

# レーザーアブレーション法による超微粒子形成過程の CIP法を用いた数値計算

Numerical analysis with CIP method for nanocluster formation within the vapor plume,  
produced by ns-laser ablation

- 桑田正弘, 東京工業大学創造エネルギー専攻, 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail : mkuwata@es.titech.ac.jp
- Boris Luk'yanchuk , General Physics Institute of Russian Academy of Science, E-mail : boris@dsi.nus.edu.sg
- 大久保友雅, 東京工業大学応用物理学科, 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail : tohkubo@es.titech.ac.jp
- 矢部孝, 東京工業大学機械物理工学専攻, 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail : yabe@mech.titech.ac.jp
- Masahiro KUWATA, Dept. of Energy Science, Tokyo Inst. of Tech., 2-12-1 O-okayama, Tokyo 152-8552
- Tomomasa OHKUBO, Dept. of Applied Physics, Tokyo Inst. of Tech., 2-12-1 O-okayama, Tokyo 152-8552
- Takashi YABE, Dept. of Mechanical Sciences and Engineering, Tokyo Inst. of Tech., 2-12-1 O-okayama, Tokyo 152-8552

<Abstract> The condensation of vapor within the expanding plume produced by ns-laser ablation is discussed in the framework of Zeldovich and Raizer theory of condensation. The spherical plume expansion is described by numerical solution of hydrodynamic equations by CIP method. This permits to analyze the formation of nanoparticles within the expanding vapor plume on various conditions. With this method, we are able to analyze the effect of shapes of initial plume, initial internal energy in the plume and ambient gas around the plume on size distribution of nanoclusters. We demonstrate the efficiency of this method and investigate these effects for 1-dimensional cases.

## 1. はじめに

原子が  $10^1 \sim 10^5$  個程度集まった超微粒子 (ナノクラスター) はいわゆる分子の凝縮体で、量子的な物質 (原子は分子) の持つ特性やマクロ的なバルク物質の持つ特性とまったく違った特性を持つため、新素材として幅広い応用が期待されている。超微粒子はレーザーアブレーション (LA) 法により簡単に形成することができる。しかしながら、LA 法における蒸気の凝縮と超微粒子形成過程には雰囲気ガスの影響などいまだに解明されていない点も多く、実用化の障害となっている。そこで、このプロセスの解明を目指した数多くの研究<sup>1, 2</sup> が行われているが、いくつかのパラメータは実験的に測定することが極めて困難である。そこで我々は数値計算によるアプローチが有効であると考え、凝縮過程の数値シミュレーションを行った。

レーザーアブレーション法では、蒸気ブルームを真空または数 [Torr] という非常に低い圧力の雰囲気ガス中に膨張させるため、その圧力差から急激に膨張する。そのため、ブルームの膨張速度は  $10^5$  [cm/s] 以上にも達し、蒸気温度は冷却速度が  $10^{10} \gg 10^{11}$  [K/s] という速さで低下する。そこでブルーム内では非常に強い非平衡状態のもとで蒸気の凝縮が起こる。そこで、このような強い非平衡状態における相変化をともしう現象を古典的な相変化の理論で扱うことはできない。

このような高温高密度蒸気の急膨張による凝縮と微粒子の形成に関する解析は 1960 年に Yu. P. Raizer<sup>3</sup> によって初めて行われた。彼は Volmer, Becker, Döring や特に Ya. B. Zeldovich<sup>5</sup> による古典的な核生成の理論をもちいて、隕石衝突時における宇宙塵の形成の解析を行った。近年、この理論を用いて B. S. Luk'yanchuk<sup>2</sup> らはレーザーアブレーション法によって作られた蒸気ブルームの膨張による超微粒子形成過程とその粒径分布について計算を行い、実験で観測されている数に鋭いピークを持つ粒径分布を得ることに成功している。

しかし、Luk'yanchuk らの解析ではマクロ的なブルームの膨張の計算を 1 次元球座標における流体方程式の解析解を用いて行っており、解析は初期ブルームの形状が特定の分布 (parabolic distribution) をもち、かつ真空

に膨張する場合でしか計算ができていない。そのため、LA 法による超微粒子の生成ではブルーム周りにおかれた雰囲気ガスの種類や圧力によりブルームの膨張過程が多彩に変化し、それによって生成される超微粒子の粒径分布も大きく変化するという興味深い現象が多数報告されているが、これらの原因を解明することはできていない。

またブルーム内で蒸気が凝縮し微粒子が形成されれば、その凝縮により大量のエネルギーが潜熱の解放・吸収としてやり取りされ、ブルームの膨張過程やそれにより生じる微粒子の形成過程に大きな影響を与えることが予想されるが、古典的な Raizer の解析や Luk'yanchuk らの解析では、微粒子の形成はマクロ的な流体現象に影響を与えないことが仮定されているため、この影響については無視されている。このような仮定は蒸気の凝縮が、非常に小さい場合にはある程度現実に即しているが、彼らの行った典型的な解析例では蒸気の凝縮度は約 30% にも達している。そのため彼らがその論文の中で指摘しているように、凝縮を考慮に入れた解析は必要である。

そこで、本研究ではマクロ的な蒸気ブルームの膨張を CIP 法<sup>6</sup> を用いた計算し、そのブルーム内で蒸気が凝縮し超微粒子が形成されるプロセスを Zeldovich や Raizer による蒸気凝縮の理論でモデル化し計算した。CIP 法を用いて計算することにより、蒸気ブルームと雰囲気ガスの境界に発生するショックとそれが微粒子の形成に与える影響などを精度良く計算することができる。また、本研究ではマクロ的なブルーム膨張の解析に蒸気の凝縮とそれに伴う潜熱の解放・吸収の影響を考慮した解析を行い、その影響について調べた。

