

高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現

永井正也^a・川瀬啓悟^b・入澤明典^b・磯山悟朗^b

^a 大阪大学大学院基礎工学研究科、^b 大阪大学産業科学研究所

(背景と目的)

加工や加熱、光記録など高強度の電磁波を照射し物質を能動的に操作することは電磁波応用として重要である。THz 周波数帯においても同様の高出力 THz 光源の応用展開が可能である。THz 周波数帯には分子間振動など固相を掌る振動モードがあり、このモードを共鳴強励起することで生じた非熱的ソフト化は、一般的な光励起とは異なる新しい原子・分子のアブレーション過程が期待できる。

大阪大学産業科学研究所量子ビーム施設では THz 領域に特化した高強度自由電子レーザー(FEL)を有している。この光源は中心周波数やパルス幅、出力強度の観点で通常のレーザーベースの THz 光源では実現できない領域をカバーしており、このような応用探索を行うのに適している。そこで有機物質に照射した際のアブレーション過程を発光や飛行時間型質量分析を行うことで解明することを試みた。

一方で、数 MV/cm のコヒーレントな高強度 THz パルスを固体に照射すると、高次高調波発生やインパクトイオン化など、バルクの物質固有の様々な極端非線形現象が起こる。一方で強電場が界面に印加されると電界電子

放出が生じ、金属ナノ構造の高強度 THz 電場応答が議論されている。したがって半導体ナノ材料では両現象の競合によって発現する新しい極端非線形現象が期待される。そこでバンドギャップ(3.4eV)とイオン化エネルギー(4.5eV)が比較的近い値を持つ、直接遷移型半導体 ZnO に注目し、高強度 THz パルスを ZnO ナノ微粒に照射した際の発光を調べた。

(実験結果：有機結晶の脱離イオン化)

FEL パルス光をスクロースやラクトースなどの糖類に照射すると、微結晶表面からエアロゾルのはじけるように発生する。FEL の励起周波数は分子間振動に共鳴していることから、大振幅分子間振動による急激な体積膨張によって非熱的なアブレーションが生じたと考えられる。ただしある励起光強度以上では照射付近 C₂ ラジカルに起因する緑色発光に加えて微結晶表面からの電子放出による窒素の紫外発光も見られた。

これらの発光を時間分解で測定したところ、エアロゾル発生時に見られる緑色発光や紫外発光はマクロパルスの後半で現れることが分かった。このような発光強度は分子間振

動による吸収に応じて強く現れ、ある励起周波数で対応する電子温度が著しく減少している様子が見られた。これらの結果から、電界電子放出によるアブレーションではなく、分子間振動を介したアブレーションが生じたと考えられる。

また飛行時間型質量分析によるアブレーション後のイオンの直接観測も行い、ある励起周波数でプロトンが励起マイクロパルスごとに放出することを見出した。これはアブレーションの過程で水素結合が切れる際にプロトンが大量に放出したことを示唆している。

これらの現象は、質量分析におけるマトリックスフリーの脱離イオン化のツールとして応用展開が可能である。物質にレーザー光を照射すると、試料が脱離イオン化されずに損傷してしまうことが多い。そこで、レーザー光によって光吸収/イオン化されやすい物質をマトリックス剤として予めサンプルに混合する MALDI が提案された。この手法であっても、分子の損傷（解離）やターゲットに応じたマトリックスの慎重な選択や取扱い、マトリックス剤による生体試料のイメージングの空間分解能の低下など、克服しなければならない課題も多い。そこで質量分析におけるマトリックスフリー脱離イオン化の強い要請から、余剰エネルギーの小さな励起による脱離イオン化法として展開の可能性はある。

（実験結果：半導体ナノ結晶における実験）

大きさ 100nm の ZnO ナノ結晶に THz パルスを照射すると、励起周波数が高い場合は ZnO ナノ結晶からの 3.0eV 近傍のブロードな発光が現れるが、励起周波数が小さくなるにつれて電界電子放出に伴う窒素発光が支配的

となることを見いだした。また時間分解発光測定より 3.0eV 近傍のブロードな発光が現れた後に電界電子放出に伴う大気中の窒素発光が顕著に現れる様子を観測した。これらはインパクトイオン化で増殖された電子が電界放出し窒素を励起したことで説明できる。

