特集 —— デザイナー流体の高圧力科学 ——

超臨界流体の局所構造とナノ物質生成

Local Structure of Supercritical Fluids and Nanomaterials Synthesis

齋藤 健^{1,2}Ken-ichi SAITOW^{1,2}

We have studied local structure of supercritical solution using the Raman spectroscopy and theoretical analysis. The obtained results allow us to understand the fluid structure in the vicinity of a solute molecule by decomposing intermolecular interaction into attractive and repulsive components as a function of fluid density. Here, we show several solvation structures, obtained from the attractive-repulsive component analyses. As another topic, nanomaterials have been synthesized by the pulsed laser ablation of solid materials in the supercritical fluid. The generation process of novel nanomaterials and their applications to optical devices are described, i.e. SERS substrate, enhanced-fluorescence substrate, luminescence Si particle, and nano-silicon LED.

[*Raman spectroscopy, Au nanoparticle, enhanced fluorescence, SERS, Si nanoparticle, LED*]

1. はじめに

超臨界流体は、気体、液体にない特徴的な性質を多く持ち、基礎科学ならびに産業界において必要不可欠な媒体となっている[1–3]。超臨界流体の代表的な特徴に密度可変性がある。これは流体を圧縮しても液化せず、気体的状態から液体的状態まで連続的に密度を制御できることを指す。密度可変の理由は、超臨界流体が気体と液体を分離している気液共存曲線の終点（臨界温度または気液臨界温度）を超えた熱力学状態に存在していることによる（Fig. 1）。超臨界流体の連続かつ広範な密度可変性は、誘電率、熱容量、熱伝導率、粘度、溶媒和能など多くの物性値を変化させる要因となっている。換言すると、圧力により流体の多くの物性（極性、熱物性、輸送物性）を自由にデザインできる。

筆者らは、超臨界流体の動的光散乱[4,5–8]、テラヘルツ吸収分光[4,9,10]、振動ラマン分光測定

Fig. 1. (Color online) A pressure vs. temperature phase diagram of CO₂ in the vicinity of the vapour-liquid critical point. CP and the solid line represent the vapour-liquid critical point and the vapour-liquid coexistence curve, respectively. The CO₂ molecules are displayed schematically, and the number of molecules, i.e. the density, is changed continuously in the supercritical region by skipping the vapour-liquid phase transition. Reprinted with permission from Ref. [24]. Copyright 2009, American Chemical Society.

¹ 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1 広島大学 自然科学研究支援開発センター
Natural Science Center for Basic Research and Development (N-BARD), Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8526

² 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1 広島大学大学院 理学研究科 化学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8526

Electric address: saitow@hiroshima-u.ac.jp

[4,11–15]を行い、分子の並進・回転・振動運動の観測から、流体の局所構造の研究を行ってきた。近年は、大別して以下の二つのテーマで、超臨界流体の研究を行っている。一つは、超臨界溶液の振動ラマンスペクトル測定とその理論的解析である[16–21]。この研究では、溶媒–溶質間に働く引力・斥力相互作用を分離し、実験データに基づいた溶媒和構造の構築を行っている。もう一つは、超臨界流体中でのナノ物質・材料の生成である[22–36]。この手法では、反応場となる超臨界流体の物性を圧力と温度でデザインし、超臨界流体でのみ得られる光機能性ナノ構造体の開発を目指している。得られたナノ物質・材料はセンサーやLEDなどに利用し、それらの高効率デバイスの開発も積極的に行っている。本解説では、これら二つのテーマに関する我々の最近の研究を紹介していく。

