

フェムト秒レーザー誘起パルス X 線回折法による

無機結晶の過渡的構造変化

(1 東北大院・理, 2 東北大・理)

○松島 進一¹, 五月女 光¹, 東 遥介², 梶本 真司¹, 福村 裕史¹

[序] 物質に高強度のフェムト秒レーザーを集光照射すると、時間幅サブピコ秒程度のパルス X 線が発生する。また、X 線回折法は分子構造を直接決定する手法としてきわめて有用であり、パルス X 線と組み合わせることで、分子構造の過渡変化を高い時間分解能で観測することが可能になると期待される。これまでにいくつかの物質についてパルス X 線回折が試みられてきたが、多くは高強度の励起条件下における、金属や半導体の光誘起相変化やコヒーレントフォノンの観測であり、分子の過渡構造決定を目的とした報告は少ない。我々は、高繰り返しフェムト秒レーザーを用い、比較的穏やかな励起条件下における、パルス X 線回折法の開発を行ってきた。本研究では、無機結晶を試料とし光励起にともなう過渡変化の観測を試みた。

[実験] チタンサファイアレーザーの基本波 (800 nm, ~200 fs, 2.5 kHz) を用いて、パルス X 線回折系を構築した。レーザーパルスは X 線発生パルス (1.0–2.3 W) と励起パルス (0.05–1.25 W) に分割した。X 線発生パルスを対物レンズにより、録音用カセットテープに集光照射することによりパルス X 線が発生させ、X 線レンズを用いて試料表面に集光した。試料により回折した鉄の特性 X 線を、X 線 CCD で観測した。このとき、励起パルスに光学遅延をかけることにより、光照射に伴う X 線回折パターンの過渡的な変化を観測した。試料には、GaAs 単結晶および $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶を用い、それぞれ (111) および (220) の回折を観測した。測定中は電動ステージを用いて走査することにより試料の損傷を避けた。

[結果と考察] GaAs (111) について測定を行った。光照射に伴い、過渡的な回折ピークのシフトおよび線幅の増大を観測した。我々のパルス X 線回折系では、X 線レンズを用いるため、原点を直接決定するのが困難であるため、すでに報告例のある回折線幅の時間変化を比較し、時間原点を決定した (Fig. 1)。

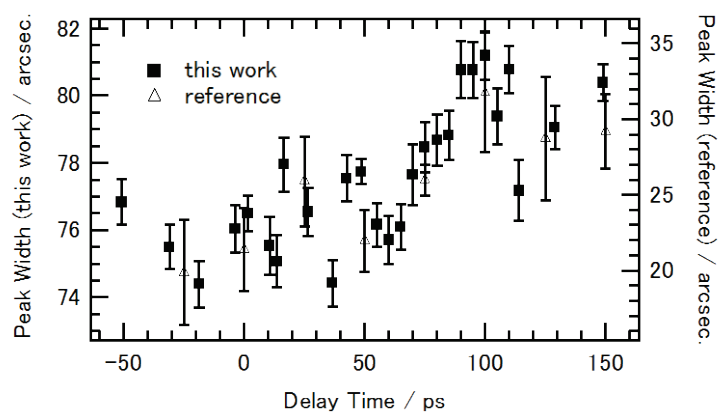


Fig.1 GaAs(111)の光照射に伴う回折線幅の時間変化

また、50ps 以降の回折パターンからパルス到達前の回折パターンを差し引くと膨張に相当する微分型のパターンが観測された (Fig. 2). これは、結晶格子の熱膨張を観測したものと考えられる。

次に、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220) について測定を行ったところ、光照射に伴い、遅延時間に依存しないピーク

のシフトおよび回折線幅の増大を観測した (Fig. 2). これは、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220) は熱拡散がおそいため、繰り返しパルス照射による熱の履歴があるために温度が上昇しピークがシフトしたと考えられる。また、線幅に関しては、温度上昇によるブロードニングのみでは説明できないため、励起光の強度分布を反映したものと考えられる。

さらに、遅延時間 29.6–42 ps について、GaAs (111) と同様に、パルス到達前の回折パターンを差し引くと、微少な膨張に相当する微分型のパターンが観測された。また、ほかの遅延時間では、きわめて微少な収縮とみられる回折パターンの変化を観測した。これらは、光照射による過渡変化を観測したものと考えられる。

講演では、より詳細な測定系に関する検討と合わせて、測定に適した試料や観測された過渡変化について考察し報告する。

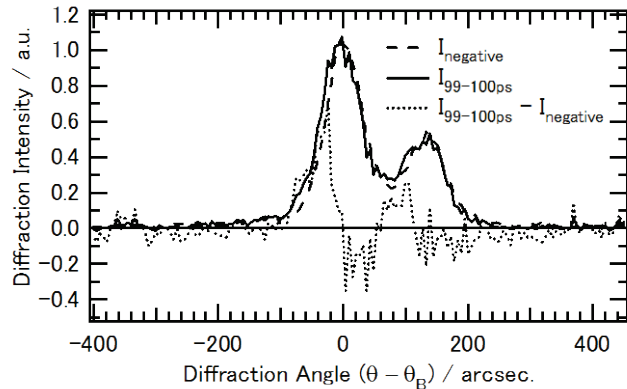


Fig.2 GaAs(111)の光照射に伴う回折ピークシフト

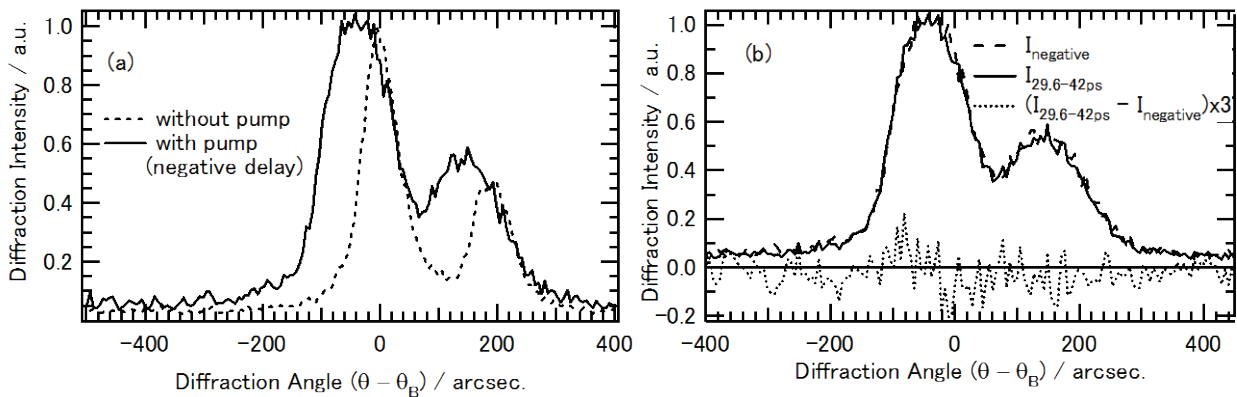


Fig.3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (220)の光照射に伴う回折ピークシフト

(a) 定常的なピークシフト, (b) 過渡的なピークシフト

参考文献

1. C. Rose-petruck, et.al., *Nature*, **398**, 310–312 (1999)
2. M. Silies, et.al., *Appl. Phys. A*, **96**, 59–67 (2009)