研究成果（論文・学会発表・特許・受賞等） 学会発表

- ・永井正也，芦田昌明，川瀬啓悟，入澤明典，加藤龍好，磯山悟朗，冬木正紀，青木 順，豊田岐聡，”有機分子結晶の THz FEL パルスによるアブレーションのダイナミクス”，日本物理学会 2015 年秋季大会 16aCF-8: (関西大学千里山キャンパス，2015 年 9 月 16-19 日)
- ・青野信吾，永井正也，芦田昌明，入澤明典，川瀬啓悟，磯山悟朗，“ZnO ナノ微粒子の THz FEL パルスによる電子放出とインパクトイオン化の競合”，日本物理学会第 71 回年次大会 22aBH-11、(東北学院大学、2016 年 3 月 22 日)
- ・永井正也，“シンポジウム テラヘルツ・赤外領域強電磁場による極限非線形現象の光科学と応用展望 はじめに”，第 63 回応用物理学会春季学術講演会 19p-H135-1 (東工大大岡山キャンパス、2016 年 3 月 19 日)
- ・永井正也，芦田昌明，川瀬啓悟，入澤明典，加藤龍好，磯山悟朗，冬木正紀，青木 順，豊田岐聡，”有機分子結晶の THz FEL パルスによるアブレーションの励起波長依存性”，第 63 回応用物理学会春季学術講演会 22a-H135-11 (東工大大岡山キャンパス、2016 年 3 月 22 日)

イオン液体中での溶媒和電子のダイナミクス

高橋憲司^a, R. M. Musat^a, 近藤孝文^b, 神戸正雄^b, 吉田陽一^b

^a金沢大学理工研究域, ^b大阪大学産業科学研究所

(背景と目的)

イオン液体は、低蒸気圧、広い電気化学窓、難燃性、熱安定性などの特徴的な物性から、有機化学反応溶媒の代替のみならず、色素増感太陽電池など電気化学的デバイスでの利用も進められている。化学反応、電極での電子移動反応では、イオン液体中で生成する溶媒和電子が重要な役割を果たしている。しかしながら、イオン液体中の過剰電子の溶媒和過程およびその各段階における反応性については、未だ明らかになっていない。イオン液体中の過剰電子の溶媒和過程は、双極子-双極子相互作用と双極子配向のような典型的な分子液体とは異なり、イオンの並進移動が重要であると考えられている。速いサブピコ秒でイオンの慣性反応があり、ピコ秒からナノ秒にかけて、それに続く拡散、構造再構成、ケージ形成と変形等の反応が起きると考えられている。これまでの研究で、溶媒和前電子およびドライ電子が非常に反応性が高いことが分かっている。イオン液体は、低温にすることにより、粘性が高くなり、分子運動の顕著な低速化が可能である。本研究では、通常は観測できないピコ秒からナノ秒の時間領域の過剰電子の運動を、イオン液体試料を冷却することによって分子運動を低速化し、ナノ秒パルスラジオリシスを用いて溶媒和過程のダイナミクスを観測した。

(研究方法)

ナノ秒パルスラジオリシス実験は、大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設付属の

L バンド電子ライナックを利用した。エネルギー28 MeV、パルス幅 8 ns の電子線を試料に照射して活性種を誘起し、キセノンフラッシュランプの光をプローブとし、透過光を分光器に導き、シリコン (200 nm-1000 nm) 及び InGaAs(800 nm-1600 nm) フォトダイオードで検出し、オシロスコープで記録した。典型的な線量は、水標準試料で 118 Gy/pulse である。イオン液体は n-butyl-n-methylpyrrolidinium

bis(trifluoroethanesulfonyl)imide(P14-NTf2) (関東化学) を用いた。ドライオープン中で 60 度、72 時間真空乾燥し、アルゴンガスのバブリングにより脱酸素した。石英セル中の試料は、そのままクライオスタット (ユニソク Coolspek) 中で液体窒素気化ガスとヒーターにより温度制御されたブロックから熱伝導により冷却/加熱した。

(結果および考察)

Fig.1 に、ナノ秒パルスラジオリシス実験から得られた P14NTf2 中の溶媒和電子の $G \times \epsilon$ の温度依存性を示した。 $G \times \epsilon$ は、温度に比例した増加を示した。300K から 220K まで冷却すると溶媒和電子の生成量は、低温にするにつれて減少してほぼ 1/2 となった。溶媒の密度は 2 倍変化しないので、この事は、低温にするほど分子運動は遅くなるにもかかわらず、過剰電子が完全に溶媒和する前に反応して消滅していることを意味する。過剰電子の反応経路はいくつか考えられるが、一つは不純物との反応、もう一つは対で生成した親カチオン (もしくは中性ラジカル) との再結合 (ジェミネートイオン再結合) が考

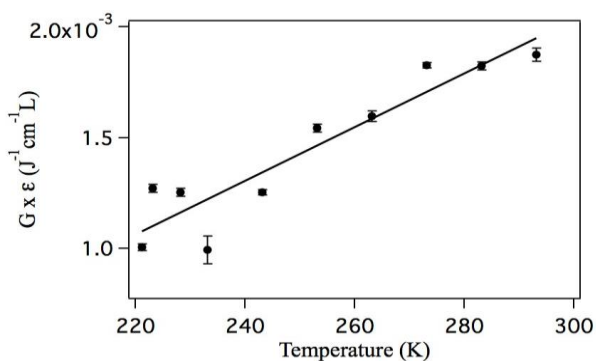


Fig.1. Estimated $G \times \epsilon$ value for the solvated electron in P14NTf2 as a function of the temperature.