2. 超臨界溶液の振動ラマンスペクトル

凝縮相のスペクトルは分子の最近接の構造・物性が反映され、溶質のスペクトルには第1, 2 溶媒和圏周辺の情報が含まれる。一方、振動分光法では、帰属の確かな振動モードをプローブにして、複雑な凝縮相の構造を精密な切り口で解析できる。特に、原子数の少ない **small molecule, simple molecule** を溶質として超臨界溶液の振動ラマンスペクトルを測定すると、流体の局所構造をより詳細に考察できる。また、密度依存性の測定からは、気体的状態から液体的状態に変化するいわゆる中密度領域を連続かつ広範に走査し、分子間相互作用を詳細に研究できる貴重な系に相当する。

Schweiser と Chandler は、凝縮相における振動スペクトルの密度依存性を分子間の引力・斥力相互作用に分離して解析する理論を提唱した[37]。この理論では、振動スペクトルのピーク位置の密度変化を、低波数シフト（引力項）と高波数シフト（斥力項）に分離して解析を行う。その後、化学反応動力学の研究でノーベル賞を受賞した Hershbach らのグループが、この理論をより扱いやすい形に発展させ、**Perturbed-Hardsphere** 理論として報告している[38,39]。筆者らは、12 の系の超臨界流体ならびに超臨界溶液で振動ラマンスペクトルを測定し、**Perturbed-Hardsphere** 理論を用いて流体中での分子間引力–斥力エネルギーの考察を行ってきた[11–21]。その結果、溶質–溶媒間の相互作用と溶

Fig. 2. (Color online) Frequency shifts of C=C stretching modes of *trans*-stilbene (red), *cis*-stilbene (pink), and *cis*-C₂H₂Cl₂ (black) in scCHF₃ at $T_r = 1.02$. Solid lines are visual guides obtained by fitting polynomial functions to the data. Reproduced with permission from Ref. [20]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

媒和構造に関する多くの知見が得られた[16–21]。例えば、(1)弱い極性の溶質が強い極性の溶質より、より大きな溶質溶媒引力エネルギーを与える[16]、(2)三次元の異方的溶媒和構造が(1)の原因となっている[17]、(3)極性を持たない超臨界 Xe 中において最大の溶質–溶媒引力エネルギーを観測[18]、(4)置換基・幾何構造による引力エネルギーの大きな変化[19–21]、などである。本解説では、最近の成果である(4)を中心に報告する。

Fig. 2 は、3 種のエチレン誘導体（エチレン、*cis*-スチルベン、*trans*-スチルベン）における C=C 伸縮振動のラマンバンドのピーク位置の密度依存性である[20]。流体の密度増加と共にピーク位置が低波数にシフトし、また顕著な置換基効果が観測される。特に *trans*-スチルベンのシフト量は、既報の 50 の系である超臨界流体中での振動スペクトルと比較しても極めて大きく (Fig. 3)、その値は水素結合系のラマン・赤外分光で観測されたシフト量に匹敵する。この大きなシフト量は、新しい溶媒–溶質相互作用と分類されている[20]。

置換基効果を the perturbed hard-sphere 理論に基づく解析で、引力・斥力シフトに分離して考察した[20]。全ての系において、密度と共に引力シフトが増加している。また、C=C 結合へのフェニル基の置換により顕著な引力シフトが観測され、特に *trans* 体は *cis* 体より 1.5 倍大きい引力シフト量を示した。この理由は、溶質の分子の幾何構造に由来す

Fig. 3. (Color online) Vibrational frequency shifts measured in all supercritical fluid systems at $p_r = 0.7$. Left column: solute, measured band, and (solvent). Cited literature and measured temperatures are listed in Ref. [8]. Str: stretching mode, Def: deforming mode, *c*:- *cis*-, *t*:- *trans*-, pNA: *p*-nitroaniline, MeOH: methanol, EtOH: ethanol, and *p*-ABN: *p*-aminobenzonitrile. Reproduced with permission from Ref. [20]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

