The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	液体ベンゼン類のフェムト秒紫外レーザーアブレーション機構
Author(s)	畑中, 耕治
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155362
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

液体ベンゼン類のフェムト秒紫外レーザーアブレーション機構

Femtosecond Ultraviolet Laser Ablation Mechanism of Liquid Benzene Derivatives

畑　中　耕　治

HATANAKA, Koji

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻

Department of Applied Physics
Osaka University

1998

目　次

第１章　序論

1-1　緒言 1
1-2　フェムト秒レーザーアブレーションに関する研究の現状 3
1-3　本研究の背景、目的、意義 7
1-4　本学位論文の構成 11

第２章　10 Hz 高強度フェムト秒 $Ti^{3+}:Al_2O_3$ / KrF レーザーシステムの製作

2-1　緒言 13
2-2　フェムト秒 $Ti^{3+}:Al_2O_3$ / KrF レーザーシステムの製作 16
2-3　フェムト秒紫外レーザーパルスの時間幅測定 21
2-4　まとめ 24

第３章　ナノ秒、ピコ秒時間分解表面画像撮影によるレーザーアブレーションの観測

3-1　緒言 25
3-2　ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影
3-2-1　撮影システム 26
3-2-2　液体試料表面上方で観測されるレーザーアブレーション 28
3-2-3　アブレーションしきい値の決定 32
3-3　ピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影
3-3-1　撮影システム 34
3-3-2　液体試料表面上で観測されるレーザーアブレーション初期過程 36
3-3-3　過渡表面凹凸の定量的評価 39
3-4　まとめ 42

第４章　ピコ秒時間分解吸収分光測定によるアブレーション分子過程の解明

4-1　緒言 43
4-2　液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定法 43
4-3　フェムト秒レーザーアブレーション分子過程
4-3-1　ナノ秒時間領域におけるプローブ光の散乱 49
4-3-2　ベンジルラジカル生成機構に依存するアブレーション分子過程 53
4-4　まとめ 65

第５章　多段階励起によるアブレーション分子過程の解明

5-1　緒言 67
5-2　実験 69
5-3　ナノ秒レーザーアブレーション分子過程
5-3-1　溶液試料表面上方で観測されるレーザーアブレーション 72
5-3-2　アブレーションしきい値の決定 75
5-3-3　アブレーション分子過程の溶質濃度依存性 78
5-4　励起条件に依存するアブレーション分子過程 80
5-5　まとめ 83

第６章　総括 85

参考文献 89

業績リスト 95

謝辞 97

第１章　序論

1-1　緒言

光は，その漢字が火を頭にのせている巫女を象徴した文字だと言われているように（図1），[1]　古来より畏敬の対象であった．同時に光はわれわれの生活に密着した必要不可欠な存在となり，新たな発見や技術の進歩に伴い光源はランプや放電管へとその姿を変えてきた．更なる技術の進歩と量子力学の誕生に伴い，1960年，新たな光源としてルビーレーザーがMaiman[2]により開発された．単色性，高い指向性，高い可干渉性など従来の光にはない特徴を有するレーザーは，自身を基盤とする様々な新技術を創出してきた．その間，短パルス化，高強度化，高繰り返し化，短波長化，全固体化，省スペース化などをめざし，Qスイッチ法，モード同期法，パルス圧縮法などの様々な技術開発とともに，色素，種々のガラス，希ガスに代表される気体，半導体などをレーザー媒質とする多種多様のレーザーが開発された．[3]　今やその発振波長域は紫外光から遠赤外光までの広範囲にわたり，出力はテラワットレベルに達している．今なおその開発の勢いはとどまるところを知らず，1982年のMoulton[4]によるTi^{3+}:Al_2O_3レーザーの開発が近年における数フェムト秒時間領域（1 fs = 10^{-15} s，1秒間に地球を7周半する光が0.3 μmすすむ時間に相当する）における光物理，光化学の解明へのブレイクスルーとなり，その後のレーザー開発の勢いを一層加速させた．

図1　漢字“光”の成り立ち[1]

こうしたレーザー自体の開発は言うまでもなく，情報・通信，材料加工，計測，医療，エネルギー，環境など，現在われわれの生活を支える技術の多くはレーザーパルスと物質の相互作用に関する理解の上に成り立っている．近年の安定したフェムト秒レーザーの登場で，従来のナノ秒レーザーパルスによって得られた光と物質の相互作用に関する理解はその領域が飛躍的に広がった．[5]　位相緩和，分子内振動緩和，振動冷却，電子移動，反応などの超高速光物理的，光化学的緩和過程を直接的に観測することが可能となっただけでなく，その高輝度性を生かし高次高調波発生，自己位相変調，ソリトン，誘導ラマン散乱，自己収束，パラメトリック発振，レーザーチャネリング，電子の航跡波加速など，フェムト秒レーザーパルスと物質の相互作用の結果誘起される新たな現象に関する知見もこれまでに多く得られている．[6]

フェムト秒レーザーパルスを含めた高強度レーザーパルスと物質の相互作用の結果誘起される現象のひとつとして，試料自身の巨視的な形態変化現象を挙げることができる．これは固体液体の別なく共通して誘起される現象であり，はじめNambaら[7]によって"photoetching"，またSrinivasanら[8]によって"self-developing photoetching"と呼ばれる現象として報告された．その後，光強度に対してしきい値を持つ高強度レーザーパルス誘起形態変化現象として"Laser Ablation（レーザーアブレーション）*"と名付けられた．[9] その応用例として，当初考えられていたパターンニングにとどまらず，分子注入，[10] 製膜，[11] メモリー，[12] 半導体ナノワイヤーの作成，[13] 爆弾の解体[14]などが現在までに提案されている．

基礎的には，nmスケールの分子による光吸収に始まり，引き続きおこる多様な光物理的，光化学的緩和過程を経た後，μmからmmスケールの巨視的形態変化に至るという広い空間スケールにわたる動的な現象であることから，レーザーアブレーション機構の解明は極めて重要である（図2）．また光と物質の相互作用の観点からいえば，依然広範な未知の領域が残されている高強度レーザーパルスと物質の相互作用の結果固液の別なく共通して誘起される現象であり，レーザーアブレーション条件下における分子の緩和過程，すなわちアブレーション分子過程の解明は今後分子科学の新たな課題のひとつとなることは間違いない．これまで紫外光吸収に伴う電子励起状態が多様な光物理的，光化学的緩和過程を示す有機化合物のナノ秒紫外レーザーアブレーション分子過程に関して，Srinivasanら[15]やMasuharaら[16]による先導的研究によりその理解が深まりつつあり，現在までにモデルとして光熱過程と光化学過程が提案され両過程の相対的重要性が議論されてきた．前者は，分子が吸収した光エネルギーを無輻射失活によって熱エネルギーに直接変換することによって試

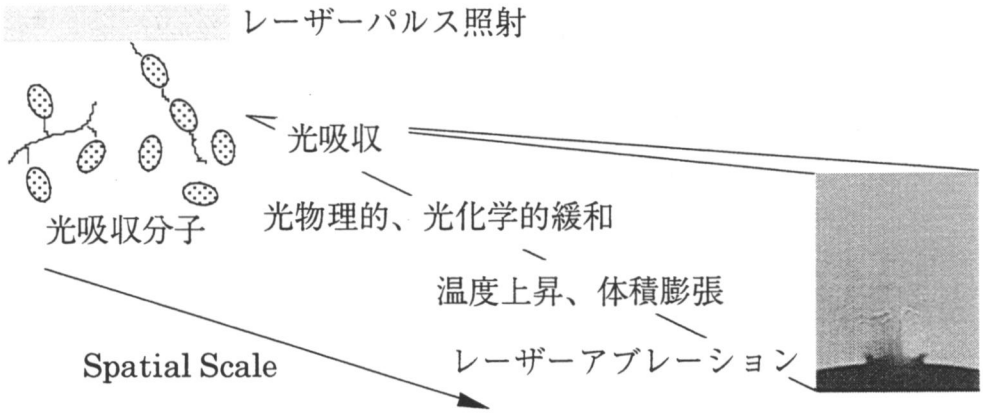


図2　原子，分子による光吸収からレーザーアブレーションに至る空間スケール

* アブレーションという単語は一般的には除去という意味で用いられるが，医学では切除もしくは剥離，地学では浸食や風化による削摩もしくは溶解や蒸発による氷河の消耗の意味で用いられている．また宇宙船などが大気圏に再突入する際に生じる船体表面の溶融・蒸発現象を言う場合もある．（松田徳一郎 監修，リーダーズ英和辞典（研究社，東京，1992））

料温度が瞬間的に上昇し，固体では融解，液体においては沸騰もしくは突沸が誘起されることによりレーザーアブレーションに至るというモデルである．大半のポリマーフィルムや，ピレンなどの光吸収分子を添加したポリマーフィルム，ピレンなどを溶かした溶液，[17] 銅フタロシアニン誘導体凝集フィルム[18]のナノ秒紫外レーザーアブレーションはこのアブレーション分子過程で説明されている．一方後者は，分子による紫外光吸収の結果，反応が誘起されラジカルなどの低分子量分子が試料表面で高密度に生成することにより瞬間的な体積膨張が誘起されレーザーアブレーションに至るとするモデルであり，本章第3節で述べる液体ベンゼン類やトリアゼンポリマー[19]といった反応性の高い有機化合物のナノ秒紫外レーザーアブレーションはこの過程で説明されている．

近年における安定なフェムト秒レーザーの開発により，フェムト秒レーザーアブレーションに関する研究も盛んになってきた．従来のナノ秒レーザーパルスの時間幅と比較して4-5桁も狭いレーザーパルスによるレーザーアブレーションにおいて，そのアブレーション分子過程がどのように変化するのか興味深い．つづいて現在までのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究を概観する．

1-2　フェムト秒レーザーアブレーションに関する研究の現状

フェムト秒レーザーアブレーションに関する研究は1987年のSrinivasanら[20]やStukeら[21]によるポリマーに関する報告以来急速に広がり，今や原著論文数にして90を優に越える．対象となる試料はCuやAuなどの金属，Siや$YBa_2Cu_3O_7$などの半導体や超伝導体，SiO_2やCaF_2，$LiNbO_3$などの誘電体，ポリメチルメタクリレートなどのポリマー，角膜や歯などの生体試料など，多岐にわたる．[22] 本節では代表的な例を取り上げ現在までのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究について概観する．

金属とレーザーパルスの相互作用は伝導電子の逆制動輻射過程によるレーザーパルスの吸収であり，レーザーアブレーションに関して言えばそれ以降に続く電子系の加熱，格子系へのエネルギー移動，試料内部への熱拡散が主たる過程であると考えられている．[22] 金属は熱伝導率が高く，ピコ秒程度で熱拡散長（$(D\ t)^{1/2}$，ここでDは試料の熱拡散係数，tはレーザーパルスの時間幅）が試料によるレーザーパルスの吸収長（α^{1}，ここでαは吸収係数）と同程度となるので，半導体やポリマーなどと比べてフェムト秒レーザーパルスの効果がより顕著になると考えられている．[22] 実際レーザーパルス照射後のスチールフォイル表面を電子顕微鏡で観察すると，ナノ秒レーザーパルス励起とフェムト秒レーザーパルス励起の場合では掘れた穴の表面の様子が大きく変化する（図3）．[23] ナノ秒レーザーパルス照射の場合（図3(a)），照射スポット周縁部に熱的損傷が顕著に観測されている．一方フェムト秒レーザーパルス照射の場合（図3(b)）はそのような熱的損傷は全く観測されず，レーザーパルス照射スポットに非常にシャープに穴があいているのがわかる．またア

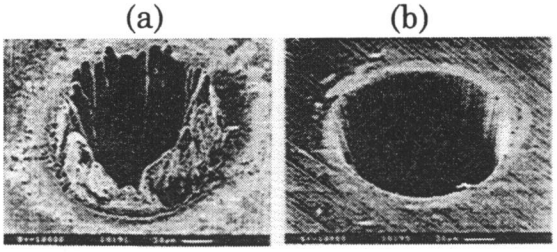


図3　レーザーパルス照射後のスチールフォイル表面の電子顕微鏡写真[23]
(a) 励起光の時間幅 = 3.3 ns，波長 = 780 nm，光強度 = 4.2 J/cm^2.
(b) 励起光の時間幅 = 200 fs，波長 = 780 nm，光強度 = 0.5 J/cm^2.

ブレーションしきい値に関しても，フェムト秒レーザーパルスによる場合はナノ秒レーザーパルスによる場合と比べて1/10程度に低下することが知られている．これらレーザーパルスの時間幅の広狭によるレーザーアブレーションの違いは，上述の熱拡散長とレーザーパルスの吸収長との長短関係で説明できる．ナノ秒レーザーパルスによる場合，レーザーパルス照射中において熱拡散が誘起され，結果として照射スポット周縁部に熱的損傷を誘起する．一方フェムト秒レーザーパルスによる場合は，熱拡散が誘起される前にレーザーパルス照射が終了し効率良いエネルギー注入が達成され，結果として照射スポット周縁部の熱的損傷は全くみられず，アブレーションしきい値は低下すると考えられている．

こうした理解の上に立ちStukeら[24]は固体In（300 K）および液体In（600 K）を試料とし，ナノ秒（15 ns）およびフェムト秒（500 fs）レーザー（248 nm）アブレーションにおいて発生する噴出物の質量測定を行い，相の違いに基づくレーザーアブレーションの違いを明確に示した（図4）．ナノ秒レーザーアブレーションの場合（図4(a)），熱拡散係数が液体のそれよりも2倍程度大きい固体の方がアブレーションしきい値は高い．一方フェムト秒レーザーアブレーションの場合（図4

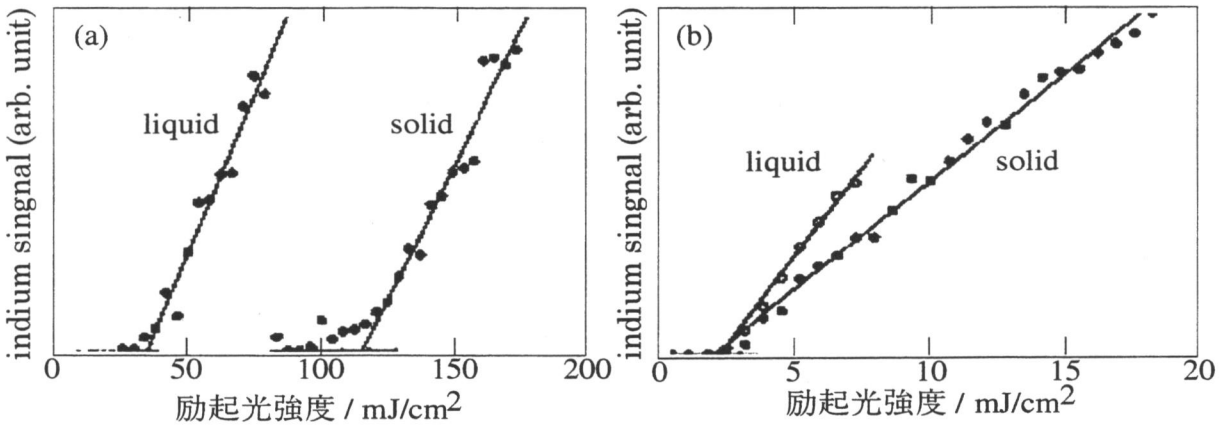


図4　固体および液体Inのレーザーアブレーションにおける噴出物量の励起光強度依存性[24]
ここで縦軸は噴出物の質量に相当する量である．(a) ナノ秒レーザーアブレーションの相依存性．
(b) フェムト秒レーザーアブレーションの相依存性．

(b)）は，原子によるレーザーパルスの吸収長が熱拡散長と同程度となることから，固液の別なくアブレーションしきい値は同じ値となる．しかし金属のレーザーアブレーションでは，固体→液体→蒸気という相転移を伴うため固体においては液体よりも余分の相転移エネルギーを必要とすることから，アブレーションしきい値以上における噴出物の量は少なくなると解釈されている．

またShankら[25]はフェムト秒レーザーパルス（80 fs, 620 nm）を励起光としてSi試料表面に集光照射し，同時にフェムト秒白色光をプローブ光として試料表面からの正反射光を画像として撮影，試料表面の溶融および蒸発を実時間で捉えることに成功している（図5）．励起光照射後1 ps程度まで照射スポットが白く写っているが（図5 (b)-(d)），これは試料表面の溶融により反射率が増加しているためと考えられている．さらに時間が経過すると励起光照射スポット中心部は黒くなり（図5 (e)）反射率が低下しているのが分かる．一方周辺部は白いままである（図5 (f)）．さらに時間が経過すると，励起光照射スポット中心部は再び白くなり，周辺部は黒くなる（図5 (g), (h)）．こうした励起光照射スポット中心部および周辺部で観測される反射率の低下は溶融Si表面からの噴出物によるプローブ光の散乱に起因していると，彼らは考えている．

金属や半導体以外の試料，例えばポリマーなどの有機化合物でもアブレーションしきい値の低下などレーザーパルスの時間幅の広狭によるレーザーアブレーションの違いに関する報告例は数多いが，大半は電子顕微鏡などによる表面観察など静的な観測手法を用いた例であり，時間分解測定を用いた報告例は非常に限られている．以下，その時間分解測定に関する報告例に限り紹介する．

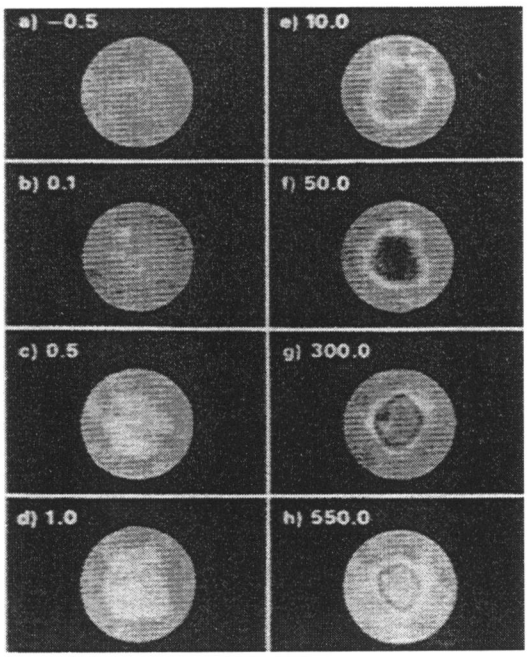


図5　Si表面の溶融，蒸発の時間分解正反射画像[25]
各フレームに示す数字は，励起光照射後の遅延時間（単位はps）を表す．

Bor ら[26]はフェムト秒レーザーパルス（500 fs, 248 nm）をポリメチルメタクリレート（PMMA）などのポリマー試料表面に集光照射し，同時にフェムト秒プローブ光（500 fs, 496 nm）を励起光照射スポットに照射，その正反射光強度をフォトダイオードで測定した．その一例を図 6に示す．励起光照射後 5 ps 程度で誘起されている反射率の急激な増加はプラズマ生成に起因すると考えられる．その後 10-20 ps 程度で反射率が減少し，20 ps を越えるともとの反射率よりも低下する．これはレーザーアブレーションによって試料表面に誘起された表面凹凸に起因すると考えられている．

