

4P044 芳香族分子固体における中赤外自由電子レーザー誘起プロセス

(東大院理¹, 東大物性研², 東理大理³, 東理大理工⁴, 東理大総合研⁵)

○登野健介¹, 鈴木孝宗², 尾藤宏達¹, 近藤 寛¹, 太田俊明¹, 佐藤 伸¹, 濱口宏夫¹, 小城吉寛³, 築山光一³, 黒澤雅宏⁴, 中井浩二⁴, 岩田 章⁵, 黒田晴雄⁵

【序】炭酸ガスレーザーなどを用いて強力な中赤外パルス光を分子性固体に照射すると、多光子吸収により分子に蓄えられたエネルギーは数ピコ秒程度で周りの分子へと緩和していく。したがって、中赤外レーザー・パルスを分子性固体に照射したときに観測される分子脱離やアブレーションなどの現象は、主に熱的な過程を経て引き起こされると考えられている。これに対し、分子間振動緩和の起こらない気相では、分子の高振動励起状態から電子励起状態への乗り移りなどが起こり、分子の解離やイオン化などの化学的な過程が誘起される。そこで、分子間振動緩和の時間スケールと同程度の時間幅を持つレーザー・パルスによって固体中の分子を励起すれば、熱的な過程と同時に、化学的な過程も誘起されると期待できる。我々は中赤外自由電子レーザー（中赤外 FEL）を用いて、芳香族分子固体に約 2 ps 幅の中赤外レーザー・パルス照射して誘起される発光やイオン脱離、試料改質などの現象を、時間分解発光分光法および質量分析法、X 線吸収分光法を用いて観測した。

【実験】実験は主に東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センターにて行った。用いた中赤外 FEL は 5–15 μm の範囲で波長可変であり、時間幅約 2 μs のマクロパルス（最大パルス・エネルギー約 30 mJ）を 5 Hz で供給する。このマクロパルスは、約 2 ps 幅のマイクロパルスが 350 ps 間隔で並んだ時間構造をしている。試料としては、アントラセン、テトラセン、ペリレンの粉末をディスク状に成型したものを用いた。時間分解発光分光は大気中で行い、FEL を照射された試料からの発光スペクトルを波長 400–750 nm の範囲で測定した。このとき、検出器には 1 μs のゲートをかけ、FEL マクロパルスの立ち上がりから信号検出までの遅延時間を変化させることで、スペクトルの時間発展を観測した。イオン脱離の実験では、真空中の試料に FEL 光を照射し、脱離したイオンの飛行時間質量スペクトルを測定した。FEL 照射によって試料ディスクがどのように変化したかを調べるため、照射前後の試料について、炭素 K 吸収端領域 (280–310 eV) の X 線吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】アントラセンに 20 J/cm^2 の FEL を照射して観測された時間分解発光スペクトルを図 1(a)に示す。このときの遅延時間は 2 μs で、FEL の波長 (7.6 μm) は、アントラセンの振動モードとの共鳴

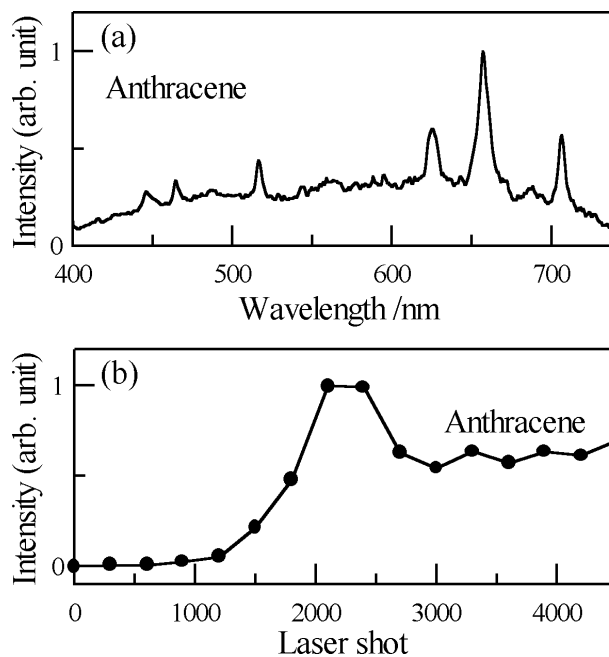


図 1 (a) アントラセン試料に波長 7.6 μm の FEL 光 (20 J/cm^2) を照射したときに観測された発光スペクトル。(b) FEL マクロパルスのショット数に対する発光強度の変化。

