in this thesis are described.</p> <p>In Chapter 2, the experimental methods of fabrication of metal NPs with laser vaporization, size-selection of NPs, and ion desorption with the IR laser vaporization of a liquid microdroplet are described.</p> <p>In Chapter 3, a new method is established to enclosure the size-selected ligand-free Ni NPs without air exposure and consequential surface contamination, and temperature- and field-dependence of the magnetization are measured. Comparison between ligand-free and amine-capped Ni NPs has shown that nonmagnetic layer of 1-2 nm thickness is formed at the surface for the amine-capped NPs.</p> <p>In Chapter 4, IR laser vaporization process of liquid microdroplet is investigated by the ion current measurement and the time-resolved CCD imaging. The compression of the splashes and enhancement of ion transportation efficiency is observed with the dual IR laser irradiation from the opposite direction, and shattering dynamics is unveiled through the dependence on laser intensity and wavelength.</p> <p>In Chapter 5, the results in this thesis are summarized.</p>		