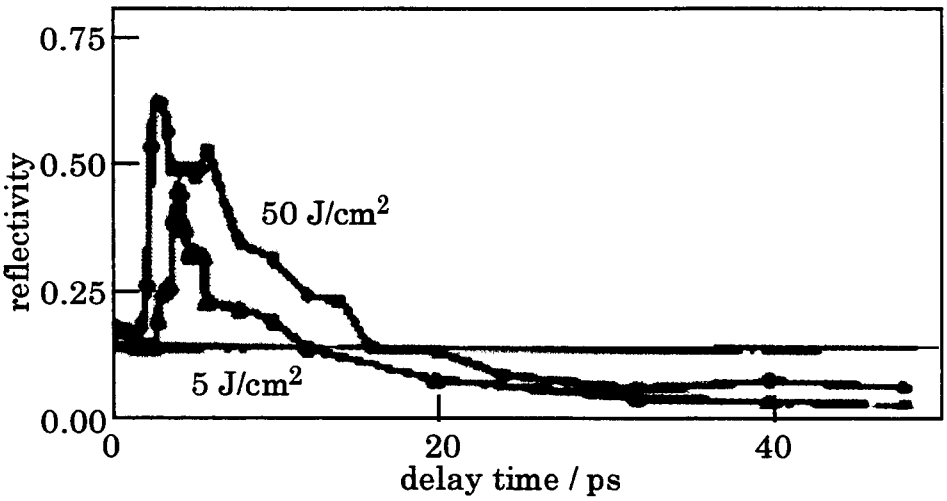


図6　PMMA のフェムト秒 248 nm レーザーアブレーション条件下時間分解反射率測定[26]

また Stuke ら[27]は PMMA などのポリマーのフェムト秒レーザーパルス（500 fs, 248 nm）によるダブルパルス励起（2 つのパルスの時間間隔を Δt とする）によるレーザーアブレーション実験を行い，掘れた穴の深さの Δt 依存性を明らかにした．これにより過渡種（フォトキャリアとも呼ばれる）による吸収係数の変化と解釈される incubation 効果を実験的に示している．その一例を図 7

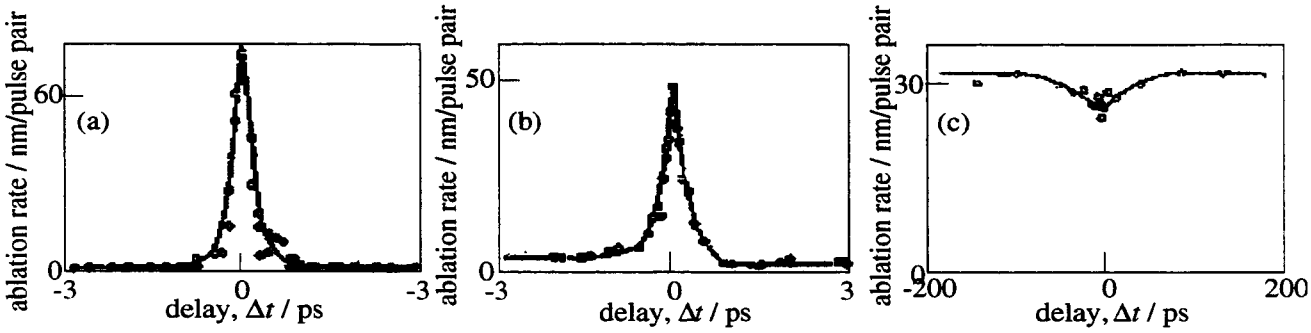


図7　ダブルパルス励起による掘れた穴の深さの変化[27]
(a) テフロン，励起光強度は(210+210) mJ/cm^2. (b) PMMA，励起光強度は(75+75) mJ/cm^2. (c) ポリイミド，励起光強度は(25+25) mJ/cm^2.

に示す．励起光の波長においてほとんど吸収がないテフロンやPMMAにおいて（図7(a), (b)），２つのパルスの励起光強度の合計がアブレーションしきい値をわずかに越えΔtが十分狭く２つのレーザーパルスが時間的に重なる時，２光子吸収に基づくレーザーアブレーションが誘起される．一方，テフロンやPMMAに比べて励起光の波長における吸収係数が遙かに大きいポリイミドにおいてΔtが狭く２つのパルスが時間的に重なる時，掘れた穴の深さはΔtが十分広い場合よりも浅くなる．第１のレーザーパルスで生成した過渡種の吸収係数が基底状態の吸収係数より大きくなり，結果としてレーザー光のしみこみ深さが浅くなったためと考えられる．

ここまで金属などを例に挙げフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究の現状を概観してきた．金属に限らず他の試料においても同様であるが，大半はレーザーパルス照射スポットの掘れた穴の深さ（エッチデプス）測定や電子顕微鏡などによる表面観察など，静的な観測手法を用いた研究例である．前節でも述べたように，原子および分子によるレーザーパルスの吸収に引き続いておこる光物理的，光化学的緩和過程を経てレーザーアブレーションが誘起されていることを考えれば，レーザーパルス照射後の原子および分子の挙動を実時間で観測する動的観測手法は不可欠である．とくに試料がポリマーなどの有機化合物の場合，分子による光吸収後の光物理的，光化学的緩和過程は無輻射失活や，イオン化，反応など多様であるにもかかわらず，Srinivasanらによる初の報告以来10年以上経過した現在においても，フェムト秒レーザーアブレーション条件下におけて分光測定を行った例は皆無でありレーザーアブレーション条件下における分子の緩和過程に関する理解は未だ得られていない．

1-3　本研究の背景，目的，意義

ここまで述べてきたように，レーザーアブレーションは原子や分子による高強度レーザーパルス吸収に引き続いておこる光物理的，光化学的緩和過程を経て誘起される現象であることから，アブレーション分子過程の解明は高強度レーザーパルスと物質の相互作用として極めて重要である．とくに試料がポリマーなどの有機化合物の場合，分子による紫外光吸収につづく光物理的，光化学的緩和過程は蛍光輻射，無輻射失活，イオン化，電子移動，反応など多様であり，また光強度が高いときは励起状態間相互作用も顕著になると考えられ非常に興味深い．

ナノ秒レーザーパルス励起によるレーザーアブレーションにおいては励起光の時間幅内で生成する過渡種による励起光の吸収が重要な過程となる（図8(a)）．例えばFujiwaraら[28]は，ピレンなどを光吸収分子として添加したPMMAフィルムのナノ秒248 nmレーザーアブレーション条件下において励起光の時間幅内で励起波長における過渡吸光度が変化することを実験的に示し，励起光の時間幅内で生成する過渡種による励起光の吸収およびその後の緩和過程がレーザーアブレーシ

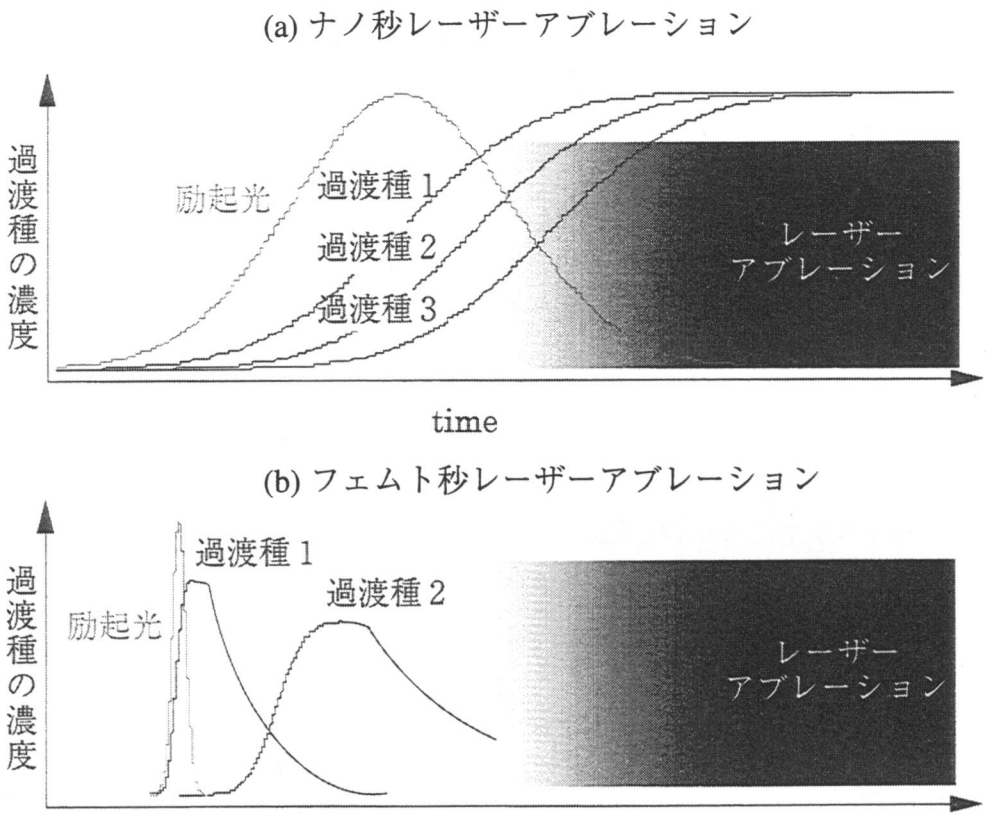


図8　レーザーアブレーション分子過程の励起光の時間幅に対する依存性

ョンを誘起する重要な過程であることを示した．また Fukumoto[29]は，アントラセンなどを光吸収分子として添加した PMMA フィルムのナノ秒 351 nm レーザーアブレーションにおいて，ナノ秒色素レーザーパルスを第2の励起光として試料に照射，その際掘れた穴の深さが色素レーザーパルスの波長に依存して変化することを明らかにした．またそのアクションスペクトルがアントラセンの最低励起三重項状態（T_1）の吸収スペクトルと一致することから，励起光の時間幅内に生成したアントラセンの T_1 による励起光の吸収およびその後の緩和過程がレーザーアブレーションを誘起する上で重要な過程であると報告している．さらに Fukumura ら[30]は，過渡種による励起光の吸収およびそれに続く無輻射失活過程を励起光の時間幅内で繰り返すという，いわゆる繰り返し多光子吸収過程（cyclic multiphotonic absorption）によって試料温度が上昇することによりレーザーアブレーションが誘起されることを，実験および数値計算によって明らかにした．

フェムト秒レーザーパルスの最たる特徴は言うまでもなくその時間幅の狭さにある．そのためフェムト秒レーザーパルスを励起光とするレーザーアブレーションにおいては，T_1 などの過渡種が生成する前にレーザーパルス照射が終了するためにナノ秒レーザーパルス励起の場合でみられた過渡種による励起光の吸収は考えにくい（図8(b)）．例えば上述のアントラセンは励起光を吸収しアントラセンの最低励起一重項状態（S_1）に遷移した後項間交差によってアントラセンの T_1 に遷移す

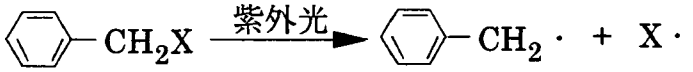
るが，その項間交差速度定数は $10^8\ s^{-1}$（10 ns）であるので，[31] フェムト秒レーザーパルスの時間幅内でアントラセンの T_1 が励起光を吸収することは考えられない．このことからフェムト秒レーザーアブレーション分子過程はナノ秒レーザーアブレーション分子過程とは大きく異なると考えられる．

これまで述べてきたポリマーは立体配座（conformation）などの複雑な分子構造を有し，強い分子間相互作用に起因する分子の絡み合い，結果として誘起されるガラス転移，セグメント運動，レプテーションなどがみられ，[32] レーザーアブレーションとアブレーション分子過程を直接関連づけて考察するための試料としては複雑である．一方液体塩化ベンジルや液体トルエン（図 9）などの液体ベンゼン類は，その分子構造は比較的単純で強く配向規制をもった分子間相互作用も考えにくい．また最も基本的な芳香族化合物のひとつであることからその基本的物理的，化学的性質に関する多くの知見がすでに得られている．

塩化ベンジル　　トルエン

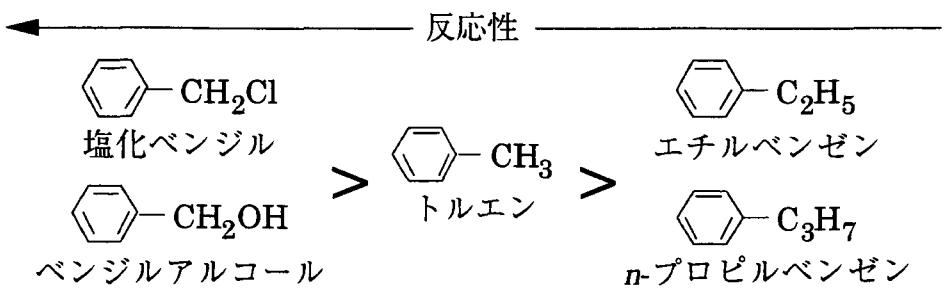
図9　液体試料

とくに紫外光との相互作用に関しては Porter ら[33]の放電管によるフラッシュフォトリシス実験に関する報告以来多くの報告例がある．液体ベンゼン類（ϕ-CH_2X，ここで ϕ はベンゼン環をあらわす）は紫外光を吸収し，C-X 結合が解裂することによってベンジルラジカル（ϕ-CH_2・，ここで・は不対電子をあらわす）を生成する．[33]



(1)

ここで X・は塩化ベンジルでは塩素原子を，トルエンでは水素原子をあらわす．また一連の液体ベンゼン類においてこの反応を起こす確率すなわち反応性の高低関係は次式に示すように求められている．[33]



(2)

これらの一連の液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションについてはTsuboiら[34]によってそのレーザーアブレーションの観測およびアブレーション分子過程に関する研究がすでに行われている．まずレーザーアブレーションを考察する上で最も基本的かつ重要なパラメーターであるアブレーションしきい値をナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法などにより定量的に決定し，その高低関係が式（2）に示されるベンジルラジカルを生成する反応性の高低関係で説明できることを明らかにした．[35] 例えば反応性がより高い塩化ベンジルのアブレーションしきい値（30 mJ/cm^2）が，反応性がより低いトルエンのアブレーションしきい値（35 mJ/cm^2）よりも低い．[35] 一方，ナノ秒レーザーアブレーションが熱的現象である場合にひとつの指標として採用されてきた沸点の高低関係とは無関係であった．例えば塩化ベンジルの沸点（180 ℃）はトルエンの沸点（110 ℃）よりも高いにもかかわらず，アブレーションしきい値は液体塩化ベンジルの方がより低い．またナノ秒レーザーアブレーション条件下における試料表面の上昇温度は次式により見積もることができる．[36]

$$\Delta T = \alpha F / \rho C \tag{3}$$

ここでαは吸収係数，Fは励起光強度，ρは試料の密度，Cは試料の比熱をあらわす．これにより求められる液体試料表面の到達温度（室温＋上昇温度）は液体試料の如何に関係なく，それぞれの沸点より低かった．[35] またレーザーアブレーション条件下におけるナノ秒時間分解吸収分光測定では，励起光強度がアブレーションしきい値のときベンジルラジカルによる吸収を観測した．[37] さらに励起光強度がそれぞれのアブレーションしきい値の時，生成したベンジルラジカルの濃度はおよそ0.05 Mと求められ液体試料の如何に関係なく一致した．[37] 以上の実験事実から一連の液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションは，過渡種の無輻射失活に基づく温度上昇によってではなく，液体試料表面に瞬間的に高密度に生成した低分子量分子に起因する体積膨張によって誘起されていると考えられている．

こうした背景および前節で述べたフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究の現状をふまえ本研究では，液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーアブレーション機構を種々の超高速時間分解測定法を駆使することによって明らかにすることを目的とする．

上述したように，試料自身の形態変化現象であるレーザーアブレーションの機構解明を行うためにはまずレーザーアブレーションの画像観測は必須である．Furutaniら[38]は種々のポリマーのナノ秒紫外レーザーアブレーション条件下におけるナノ秒時間分解干渉画像計測実験によって，レーザーアブレーションが励起光の時間幅内で誘起されていることを明らかにしている（図8(a)）．本研究で対象とする液体試料の場合，比較的弱い分子間相互作用のためにポリマーと比べてより早い時間領域においてレーザーアブレーションが誘起されることが期待される．このことからフェムト秒

レーザーパルスを画像観測におけるストロボ光とすることによって，ナノ秒レーザーパルスによっては得ることのできないレーザーアブレーション初期過程に関する詳細な情報を得られると考えられる（図8(b)）．そこで本研究では，従来より用いられてきたナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法に加えて，より高い時間および空間分解能を有すると考えられるピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法を新たに開発しレーザーアブレーションの画像観測に応用した．この表面画像撮影法により液体試料表面に誘起される凹凸に起因する表面光散乱画像をピコ秒の時間分解能で撮影することができ，レーザーアブレーション初期過程を詳細に明らかにすることが可能となる．

またこれまでのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究においてなされることがなかったアブレーション分子過程の直接的解明のためには，時間分解分光測定法が最も有力かつ基本的な手法である．液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーション条件下におけるナノ秒時間分解吸収分光測定では，レーザーアブレーションによってプローブ光が散乱され分子の光物理的，光化学的緩和過程に関する情報のみを抽出することは困難であった．[34,37] 一方フェムト秒レーザーパルスをプローブ光とした場合（図8(b)）は，レーザーアブレーションによってプローブ光が散乱されることなくレーザーアブレーションが誘起されるよりも早い時間における分子の光物理的，光化学的緩和過程を明らかにすることができる．これにより高強度レーザーパルスと物質の相互作用の結果誘起されるマクロな現象であるレーザーアブレーションを，ミクロな分子レベルでの現象を通して理解することがはじめて可能となる．そこで本研究では，液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システムを新たに製作しアブレーション分子過程の解明のために応用した．これによりこれまで不明であったピコ秒時間領域における液相中での塩化ベンジルおよびトルエンの光物理的，光化学的緩和過程を明らかにすることができるだけでなく，上述のナノ秒248 nmレーザーアブレーションの場合と比較検討することによりアブレーション分子過程における励起光の時間幅依存性を明らかにすることができる．

1-4　本学位論文の構成

本学位論文は全6章から構成される．

第1章では，現在までのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究を概観した上で本研究の背景，目的，意義を述べた．

第2章では，高強度フェムト秒248 nmレーザーパルスを得る上でTi^{3+}:Al_2O_3レーザーとKrFエキシマーレーザーの組み合わせが有効であることを示した後，本研究で励起光源として製作したフェムト秒Ti^{3+}:Al_2O_3/KrFレーザーシステムの構成要素，その特徴，実際のシステム運転における留意点を述べる．続いてフェムト秒紫外レーザーパルスの時間幅測定について概観した後，本レーザーシステムから得られるフェムト秒レーザーパルスの時間幅を透過型光学素子の影響を考慮して

計算により求める．

第3章では，励起光照射によって誘起される一連のレーザーアブレーションをナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法およびピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法を用いて明らかにする．前者では，液体試料表面上方で観測される液体試料表面の盛り上がり，衝撃波および噴出物の発生および伝搬，液体試料表面の揺れを観測し，さらにアブレーションしきい値を定量的に求め従来のナノ秒レーザーによるアブレーションしきい値と比較検討する．後者では，液体試料表面上でレーザーアブレーション初期過程として誘起される凹凸に起因する表面光散乱画像を撮影した結果について述べる．またこの過渡表面凹凸を表面ラフネスとして捉えフロスト板を参照試料とすることにより定量的に評価することを試み，数 10-数 100 nm オーダーの過渡表面凹凸がナノ秒オーダーで誘起されていることを示す．

第4章では，アブレーション分子過程を明らかにする上での時間分解吸収分光測定法の有用性を述べた後，本研究で製作した液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システムおよびその性能を示す．つづいて液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーション条件下における実験結果を示す．液体塩化ベンジルでは，励起光照射直後から生成するベンジルラジカルの緩和過程に着目しアブレーション分子過程を考察する．液体トルエンでは，トルエンの最低励起一重項状態およびエキシマー（励起2量体）の生成を確認し液体塩化ベンジルの場合と比較検討することにより，液体塩化ベンジルの場合とは異なるアブレーション分子過程を明らかにする．

第5章では，フェムト秒248 nm レーザーパルスによる液体トルエンのダブルパルス励起の結果を示した上で，ナノ秒レーザーパルスを照射することがフェムト秒レーザーパルスを連続的に照射することと等価であると見なすことができることを示す．そして，ナノ秒248 nm レーザーパルスによる塩化ベンジルなどのベンゼン類の希釈溶液のアブレーション分子過程について，溶質濃度の変化による励起過程の変化に着目することにより考察する．ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法および光音響法を用いてアブレーションしきい値を定量的に決定する．また時間分解過渡吸光度測定により励起光の時間幅内に生成する過渡種が励起光を吸収していることを実験的に示す．最後にベンゼン類希釈溶液における多段階励起に伴うアブレーション分子過程の変化について考察し，フェムト秒レーザーパルスによるシングルパルス励起過程におけるアブレーション分子過程の違いを明らかにする．

第6章では，本研究の総括を行い最後に今後の展望について述べる．

第２章　10 Hz 高強度フェムト秒 $Ti^{3+}:Al_2O_3$ / KrF レーザーシステムの製作

2-1　緒言

芳香族分子などπ電子系を有する有機化合物は紫外光領域に吸収を有することから，光吸収によって生成した分子の電子励起状態からの様々な光物理的，光化学的緩和過程を直接的測定により明らかにするためには紫外パルス光が不可欠である．紫外光を発生するレーザーはいくつか実用化されているが，[39] レーザーアブレーションの実験，研究を行う上では，少なくとも数-数 10 mJ/pulse の高い光強度で，かつ単発でパルスを発生することができるレーザーが必要とされる．これらの要求を満足する優れた光源としてエキシマーレーザーが広く使われてきた．われわれのグループもこれまでのナノ秒レーザーアブレーションにおける励起光源として，ナノ秒 KrF エキシマーレーザー（248 nm, 30 ns, ~ 400 mJ, Lambda Physik, Lextra200）を採用してきた．

前章の冒頭でも述べたように近年レーザー技術のめざましい発展がみられるが，現在のところ，単体で高強度フェムト秒紫外レーザーパルスを発生することができるレーザー発振器は存在しない．たとえば KrF エキシマーからの発光スペクトルのピーク波長は 248.6 nm，そのスペクトル幅は 550 cm^{-1} 程度である．[40] レーザーパルスの時間幅とスペクトル幅の間にはフーリエ関係が成り立つことから次式が成立する．

$$c \cdot \Delta k \times 10^2 \cdot \Delta t \geqq K \qquad (4)$$

ここで c は光速（m/s），Δk はスペクトル幅（cm^{-1}），Δt は時間幅（s），K はレーザーパルスの時間波形に依存した定数で Gauss 型で 0.441，sech 型で 0.315 である．[41] この式は数学的な類似性から不確定性関係と呼ばれることもあるが，量子力学とは関係なく，物理的には波動を記述する物理量に対する一般的関係である．この式から KrF エキシマーレーザーでは，フーリエ限界パルス（与えられたスペクトル分布により合成される最狭の時間幅を有するパルス）として時間幅 27 fs が得られると計算される．しかし，実際のエキシマーレーザーでは放電励起，電子ビーム励起を問わず利得の持続時間は 1 μs 以下で適当な過飽和吸収体がないこともあり，このような短時間でスペクトル幅全域においてモード同期を実現することは難しい．[42] 直接モード同期で得られる時間幅は 100 ps が限界であることから，[43] エキシマーレーザーから直接フェムト秒パルスを得ることは非常に困難である．

式（4）からも明らかなように，より狭い時間幅を有するレーザーパルスを得るためにはより広い波長領域におけるレーザー発振が必要で，かつ安定なモード同期を実現することが十分条件である．前章でも述べたように近年ではレーザーの全固体化がすすめられ，色素レーザーだけでなく遷

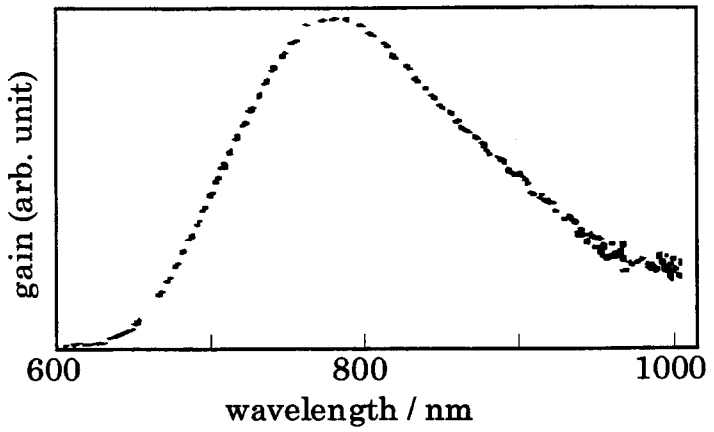


図10　Ti^{3+}: Al_2O_3 結晶の利得スペクトル[44]

移金属を添加した結晶を媒質とする波長可変レーザーが提案されている．[45] なかでも Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶は680-1100 nm（ピーク波長 ~800 nm）におけるレーザー発振が可能（図10）であり，[44] また高い熱伝導率および非線形屈折率を有することから，高強度励起条件下で誘起される自己収束（self focusing）にもとづくカーレンズモード同期が可能である．[46] カーレンズモード同期は，レーザー共振器内に新たな光学素子を挿入する必要がなく，共振器長や発振波長によらず安定なモード同期を実現する手法である．これらのことから Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶はフェムト秒レーザー媒質として非常に優れており，今やフェムト秒レーザーといえば Ti^{3+}:Al_2O_3 レーザーを意味すると言っても過言ではない状況にある．しかし一般的な Ti^{3+}:Al_2O_3 レーザー発振器から得られるレーザーパルスの光強度は高々nJ/pulse オーダーであることから，レーザーアブレーションに関する研究を目的とする場合は増幅する必要がある．

フェムト秒レーザーパルスの増幅では増幅器において，（i）利得スペクトル幅がフェムト秒レーザーパルスのスペクトル幅より広く，（ii）高エネルギー増幅を実現するため飽和エネルギー強度が高く，(iii) 非線形光学効果を抑制するため媒質の非線形屈折率が低い必要がある．[47] Ti^{3+}: Al_2O_3 結晶に関して，（i）についてはすでに述べたとおりであり，（ii）についても一般に固体レーザーは色素レーザーやエキシマーレーザーに比べて飽和エネルギー強度は高い．[47]　(iii) についてはCPA（chirped-pulse amplification，チャープパルス増幅，図11）[48]を採用し，Ti^{3+}:Al_2O_3 レーザーから得られるレーザーパルスのピーク光強度を低くすることで回避できる．またエキシマーレーザーや色素レーザーよりもその誘導放出断面積が小さいことから，増幅時に真のパルスの背景光として問題となる自然放出増幅光（ASE, amplified spontaneous emission）も誘起されにくい．こうした背景からフェムト秒レーザーパルスの増幅においても Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶が適当と言われている．また実際の増幅方式としては，前置増幅としてエネルギー取り出し効率が高くレーザービームの空間プロファイルがよいとされる再生増幅を，また後置増幅として高いシングルパス利得を得ることができるマルチパス増幅が提案されている．この方式を用いても最終的に得られるフェムト秒レー

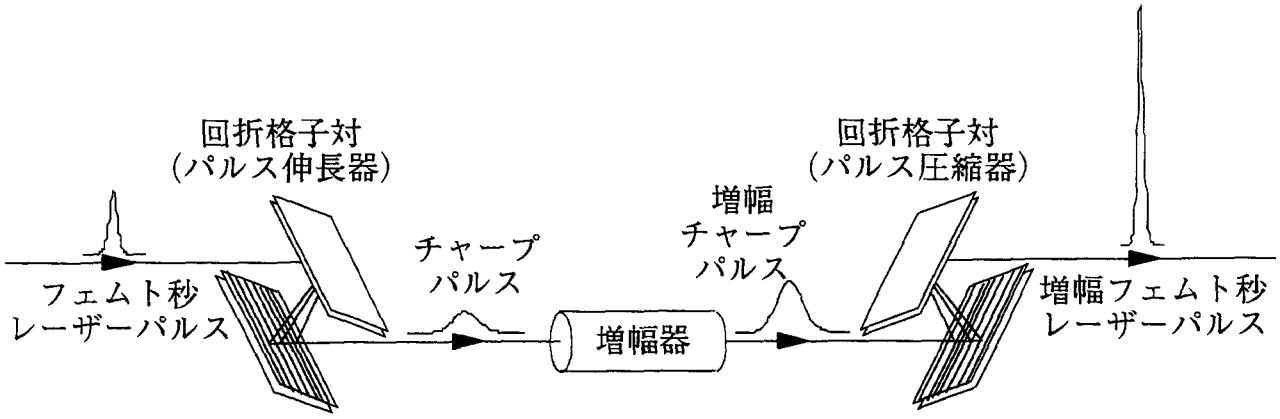


図11　フェムト秒レーザーパルスのチャープパルス増幅

ザーパルスの光強度は数 mJ/pulse であり，波長変換することにより得られる3倍波の光強度は数 100 μJ/pulse 程度となる．実際のレーザーアブレーションの実験で用いるレーザーパルスの光強度としては依然不十分であり，更なる増幅が必要とされる．

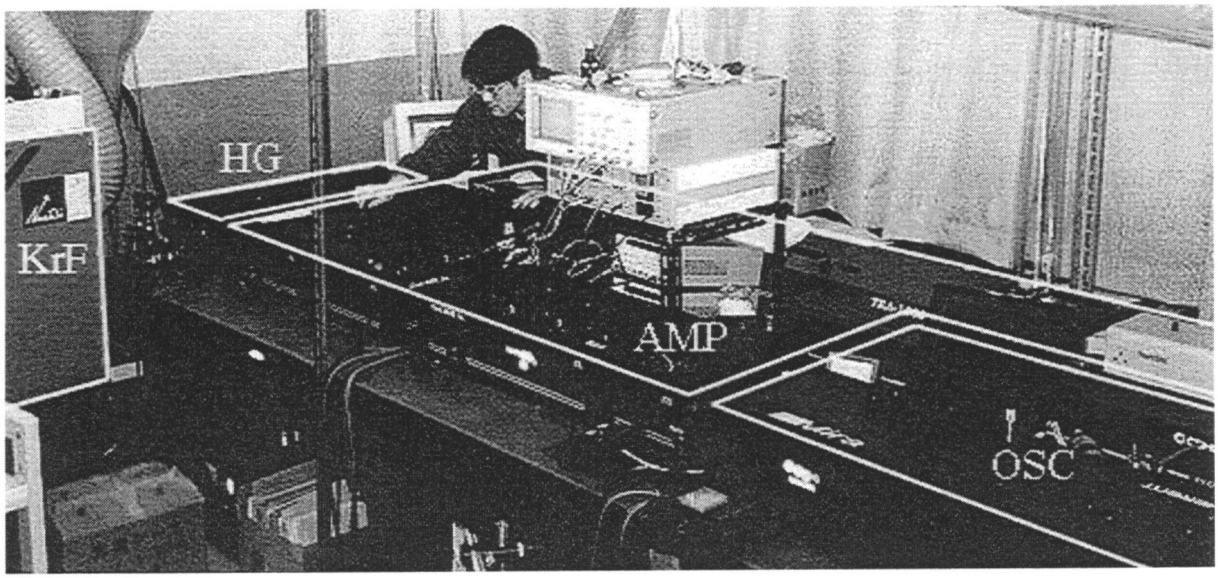
波長が紫外光領域である3倍波の更なる増幅のためには，紫外光領域に発振波長を有するレーザーを増幅器として用いることが具体的工夫として考えられる．本章冒頭でも述べたように，発振波長が紫外光領域にあり安定した運転が期待できるのはエキシマーレーザーである．実際その増幅器としての性能は優れている．広帯域，高利得はもちろんのこと，気体レーザーであることから自己位相変調などの非線形現象も起こりにくい．また大口径化も容易である．一方，誘導放出断面積が大きいことからエキシマーレーザーによる多段増幅は背景光として問題となる ASE の増幅を招く可能性も考えられ，増幅器として採用する上で注意を要する．

以上の考察をふまえ本研究では，既存のレーザーである Ti^{3+}: Al_2O_3 レーザーと KrF エキシマーレーザーなどを組み合わせることにより，高強度のフェムト秒紫外レーザーパルスを発生するレーザーシステムを製作した．続いてレーザーシステムの詳細について述べる．

2-2　フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3 / KrF レーザーシステムの製作

本研究で製作した 10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3 / KrF レーザーシステムは大別して発振器，増幅器，高調波発生器および KrF エキシマー増幅器から構成される（図 12）．以下，各構成要素についてその特徴，実際のシステム運転における留意点などを述べる．

(a)



(b)

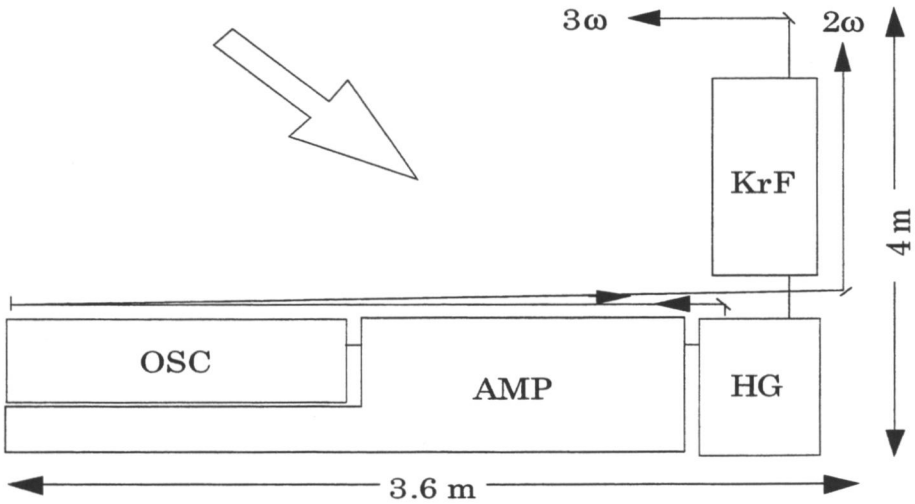


図12　10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーシステム
(a) 外観写真．(b) ブロック図．OSC：発振器，AMP：増幅器，HG：高調波発生器，KrF：KrF エキシマー増幅器．白矢印の方向から撮影した写真が(a)に相当する．

[発振器]

発振器（図 13）は励起光源となる Ar^+レーザー（Coherent, Innova310, CW, multimode, 8W）と発振器となるカーレンズモード同期 Ti^{3+}:Al_2O_3 レーザー（Coherent, MIRA900B）で構成される．これによりフェムト秒レーザーパルス（100 fs, 745 nm, 300 mW, 76 MHz）を得た．

発振器は，レーザーシステム全体の安定性を大きく左右することから，それ自身の高い安定性（波長，光路，繰り返し周波数）が要求される．しかし図 10に示すように，Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶による波長 745 nm でのレーザー発振はその利得がより低いことから，利得スペクトルのピーク波長である 780 nm や 800 nm で発振させるよりも不安定であることが予想される．また励起光の光路や光強度のふらつきも発振器の安定性に大きく影響する．実際，780-800 nm での発振と比較してその安定性は低く，実験中は発振波長およびそのスペクトル幅を分光器（Ocean Optics, PS1000 もしくは Hamamatsu Photonics,PMA50）で常に監視するとともに，Ar^+レーザーの光路を微調することにより発振器の安定性を保つよう十分注意を払った．励起光強度に関しては，Ar^+レーザー内部に有する補償機構により安定化を図った．