## 2. Zeldovich-Raizer の凝縮理論

ブルームの膨張とそれに伴う蒸気の凝縮は非常に速いプロセスであるため、古典的な相変化の理論でこの現象を扱うことはできない。そこで本研究では、Zeldovich や Raizer による相変化の理論を用いて蒸気の凝縮を計算した。これらの理論の詳細な記述は Frenkel<sup>7</sup> による本の中に記されている。そこで、本章では Zeldovich や Raizer の理論についての概要を述べ、本計算で用いた式の導出を行う。

## 2.1 核生成速度

蒸気の相では、ときどき蒸気分子が一緒になって液相核である分子複合体が形成されるという変動が起こる。液相、気相の原子1つが持つポテンシャルエネルギーを  $\bar{A}_{liq}, \bar{A}_{vap}$ 、原子数を  $N_{liq}, N_{vap}$  (全原子数  $C = N_{liq} + N_{vap}$ ) とするとすると、複合体が形成された場合の系の持つポテンシャルエネルギー  $\Phi^{\circ}$  とすべての原子が気相 (蒸気) として存在した場合の系の持つポテンシャルエネルギー  $\Phi_0$  との差  $\Phi^{\circ}$  は次式で示される

$$\begin{aligned}\Phi^{\circ} &= \Phi_i - \Phi_0 \\ &= \bar{A}_{vap} N_{vap} + \bar{A}_{liq} N_{liq} + 4\frac{1}{4} r^{2\frac{3}{4}} i \bar{A}_{vap} (N_{vap} + N_{liq}) \\ &= i (\bar{A}_{vap} i \bar{A}_{liq}) N_{liq} + 4\frac{1}{4} r^{2\frac{3}{4}} \\ &= i \frac{\bar{A}_{vap} i \bar{A}_{liq}}{V_{liq}} \frac{4\frac{1}{4}}{3} r^3 + 4\frac{1}{4} r^{2\frac{3}{4}}\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、平衡状態における熱力学的エネルギーの条件より  $(\bar{A}_{vap} i \bar{A}_{liq}) = V_{liq} = 2\frac{3}{4} r^3$  となることを用いると

$$\Phi^{\circ} = 4\frac{1}{4} r^{2\frac{3}{4}} i \frac{2}{3} r^3 + r^2\quad (2)$$

となる。

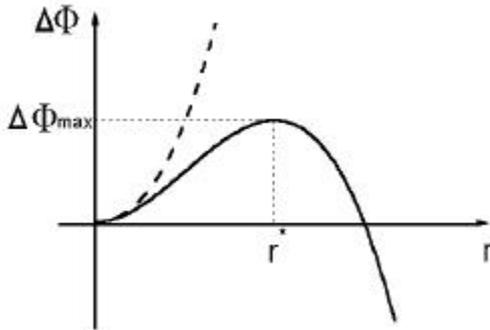


Fig. 1: Image figure of energy.

このエネルギー差  $\Phi^{\circ}$  の、複合体半径  $r$  に対する変化を図示すると Fig. 1 のようになる。点線は非飽和状態  $(\bar{A}_{vap} i \bar{A}_{liq} < 0)$  におけるエネルギー差  $\Phi^{\circ}$  を式 (1) にしたがってプロットしたもので、実線は飽和状態  $(\bar{A}_{vap} i \bar{A}_{liq} > 0)$  におけるエネルギー差を式 (2) にしたがってプロットしたものである。

非飽和状態では、核の半径に対するエネルギー差  $\Phi^{\circ}$  は核の半径が大きくなるのにしたがって大きくなる。そのため、この状態では原子が個々にバラバラである蒸気相がエネルギー的に最も低く安定であるためたとえ凝縮核が形成されてもすぐに蒸発し、蒸気の凝縮は起こらない。一方、飽和状態においては核半径に対するエネルギー差  $\Phi^{\circ}$  は核半径が  $r^*$  のところに極大値を持つようになる。そのため核半径が  $r^*$  より小さな複合体では新しい分子の付着による核半径の増加は、付着によるエネルギー低下より表面エネルギーの増加のほうが大きく、核半径の増大によりエネルギー差  $\Phi^{\circ}$  は大きくなる。そのためエネルギー的に適さず、このような核は形成されてもすぐに蒸発してエネルギー的に安定なバラバラの蒸気原子に戻ってしまう。しかし、逆に核半径が  $r^*$  より大きな複合体においては負の体積エネルギー効果が正の表面効果より大きくなるために、核は大きければ大きくなるほどエネルギー的に安定となる。

つまり超臨界核 (臨界値を超えた半径を持つ) は安定したもしくは "viable (成長しうる)" 核となり、さらなる成長し続け超微粒子となる。一方、臨界核に達しなかった複合体はやがて蒸発により小さくなり、最終的には原子すべてがばらばらの気相 (蒸気) に戻るのである。