る[20]。すなわち、*cis* 体では 2 つのフェニル基間に立体障害があるが、*trans* 体にはその立体障害がない。この理由は、立体障害がなく溶媒和サイトが豊富な *trans* 体で大きな引力シフトが観測され、立体障害により溶媒和サイトが少ない *cis* 体では引力シフトが小さくなったと考えられている。なお、フェニル基がなく溶媒和サイトが最小となるエチレンではシフト量は最小となっている。その他、ラマンシフトの解析より *trans* 体最近接の局所密度は、*cis* 体の局所密度より 1.5 倍高い値が得られている。また、カルボニル基への置換基効果[21]、エステルへ

Fig. 4. (Color online) Attractive shifts of C=C stretching modes of (a) *trans*-stilbene and (b) *cis*-stilbene10 in scCHF₃ (blue) and scCO₂ (red) at $T_r = 1.02$. Reproduced with permission from Ref. [20]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

の置換基効果なども、振動ラマン分光法とその理論的解析により定量化されている。機会があれば、これらの成果も紹介したい。

最後に、極性の異なる流体中での分子間相互作用の結果を紹介する。Fig. 4 は、*trans*-スチルベン、*cis*-スチルベンにおける C=C 二重結合のラマンスペクトル解析より得られた引力シフトの密度依存性である[20]。赤印は超臨界 CO₂ (双極子モーメント $\mu = 0$ D)、青印は超臨界 CHF₃ ($\mu = 1.7$ D) 中でのデータである。これらの結果は、両者の溶媒の極性が大きく異なるにもかかわらず、結果がほとんど一致することを示している。この現象を考察するために、溶質-溶媒間における 3 つの相互作用 (分散力、誘起双極子、双極子-双極子相互作用) による

引力エネルギーを算出した。その結果、分散力が他の二つの相互作用より 10 倍大きく、引力エネルギーの主成分は分散力であることが示された。また、分散力は超臨界 CO_2 と超臨界 CHF_3 の両者で同程度の値であった。従って、極性が大きく異なる流体でも引力相互作用が同程度であったのは、分散力が両者の流体で同程度であることによると帰属された[20]。

3. 超臨界流体中でのレーザーアブレーションによるナノ構造体の生成

我々は、超臨界流体中で固体のパルスレーザーアブレーション (PLA) を行い、ナノ構造体を創製している[22–36]。この手法は 10 年程前に筆者が報告し[22]、その後、複数のグループにより発展・展開され、魅力的なナノ物質・材料が創製されている[40–51]。この手法の特徴は、(1)数分で創製、(2)多くの固体物質に適用可、(3)流体の条件を変えて PLA を行くと、異なる機能・構造を持つナノ構造体が生成、の 3 つである。我々の今までの研究より、光の三原色で発光する Si ナノ粒子[24]、白色発光

する Si ナノ粒子[27]、また世界最高レベルの電場増強効果が得られた金・銀ナノ構造体の生成[29,32]を報告している。本解説では、金ナノ粒子の生成[23]、金・銀ナノ構造体による増強効果[29]、白色発光する Si ナノ粒子の生成[27]、青白発光する Si 粒子を発光体とした青白 LED[30]の開発を紹介する。

3.1 金ナノ粒子の生成と構造変化

超臨界 CO_2 中に金板をおき、Nd:YAG レーザーの 2 倍波を光源にしてレーザーアブレーションを行った。Fig. 5 は、生成した金ナノ粒子の SEM 像である[23]。(a) は低圧、(b) は高圧での生成物であり、(c), (d) は、(a), (b) の拡大像である。これらの結果から、低圧での生成物はネットワーク状の構造を持つ金ナノ構造体であり、直径 30 nm 程の金ナノ球が連なっている。一方、高圧で生成した粒子は、直径 500 nm 程の真球の構造を示す巨大金ナノ球である。小角 X 線散乱測定と SEM 像の解析より、金ナノネックレスを構成する粒子は直径 30 nm をピークにもつフラクタル構造のナノ構造体であり、また巨大金ナノ球は 500–700 nm に分布に