現在では励起光源として省スペース型の半導体レーザーも市販されており，Ar^+レーザーと比べてより高い安定性が望める．また励起光源の光路のふらつきを外部から強制的に補償するための機器（Clark-MXR Inc., PointMaster）も市販されており，これにより Ar^+レーザーのウォーミングアップに必要とする時間が大幅に短くなるだけでなく，発振器全体の安定性も向上することが報告されている．こうしたレーザーを導入することにより本レーザーシステム全体の更なる安定化，省スペース化を達成することができると考えられる．

図 13中に示すフォトダイオードでレーザーパルストレインを観測し，システム全体のマスタークロックとして後述の増幅器にその信号を送る．詳細は後述する．

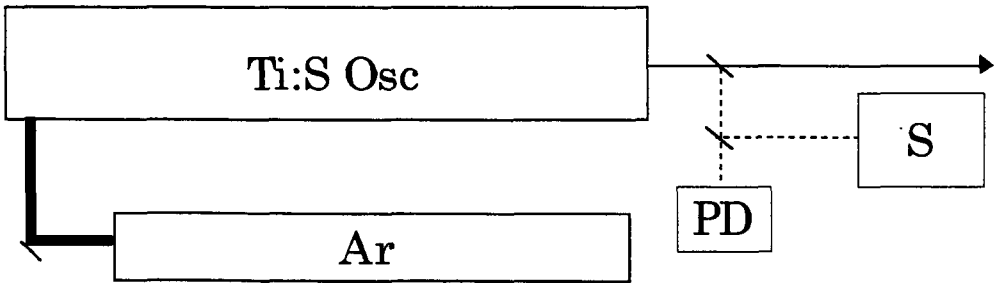


図13　発振器
Ar : Ar^+レーザー，Ti:S Osc : Ti^{3+}:Al_2O_3 レーザー，S : 分光器，PD : フォトダイオード．

[増幅器]

増幅器（図 14）は励起光源となる Nd^{3+}:YAG レーザー（2 倍波，Continuum, Surelite I, 8 ns, 532 nm, 900 mW, 10 Hz）と CPA 増幅器（Clark-MXR Inc., CPA-10）から構成され，CPA 増幅器はさらにパルス伸長器（stretcher），再生増幅器（regenerative amplifier），4パス増幅器（4-pass amplifier），パルス圧縮器（compressor）から成る．発振器からのフェムト秒レーザーパルスを凹面鏡と回折格子からなるパルス伸長器に導入し時間幅を 75 ps 程度に広くした上で，偏光子およびポッケルスセルを用いて再生増幅器内に導入する．このときフォトダイオード（図 13）で得られるマスタークロック信号（76 MHz）とディレイパルスジェネレーター（Stanford Research Systems Inc., DG535）からの信号（10 Hz）をディレイパルスジェネレーター（Clark-MXR Inc., DT505）に送り，そこで得られる AND 信号をポッケルスセルの電圧印加ユニットの外部トリガー信号とする．同時に別の AND 信号を Nd^{3+}:YAG レーザーの外部トリガー信号としフェムト秒レーザーパルスの再生増幅器への導入の同期を行う．さらに別の AND 信号を後述する KrF エキシマー増幅器の放電のための外部トリガー信号とする．再生増幅器で光強度を 50 万倍程度に増幅した後，4パス増幅器に導き 5-10 倍程度の増幅を行う．ここで十分な増幅を行った上でパルス圧縮器に導入し，増幅フェムト秒レーザーパルスを得る．両増幅器においては，Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶に負荷を与えることなく効率よい増幅を行うために，Nd^{3+}:YAG レーザーの 2 倍波をビームスプリッターで 2 光束に分けた後結晶の両側から照射している．また中心波長を 745 nm とするフェムト秒レーザーパルスの Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶による再生増幅過程において中心波長の長波長側へのシフトが報告されており，[49] この波長シフトを抑制するために再生増幅器内に複屈折フィルターを挿入した．

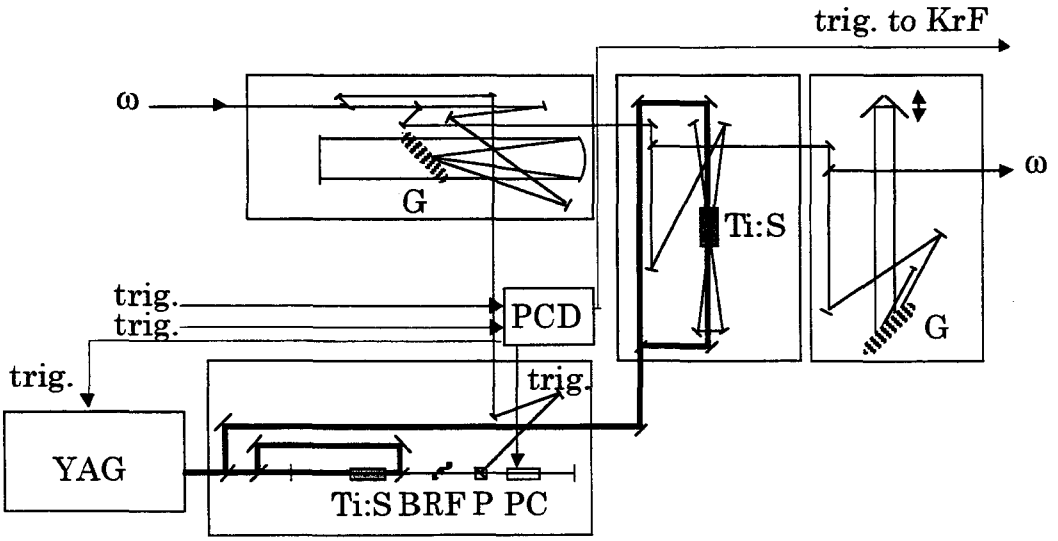


図14　増幅器

G：グレーティング，YAG：Nd^{3+}:YAG レーザー，Ti:S：Ti^{3+}:Al_2O_3 結晶，BRF：複屈折フィルター，P：偏光子，PC：ポッケルスセル，PCD：ポッケルスセルドライバー，trig.：外部トリガー信号．

[高調波発生器]

増幅フェムト秒レーザーパルスを高調波発生器（Clark-MXR Inc., Stork）内に導入し，非線形結晶（BBO, β-BaB_2O_4）を用いて２倍波（372 nm）および３倍波（248 nm）に波長変換した．ここで得られる３倍波をつづく KrF エキシマー増幅器で増幅する．２倍波は時間分解表面散乱画像測定（第４章）や時間分解吸収分光測定（第５章）において白色光生成用の励起光源として用いる．

[KrF エキシマー増幅器]

高調波発生器で発生させた３倍波（248 nm）の光強度をさらに増幅するために，KrF エキシマー増幅器（Lambda Physik, COMPex102, 10 Hz）を用いた．ここではエキシマーレーザーのチャンバーの片端についている全反射鏡をガラスに交換し，さらに単体ではレーザー発振しないように両端についているガラスの向きをわざとずらしている．そのため本来レーザーである装置を“増幅器”と呼んでいる．またガラスも商品としてはMgF_2を用いているが，CaF_2に交換した．MgF_2と比べて機械的耐久性は劣るものの色中心（格子欠陥）が生成しにくく光学的安定性はより優れていることから，[39] CaF_2はフェムト秒 248 nm レーザーパルスの増幅を行う上でより理想的である．[50] 一般的に商品としてのエキシマーレーザーは放電励起型であり，[51] 高利得を得るために空間的に均一にかつ瞬間的に励起する必要があり，チャンバーは発振軸方向に細長い形状となる．このような増幅媒体中でフェムト秒 248 nm レーザーパルスの高効率増幅を実現するためにはいくつかの工夫が必要となる．ひとつには前節でも述べた背景光として問題となる ASE を増幅することなく，真の被増幅光であるフェムト秒 248 nm レーザーパルスだけを効率よく増幅する必要がある．ASE は自然放出光であることから，その放射立体角は大きい．そのため図 15(b)に示すいわゆる off-axis 増幅[52]を行い，ASE と被増幅光を空間的に分離する必要がある．この目的のためにチャンバー両端についているガス循環用の蛇腹状のガイドを加工し，増幅媒体により大きな角度でフェムト秒 248 nm レーザーパルスを入射させた．次に光路長を伸ばすだけでなくディレイパルスジェネレーターから送られてくる外部トリガー信号でエキシマーレーザーを動作させるときに生じる電気的なジッターの問題を回避するために，一回の放電励起中に３回フェムト秒 248 nm レーザーパルスが増幅媒体を通過するようにミラーを配置した（3-pass 増幅，[52] 図 15 (c)）．この 3-pass off-axis 増幅を行うことにより増幅が飽和することで出力光強度が安定し，かつ ASE フリーのフェムト秒 248 nm レーザーパルスを得ることができる．

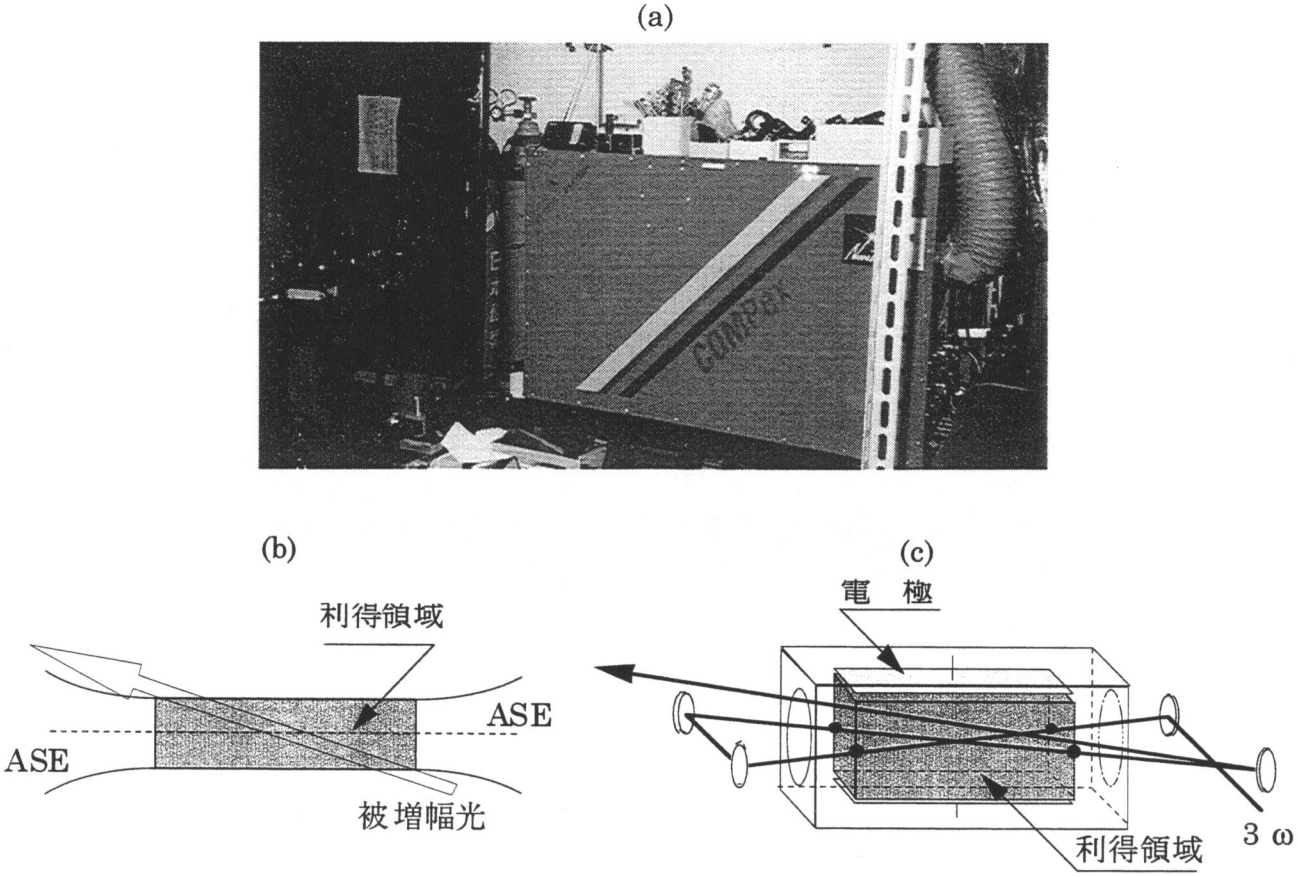


図15　KrF エキシマー増幅器
(a) 外観写真. (b) off-axis 増幅. (c) 3-pass off-axis 増幅のためのミラーの配置. [52] (b)は(c)を上から見た図に相当する.

以上，本研究で製作したレーザーシステムの構成要素などについて述べた．最終的に得られるフェムト秒 248 nm レーザーパルスの光強度は，ジュールメーター（Molectron, energy max 400 もしくは Gentec, ED-500）もしくはパワーメーター（Gentec, TPM-300）で測定し，10-15 mJ/pulse であった. 繰り返し周波数は 10 Hz である. また背景光として問題となる ASE との光強度比は 100:2 程度である．レーザーパルスの時間幅に関しては次節で詳述するが，およそ 300 fs であると考えている．このレーザーシステムの更なる安定を図るためレーザーシステムは空調および除湿装置を備えたクリームルーム内に設置した．通常室温は 21 ℃，湿度は 30 %以下である．

2-3　フェムト秒紫外レーザーパルスの時間幅測定

フェムト秒レーザーパルスを特徴づける値はその時間幅である．ナノ秒紫外可視レーザーパルスの時間幅は，高速フォトダイオードで光検出しそれをストレージオシロスコープで観測することにより測定することができた．しかし通常電気的応答は高々100 ps 程度であり，ピコ秒以下の時間幅を従来の方法によって測定することは不可能である．色素レーザーなどの登場によりピコ秒レーザーパルスの時間幅測定に関する技術は飛躍的に進歩し，一部，フェムト秒レーザーパルスの時間幅測定にもそのまま利用されている．例えば第２高調波発生法，２光子蛍光法，カーゲート法などである．[42,53] またフェムト秒レーザーパルスにおいては時間幅内の位相に関する情報（いわゆるチャープ）も重要であり，その測定法としてフリンジ分解第２高調波発生法などが挙げられる．[42] 本レーザーシステムから得られる基本波（745 nm）の時間幅は，カーゲート法を応用した周波数分解光ゲート法（FROG; frequency-resolved optical gating）[54]に基づく時間幅測定装置（Clark-MXR Inc., FRG-1）を用い，およそ 120-150 fs と測定された．

これらの測定法をそのまま高強度フェムト秒 248 nm レーザーパルスの時間幅測定に用いることはできない．例えば第２高調波発生法を用いた場合，248 nm の第２高調波の波長は 124 nm であり，非線形結晶として通常用いられる KDP（KH_2PO_4）や BBO などは 200 nm 以下に吸収があることから測定できない．[55] こうした方法に代わるフェムト秒紫外レーザーパルスの時間幅測定法として，トリメチルアミン，[56] NO[57]などによる多光子イオン化，Ar による第３および第５高調波発生および４光子イオン化，[58] 石英，[59] Xe_2，[60] CaF_2[61]などによる２光子蛍光，XeF による３光子蛍光，[62] 石英の２光子吸収に基づく電気伝導率の変化，[63] 干渉光学系を用いた BaF_2 による２光子蛍光，[64] ダイヤモンドによる２光子吸収など，[65] 様々な非線形現象を利用した方法がこれまでに報告されている．

本研究においてもレーザーシステムから得られる３倍波（248 nm）の時間幅測定を CaF_2 の２光子蛍光を用いて測定することを試みたが，レーザーパルスの光強度が高すぎるなどの要因から正確に測定することはできなかった．これまでに Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーについてはいくつか報告例があり，Watanabe ら[66]は KrF エキシマー増幅器において 4-pass off-axis 増幅するレーザーシステムで，基本波および３倍波の時間幅をそれぞれ 180 fs，300 fs と報告している．また Rhodes ら[67]は２つの KrF エキシマー増幅器を用いたレーザーシステムで，基本波３倍波の時間幅をそれぞれ 85 fs，180 fs と報告している．これらの報告例と比較検討した上で，本レーザーシステムから得られる３倍波の時間幅はおよそ 300 fs 以下であると推定される．

第３章および第４章で述べる実際の実験においては，レーザーシステムから得られる３倍波（248 nm）を透過率が異なる透過型減光板（誘電体多層膜を蒸着した合成石英板）を偶数枚用いることにより光強度を調整し，空間的に光強度が均一な部分を開口（8×8 mm^2）で選択した後励起光と

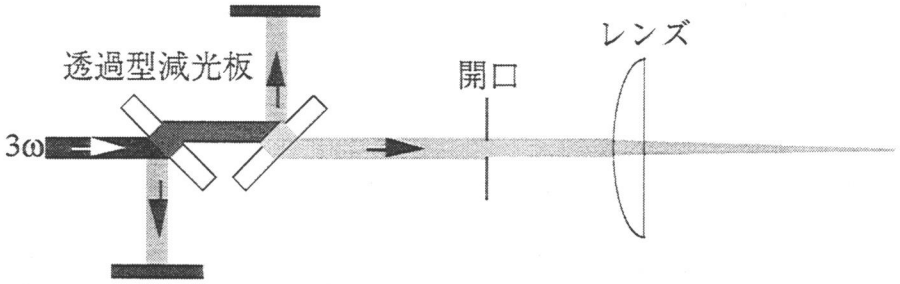


図16　透過型減光板による光強度の調整とレンズによる集光

した（図16）．ここで減光板を偶数枚用いるのは屈折による光路の変化を相殺するためである．この励起光をレンズ（f = 30 cm）で集光し液体試料表面に照射した．このように高強度フェムト秒 248 nm レーザーパルスが減光板やレンズなどの分散素子を通過すると，時間的および空間的分散効果によりレーザーパルスの時間幅およびスペクトル幅に変化が生じることが知られている．以下，これら2つの効果について考察する．