そのため凝縮の起こる領域において、これら成長しうる核生成速度は臨界サイズの複合体が出現する可能性に

比例する。ところで、複合体の形成にはポテンシャル障壁を突破するためのエネルギー

$$\Phi^{\circ}_{\max} = \frac{4\frac{1}{4}}{3} r^{2\frac{3}{4}}$$

の消費を必要とする。このため、このような複合体が出現する可能性はボルツマン関係に従って、

$$\begin{aligned}\frac{d^{\circ}}{dt} &= C \exp \left[ -i \frac{\Phi^{\circ}_{\max}}{k_B T} \right] \\ &= C \exp \left[ -i \frac{4\frac{1}{4} r^{2\frac{3}{4}}}{3 k_B T} \right]\end{aligned}$$

となる。ここで  $^{\circ}$  は1つの原子あたりの微粒子核の数である。

臨界核の半径  $r^*$  はそれぞれの過飽和度に対して決まり、過飽和度を次式で定義する。

$$\mu = \frac{T_{eq} i T}{T_{eq}}\quad (3)$$

ここで、 $T_{eq}$  は与えられた密度における飽和蒸気の温度であり、 $T$  は実際の蒸気の温度である。すると、臨界核における熱力学的エネルギーの関係から臨界核における臨界核半径  $r^*$  と過飽和度との関係は

$$r^* = \frac{2\frac{3}{4} m}{k_B q^{\frac{1}{2}} \mu}\quad (4)$$

となる。よって核の生成速度は

$$\frac{d^{\circ}}{dt} = C \exp \left[ -i \frac{16\frac{1}{4} \frac{3}{4} m^2}{3 k_B^3 q^2 \mu^2} \right]\quad (5)$$

となる。

係数  $C$  は臨界核サイズよりそれに含まれる原子数で1だけ小さい未臨界核に、まわりの熱運動をしている蒸気原子が衝突して臨界核サイズに達する確率や凝縮により液相に変化した蒸気原子数を考慮に入れると、最終的に次式のようなになる。

$$\begin{aligned}\frac{d^{\circ}}{dt} &= k_0 (1 - x)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -i \frac{T_0}{T \mu^2} \right] \\ k_0 &= \frac{1}{\mu^{\frac{1}{2}}} \frac{2\frac{3}{4}}{\frac{1}{4} m} \\ T_0 &= \frac{16\frac{1}{4} \frac{3}{4} m^2}{3 k_B^3 q^2 \mu^2}\end{aligned}\quad (6)$$

## 2.2 核の成長速度

前節のようにして形成された凝縮核はその後、まわりの蒸気原子の衝突による増加と、凝縮核からの蒸発による減少の差によって成長または減衰する。

まわりの蒸気の衝突によって吸収する原子のフラックスを  $j_d$ 、凝縮核より蒸発により出ていくフラックスを  $j_e$  とすると、凝縮核に含まれる原子数  $g$  の変化は

$$\frac{dg}{dt} = 4\frac{1}{4} r^2 (j_d - j_e)\quad (7)$$

と表せる。ここで  $g$  は1つの微粒子を構成する原子数である。

吸収する原子のフラックスは、凝縮核の周りで熱運動する蒸気原子が凝縮核に衝突角度が45度以下で衝突する数であると考え、

$$j_d = \frac{11}{2} \frac{1}{4} n_{vap} V_T$$

となる。ここで  $n_{\text{vap}}$  は蒸気の原子密度、 $V_T$  は蒸気の熱速度で  $V_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$  とした。

凝縮核から蒸発するフラックスは、

$$j_e = n_l V_l \exp\left(-\frac{h}{k_B T} \left(\frac{q}{r}\right)^3 \mu_i \frac{r_0}{r}\right)$$

と表せる。ここで、 $n_l$  は液相における原子密度で  $n_l = \frac{1}{V_l} = m$  となり、 $V_l$  は preexponential factor である。ここで preexponential factor  $V_l$  の値は正確にはわからない。しかし臨界核では平衡状態が仮定されているので、凝縮核に付着する原子数と蒸発により失われる原子数が釣り合う。そこで  $V_l$  は一意にもとまり、これらの式を 7 に代入しすると、

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{2} \frac{h}{k_B T} n_{\text{vap}} V_T \exp\left(-\frac{h}{k_B T} \left(\frac{q}{r}\right)^3 \mu_i \frac{r_0}{r}\right) \quad (8)$$

となる。最終的に、各種の値を代入し整理すると核成長速度の式は次式ようになる。

$$\frac{dg}{dt} = k_g g^{2-3} \frac{h}{k_B T} \left(\frac{q}{r}\right)^3 \mu_i \exp\left(-\frac{h}{k_B T} \left(\frac{q}{r}\right)^3 \mu_i \frac{r_0}{r}\right) \quad (9)$$

$$k_g = \frac{1}{m} \frac{\mu}{4} \frac{3}{4} \frac{m}{V_l} \frac{r}{8k_B} \frac{1}{4m}$$

$$\circ = \frac{2\mu}{k_B q V_l} \frac{1}{3} \frac{m}{m}$$

### 3. 蒸気の凝縮を考慮に入れた流体解析

球対称圧縮性粘性流体の方程式は次式で示される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u r^2) = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (10)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + u \frac{\partial e}{\partial r} = -\frac{p}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