Fig. 5. SEM images of gold nanoparticles generated by laser ablation in supercritical CO_2 . (a) Nanoparticles generated by laser ablation at $p_r = 0.2$ and 4.29 MPa. (b) Nanoparticles generated by laser ablation at $p_r = 1.7$ and 14.5 MPa. (c) Magnified image of (a) measured by field emission SEM (FE-SEM). (d) Magnified image of (b) measured by FE-SEM. Reprinted with permission from Ref. [23]. Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

している真球に近い構造体であることが確認された[25]。PLAでのレーザーショット数依存性の結果から、巨大ナノ球はナノネックレスの前駆体であることが示された[23]。すなわち、超臨界 CO_2 での金板へのナノ秒パルス照射で金の液滴が流体中に生成し、液滴の断片化と冷却の密度依存性により、ネットワーク構造と巨大ナノ球への分岐比が変化し、粒子構造の密度依存性が観測された。一方、中密度領域では両者が混在した特徴的な金ナノ構造体が生成した。この特徴的な構造を持つナノ構造体は銀ナノ粒子でも生成し、これが次節で述べる巨大な電場増強効果を生み出した[29,32]。

3.2 金・銀ナノ構造体による巨大な表面増強効果

超臨界 CO_2 の中密度領域で金板のPLAを行うと、特徴的な構造を持つ金ナノ構造体が生成する (Fig. 6)。すなわち、低密度で生成した金ナノネックレスが、高密度で生成した巨大金ナノ球に付着した金ナノ構造体である。この金ナノ構造体を表面増強ラマン散乱 (SERS) の基板として用いると、ラマン散乱強度の著しい増加 (増強度 10^9 倍) により、分子数 10^{-20} mol 以下でのスペクトルの短時間測定、また数分子程度のラマンスペクトルの観測が可能となっている[32]。この特徴的な構造を持ち、大きな増強効果を与える金ナノ構造体は、その形状がギリシャ神話に登場するメデューサに似ていることから、メデューサ型ナノ構造体と命名された[29]。本稿で

は、最近得られた成果である金または銀のメデューサ型ナノ構造体を用いた、Si 量子ドットの発光強度増強[29]とその増強メカニズムを紹介する。

超臨界 CO_2 中で金板または銀板のPLAを行い、生成したナノ構造体をスライドガラス上に堆積させ、それを増強基板として用いた。発光体となる試料溶液には、PLAで作製したSi量子ドット溶液を用いた。Si量子ドット溶液は増強基板と共に自作の薄層セルに入れ、カバーガラスで封入した。超長作動対物レンズを装着した光学顕微鏡で、カバーガラス越しに単一のメデューサ型ナノ構造体を探し、それを波長 458 nm で励起してSi量子ドット溶液の発光スペクトルを測定した。増強度の算出には、量子ドット溶液の発光スペクトル (貴金属ナノ構造体有り、無し)、溶媒&基板の信号 (貴金属ナノ構造体有り、無し) の4種類のスペクトル測定を行い、これらのスペクトルからバックグラウンド信号を差し引き、増強度を算出した (Fig. 7)。また、発光増強のメカニズムを考察するために、単一のメデューサ型ナノ構造体の散乱スペクトル測定、有限差分時間領域 (FDTD) 法を用いた局在電場シミュレーションを行った[29]。

Fig. 7 に、Si 量子ドット水溶液の発光スペクトルを示す。メデューサ型ナノ構造体により、発光強度が 33 倍増強することがわかる。この発光強度は、既報の研究である Si 量子ドットの発光強度増強と比べ、数倍大きな値である。また、増強度の波長依

Fig. 6. (Color online) Gold Medusa-type particle prepared using pulsed laser ablation in supercritical CO_2 . (a) Scanning electron microscope image and (b) schematic illustration of a gold Medusa-type particle. Reprinted with permission from Ref. [29]. Copyright 2014, Elsevier Science.