減光板などの光学素子は通常紫外可視光領域では正の郡速度分散を有する．フーリエ限界パルスもしくは時間経過とともにその周波数成分が大きくなるフェムト秒レーザーパルス（いわゆるアップチャープパルス）がこうした正の群速度分散を有する分散素子を通過すると，その時間幅は広がる．[41]　さらにレーザーパルスのピーク光強度が高くなるとカー効果に起因する自己位相変調も誘起され，レーザーパルスのスペクトル幅も広がる．[41]　またレーザーパルスの時間幅が十分に狭いときは自己急峻化も誘起され，レーザーパルスの時間幅およびスペクトル幅の変化は非常に複雑となる．[41]　そこで，時間幅 300 fs，波長 248 nm，スペクトル幅 0.8 nm，光強度 3 mJ，ビーム径 1.5 cm，チャープ量 2 s^{-2} のレーザーパルスが，厚さ 2.4 cm の合成石英板を通過した場合のレーザーパルスの時間幅およびスペクトル幅の変化に関する数値計算[68,69]を，2次から5次までの群速度分散，自己位相変調，自己急峻化を考慮して行った．図17に示すように合成石英板を通過したレーザーパルスの時間幅は 480 fs と計算されるが，この計算では減光板による光強度の低下は考慮していない．レーザーパルスの光強度が高いほど自己位相変調によるスペクトル幅の広がりは顕著になり，結果として光学素子の群速度分散の寄与により時間幅も広がる．減光板によるレーザーパルスの光強度の低下を考慮すればこうした寄与は考えにくくなることから，実際のレーザーパルスの時間幅は計算結果よりも狭くなると考えられる．

減光板のような平行平板な光学素子を通過するフェムト秒レーザーパルスでは，上述の時間的分散効果のみを考慮すればよい．しかしレンズなどの空間的な厚みの違い，言い換えれば位置によって光路長が異なる光学素子を通過するときは，空間的な分散効果も考慮する必要がある．ここでレーザーパルスがレンズ（半径 $= r_0$）をその光軸からの距離が r である位置において通過した後の波面と位相面の時間的距離の違い（ΔT）は次式により求められる（図18）．[70]

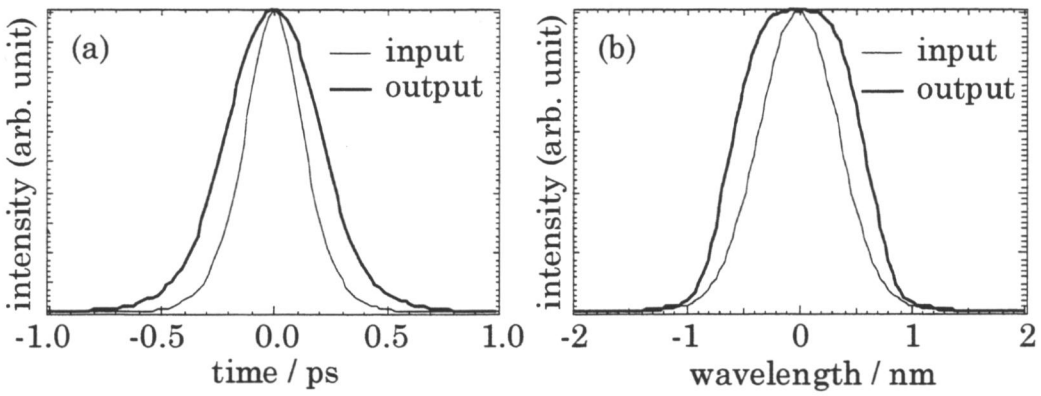


図17　分散素子を通過することによるフェムト秒 248 nm レーザーパルスの時間幅とスペクトル幅の変化に関する数値 計算結果.

(a) 時間幅. (b) スペクトル幅. input : 入射光（時間幅 300 fs, 中心波長 248 nm, スペクトル幅 0.8 nm, 光強度 3 mJ, ビーム径 1.5 cm, チャープ量 2 s^{-2}）, output : 計算結果（時間幅 480 fs, スペクトル幅 1.2 nm）.

$$\Delta T(r_0, r) = (r_0^2 - r^2)(-\lambda \cdot dn/d\lambda) / [2cf(n-1)] \tag{5}$$

ここで λ は通過するレーザーパルスの波長, n は波長 λ におけるレンズの屈折率, c は光速, f はレンズの焦点距離である. 実験では直径 3 cm, 焦点距離 30 cm の合成石英製平凸レンズを使用した. ここで $n = 1.509$, $-\lambda \cdot dn/d\lambda = 0.1375$ として, [71] 開口（8×8 mm^2）によって整形されたフェムト秒 248 nm レーザーパルスがこのレンズを通過することで生じる波面のゆがみによる時間幅の広がり（Δt）を位相面がレンズを通過後も平面であると仮定し式（5）により近似的に求めると, およそ 24 fs と計算される.

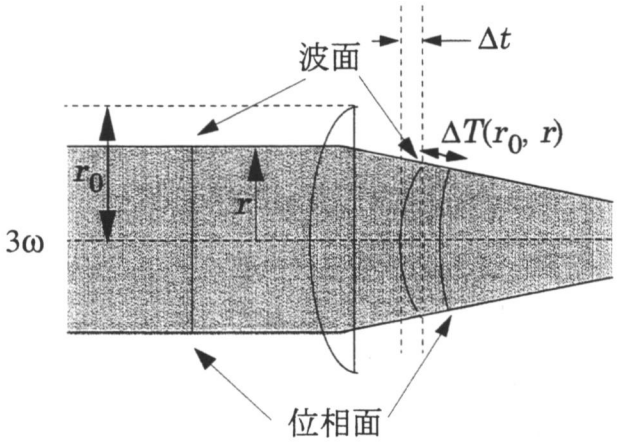


図18　フェムト秒レーザーパルスがレンズを通過することによるの波面のゆがみ[70]

以上の考察および計算結果より，本レーザーシステムより得られる3倍波（248 nm）が減光板を通過すればその時間幅は最大480 fs程度に広がり，またレンズで集光することにより20 fs程度広がることが明らかとなった．よって本研究で用いる励起光の時間幅はおよそ300-500 fsであると推定される．

2-4　まとめ

本章では，本研究で製作した10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーシステムについて，その構成，実際のシステム運転における留意点などを述べた．このレーザーシステムにより，時間幅300-500 fs，波長248 nm，光強度10-15 mJ/pulse，繰り返し周波数10 Hzのフェムト秒レーザーパルスを得ることができる．つづく第3章および第4章の実験における励起光源およびストロボ光やプローブ光である白色光を生成するための光源として使用する．

第３章　ナノ秒，ピコ秒時間分解表面画像撮影によるレーザーアブレーションの観測

３-１　緒言

第１章で述べたように，レーザーパルスと物質の相互作用の結果さまざまな非線形現象が誘起されるが，他の非線形現象ではみられないレーザーアブレーションの特徴は分子の光物理的，光化学的緩和過程にとどまらず最終的に固体では穴があいたり液体では液滴の飛散に至ることにある．これまでのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究では Shank ら[72]により行われたフェムト秒時間分解正反射画像撮影法がこれまでに報告された唯一の動的観測手法であり，報告例の大半は電子顕微鏡などによる固体表面の静的観測手法による結果である．アブレーション分子過程を明らかにする上で，試料表面が盛り上がり始める時間，その空間スケール，衝撃波や噴出物の発生および伝搬など一連のレーザーアブレーションを明らかにすることは，次章で述べるピコ秒時間分解吸収分光測定による過渡種の同定およびその光物理的，光化学的緩和過程解明とあわせて極めて重要である．またレーザーアブレーション機構を考察する上で最も基本的かつ重要なパラメーターであるアブレーションしきい値の決定のためには，レーザーアブレーションが過渡的である液体の場合，必然的にレーザーパルスを用いた表面非接触時間分解観測法が不可欠となる．

こうした背景をふまえ本章では，一連のレーザーアブレーションを２種類の時間分解表面画像撮影法を用いることにより明らかにする．前半では，液体試料表面上方で観測される一連の現象を時間および空間分解能がそれぞれ 20 ns，10 μm 程度であるナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法によって観測した結果について考察する．まず撮影システムについて述べた後，得られた画像をもとに衝撃波や噴出物の動的挙動を明らかにするとともに，アブレーションしきい値を定量的に決定する．

ポリマーなどのナノ秒紫外レーザーアブレーションにおけるナノ秒時間分解干渉画像計測実験（時間および空間分解能はそれぞれ 30 nm，8 ns 程度）では，励起光の時間幅内に試料表面の膨張が観測されている．[38]　試料が液体の場合は比較的弱い分子間相互作用のためにより早い試料表面の動きが予想される．しかし蒸発による液体試料表面の変位やフェムト秒レーザーシステムの安定性などを考慮すると，フェムト秒レーザーアブレーション条件下における時間分解干渉画像計測は現在のところ困難である．そこで本研究では，実験が比較的容易でより高い時間分解能で同程度の空間分解能が得られるピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法を新たに採用した．本章後半でその結果について考察する．本撮影法により得られる画像は液体試料表面に誘起された凹凸によるストロボ光（6 ps）の散乱に起因していると考えられ，この過渡表面凹凸を表面ラフネスとして捉えることにより定量化することを試みる．

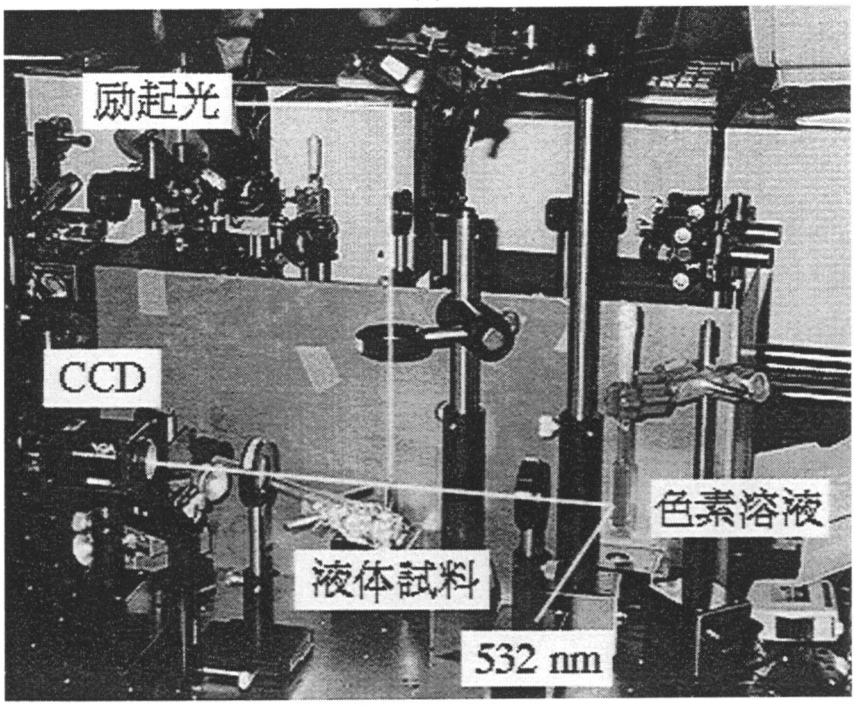
3-2　ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影

3-2-1　撮影システム

ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影システムを図 19に示す．レーザーシステムから得られる3倍波（248 nm）を減光板により光強度を調整し，空間的に光強度が比較的均一な部分を開口（8×8 mm^2）で選択した後励起光とした．この励起光をレンズ（f= 30 cm）で集光し鉛直下向きに液体試料表面に照射した．液体試料表面での照射スポットサイズは 1×1 mm^{2}程度である．またNd^{3+}:YAG レーザー（Continuum, Surelite I）の2倍波（532 nm, 8 ns）をローダミン色素溶液セルに照射し，その際色素溶液から放射される発光（中心波長はおよそ 600 nm）をレンズ（f= 15 cm）で集光，平行光化しシャドーグラフ撮影用のストロボ光とした．インコヒーレント光をストロボ光とすることによりスペックルなどの干渉の影響を受けることなくきれいな画像を撮影することが可能となる．[73]　シャドーグラフ撮影にはCCD (Sony, XC-7500) を用いた．CCDの前には532 nmカット用のフィルターを置いた．励起光の光路に電動シャッター（シグマ光機，Σ-65G）を挿入し，それらをレーザーシステムと同期して動作させることによりワンショット撮影を実現した．本撮影システムの時間分解能はこのストロボ光の時間幅で決まり20 ns程度である．また撮影システムの空間分解能は撮影視野およびCCDの画素数から換算して10 μm程度である．時間分解測定は，ディレイパルスジェネレーター（Stanford Research System, Inc., DG535）を用いて励起光照射に対するNd^{3+}:YAG レーザーの発振のタイミングを変化させることにより行った．

シャドーグラフ撮影で得られる画像のコントラストは，噴出物の密度の2次微分，すなわち密度勾配の変化に比例する．一方結像レンズの焦点位置にナイフエッジを挿入することにより得られるシュリーレン画像の場合，そのコントラストは噴出物の密度勾配に比例し，シャドーグラフ撮影で得られる画像と比べてコントラストがより高い画像を撮影することができる．[74]　ただし空間および時間分解能に変化はない．液体トルエンについてはこのシュリーレン画像撮影を行ったので，その結果についても合わせて示す．

(a)



(b)

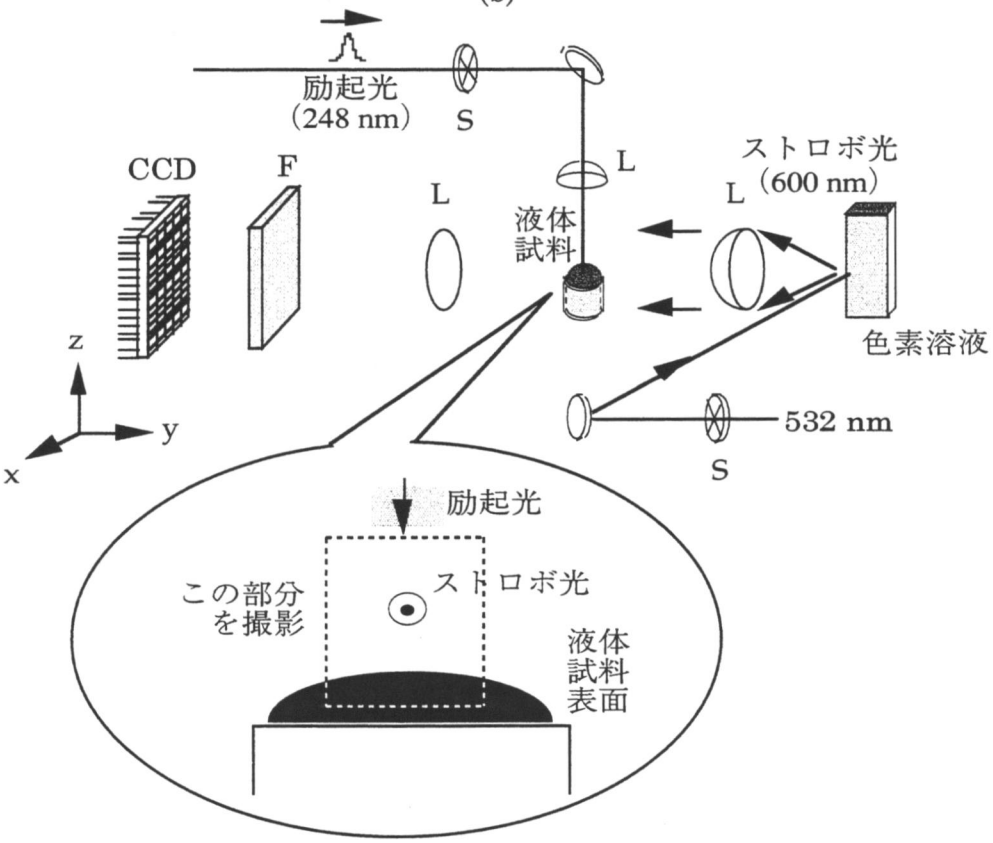


図19　ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影システム
(a) 外観写真．(b) ブロック図．S: 電動シャッター，L: レンズ，F: 532 nm カット用フィルター．

3-2-2　液体試料表面上方で観測されるレーザーアブレーション

液体塩化ベンジルの場合に液体試料表面上方で観測されるレーザーアブレーションの一例を図20に示す．ここで励起光強度は85 mJ/cm²であり，後で示すアブレーションしきい値の3倍程度である．各フレームの横一辺が4 mm程度に相当する．各フレーム下に黒く写る湾曲した部分は表面張力により盛り上がった液体試料表面である．励起光照射後60-80 nsで液体試料表面の盛り上がりが観測されはじめ，つづいて160 ns後には衝撃波およびガス状の噴出物の発生が認められる．その後時間の経過とともに衝撃波および噴出物が外側に伝搬していく様子がはっきりと観測されている．さらに2-4 μs後にはバルク液体の噴出も誘起され，その後10-200 μsにかけて激しく噴出しているのが分かる．それに伴い液滴の飛散，励起光照射スポット周辺の盛り上がりも1 ms後までに観測されている．こうした一連のレーザーアブレーションは液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションにおいても観測されている．[34,35] その後1-30 msにおいて液体試料表面の激しい揺れが観測されており，試料容器の壁で反射した波による液体試料表面の振動もみられる．最終的に100 ms後にはもとの液体試料表面に復元している．

液体トルエンの場合に観測されるレーザーアブレーションの一例を図21に示す．ここではシュリーレン法により画像を撮影した．励起光強度は，図21(a)では95 mJ/cm²，図21(b)では185 mJ/cm²であり，後で示すアブレーションしきい値のそれぞれ4倍，7倍程度である．液体トルエンでも励起光強度が100 mJ/cm²より低いときは上述の液体塩化ベンジルの場合と同様の一連の現象を観測した（図21(a)）．