ここで  $\rho, u, e, r$  は流体の密度、速度、内部エネルギー、中心からの距離を表し、粘性については体積粘性率は十分に小さいと考え無視した。

状態方程式、内部エネルギーは凝縮の影響を考慮すると次式で示される。ここで  $x$  は蒸気の凝縮度である。

$$p = (1-x) \rho T$$

$$e = [(1-x) C_{\text{vap}} + x C_{\text{liq}}] T \quad (11)$$

ここで凝縮度  $x$  は凝縮した原子の割合であるので、凝縮核数密度  $\circ$  とその核に含まれる原子数  $g$  の積となる。よって

$$x = \frac{\circ}{g} \quad (12)$$

これらの式を (11) 式に代入し、エネルギー方程式に凝縮による潜熱の吸収・解放の項  $\phi E$  を加えると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u r^2) = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \phi E \quad (13)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{C} \left[ (1-x) \frac{T}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (u r^2 \frac{\partial T}{\partial r}) + \phi E + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{2}{3} \mu r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right]$$

となる。ここで、凝縮を考慮に入れた比熱  $C$ 、凝縮によるエネルギー  $\phi E$  は

$$C = (1-x) C_{\text{vap}} + x C_{\text{liq}}$$

$$\phi E = [q_i (C_{\text{liq}} - C_{\text{vap}}) T] \frac{dx}{dt} \quad (14)$$

となる。本研究では、これらの式を流体の方程式として解いた。

### 4. 計算手法と計算条件

本計算ではマクロ的なブルームの膨張と、ブルーム内での蒸気の凝縮と超微粒子の形成を解かなくてはならない。そこで計算を「蒸気と凝縮核の間の熱交換は、凝縮核への蒸気原子の吸収と蒸発による放出により十分に行われているため、それらの温度は等しい」「凝縮核はマクロ的なブルームの運動と一緒に動く」という仮定を置いてマクロ的なブルームの膨張と、蒸気の凝縮に分けて行った。

具体的な計算は以下の手順で行われる。計算手順の概要は Fig.2 にまとめた。まず、ブルーム内に蒸気の凝縮と超微粒子形成過程の計算を行う Lagrangian 粒子を配置する。そして、グリッド上で (14) に示される流体の方程式を CIP 法により計算する。そしてその流体の速度にそって Lagrangian 粒子を動かす。その後、Lagrangian 粒子に流体の密度、温度の情報をグリッド間を 3 次補間することにより与え、(7),(10),(12) により蒸気の凝縮と微粒子の形成を計算する。最後に Lagrangian 粒子のもつ蒸気の凝縮度を線形補間することによりグリッド上に与え、再び流体の方程式を解く際にこれを参照する。これらの計算を繰り返すことにより蒸気の凝縮を考慮に入れた流体解析を行った。

ただし凝縮の初期段階では凝縮核の成長はその大きさが十分に発達していないために不安定であるため、Lagrangian 粒子がグリッド間をまたぐときなどに発生する温度の微妙な変化により破綻する場合がある。そこで、数 100[ns] 程度の凝縮のごく初期段階では流体から温度を補間して Lagrangian 粒子に与える代わりに、Lagrangian 粒子上で次式の粘性によるエネルギー逸散の項を無視したエネルギーバランスの式を補助的に用いて計算を行った。

$$[C_{\text{vap}} (1-x) + C_{\text{liq}} x] dT + P dV = \frac{R_g}{1} q_i (C_{\text{liq}} - C_{\text{vap}}) T dx \quad (15)$$

凝縮の初期段階ではブルーム内の密度が比較的高いことから、粘性のエネルギー逸散による影響は小さく、(15) で計算された温度も流体の温度もほとんど差がないことは計算により確かめた。

本計算では、初期条件として球座標中心に半径  $R_0$ 、温度  $T_0$ 、密度  $\rho_0$  の高温高密度の蒸気を置き、レーザーが照射されて発生したアブレーション蒸気を模擬した。これらの初期条件は Tab.1 にまとめた。

Initial temperature, $T_0$ [K]	7000
Initial density, $\rho_0$ [cm <sup>3</sup> =g]	3.3 E 10 <sup>3</sup>
Initial size, $R_0$ [cm]	0.05

Tab. 1: Initial parameter

また微粒子の材料としては Si を考え Tab.2 にまとめた値を用いて計算を行った。ブルーム外におかれた雰囲気ガスはレーザーアブレーション法で通常用いられる He を用い、その物性を与えた。雰囲気ガス圧の大きさは LA 法で通常用いられている 4[Torr] を設定した。

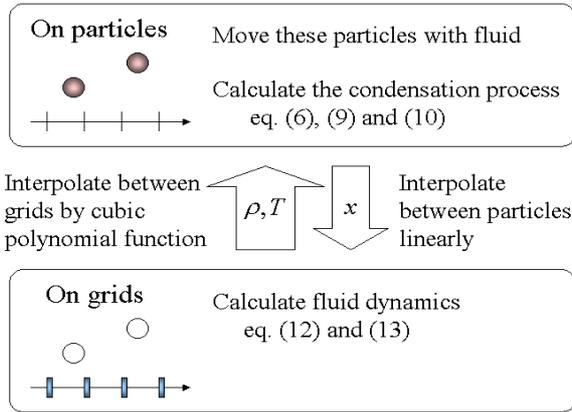


Fig. 2: Calculation procedure.