存性である増強スペクトルと散乱スペクトルの形状が対応したことから、量子ドットの発光強度増強はナノ構造体上の局所電場と判断した。メデューサ型ナノ構造体で観測された大きな増強効果を FDTD

Fig. 7. (Color online) PL spectra of the Si-QD solutions. The inset shows spectra (i)-(iv) with a log plot of the vertical axis, where (i)-(iv) correspond to the optical configurations PL (i)-BG (iv). PL (i): sample PL spectrum measured using the Si-QD solution and Medusa-type particle, PL (ii): reference PL spectrum measured using the Si-QD solution without Medusa-type particle, BG (iii): background (BG) spectrum of PL (i) measured using solvent and Medusa-type particle, and BG (iv): BG spectrum of (ii) measured using solvent without Medusa-type particle. Reprinted with permission from Ref. [29]. Copyright 2014, Elsevier Science.

法で検証したところ、ナノ構造体上の枝分かれ構造、ナノギャップで大きな局所電場が観測された (Fig. 8) [29]。ナノギャップでの大きな電場増強効果ならびに局所電場の観測は、複数の貴金属ナノ構造体で観測されており、本研究の結果もそれらとよく対応している。

3.3 白色発光する Si ナノ粒子の作製と青白発光するナノ Si-LED の開発

超臨界 CO₂ 中に Si ウエハをおき、Nd:YAG レーザーの 2 倍波でアブレーションを行い Si ナノ粒子を作製した [27]。生成物をガラス板上に堆積の後、それを空気中に取り出しフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを測定した。その結果、発光波長が 1.8 eV~3.4 eV におよぶ可視領域全体の発光が観測された (Fig. 9)。図中の写真は、白色発光している Si ナノ粒子粉末の写真である。

PLA 時の温度、圧力を変えて Si ナノ粒子を作製し、その発光スペクトルを測定した (Fig. 10)。上段の (a), (b) は換算温度 ($T_r = T/T_c$; T_c : 臨界温度) $T_r = 1.06$, 下段の (c), (d) は $T_r = 1.16$ の時の結果である。左は生成から 40 分後、右は 2 日間、それぞれ大気エージング後のスペクトルである。これらの結果から、 $T_r = 1.06$ で生成した Si ナノ粒子はエージングにより発光強度が著しく増加することがわかる。この温度依存性の結果を、反応媒体となっている超臨界 CO₂ の熱物性値より考察した。

Fig. 8. (Color online) FDTD calculations to estimate the enhancement volume for the local electric field in the vicinity of a Medusa-type particle. Surrounding medium is 1-octyne solvent. The incident light is linear polarized light and its wavelength is 630 nm. The magnitude of calculated electric field is shown by the color. (a) Schematic illustration of the Medusa-type particle modeled by assembling a spherical particle of Ag with a diameter of 760 nm and nanochains, composed of nanospheres with a diameter of 20 nm. The electric fields on (b) the Medusa-type particle. Reprinted with permission from Ref. [29]. Copyright 2014, Elsevier Science.

Fig. 9. (Color online) Typical photoluminescence spectra of Si-NCs at the excitation wavelength of 325 nm. The sample was fabricated at temperature $T_r = 1.06$ and pressure $P = 11.0$ MPa in supercritical CO_2 . The inset is typical image of white-light-emitting powdered Si-NCs measured by a fluorescence microscope at the excitation wavelength of 325 nm. Reprinted with permission from Ref. [27]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Fig. 11 は、 $T_r = 1.06, 1.16$ の超臨界 CO_2 の (a) 熱容量、(b) 熱伝導度、(c) Si ナノ粒子の冷却時間の密度依存性である。(c) の冷却時間は、アブレーションで生成した Si ナノ粒子が超臨界 CO_2 に冷却され熱平衡状態に到達するまでの時間であり、(a)、(b) の数値を使い熱力学的に算出されている[27]。両者の結果を対応させると、超臨界流体中で急冷で生成した Si ナノ結晶は空気中でのエージング効果に大きく影響されることがわかる。すなわち、(1) 急冷による Si ナノ粒子の欠陥（ダングリングボンド）の増加、(2) 酸素によるダングリングボンドのキャッピング、(3) 非発光中心であるダングリングボンドが酸素キャッピングで減少し、表面単位由来の発光強度の増加、である[27] (Fig. 12)。