励起光強度が100 mJ/cm²より高いとき，上述の液体試料表面の盛り上がりなどに加えて，励起光照射直後からマイクロ秒時間領域において鉛直方向にジェット状にみえる成分が観測されるようになる（図21(b)）．このジェット状成分は，励起光強度が100 mJ/cm²を越える高強度のフェムト秒248 nmレーザーパルスをトルエンを含む液体アルキルベンゼン類（エチルベンゼン，*n*-プロピルベンゼン）に照射したときに共通して観測された．その際肉眼でもジェット状の青白い発光を観測した．また励起光の入射方向を変化させるとこのジェット状成分の方向も同じ方向に変化した．一方液体試料表面上方に存在すると考えられる蒸気を窒素ガスで除去した場合，こうしたジェット状成分は観測されなかった．液体試料を上述の液体塩化ベンジルや液体ベンジルアルコールにした場合は，励起光強度が1 J/cm²以下の範囲内でこうしたジェット状成分は観測されなかった．これらの実験事実からこのジェット状成分は液体試料表面上方に存在する液体試料の蒸気に起因すると考えられる．これはトルエンなどのアルキルベンゼン類の蒸気圧（3-22 Torr）が塩化ベンジルやベンジルアルコールの蒸気圧（0.1-1 Torr）より高いことからも妥当であると考えられる．[75]

また試料容器をはずしレンズの焦点付近を観測した場合（つまり試料を空気とし励起光強度をおよそ10 J/cm²以上とした場合），同様のジェット状成分を観測した．一方励起光がナノ秒248 nmレーザーパルスの場合，トルエンや塩化ベンジルを含むこれらすべての液体ベンゼン類でこのジェ

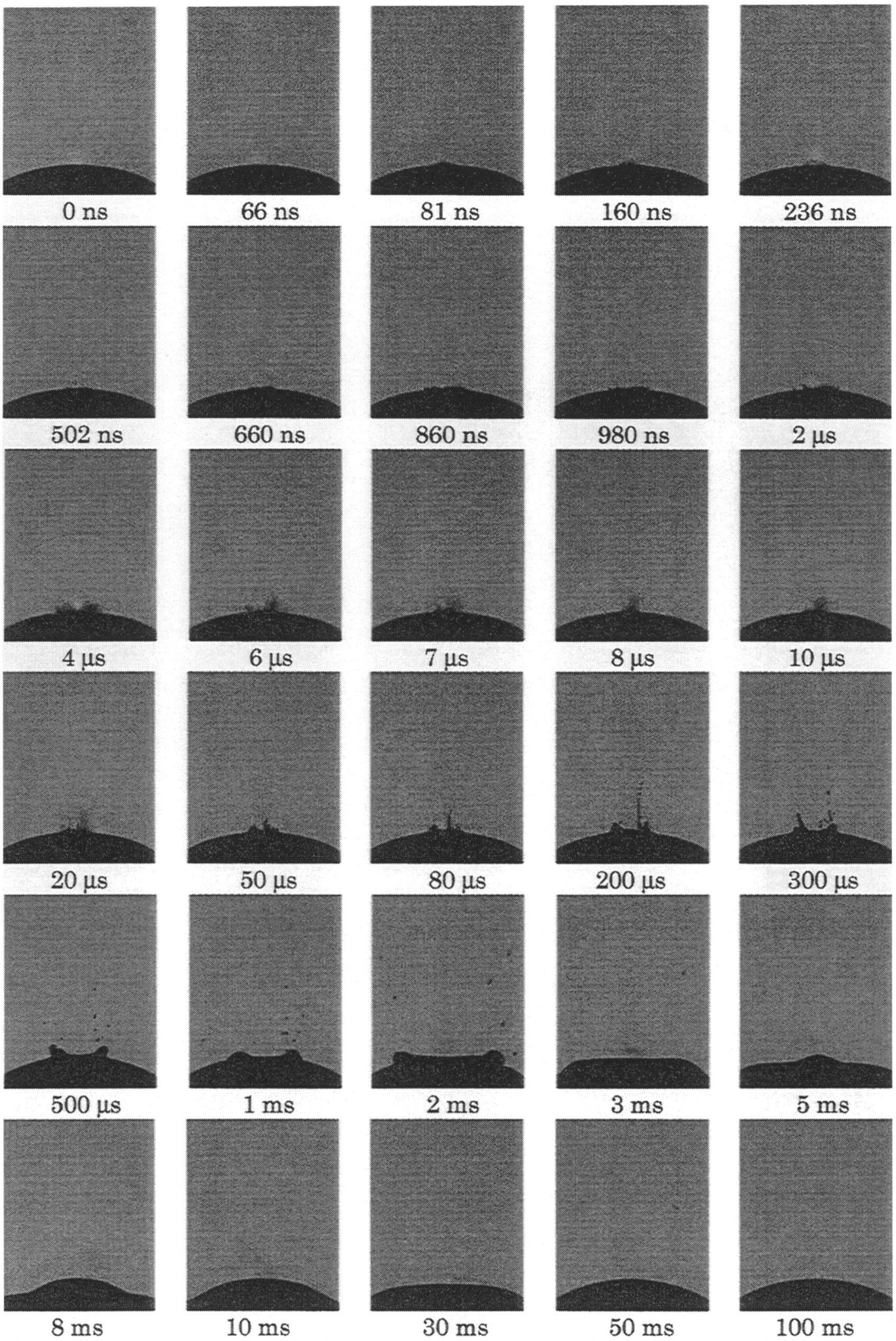


図20　液体塩化ベンジル試料表面上方で観測される一連のレーザーアブレーション
励起光強度は 85 mJ/cm^2．各フレーム下に示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．フレームの横一辺が 4 mm 程度に相当する．

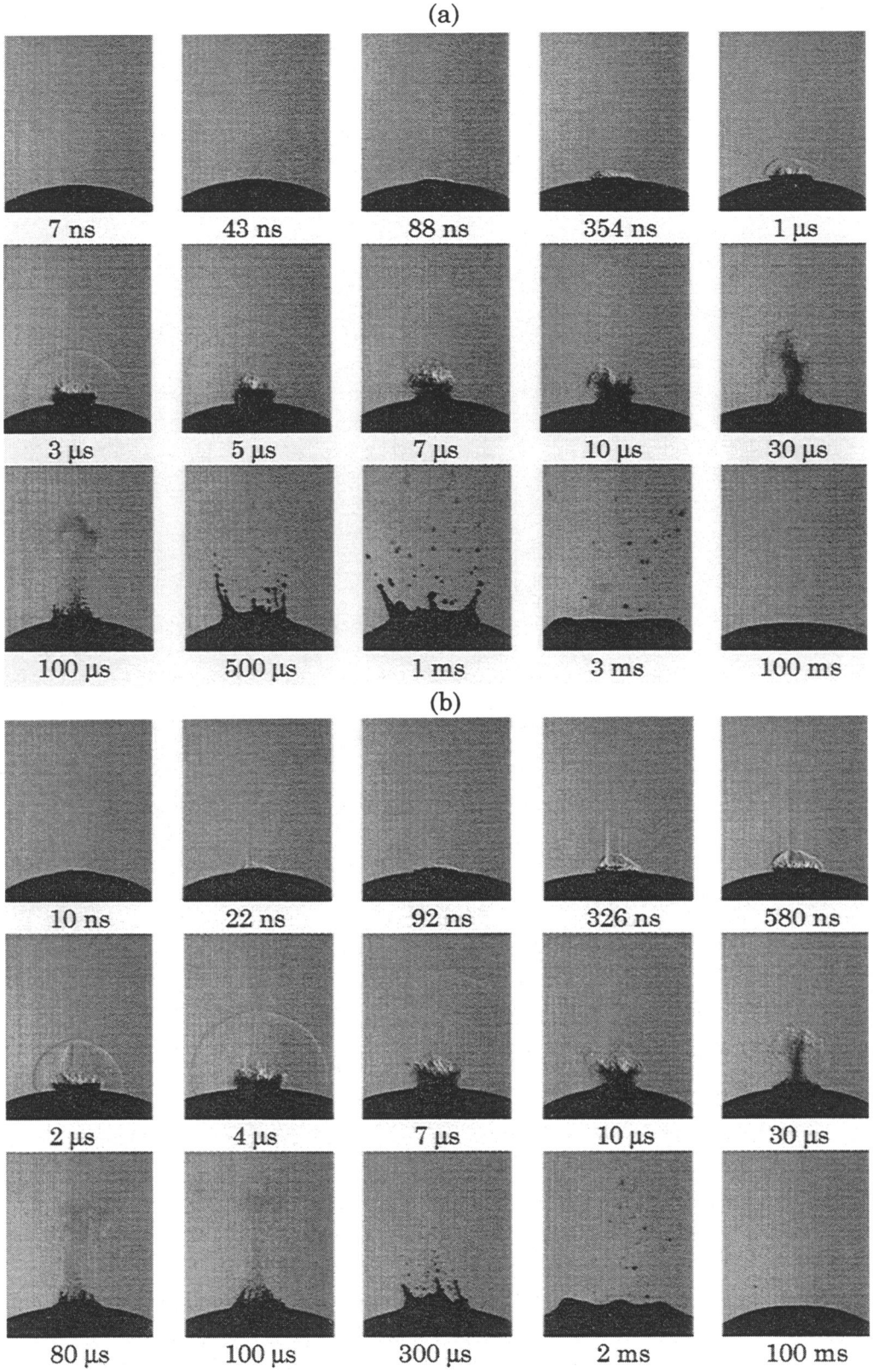


図21　液体トルエン試料表面上方で観測される一連のレーザーアブレーション
ここに示す画像はシュリーレン画像である．各フレーム下に示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．フレームの横一辺が 4 mm 程度に相当する．励起光強度は(a) 95 mJ/cm^2，(b) 185 mJ/cm^2.

ット状成分は全く観測されなかった．[34,35] 肉眼によって青白い発光を観測したことを考えあわせると，このジェット状成分は高強度レーザーパルス励起条件下で誘起される蒸気の多光子吸収によって生成したプラズマに起因すると考えられる．一方，液体試料表面上方で端子間距離を1 mmとする電極を配置しそれら電極間に4000-5000 V/mmの直流電界を印可した条件下でフェムト秒248 nmレーザーパルスを液体トルエン試料表面に照射しても，このジェット状成分の方向に変化はみられなかった．

このジェット状成分は高強度フェムト秒248 nmレーザーパルス照射条件下でのみ観測される現象として非常に興味深いが，現時点ではその詳細は不明である．本学位論文におけるレーザーアブレーション機構に関する議論とは深く関係しないと考えられることから，このジェット状成分に関するこれ以上の議論は控える．

一連のレーザーアブレーションは図20および図21に示すように，液体試料表面の盛り上がり，衝撃波やガス状の噴出物の発生及び伝搬，液滴の飛散など多様であり非常に複雑である．しかし衝撃波の伝搬挙動は定量化しやすく，これまでのレーザーアブレーションに関する研究例においても議論の対象となってきた．[19,76,77] ここで衝撃波の伝搬距離の時間依存性を図22に示す．衝撃波の伝搬挙動を記述するモデルとして一般にブラスト波（blast wave）モデルが知られている．[78]

$$R = \xi (E/\rho)^{1/2+A}\, t^{2/2+A} \qquad (6)$$

ここでRは衝撃波の伝搬距離，ξは雰囲気である空気の比熱に依存する定数，Eは衝撃波のエネルギー，ρが空気の密度，tは時間をあらわす．またAは衝撃波が伝搬するときの形状に依存する定数で球面ブラスト波モデルの時A=3，平面ブラスト波モデルの時A=1である．図22に示すように本実験で観測された衝撃波の伝搬挙動をこの平面ブラスト波モデルで記述できることが分かる．

また図22をみると，励起光強度の増加に伴い衝撃波が発生する時間がより早くなっているのが分かる．この傾向は液体塩化ベンジルと液体トルエンに共通して観測され，さらに液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションにおいても観測されている．[34,35] また励起光強度が同程度の時，液体塩化ベンジルにおける衝撃波発生が液体トルエンの場合よりもより早い時間で誘起されている．分子の励起光吸収につづく過渡種の光物理的，光化学的緩和過程を経てレーザーアブレーションが誘起されていることを考えると，液体塩化ベンジルと液体トルエンではアブレーション分子過程が異なると予想される．またフェムト秒レーザーパルス（300 fs）励起の場合とナノ秒レーザーパルス（30 ns）励起の場合を比較した場合，衝撃波が発生する時間はフェムト秒レーザーパルス励起の方がより早いことが分かる．前者は後者と比べてその時間幅が5桁狭く，励起光の時間幅とレーザーアブレーションに寄与する過渡種の生成および光物理的，光化学的緩和時間の相対的関係がフェムト秒レーザーパルス励起の場合はナノ秒レーザーパルス励起の場合とは大きく異なると考えられ，結果として誘起される衝撃波発生にも変化が現れたと考えられる．

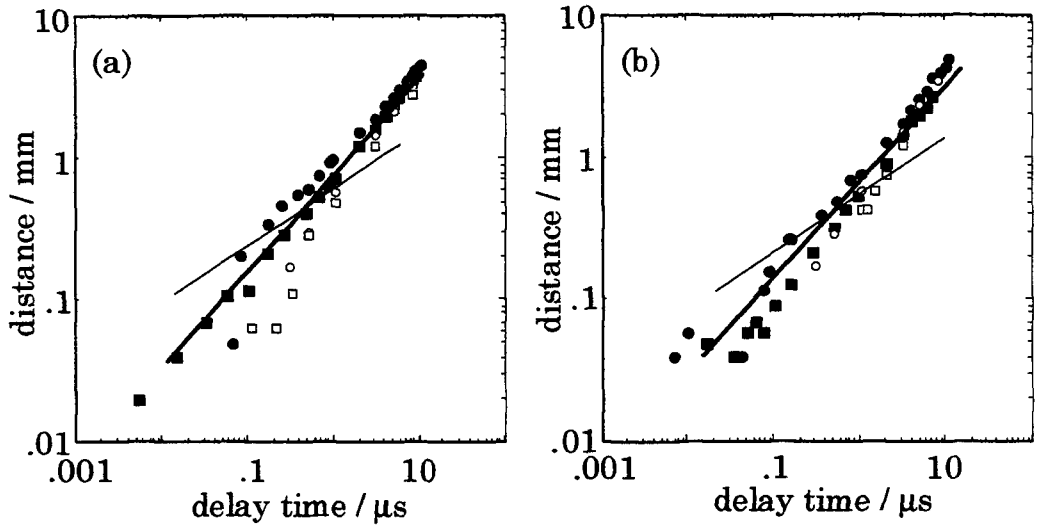
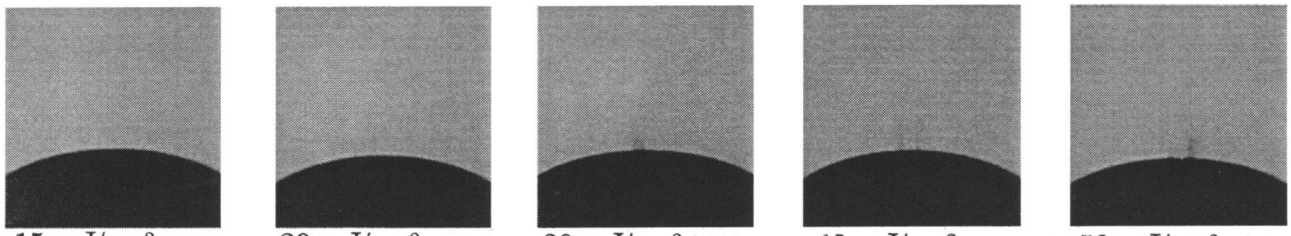


図22　衝撃波の伝搬距離の時間変化

(a) 液体塩化ベンジル．励起光強度は●: 80 mJ/cm², ■: 50 mJ/cm², ○: 80 mJ/cm², □: 65 mJ/cm².
(b) 液体トルエン．励起光強度は●: 95 mJ/cm², ■: 50 mJ/cm², ○: 100 mJ/cm², □: 50 mJ/cm².
ともに黒抜きはフェムト秒レーザーパルス励起，白抜きはナノ秒レーザーパルス励起の場合[34]である．両図中の細実線は球面ブラスト波モデル，太実線は平面ブラスト波モデルを表す．

3-2-3　アブレーションしきい値の決定

アブレーションしきい値（F_{th}）はレーザーアブレーションを特徴づける最も基本的かつ重要なパラメーターである．ポリマーなどの固体試料の F_{th} を決定する方法としては，エッチデプス測定が一般的である．しかし液体の場合誘起されるレーザーアブレーションは過渡的であり，従来のエッチデプス測定は不可能である．またポリマーのレーザーアブレーションでは測定方法によって異なる F_{th} が得られることが知られている．例えば，エッチデプス測定により決定した F_{th} はマイクロバランスを用いた重量変化測定によって決定された値よりも大きくなる傾向がある．[79] これらのことから本研究では，ナノ秒 248 nm レーザーアブレーションの場合と同様に，[34,35] ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法により F_{th} を定量的に決定した．同じ時間および空間分解能を有する観察法によって液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションの F_{th} を決定することにより，レーザーアブレーション機構を考察する上でナノ秒レーザーパルス励起の場合と比較検討できると考えられる．



15 mJ/cm^2, no.　20 mJ/cm^2, no.　30 mJ/cm^2, yes.　40 mJ/cm^2, yes.　50 mJ/cm^2, yes.