Density of liquid phase, $\rho_l$ [g=cm <sup>3</sup> ]	2:4
Atomic weight, $A$ [g=mole]	28
Latent heat of vaporization, $q$ [K]	50615
Normalization temperature, $T_S$ [K]	300
Preexponential factor, $P_S$ [atm]	$6.72 \times 10^6$
$B$ [cm <sup>3</sup> =g]	$1.31 \times 10^4$
Surface tension, $\gamma$ [erg=cm <sup>2</sup> ]	750
Cross-section of collisions, $\sigma_g$ [cm <sup>2</sup> ]	$4.37 \times 10^{16}$

Tab. 2: Parameter of Si

## 5. 計算結果と考察

### 5.1 球中心近傍における時間変化

球座標中心近傍におけるブルーム内の温度、過飽和度  $\mu$ 、凝縮核の数  $n$ 、その凝縮核に含まれる原子数  $g$ 、凝縮核  $x$ 、凝縮核サイズ  $a$  の時間変化を Fig.3 に示す。

はじめ、ブルーム内の蒸気は高温で沸点以上の温度であるため、すべての原子は気相の蒸気として存在する。そのため、温度は断熱膨張によって低下していく。

膨張により温度が低下していくと、やがてブルームの温度は気液平衡温度  $T_{eq}$  に達する。しかし、凝縮核を形成するにはその半径に反比例する表面エネルギーを形成するため、2節で述べたようにある種のエネルギーが必要で、蒸気温度が気液平衡温度に達してもすぐに凝縮核は形成されず、蒸気の凝縮は開始されない。そこでブルーム温度は断熱膨張に従ってさらに低下していく。そのためにブルーム内の温度は気液平衡の温度よりかなり低くなり、過飽和度も急激に上昇していく。

するとこの過飽和度の上昇により急速に凝縮核が形成される。ひとたび凝縮核が形成されると高い過飽和状態では、その凝縮核に衝突により付着する蒸気原子の数は、凝縮核より蒸発にして離れていく原子数よりはるかに多いため、凝縮核に含まれる原子数は急速に増え、核が成長していく。すると、凝縮により潜熱によるエネルギーが放出されるためブルーム温度は断熱膨張による温度より高くなり離れていく。臨界核サイズ以上の大きさを形成した凝縮核は Fig.1 に示すように、大きくなるほどエネルギー的に安定となるため、熱運動により衝突してくる蒸気原子をさらに吸収していき、さらに大きく成長していく。このような温度変化とそれに伴う核形成、成長の過程は Raizer の論文に示された傾向に一致する。

やがてブルーム膨張の速度が最大に達し徐々に低下する段階に入ると、膨張による温度低下に対し、粘性による摩擦によって運動エネルギーが逸散され、熱エネルギーへと変わる影響が大きくなる。するとこの粘性による加熱によりブルーム内に熱エネルギーが与えられるためブ

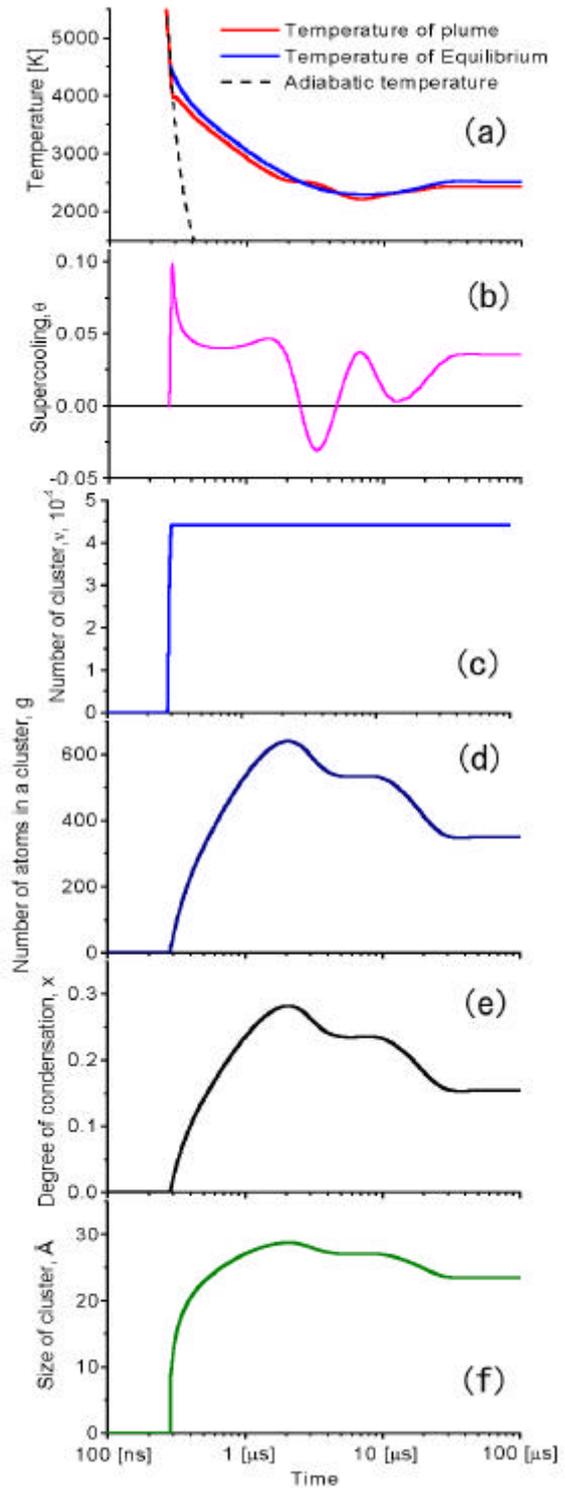


Fig. 3: Kinetics of condensation process near  $r = 0$ . (a) Temperature of the vapor plume. (b) Calculated supercooling. (c) Number of cluster par atom. (d) Number of atoms in a cluster. (e) Degree of condensation. (f) Size of cluster.