最後に、PLA で作製した発光性 Si ナノ粒子を発光体にした無機・有機ハイブリッド LED を紹介する[30]。この LED は、Si 量子ドットと導電性高分子からなる無機—有機ハイブリッド LED で、以下の多くの特長を持つ。(1) 簡便な作製法（常温・常圧での溶液の塗布）、(2) 低電圧で高強度の青白色発

Fig. 10. (Color online) Photoluminescence spectra measured at the excitation wavelength of 458 nm. The spectra show the time evolution of aging (a), (c) 40 min and (b), (d) 2 days in the air. The sample was fabricated at temperatures (a), (b) $T_r = 1.06$ and (c), (d) $T_r = 1.16$. Significant enhancement of the PL intensity caused by aging is observed for the Si-NC produced by PLA at $T_r = 1.06$. Reprinted with permission from Ref. [27]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Fig. 11. (Color online) Heat capacities (a) and thermal conductivity (b) of supercritical CO₂ calculated from the equation of state at two isotherms of $T_r = 1.06$ (solid line) and 1.16 (dashed line) as a function of density. The data show a critical anomaly at $T_r = 1.06$ and $\rho_r = 1.0$. The solid circles correspond to data points, where the Si-NCs are generated by laser ablation in supercritical CO₂. (c) Cooling time of hot Si-NCs was calculated from heat capacities (a) and thermal conductivity (b) immediately after laser ablation. Rapid cooling is observed at $T_r = 1.06$. Reprinted with permission from Ref. [27]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Fig. 12. (Color online) Schematic diagram of Si-NC lattice before and after rapid cooling in a supercritical fluid. The rapid cooling produces the defect-rich Si-NC consisting of many dangling bonds that are oxidized by the aging, i.e. increase of radiative center. The capping of the dangling bonds of the Si-NC by oxygen reduces the dangling bond, i.e. decrease of non-radiative center. Reprinted with permission from Ref. [27]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Fig. 13. (Color online) EL spectrum and photograph of the Si QD hybrid LED. Reproduced with permission from Ref. [30]. Copyright 2015, AIP Publishing LLC.

光, (3)発光強度は類似の先行研究の350倍, (4)発光面積は市販の一般的なLEDの40倍, (5)面発光, 薄型(0.5 mm), レアースフリー, などである。作製したハイブリッドLEDの電気発光(EL)スペクトル, LEDの写真をFig. 13に示す。これらの結果から, 可視領域で広く発光しナノSiを光源とする青白色LEDであり, またLEDは透明の薄型タイプであることがわかる。測定されたELスペクトルを解析したところ, 発光強度の75%程がSiからの発光であることが明らかとなった[30]。先行研究で近赤外や赤色領域で発光するナノSiハイブリッドLEDの報告はあったが, Siが発光体の主成分で,

白色また青色で発光するナノ Si ハイブリッド LED は本研究が初めてとなる。

4. おわりに

超臨界流体の局所構造を、溶質の振動ラマン分光測定とその理論的解析により行っている。紙面の都合上本稿では紹介できなかったが、置換基を更に変え、超臨界溶液の構造研究をより広く展開している。また、超臨界流体中でのパルスレーザーアブレーションによるナノ物質生成の研究においても、サブミクロンサイズの金の真球の大量生成、Si ナノ粒子によるハイブリッド太陽電池の作製もおこなっている。本稿での内容や、紹介しきれなかった研究等に興味を持たれた読者は、筆者までご一報頂けると幸甚である。