図23　アブレーションしきい値の決定
試料は液体トルエン．各フレーム下に示す数字は励起光強度，また yes はアブレーションが誘起されていることを，no は誘起されていないことを示す．

励起光強度が F_{th} 程度の場合に得られる画像を図23に示す．ここで試料は液体トルエンである．液体トルエンでは励起光強度が 20 mJ/cm^2 より低いときには液体の飛散が観測されず，30 mJ/cm^2 を越えると噴出物が観測されるようになる．このことから液体トルエンのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションの F_{th} を 25 mJ/cm^2 と決定した．この値はナノ秒 248 nm レーザーレーザーアブレーションの F_{th}（35 mJ/cm^2）と比べてより低く，[34,35] ナノ秒レーザーパルス励起の場合とフェムト秒レーザーパルス励起の場合とではアブレーション分子過程が異なることを示唆している．

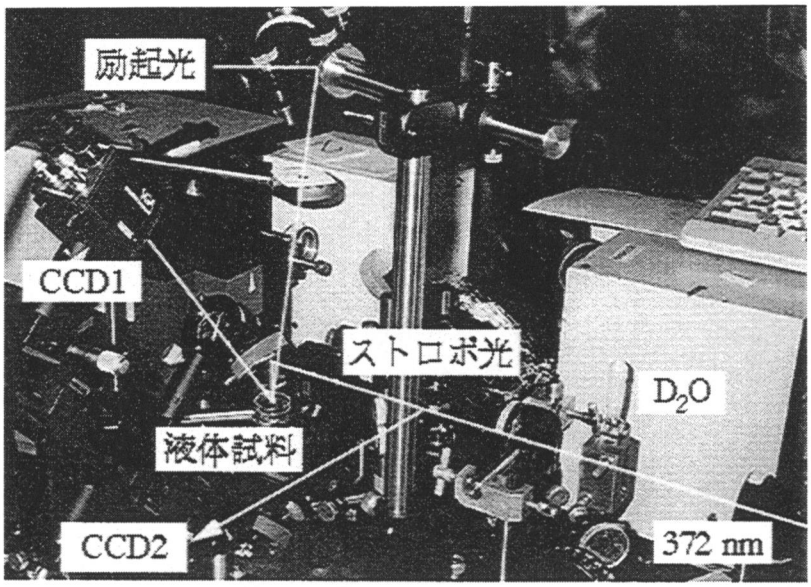
一方，同じ方法で決定した液体塩化ベンジルのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションの F_{th} は 30 mJ/cm^2 であり，ナノ秒 248 nm レーザーアブレーションの F_{th}（30 mJ/cm^2）と同じである．[34,35] これはフェムト秒レーザーアブレーションの F_{th} がナノ秒レーザーアブレーションの F_{th} の 1/10 程度に低下すると報告されている金属とは対照的である．[80] 第１章でも述べたように，金属のアブレーション分子過程は一般に伝導電子による励起光の吸収，それに続く電子系の加熱，格子系へのエネルギー移動，試料内部への熱拡散が主たる過程であると考えられている．[22] フェムト秒レーザーアブレーションの F_{th} の低下は，熱拡散長が試料によるレーザーパルスの吸収長とほぼ同程度になることによって効率よいエネルギー注入が達成された結果であると解釈されている．液体塩化ベンジルのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーション分子過程は，励起光の時間幅の広狭に関係なく F_{th} に変化がないことから，金属で考えられているアブレーション分子過程とは異なると考えられる．

３-３　ピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影

３-３-１　撮影システム

ピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影システムを図 24に示す．レーザーシステムから得られる３倍波（248 nm）を減光板により光強度を調整し，空間的に光強度が比較的均一な部分を開口（8×8 mm^2）で選択した後励起光とした．この励起光をレンズ（f= 30 cm）で集光し上方から試料容器（直径３cm，深さ５mm）中央部分の液体試料表面に照射した．液体試料表面での照射スポットサイズは1×1 mm^{2}程度である．また同レーザーシステムから得られる２倍波（372 nm）を固定および可変光学遅延回路を通過させた後，レンズ（f= 15 cm）で重水中（光路長= 1 cm）に集光し白色光を得た．この白色光をレンズで平行光化した後ビームスプリッターで２光束に分けた．一方はストロボ光としレンズ（f= 30 cm）で集光，鉛直下向きに液体試料表面の励起光照射スポットを照射した．ストロボ光の照射スポットサイズは励起光のそれと同程度である．液体試料表面からの後方散乱光の一部をレンズで集光し（このときの集光立体角は$2^2\pi/13^2$ sr である），CCD（CCD1, Sony, XC-7500）画素上で結像させることにより液体試料表面を撮影した．このときの観測角度は液体試料表面の法線に対しておよそ 60 度である．ビームスプリッターで分けたもう一方の白色光はショットごとに生じる白色光の光強度揺らぎを補正するための参照光とし，別の CCD（CCD2, Sony, XC-7500）で同時に観測した．励起光，２倍波のそれぞれの光路に電動シャッター（シグマ光機, Σ-65G)を挿入し，それらをレーザーシステムと同期して動作させることによりワンショット撮影を実現した．時間原点（励起光とストロボ光が同時に液体試料表面に到達する時間）の決定は次章で述べるピコ秒時間分解吸収分光測定（図 32 (a)）で行った方法と同じである．また時間分解測定は可変光学遅延回路を空間的に移動させ，励起光照射時間に対してストロボ光の液体試料表面への到達時間を変化させることにより行った．通常の可変光学遅延回路によっては 6 ns 程度の遅延時間までしか撮影できないが，２倍波（372 nm）の光路に固定光学遅延回路を挿入することにより撮影システム全体として 19 ns の遅延時間までの撮影を可能にした．本撮影システムの時間分解能はストロボ光の時間幅によって決まり，チャープ（次章で詳述，図 32 (e)）を考慮すると 6 ps 程度と考えられる．また白色光のスペクトル，CCD 画素の感度，および CCD 窓材の吸収をもとに推定される撮影ピーク波長は 460 nm（スペクトル幅はおよそ 85 nm）である．撮影システムの空間分解能は画像撮影視野および CCD の画素数から換算して 8 μm 程度である．

(a)



(b)

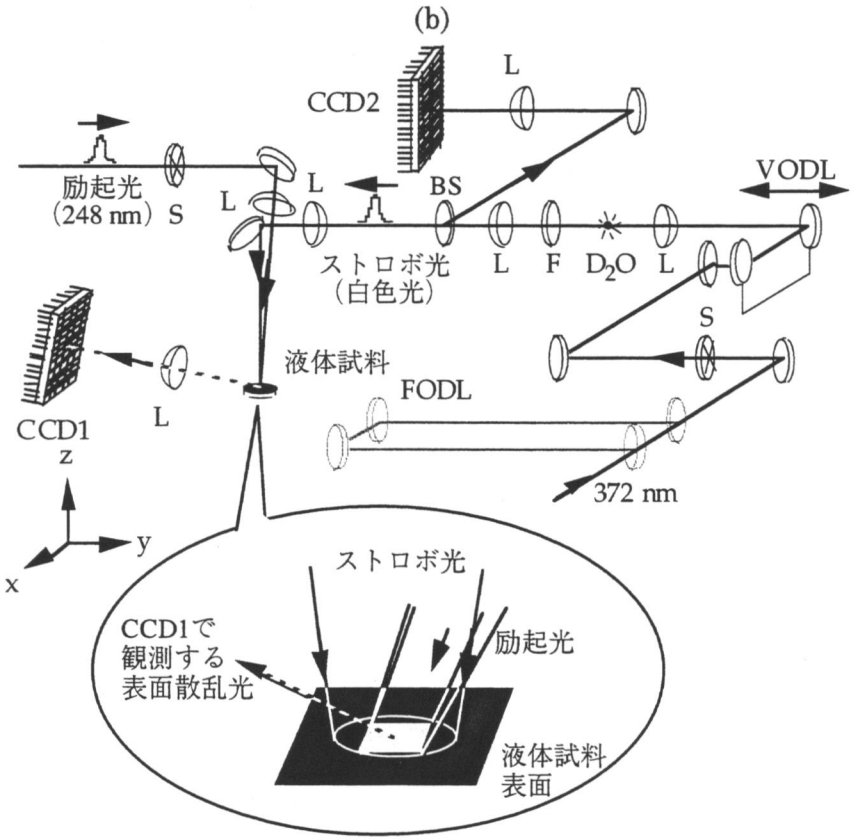


図24　ピコ秒時間分解表面光散乱画像測定システム

(a) 外観写真．(b) ブロック図．FODL: 固定光学遅延回路，S: 電動シャッター，VODL: 可変光学遅延回路，L: レンズ，D_2O: 重水セル（光路長 = 1 cm），F: 2 倍波カット用フィルター，BS: ビームスプリッター，CCD1: 表面光散乱画像撮影用 CCD，CCD2: 参照光観測用 CCD.

3-3-2　液体試料表面上で観測されるレーザーアブレーション初期過程

本撮影システムの CCD1（図 24）で撮影した表面光散乱画像の一例を図 25に示す．ここで試料は液体トルエン，励起光強度は 90 mJ/cm^2 である．励起光照射後 0-800 ps では励起光照射スポットからのストロボ光の後方散乱光は検出されていないが，1-3 ns 後に励起光照射スポットからの表面

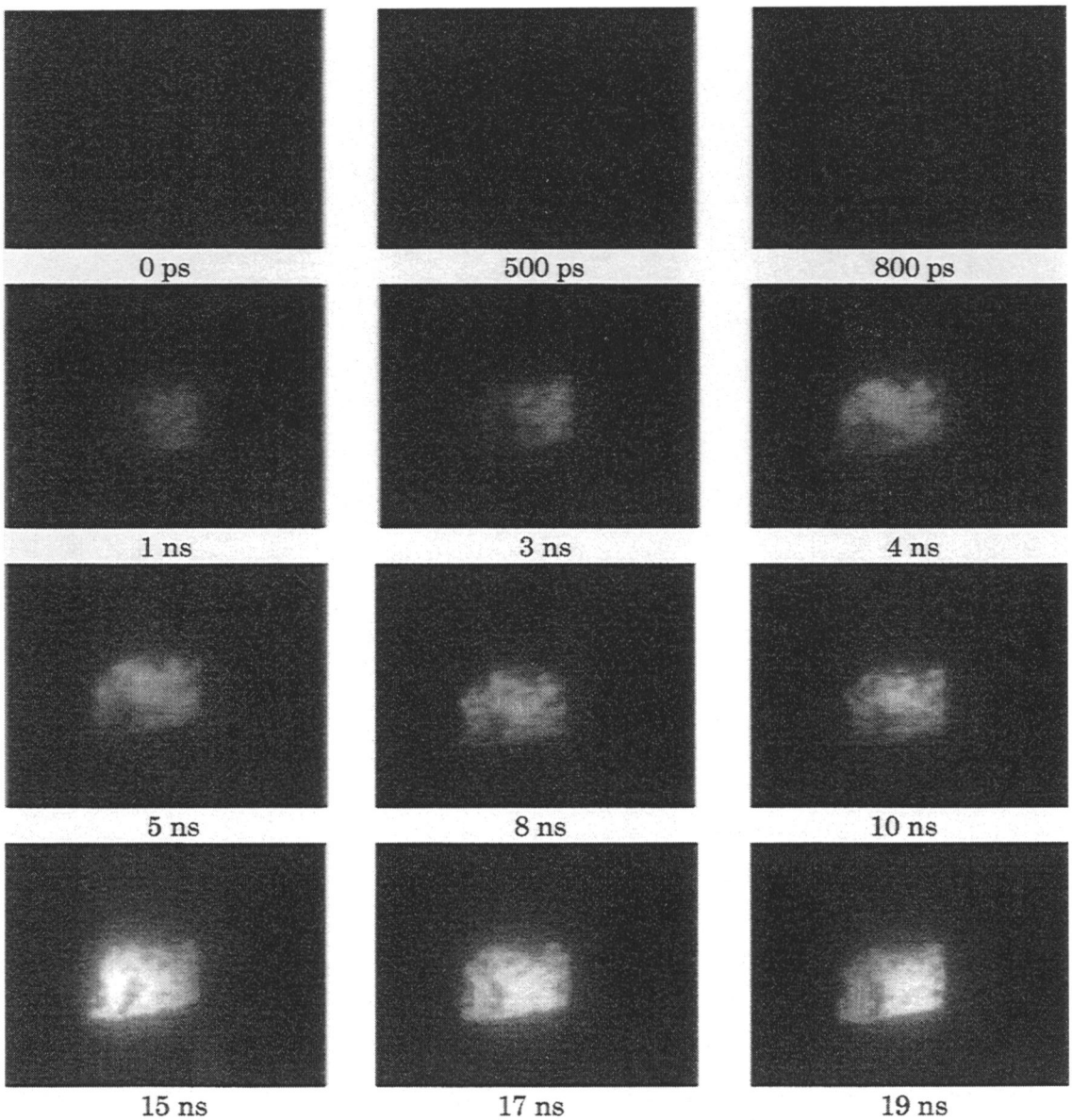


図25　CCD1 で得られた表面光散乱画像
試料は液体トルエン，励起光強度は 90 mJ/cm^2 である．各フレーム下に示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．液体試料表面を斜め上から観測しているので，励起光照射スポットは長方形に見える．各フレームの横一辺は 3.5 mm 程度，縦一辺は 4 mm 程度に相当する．白色光の光強度揺らぎの補正は行っていない．

光散乱画像が得られ始めている．その後時間の経過とともに散乱光強度が増加しているのがはっきりと認められる．表面光散乱画像において空間的に散乱光強度のむらがみられるが，これは励起光強度の空間的な不均一さに起因すると考えられる．

試料容器中央部分の液体試料表面はメニスカスの影響を受けることがなく本来平坦である．そのため本撮影システムでは，ストロボ光の散乱を誘起する何らかの変化が液体試料表面上で誘起されない限り表面光散乱画像を得ることはできない．このことは励起光を照射することなくストロボ光だけを液体試料表面に照射しても画像が得られないことからも明らかである．ここでストロボ光の散乱を誘起する原因として，液体試料表面上における不均一な屈折率変化と液体試料表面の凹凸が考えられる．次章で述べるピコ秒時間分解吸収分光測定の結果から，屈折率変化を誘起する過渡種の濃度は励起光照射直後に最大値を示し 1 ns における過渡種の濃度は励起光照射直後のそれと比べて半分以下となることから，液体試料表面上における不均一な屈折率変化によって画像が得られているのではないと考えられる．

一方同じく次章で述べるピコ秒時間分解吸収分光測定において F_{th} を越える光強度で励起光を液体試料表面に照射したとき，液体塩化ベンジル，液体トルエンに共通して 1-2 ns から全観測波長領域（300 - 500 nm）にわたって長波長側に裾を引くブロードな吸収が観測されはじめる．またその過渡吸光度は時間の経過とともに増加する．こうしたナノ秒時間領域でのみかけの過渡吸光度の増加は光物理的，光化学的過渡種による吸収とは考えにくく，液体試料表面上の凹凸や，比較的遅い時間においては液体試料中で発生した気泡もしくは噴出物によるストロボ光の散乱に起因していると考えられる．こうした過渡吸収スペクトルの時間変化は本撮影システムで得られた散乱光強度の時間変化に対応している．以上の考察から本撮影システムでは，励起光照射によって誘起された液体試料表面上の凹凸によりストロボ光が散乱した結果表面光散乱画像が得られたと考えられる．

CCD1 で得られる表面光散乱画像の散乱光強度を I_{scat}，CCD2 で観測される白色光の光強度を I_{ref} とし，ショットごとに誘起される白色光強度の揺らぎを次式により補正し表面散乱光強度 I（scattering intensity）を求めた．

$$I = I_{scat} / I_{ref} \tag{7}$$

この式で求められる表面散乱光強度の時間変化を図 26に示す．液体試料の如何に関係なく，励起光強度の増加に伴い表面散乱光が検出され始める時間がより早くなりその後の表面散乱光強度の増加もより速くなっている．これは前節で示した衝撃波が発生する時間と一致した傾向である（図 22）．また液体塩化ベンジルおよび液体トルエンそれぞれの F_{th} より低い励起光強度で励起光を照射した場合でも，わずかながら表面散乱光を検出している．これは図 20および図 21でみられる噴出物の生成に至ることなく液体試料表面上で凹凸が過渡的に誘起されていることを示しており，ポ

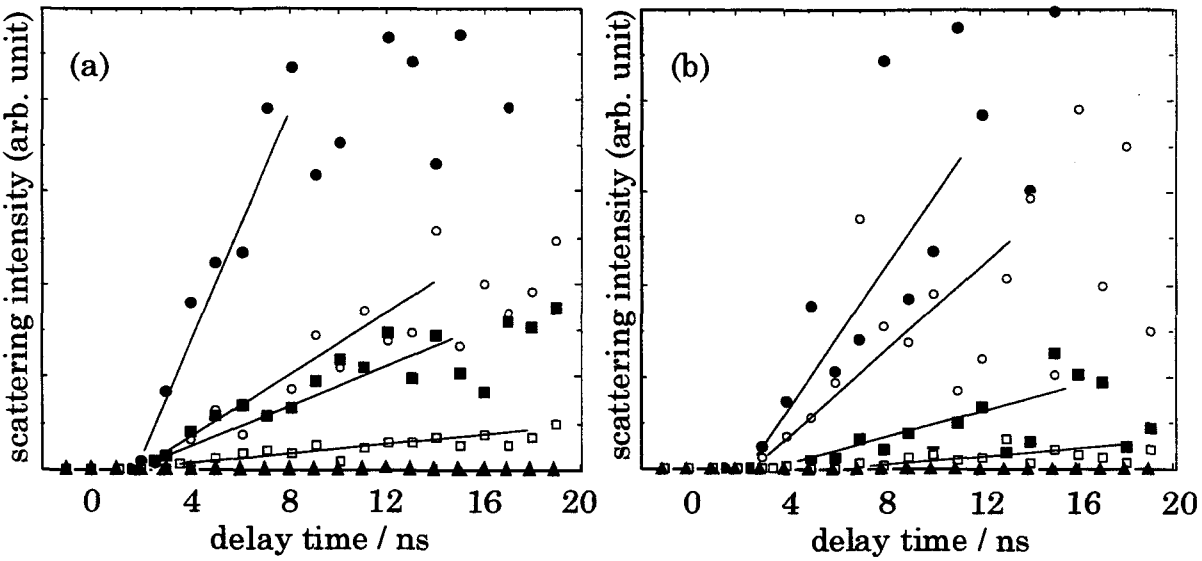


図26　表面散乱光強度の時間変化
(a) 液体塩化ベンジル．励起光強度は●: 80 mJ/cm², ○: 50 mJ/cm², ■: 40 mJ/cm², □: 25 mJ/cm², ▲: 10 mJ/cm². (b) 液体トルエン．励起光強度は●: 80 mJ/cm², ○: 60 mJ/cm², ■: 35 mJ/cm², □: 25 mJ/cm², ▲: 10 mJ/cm².