ルーム温度は気液平衡の温度より高くなり、過飽和度は負(非飽和状態)になる。そのため凝縮とは逆の蒸発が支配的になり、凝縮核に含まれる原子数は若干減少する。

やがてブルームの速度は外側に向かう正の速度から、雰囲気ガスに押し戻されるため一旦なくなり、ゆるやかに負となる。ブルームの速度がゼロとなったときには粘性加熱の影響が無くなるため、凝縮核に含まれる原子数の減少傾向もひとたび小さくなる。その後、ブルーム中心に向かう負の速度により粘性加熱と圧縮による加熱により多くの熱エネルギーが加えられるので、凝縮核に含まれる原子数は一気に減少していく。しかし粘性から速度の絶対値はそんなに大きくなく、圧縮により球中心の付近の圧力が高まると再びブルームの速度はほぼなくなり、定常状態になる。そのため微粒子の粒径はある大きさで変化しなくなり、ほぼ一定を保つ。

5.2 ブルームの膨張過程と温度変化

次に、ブルーム膨張の過程として、各時間におけるブルーム半径方向の温度分布、速度分布を Fig.4、Fig.5 に示す。

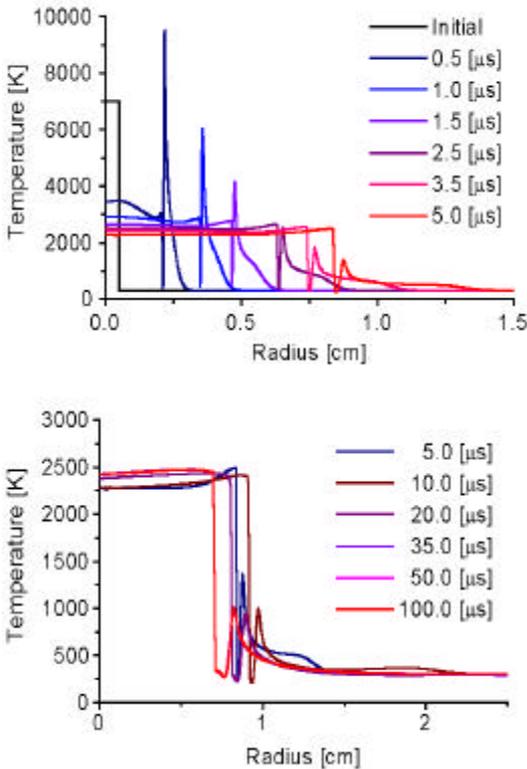


Fig. 4: Distribution of Temperature plotted against to the radius

ブルーム内では、約 20[ns] 後には外側から温度が気液平衡温度に達し、蒸気が凝縮を開始するため気液平衡温度近辺に保たれる。そして約 300[ns] 後にはブルーム全体で微粒子の核が形成され、蒸気の凝縮が起こるため、ブルームの温度はほぼ一定に保たれる。

ブルームの外側では数 [Torr] という非常に希薄な気体に速い速度場が与えられるため、粘性によりエネルギー逸散され熱エネルギーへと変わる効果が大きく、温度が急上昇している。しかしこの高温部はブルーム膨張により球外側に行くにつれ膨張により急速に温度が低下していく。

ブルームと雰囲気ガスの境界に温度の低い部分が発生しているが、これはこの境界では流体の密度が比較的高いが、その温度履歴から計算上凝縮を起こしておらず、ブルーム内部の流体のように凝縮の影響もブルーム外の雰

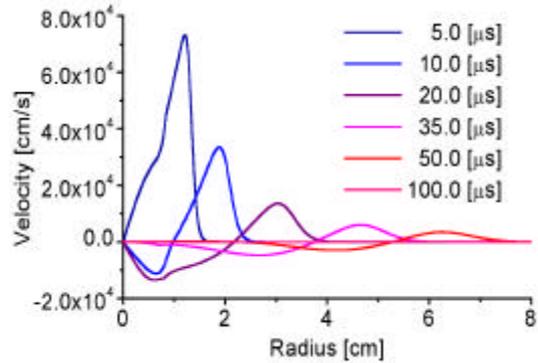
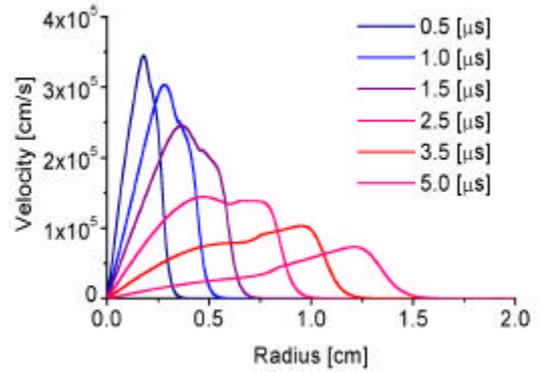


Fig. 5: Distribution of velocity plotted against to the radius

囲気ガスのように粘性加熱の影響も受けていないためである。

このような低温部は物理的には妥当ではなく、本解析でエネルギー方程式に伝熱の影響を無視したために計算上発生したものであると考えている。伝熱の影響も考慮に入れて計算を行えば、この領域にある高温部はやがて伝熱により減衰しまわりの雰囲気ガスとほぼ同様の温度になっていると考えられる。このような伝熱やブルームと雰囲気ガス境界におけるガスの混合 (Mixing) は、ブルームの比較的外側においては膨張過程や微粒子形成過程に大きな影響を与えることが考えられ重要な問題の1つであるが今解析ではこの影響は無視した。