謝 辞

本解説で紹介した内容は、筆者が千葉大学在籍時（西川 恵子 教授）に開始し、その後、広島大学に異動して研究室を主宰し、当研究室で行われた成果である。ラマン分光測定（広島大学自然科学研究支援開発センター助教 加治屋 大介 博士、大学院生 今西 正義 氏）、金ナノ粒子（大学院生 山村 知玄 氏、南 孝将 氏、岡本 睦功 氏）、増強効果（大学院生 荒川 美紀 氏、玉光 宏典 氏、末盛 秀美 氏）、Si ナノ粒子（大学院生 山村 知玄 氏、魏 紹禹 博士、西尾 一志 氏、辛 韵子 氏）は、上記のメンバーの実験より得られた成果である。この場をお借りして、西川 恵子 教授（現・千葉大学名誉教授）、当研究室の現メンバーならびに旧メンバーの皆様に深く謝意を表する。本研究は、内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム（グリーンイノベーション）、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ（構造制御と機能）、科学研究費補助金により資金的援助をいただいた。

参考文献

- [1] R. Noyori ed.: Articles in *Special Issue on Supercritical Fluids*. Chem. Rev., **99**, 353 (1999).
- [2] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, eds.: *Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*

- (Springer, New York, 2002).
- [3] 化学工学会超臨界流体部会 編: 超臨界流体入門 (丸善, 東京, 2008).
- [4] 齋藤 健一: 高圧力の科学と技術, **16**, 120 (2006).
- [5] K. Saitow, H. Ochiai, K. Kato, K. Nishikawa: J. Chem. Phys., **116**, 4985 (2002).
- [6] K. Saitow, D. Kajiya, K. Nishikawa: J. Am. Chem. Soc., **126**, 422 (2004).
- [7] K. Saitow, D. Kajiya, K. Nishikawa: J. Phys. Chem. A, **108**, 5770 (2005).
- [8] D. Kajiya, K. Nishikawa, K. Saitow: J. Phys. Chem. A, **109**, 7365 (2005).
- [9] K. Saitow, K. Nishikawa, H. Ohtake, N. Sarukura, H. Miyagi, Y. Shimokawa, Y. Matsuo, K. Tominaga: Rev. Sci. Instrum., **71**, 4061 (2000).
- [10] K. Saitow, H. Ohtake, N. Sarukura, K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett., **341**, 86 (2001).
- [11] H. Nakayama, K. Saitow, M. Sakashita, K. Ishii, K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett., **320**, 3223 (2000).
- [12] K. Saitow, K. Otake, H. Nakayama, K. Ishii, K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett., **368**, 209 (2003).
- [13] K. Saitow, H. Nakayama, K. Ishii, K. Nishikawa: J. Phys. Chem. A, **108**, 5770 (2004).
- [14] K. Saitow, J. Sasaki: J. Chem. Phys., **122**, 104502 (2005).
- [15] K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, K. Saitow: Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 2801 (2006).
- [16] D. Kajiya, Y. Mouri, K. Saitow: J. Phys. Chem. B, **112**, 7980 (2008).
- [17] D. Kajiya, K. Saitow: J. Phys. Chem. B, **113**, 13291 (2009).
- [18] D. Kajiya, K. Saitow: J. Phys. Chem. B, **114**, 8659 (2010).
- [19] D. Kajiya, K. Saitow: J. Phys. Chem. B, **114**, 16832 (2010).
- [20] D. Kajiya, K. Saitow: J. Chem. Phys., **134**, 234508 (2011).
- [21] D. Kajiya, K. Saitow: J. Chem. Phys., **139**, 054509 (2013).
- [22] K. Saitow: J. Phys. Chem. B, **109**, 3731 (2005).
- [23] K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami: J. Phys. Chem. C, **112**, 8340 (2008).
- [24] K. Saitow, T. Yamamura: J. Phys. Chem. C, **113**, 8465 (2009).
- [25] K. Saitow, Y. Okamoto, Y. F. Yano: J. Phys. Chem. C, **116**, 17252 (2012).
- [26] S. Wei, K. Saitow: Rev. Sci. Instrum., **83**, 073110 (2012).
- [27] S. Wei, T. Yamamura, D. Kajiya, K. Saitow: J. Phys. Chem. C, **116**, 3928 (2012).
- [28] T. Kikasako, K. Saitow: Appl. Phys. Lett., **103**, 151912 (2013).
- [29] H. Tamamitsu, K. Saitow: Chem. Phys. Lett.,