波長である。スペクトルには、全測定波長域にわたる連続的な構造と鋭いピークが現れている。FEL 強度が小さいとき (5 J/cm^2 以下) には鋭いピークは現れず、連続スペクトルのみが観測される。このようなスペクトルの特徴は、レーザー誘起プラズマ発光スペクトルの特徴とよく似ており、FEL 照射によってプラズマが発生していることを示唆している。また、プラズマ発光との類似から、連続スペクトルはプラズマ中の電子による制動放射に由来すると考えられ、鋭いピークは、炭素、水素、酸素、窒素といった原子及びイオンの発光線に帰属できる。スペクトルの波長依存性を調べるため、FEL 波長を $7\text{--}9 \mu\text{m}$ の範囲で変化させて測定を行ったが、スペクトルはほとんど変化しなかった。このことは、プラズマ中の自由電子が FEL 光を効率よく吸収していることを示唆している。自由電子は制動放射の逆過程により任意の波長の赤外光を吸収してエネルギーを獲得することができ、その結果、可視光領域での発光 (制動放射) および原子やイオンの励起を引き起こすと考えられる。

図 1(b)は、アントラセン試料の同一部位に FEL を照射し続け、照射したマクロパルス数と発光強度の関係を調べた結果である。FEL の照射をはじめてからマクロパルス 1000 ショットくらいの間は発光が観測されなかった。その後、ショット数とともに発光強度が強まり、ピークを迎えた後に一定の強度の発光が続いている。発光が観測されるようになった試料の X 線吸収スペクトルを測定した結果、FEL 照射部位の表層にグラファイト的な物質が生成していることが示された。また、FEL 照射部位の赤外吸収強度を顕微反射分光法により測定すると、中赤外のほぼ全波長域にわたって、吸収強度が FEL 照射前の 10 倍程度になっていることが分かった。したがって、アントラセンに FEL を照射するとグラファイト的な物質が生成され、その物質がじゅうぶん蓄積されると試料が効率的に FEL 光を吸収するようになり、プラズマが発生すると考えられる。

一般に、プラズマ中では荷電粒子の衝突により、分子の解離やイオン化が容易に起こる。アントラセン試料から放出された正イオンの質量スペクトルを図 2 に示す。アントラセン・イオン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$) の他に、分子量の小さい 2 種類のイオン (C_2^+ および C_3H_3^+) が観測された。これらのイオンは、FEL の照射開始から暫くの間は観測されず、試料からの発光がはじまると同時に観測されはじめる。したがって、試料中の分子による FEL 光の多光子吸収によって生成したものではなく、プラズマ中で発生したものである。 C_2^+ と C_3H_3^+ は、アントラセンあるいはグラファイト的な物質の解離生成物イオンと考えられる。これらの解離生成物イオンがアントラセン・イオンよりも非常に多く観測されたことから、プラズマ中では分子は速やかに解離していることが分かった。

テトラセンとペリレンについても実験を行った結果、アントラセンの場合と同様の過程を経てプラズマが発生していることが示唆された。

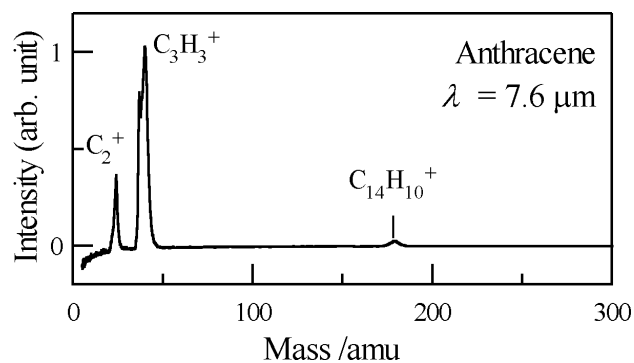


図 2 波長 $7.6 \mu\text{m}$ の FEL 光 (4 J/cm^2) を照射したときに、アントラセン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) 試料から放出された正イオンの質量スペクトル。