速度分布は凝縮の初期段階では  $3.5 \times 10^5$  [cm/s] にも達しており非常に急速に膨張している。しかし、周りにおかれた雰囲気ガスに押される影響や、粘性によってその速度は急速に小さくなる。そして、 $10^{-1}$  [s] 頃になると雰囲気ガスに押し戻されて速度は負になり、膨張から圧縮に転ずる。しかし、凝縮による発熱からブルーム内は高い温度で保たれることから圧力も高くなり圧縮の速度大きくなり、ならない。その負の速度も徐々に減衰していき、 $100^{-1}$  [s] 後にはほとんどなくなり、ブルームは変化しなくなる。

これらのブルーム膨張挙動のなかで最も特徴的なのは、ブルーム内部の温度が気液平衡温度である 2500[K] 程度でほぼ一定を保っていることである。これは温度低下をもたらす膨張が起こると、蒸気が凝縮し潜熱を放出するので温度低下を妨げ、逆に温度上昇をもたらす粘性加熱や圧縮が起こると、凝縮体からの原子が蒸発し、潜熱を吸収するため温度上昇を抑えるためである。

その典型的な例である  $1.5^{-1}$  [s] 後のブルームの様子を Fig.6 に示す。ブルーム中心付近では速度は線形的に外部が速くなっており、ブルームが外側に向かって線形的に膨張していることがわかる。そのため凝縮度の時間変化  $dx=dt$  は正になっており、この領域では形成された微粒子の核を中心として蒸気の凝縮が起こっていることがわ

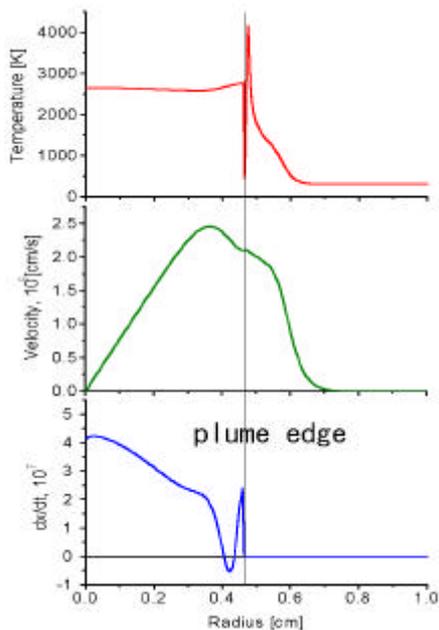


Fig. 6: Dynamics in the plume at 1.5[1s]

かる。

逆にプルームの比較的外側では、外側の速度よりも内側の速度が速くなっており圧縮されている。このため、この領域における凝縮度の時間変化は負となっており、圧縮による加熱のために微粒子から蒸発が起きていることがわかる。一方、膨張や圧縮が起こっているにもかかわらず、プルームの温度の変化はほとんど起こっておらず、一定である。これは膨張や圧縮、あるいは粘性加熱といった温度変化をもたらす変化を、凝縮度の変化による潜熱の解放・吸収が打ち消しているためである。

### 5.3 今後のプルーム変化について

このように初期プルームが形成されてから 100[1 s] で高温の安定した領域が形成されている。レーザーが照射されてから数 100[1 s] でプルームの膨張が停止し、安定になることは写真撮影による実験により明らかになっており、実験結果に合致する。

この後のプルーム内では高温のプルームと低温の雰囲気ガスの混合 (Mixing) や高温であるプルームからの放射によるエネルギー損失が重要な役割を果たすと考えられる。これらの効果によりプルームからは徐々にエネルギーが放出され、それを打ち消すように微粒子の成長と蒸気の凝縮が起こり、またプルームの温度は徐々に低下していくと考えられる。

### 5.4 超微粒子の空間分布

前述の凝縮過程により作られた、初期プルームから膨張を開始して 100[1s] 後の微粒子の空間分布を Fig.7 に示す。

膨張は球の外側ほど急速に起こるため、球外側で微粒子の数が多くなっている。逆に微粒子の数が多いため、微粒子が形成された後の微粒子の成長段階では大きく成長することはなく、比較的小さな粒子が形成されることがわかる。

一方それよりすこし内側の 0.5[cm] 付近では、プルーム外側の蒸気が雰囲気ガスに押し戻される効果や、外側の蒸気が凝縮し潜熱を放出する効果から、膨張速度はプルーム外側に比べ小さくなり、形成される微粒子の数も少なくなる。しかし微粒子の数が少ない分その後、核の成長過程では多くの蒸気原子を吸収しなければ凝縮度が上がらず、大きく成長している。

中心付近では膨張が妨げられることや粘性による加熱の影響から、蒸気の凝縮が進まず、凝縮度も上がっていない。

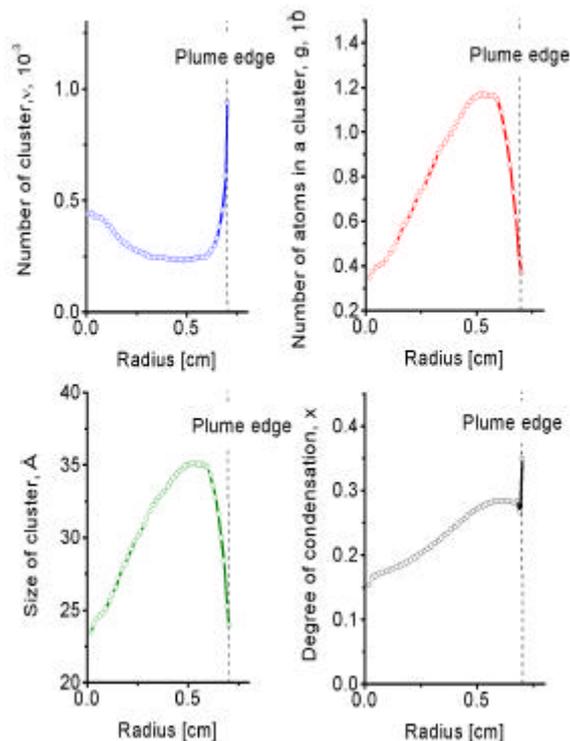


Fig. 7: Spatial distribution. number of cluster (top left), number of atoms (top right), size of cluster (bottom left), degree of condensation (bottom right).