えられる。イオン液体にオンサガー理論がそのまま適用できるかは不明であるが、低温にしても熱化距離は変わらず、オンサガー距離は増大するので、再結合の確率が増大し、逃れて溶媒和する確率は減少するとの定性的な説明は可能である。溶媒和過程を理解するために、電子溶媒和過程の時間挙動とスペクトル変化を詳細に測定した。Fig.2 に P14NTf2 中の溶媒和電子の低温でのナノ秒過渡吸収スペクトルを示した。パルスエンド付近では 1200nm に吸収極大を持ち、時間経過につれてブルーシフトした。ある時間におけるシフト量は低温で小さくなった。また、図中矢印のところに若干乱れた等吸収点が見られた。この事は、弱く溶媒和された電子から、強く溶媒和された電子へのシフトを伴った遷移を示唆している。ピーク位置の時間変化の温度依存性を取ると、2つの指数関数でフィッティングできた。この事は、溶媒和過程を2段階であることを示唆している。最初の速い過程は 10ns 程度であり、遅い過程は数 100ns に亘る。これは、アルコール中で見られるような2つの溶媒和経路によるものかもしれない。一つ目は、弱く溶媒和もしくは束縛された電子が生成する過程で、二つ目は、完全な溶媒和電子へと至る過程と考えられる。遅い過程が低温にするにつれて更に遅くなるのは、溶媒和過程が溶媒分子の回転等と関係していることを示唆している。しかしながら、溶媒和過程が、2つの機構による連続的な緩和なのか、状態間遷移かについては未だ結論が出ない。

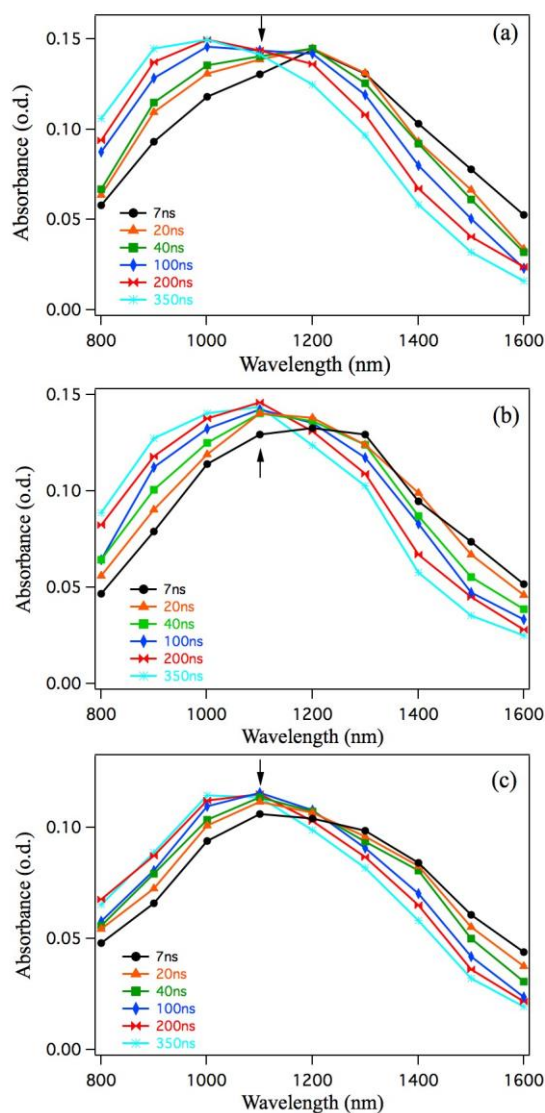


Fig.2 Time evolution of the measured absorption spectra in P14NTf2 sample, at -45degC (a), -50degC (b), -52degC (c).

研究成果 (論文・学会発表・特許・受賞等)

1. R. M. Musat, T. Kondoh, M. Gohdo, Y. Yoshida, K. Takahashi, Radiolytic Yields of Solvated Electrons in Ionic Liquid and Its Solvation Dynamics at Low Temperature, Radiat. Phys.Chem. accepted.

学会発表

- K. Takahashi, R. Musat, T. Kondoh, Y. Yoshida, Spectra and Solvation Dynamics of Excess Electron in Ionic Liquids, 13th Tihany symposium on radiation chemistry 2015, Aug. 29-Sep.3, 2015, Blatonalmadi, Hungary