

氏名・(本籍)	お だか ひで ほ 尾 高 英 穂
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2375号
学位授与年月日	平成19年6月29日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	フェムト秒レーザー誘起パルス特性X線の発生とその時間分解測定への応用
論文審査委員	(主査) 教授 福村 裕史 教授 上田 潔, 河野 裕彦

論文目次

第1章 序

第2章 時間分解測定に向けた光源の開発および実験系の構築

第1節 光源の開発

第2節 パルスX線を用いたX線光学系の構築

第3節 まとめ

第3章 パルスX線を光源としたシンチレーション発光のダイナミクス測定

第1節 実験

第2節 実験結果

第3節 考察

第4節 まとめ

第4章 結晶試料のX線回折測定

第1節 X線回折の基礎理論

第2節 実験

第3節 時間分解X線回折測定

第4節 時間分解X線回折測定に対する磁場の影響

第5節 まとめ

第5章 総括

論文内容要旨

第1章では、本研究の背景および研究の意義、目的について述べた。分光学の分野では、1999年にノーベル化学賞を受賞した Zewail に代表される超短パルス光を用いた時間分解測定がさかんに行われている。近年、従来の赤外、可視、紫外領域での測定では得られなかった結晶の周期構造や原子間の化学結合、分子間距離の変化を明らかにするため、数ピコ-サブピコ秒程度のパルス幅を持つパルスX線を用いた研究が行われつつある。X線光源のひとつとしてシンクロトロン放射光が挙げられるが、そのパルス幅は数十ピコ秒に短縮されようとしているところである。一方、フェムト秒レーザーを集光することで発生するプラズマから得られるX線にはパルス幅がサブピコ秒程度と短い、測定機器との同期が容易、大規模な施設を必要としないといった利点がある。

本研究では光源としてフェムト秒レーザー誘起パルスX線光源を開発し、時間分解発光測定及び時間分解X線回折測定へ適用することで、電子励起状態の生成緩和に関する議論を深める新たな知見を得ることを目的とした。

第2章では、時間分解発光測定の励起光あるいは時間分解X線回折測定のプローブ光として最適なX線光源の開発、およびそのX線光源とX線集光素子を組み合わせた光学系の構築について述べた。電解質を溶かした水溶液膜とカセットテープにレーザーを集光照射してパルスX線を発生させたところ、特性X線のピーク強度および特性X線の白色X線に対する強度比からカセットテープより発生させたX線（CT-X線）が単色性の高い光源として適していると判断された。また、小野の研究によりダブルパルスを液膜に照射することでX線強度が著しく増大することが明らかとなっていたが、CT-X線の場合には強度が増加しないことがわかった。また、ほぼ1点から等方的に発散するX線を効率的に利用するため全反射を用いたX線集光素子であるポリキャピラリレンズがあるが、その取り扱いが困難であるため時間分解測定にはほとんど用いられなかった。本研究ではこのレンズを用いたX線集光光学系の構築方法を確立した。

第3章では、フェムト秒レーザーを用いて発生させたX線を励起光として使用した際に得られる発光の時間分解測定を行った。組成の一部が異なる有機化合物、錯体および酸化物半導体を試料とした。いずれの試料でもX線励起の場合は励起パルスの形状から予測される値よりも遅い発光の立ち上がりが観測された。また、その遅れは各試料に含まれる元素の原子番号が大きくなるにつれて小さくなり、その立ち上がり時間は数十から百数十ピコ秒と見積もられた。

このような遅れにつながるX線励起から発光に至るプロセスとして、第1に光電効果による高速電子の放出、第2に高速電子が分子と衝突して2次電子を放出する過程を経た運動エネルギーの減少、第3に運動エネルギーを失った高速電子および2次電子とカチオンの再結合による励起状態の生成を考えた。X線の発光スペクトルと各試料に含まれる元素のX線吸収端のエネルギーから高速電子の初期運動エネルギーを見積もり、この値と電子に対する阻止能を与える Bethe の式を用いて電子が運動エネルギーを失うまでに要する時間を求めた。その時間は最大でも1 ps 程度であったため、高速電子の運動が発光の遅い立ち上がりに直接寄与してはいないと考察される。高速電子の初期運動エネルギーと発光の立ち上がり時間の逆数である速度定数の間に負の相関があったことから、高速電子の初期運動エネルギーが電子とカチオンの再結合時間に影響する要素のひとつであることが示唆される。特に ZnO ではX線励起の場合のみ、励起に対する発光の立ち上がりおよび減衰時間が非常に短いというこれまでにない結果が得られており、X線に対して速い応答をするシンチレーション材料の開発においてこの手法が非常に有効であると期待される。