- 591, 37 (2014).
- [30] Y. Xin, K. Nishio, K. Saitow: Appl. Phys. Lett., **106**, 201102 (2015).
- [31] K. Saitow: *Laser Ablation in Liquid: Principles, Methods, and Applications in Nanomaterials Preparation and Nanostructures Fabrication* (Pan Stanford publishing, 2012), Chap.11.
- [32] 齋藤健一, 玉光弘典, 荒川美紀: 特願 PCT/JP2011/057979.
- [33] 齋藤健一: 化学工業, **61**, 615 (2010).
- [34] 齋藤健一: プラズマ・核融合学会誌, **86**, 328 (2010).
- [35] 齋藤健一: 機能材料, **29**, 73 (2009).
- [36] 齋藤健一: 工業材料, **57**, 60 (2009).
- [37] K.S. Schweizer, D. Chandler: J. Chem. Phys., **76**, 2296 (1982).
- [38] M.R. Zakin, D.R. Herschbach: J. Chem. Phys., **95**, 2376 (1986).
- [39] D. Ben-Amotz, F. LaPlant, D. Shea, J. Gardecki, D. List: ACS Symp., Series **488**, 144 (1992).
- [40] S. Machmudah, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki, M. Goto: J. Supercritical Fluids, **60**, 63 (2011).
- [41] S. Nakahara, S. Stauss, T. Kato, T. Sasaki, K. Terashima: J. Appl. Phys., **109**, 123304, (2011).
- [42] S. Machmudah, M. Goto, Wahyudiono, Y. Kuwahara, M. Sasaki: Res. Chem. Inter., **37**, 515 (2011).
- [43] S. Nakahara, S. Stauss, H. Miyazoe, R. Shizuno, M. Suzuki, H. Kataoka, T. Sasaki, K. Terashima: Appl. Phys. Exp., **3**, 096201 (2010).
- [44] T. Kato, S. Stauss, S. Kato, K. Urabe, M. Baba, T. Suemoto, K. Terashima: Appl. Phys. Lett., **101**, 224103 (2012).
- [45] Y. Kuwahara, T. Saito, M. Haba, T. Iwanaga, M. Sasaki, M. Goto: Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 040207 (2009).
- [46] S.A. Kulinich, T. Kondo, S. Takahiro, Y. Shimizu, T. Ito: J. Appl. Phys., **113**, 033509 (2013).
- [47] S. Stauss, S. Nakahara, T. Kato, T. Sasaki, K. Terashima: *Graphene, Carbon Nanotubes, and Nanostructures* (CRC Press, Boca Raton, 2013), p. 211.
- [48] S. Machmudah, T. Sato, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto: High Pressure Res., **32**, 60 (2012).
- [49] N. Takada, S. Machmudah, H. Goto, Wahyudiono, M. Goto, K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 010213 (2014).
- [50] K. Urabe, T. Kato, S. Stauss, S. Himeno, S. Kato, H. Muneoka, M. Baba, T. Suemoto, K. Terashima: J. Appl. Phys., **114**, 143303 (2013).
- [51] F. Mitsugi, T. Ikegami, T. Nakamiya, Y. Sonoda: Thin Solid Films, **547**, 81 (2013).
- [52] D. Werner, T. Ueki, S. Hashimoto: J. Phys. Chem. C, **116**, 5482 (2012).
- [2015 年 4 月 10 日受付, 2015 年 5 月 1 日受理]
© 2015 日本高圧力学会