ない。そのため、比較的小さな微粒子しか形成されていない。

### 5.5 超微粒子の粒径分布

最後に初期プルームの半径  $R_0$  を変えることにより、プルームが初期に持つエネルギーを変えて解析を行い、前節で示したような超微粒子数密度、粒径の空間分布、プルーム内の蒸気密度を計算し、それらから粒径分布の計算を行った。初期プルームが持つエネルギーを変えることは、照射するレーザー強度を変えることに相当する。計算結果を Fig.8 に示す。

本解析による微粒子の粒径は、初期プルームのエネルギーが大きいほど大きくなっている。これは、L. Patrone や W. Marine らによって報告された実験<sup>8</sup>でレーザー強度を大きくしたときに微粒子の粒径が大きくなるという傾向に一致している。

本解析で得られた粒径分布で特徴的なのは、初期プルームのエネルギーを大きくしたときに、比較的小さな粒径と大きな粒径のところに2つの山を持つことである。このような2こぶの分布は、実験においてもレーザー強度を上げたときにできることが報告されている。計算によりこのような2こぶの分布が得られたのは、プルームの外側では内側に比べて急激な膨張が起こるため、比較的小さな微粒子が多く生成されているためである。

全体的に実験により得られている粒径分布に比べ分布の幅が狭くなって、よりピークが鋭くなっているが、これは実際にはプルームの膨張は1次元球座標のように等方的に膨張するのではなく2次元性が現れているが、それを1次元球座標系で計算したためだと考えている。

### 6. まとめと今後の課題

レーザーアブレーション法により超微粒子の形成プロセスの数値計算を微粒子の形成による蒸気の凝縮の影響を考慮に入れて行った。この計算よりプルーム内では膨張・圧縮、粘性による加熱など、温度変化をもたらす効果を蒸気の凝縮度の変化による潜熱の解放・吸収が打ち消すため、気液平衡温度付近で一定となることを示した。

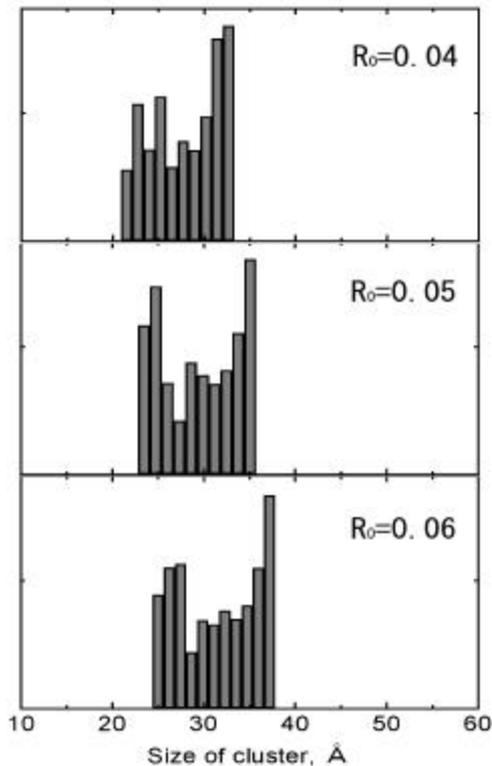


Fig. 8: Cluster size distribution.

そして、このような特徴はプルーム膨張挙動を凝縮を起こさない断熱の膨張と大きく変え、それに伴って微粒子の形成にも大きく影響していることを示した。

今後はこの解析手法に、伝熱やプルームと雰囲気ガスとの境界におけるガス混合の効果などを考慮に入れ、その影響を調べる必要がある。また、実験で観測されているプルーム膨張では2次元性が現れているため、プルーム膨張を2次元に拡張した解析を行う予定である。

#### 参考文献

1. W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis, Appl. Surf. Sci., 154-155, pp.345-352 (2000)
2. B. Luk'yanchuk, W. Marine, S. Anisimov, "Condensation of Vapor and Nanocluster Formation within the Vapor Plume, Produced by ns-Laser Ablation of Si", Laser Physics 8 (1998)
3. Yu. P. Raizer, "Condensation of a cloud of vaporized matter expanding in vacuum", Sov. Phys. JETP, 37, 1229 (1960)
4. Ya. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, "Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamics Phenomena", Academic Press. N.Y. (1966)
5. Ya. B. Zeldovich, "On the Theory of New Phase Formation. Cavitation", Sov. Phys. JETP, 12, 525 (1942)
6. T. Yabe, T. Aoki, "A universal solver for hyperbolic equations by cubic-polynomial interpolation I. One-dimensional solver", Comp. Phys. Comm., 66, pp.219-232 (1991)
7. Frenkel Ya. I, "Kinetic Theory of Liquid", (1945)