第4章では、フェムト秒レーザーの集光照射により発生させたパルスX線をプローブ光として用いた時

間分解X線回折測定を行った。Si (111)を試料とした場合、励起後に結晶格子の圧縮が起こり1-5 psにわたって格子定数が $6.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ 程度小さくなるという結果を得た。この圧縮の割合は他の励起条件でも変化することはなかった。他のグループによって行われた実験とは異なり、試料を損傷させない強度で励起したため衝撃波による結晶構造の変化ではないと考えられる。試料に対して定常磁場を印加した状態で時間分解X線回折測定を行ったところ、磁場と垂直な電場成分を持つp偏光励起の場合のみ結晶格子圧縮の様子が変化した。この結果から圧縮は光励起による自由電子、あるいは過渡的な双極子モーメントの生成によって引き起こされたのではないかと考えられる。

過渡的に生じた電子的な効果によって圧力が発生すると考える bulk elasticity theory では、この圧縮が深さ方向について連続的に変化すると考えられているために測定結果を説明することができない。ベンゼン分子や酸素分子など、1価のカチオンとなったときに原子間の結合次数が増加する例もあることから、現時点ではカチオン Si^+ 、あるいは過渡的な双極子モーメントを持つ $\text{Si}^+ \cdot e^-$ 状態における原子間距離が結晶格子の圧縮として表れているのではないかと考えている。光励起によって生じた電子励起状態、特にカチオンまたは過渡的な双極子モーメントを誘起する状態における結晶構造の変化を観測している可能性が高いことは、今後分子性結晶に対して同様の測定を行うことにより、化学結合の様子が変化する瞬間における分子構造を捉えることができると期待される。

第5章では本研究で得られた結果をまとめ、得られた知見について総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、フェムト秒パルスレーザーを用いてパルスX線を発生させる手法について検討し、その応用例としてX線励起による超高速発光ダイナミクスおよび時間分解X線回折測定的光源として用いることが可能であることを示した。これらの応用例において、いくつかの新しい知見を得ることに成功している。

シンチレーション発光の時間分解測定においては、発光の立ち上がりが励起光パルスの時間形状から予測される値よりも遅く、その遅れが試料に含まれる元素の原子番号の増大とともに小さくなることを見出した。本論文では、X線励起に伴う光電効果によって生じる光電子およびその光電子が分子と相互作用することによって生じる2次電子とカチオンに着目し、その初期エネルギーおよび2次電子とカチオンが再結合して励起状態を生成するまでの時間、すなわち発光の立ち上がり時間に相関があると考察している。この再結合現象自体は放射線化学の分野で良く知られているが、10ps程度の極めて高い時間分解能で有機化合物や錯体などについて系統的に調べた例は無く、X線と物質の相互作用の初期過程に関する理論を裏付ける意義を持つ測定結果である。また、酸化半導体のひとつであるZnO結晶に関して、X線励起に対する発光の立ち上がりおよび減衰をふくめた時間応答が非常に短いことを見出しており、開発したX線光源がシンチレーション材料開発においてもきわめて有効であることを示している。

時間分解X線回折測定ではSi単結晶を試料として用いた結果、励起後数ピコ秒という非常に短い時間に、結晶格子が格子定数の約1000分の1 ($6.0 \times 10^{-3} \text{Å}$) 程度圧縮されるという現象を観測した。本研究では、励起光強度を損傷閾値より低くしており同じところを励起しないように試料を動かしつつ測定したため、他の研究で報告されていたアブレーションによる衝撃波や熱の蓄積による体積変化が圧縮に寄与していないといえる。また、定常磁場を印加した状態で測定を行った結果、光励起によって試料中に自由電子、あるいは過渡的な双極子モーメントが生成している可能性が示された。これは電子励起状態における結晶の周期構造変化を観測できる可能性があることを示している点で、科学的な知見を深めることに大きく貢献している。

これらの研究を進める上で、申請者はパルスレーザー光とX線の双方を含めた光学系の構築方法を確立し、実験物理化学において新分野を開拓する研究能力のあることを示した。さらに実験結果の考察においても独自の解析法を考案した。以上のように本論文は、申請者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、尾高英穂提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。