リマーで観測された過渡膨張に対応する現象と考えられる．[38] またより遅い時間領域において表面散乱光強度の飽和およびばらつきが観測されているが，これは液体試料表面から飛び出した噴出物によってストロボ光が液体試料表面上方で散乱され液体試料表面上に達していないためと推測される．こうした噴出物によるストロボ光の散乱は溶融Si表面のフェムト秒時間分解正反射画像撮影でも観測されている（図5）．[72]

液体塩化ベンジルと液体トルエンを比較した場合，励起光強度が同程度の時，表面散乱光が検出され始める時間は液体塩化ベンジルの場合が液体トルエンと比べてより早い．その後の散乱光強度の増加速度も液体塩化ベンジルの方が液他トルエンに比べより速い．こうした傾向も前節で示した衝撃波が観測され始める時間に関する結果と対応している（図22）．液体塩化ベンジルの表面張力および粘性係数はそれぞれ3.7×10^{-4} N/m，15×10^{-4} s kg/mであり，液体トルエンのそれらの値（2.9×10^{-4} N/m，5.9×10^{-4} s kg/m）よりも大きい．レーザーアブレーションは試料が移動する現象であることから，両液体試料のフェムト秒248 nmレーザーアブレーション分子過程が同じであれば液体試料のこうした物性値とアブレーションしきい値に相関が見られると考えられる．しかし両液体試料のアブレーションしきい値とこれらの物性値とは対応がみられないことから，液体塩化ベンジルと液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーアブレーション分子過程は大きく異なると考えられる．

3-3-3　過渡表面凹凸の定量的評価

前項において，レーザーアブレーション初期過程として液体試料表面上に凹凸が誘起されていることを明らかにした．本項ではこの過渡表面凹凸を表面ラフネスとして捉え，定量的に評価することを試みる．

ここでいう液体試料表面上の凹凸とは，時間分解干渉画像測定で観測できるような励起光照射スポット全体にわたる試料表面の盛り上がりではなく，液体試料表面上でランダムに誘起される凹凸をいう．こうした試料表面の凹凸は材料，とくに半導体やレンズ，ミラーなどの精密部品の加工において問題となり，実際の工場のラインにおいてもパラメーターとして表面ラフネス（surface roughness）を導入しその評価を行うことで製品検査が行われている．こうした背景をふまえた表面ラフネスに関する研究例は数多い．[81]　表面ラフネスを定量的に表現するパラメーターはいくつかあるが，研究分野で一般的に用いられてる値として自乗平均平方根あらさ（root-mean-square surface roughness, R_{rms}）が挙げられる．[82]　これは図27に示すモデル図において次式で表される量であり，基準高さに対する試料表面の高さ分布の分散である．

$$R_{rms} = \{ L^{-1} \int_0^L f(x)^2 \, dx \}^{1/2} \tag{8}$$

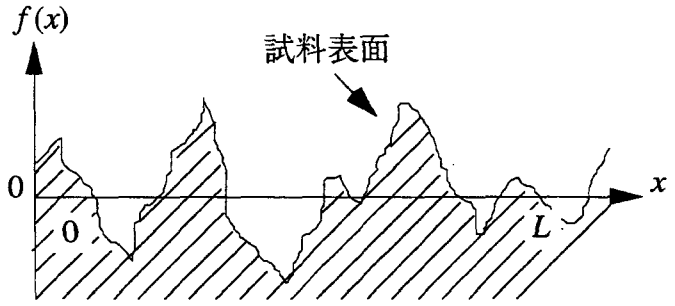


図27　表面ラフネスの評価法[82]

本実験では液体試料表面上で誘起された凹凸によるストロボ光の後方散乱光が対象となる．レーダー波による海水面での散乱を想定した粗面における電磁波の反射に関する理論は，すでにDavies[83]によって構築されている．この理論をもとにBennettら[84]とElsonら[85]は，R_{rms}が入射光の波長に対して十分小さく試料表面の横方向の自己相関長が入射光の波長に対して十分長いという仮定のもとで，試料表面のR_{rms}と後方散乱光強度との関係を以下のように求めた．

$$R_{dif} I_0 = R_0 (4\pi R_{rms} / \lambda)^2 I_0 \tag{9}$$

ここで I_0 は入射光強度，λ は入射光の波長，R_0 は平坦面における試料の反射率，R_{dif} は全立体角における積分後方散乱確率（入射光強度を１としたときの積分後方散乱光強度に相当する）である．

本実験では一部の立体角に散乱された後方散乱光のみを検出していることから，積分後方散乱光強度と本実験で観測する立体角中での散乱光強度が比例関係が成立すると仮定した．

$$I = R_{dif} I_0 \times const. \tag{10}$$

この仮定のもと，表面形状測定装置（Sloan, Dektak III，縦方向空間分解能 ~ 10 nm，横方向空間分解能 = 500 nm）であらかじめその R_{rms} を測定した合成石英製フロスト型拡散板（図 28，ストロボ光のピーク波長における合成石英基板の屈折率 = 1.46，シグマ光機，DFSQ1-30C02）を標準試料とすることにより比例定数を求め，それをもとに前項で求めた表面散乱光強度を R_{rms} に変換した．その結果を図 29に示す．

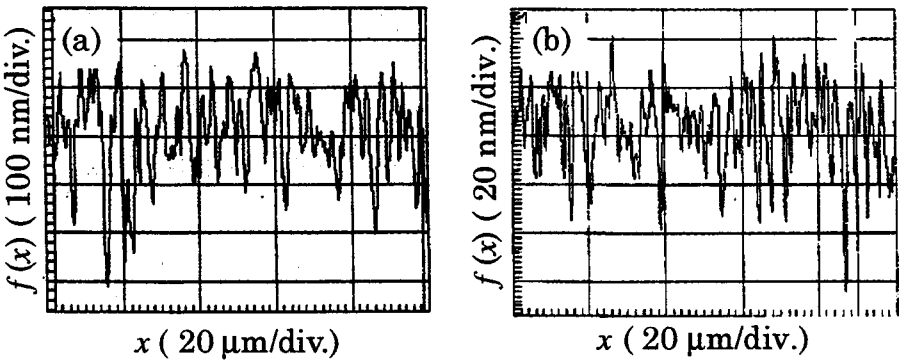


図28　フロスト型拡散板の表面プロファイル
(a) R_{rms} = 460 nm, (b) R_{rms} = 160 nm.

図 29をみると縦軸のスケールはおよそ 300 nm 以下となり，励起光照射後 1-3 ns において数 10 nm オーダーの高さ分布を有する過渡表面凹凸が発生していることが示唆される．またその後時間の経過とともに過渡表面凹凸は成長し，10-20 ns で数 100 nm の高さ分布を有する凹凸が誘起されていることが示唆される．両液体試料において，励起光強度の増加に伴い誘起される凹凸も大きくなりその成長速度も速くなっている．また液体塩化ベンジルと液体トルエンを比較した場合，液体試料表面で過渡表面凹凸が発生する時間は液体塩化ベンジルの方がより早くその後の過渡表面凹凸の成長速度も液体塩化ベンジルの方がより速い．これらの傾向がナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影で観測された衝撃波の挙動でみられた傾向（図 22）と一致することから，本撮影システムによって得られた画像がアブレーション初期過程を反映していると考えられる．

本実験においては，ある特定の角度および立体角で後方散乱光の一部を観測した．その故，式（10）に示す仮定を導入し合成石英製フロスト型拡散板を標準試料とすることにより過渡表面凹凸

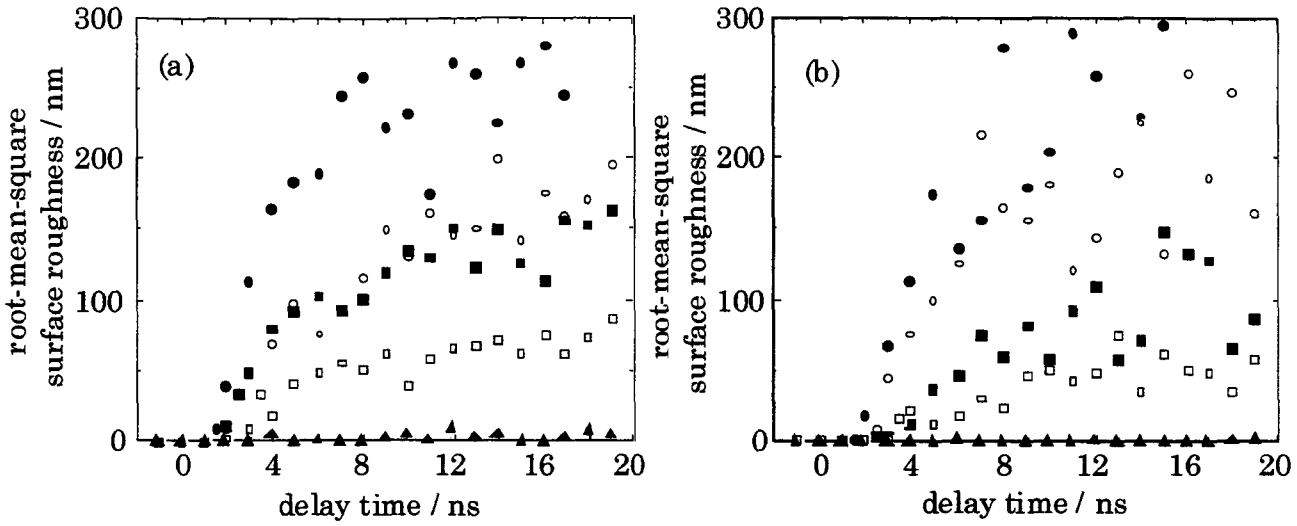


図29　表面ラフネス（自乗平均平方根あらさ，R_{rms}）の時間変化
(a) 液体塩化ベンジル．励起光強度は●: 80 mJ/cm², ○: 50 mJ/cm², ■: 40 mJ/cm², □: 25 mJ/cm², ▲: 10 mJ/cm². (b) 液体トルエン．励起光強度は●: 80 mJ/cm², ○: 60 mJ/cm², ■: 35 mJ/cm², □: 25 mJ/cm², ▲: 10 mJ/cm².

を表面ラフネスとして捉え定量的に評価した．しかし後方散乱光強度の空間分布に関しては不明であり，式（10）が成立するか否かについては現時点では断言できない．より高い精度の定量的評価を行うためには，積分後方散乱光強度を積分球を用いて測定することが実験における具体的工夫として挙げられる．また過渡表面凹凸の横方向のプロファイルに関しては，R_{rms}が同じ値であっても大きく異なることがすでに知られている．[82] 本実験においては，式（9）が成立するための条件としてストロボ光の中心波長である460 nm以下の相関長を有するプロファイルであるということ以外の知見は得られない．これに関しても複数の観測角度で後方散乱光を観測することにより明らかにすることができる．

これまでSiの表面ラフネス[86]やポリマーフィルムの相変化に起因する表面ラフネスの変化[87]などの報告例はあるものの，時々刻々変化する過渡表面ラフネスを実時間で観測した例はTardy[88]が1064 nmレーザー照射条件下におけるAl表面の反射率測定（時間分解能 = 2 μs）により，表面ラフネスを求めたという報告以外見あたらない．レーザーアブレーション条件下においてはポリエチレンテレフタレートフィルム表面に形成するフォイル構造や，[89] 石英基板上に形成する波状構造[90]を電子顕微鏡によって観測した例は報告されているが，本研究のように時間経過とともに変化する試料表面の凹凸を実時間で観測した例は他にない．撮影法および表面ラフネスによる解析に改善すべき点はいくつかあるが，本研究におけるピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法がレーザーアブレーション初期過程を実時間で観測するすぐれた手法であることを示した．また誘起される過渡表面凹凸を表面ラフネスとして捉え定量化することに初めて成功した．

３-４　まとめ

本章では，液体塩化ベンジル，液体トルエン試料表面にフェムト秒 248 nm レーザーパルスを照射することによって誘起される一連のレーザーアブレーションをナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法およびピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法により観測した結果について述べた．模式図を図 30に示す．

ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法により衝撃波やガス状の噴出物の発生および伝搬，液滴の飛散など，液体試料表面上方で観測される一連のレーザーアブレーションを明らかにした．さらに，レーザーアブレーション機構を考察する上で最も基本的かつ重要なパラメーターであるアブレーションしきい値を液体塩化ベンジルでは 30 mJ/cm^2，液体トルエンでは 25 mJ/cm^2 と定量的に決定した．また，ピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法によりレーザーアブレーション初期過程と考えられる液体試料表面上で誘起される凹凸に起因する表面光散乱画像を観測することに成功した．その結果，励起光照射後 1-3 ns といった早い時間でレーザーアブレーションが誘起されていることを明らかにした．自乗平均平方根あらさをパラメーターとして導入することにより，液体試料表面上で誘起される凹凸を定量的に評価することを試み，ナノ秒時間領域において数 100 nm 以下の凹凸が誘起されているという結果を得た．

次章では，レーザーアブレーションを誘起する分子の光物理的，光化学的緩和過程（図 30中に＊印で示す部分の過程），すなわちアブレーション分子過程に着目する．

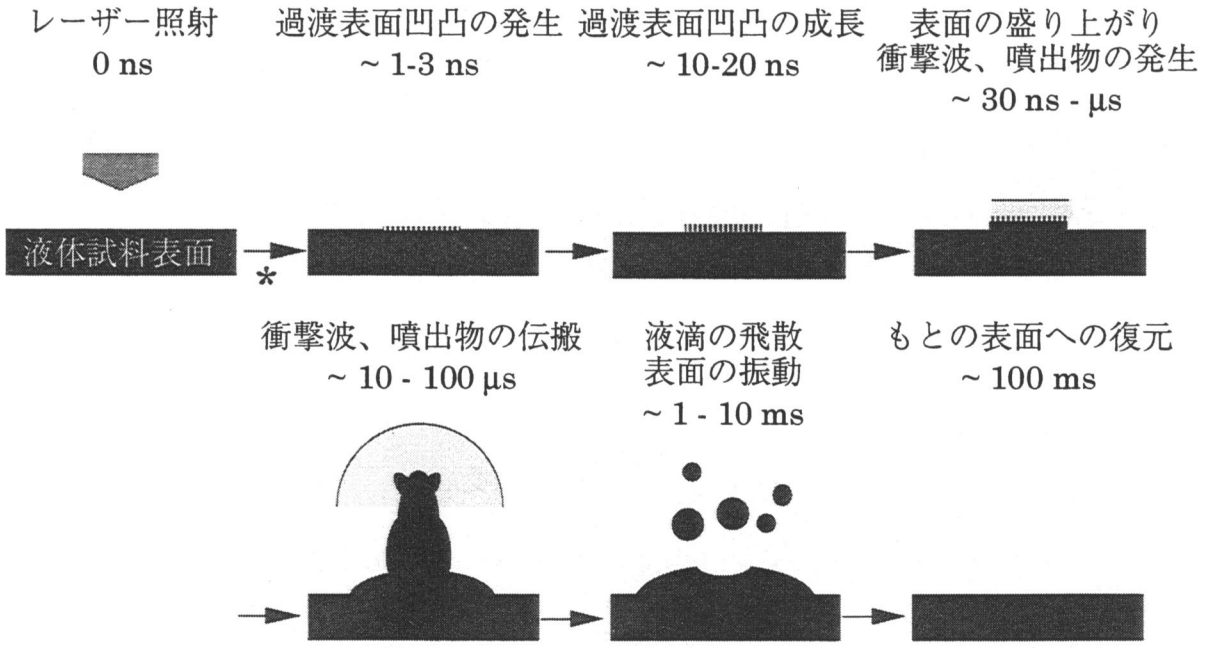


図30　一連のフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションの模式図

第４章　ピコ秒時間分解吸収分光測定によるアブレーション分子過程の解明

４-１　緒言

時間分解吸収分光測定は分子による光吸収につづく光物理的，光化学的緩和過程を明らかにする上で最も基本的かつ有力な測定法のひとつである．とくに紫外・可視光領域における時間分解吸収分光測定では，有機化合物が紫外光を吸収することによって生成する分子の励起一重項状態や励起三重項状態といった電子励起状態や，イオン，反応によって生成するラジカルなどの過渡種を直接的に同定することができる．さらに吸収スペクトルのスペクトル幅やピーク波長の変化を解析することによって振動励起状態に関する情報も抽出することが可能となり，局所的な温度上昇に関する知見も得ることができる．また紫外・可視光領域におけるレーザーパルスの時間幅は，第１章冒頭および第２章で述べたように，近年のめざましいレーザー技術の向上によりピコ秒-フェムト秒程度に達している．このピコ秒-フェムト秒レーザーパルスをプローブ光とすることにより過渡種の超高速光物理的，光化学的緩和過程を明らかにすることができる．これまでにピコ秒-フェムト秒時間分解紫外・可視吸収分光測定により多くの分子の超高速光物理的，光化学的緩和過程の解明に成功している．[91]

このように時間分解吸収分光測定はアブレーション分子過程を解明する上で時間分解吸収分光測定法は非常に有力な測定手段であるにもかかわらず，この測定法をレーザーアブレーションに応用した例は極めて少なくフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究においては皆無である．本章では，レーザーアブレーション条件下で生成するラジカルや分子の電子励起状態などの過渡種を直接的に検出し，その光物理的，光化学的緩和過程を明らかにすることによりアブレーション分子過程を解明する．まず本研究で製作した液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システムを示した後，実験結果について考察する．

４-２　液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定法

時間分解吸収分光測定は励起光を試料に照射したときのプローブ光の透過率の時間変化を過渡吸光度（$\Delta abs.$）として測定する方法である．[92]　過渡吸光度は試料に励起光を照射しないときのプローブ光の透過光強度スペクトルを $I_0(\lambda)$（ここで λ は波長を表す），励起光を照射した後遅延時間 t に試料に入射するプローブ光の透過光強度を $I(\lambda, t)$ としたとき $\Delta abs. = \log(I_0/I)$ で定義される．ここで溶質分子の濃度が C_g である溶液試料中に励起光照射によって生成した過渡種（過渡種 i の遅延時間 t における濃度を $C_i(t)$ とする）が一様に存在する場合を考えると，Lambert-Beer の法則か

ら $I_0(\lambda)$，$I(\lambda, t)$についてそれぞれ次式が成立する．[93]

$$I_0(\lambda) = I^0(\lambda)\, 10^{-\varepsilon_g(\lambda)\, C_g\, d}$$
$$I(\lambda, t) = I^0(\lambda)\, 10^{-[\varepsilon_g(\lambda)\{C_g - \Sigma_i C_i(t)\} + \Sigma_i \varepsilon_i(\lambda)\, C_i(t)]d} \tag{11}$$

ここで $I^0(\lambda)$，$\varepsilon_g(\lambda)$，d，$\varepsilon_i(\lambda)$はそれぞれ波長λにおけるプローブ光強度，溶質分子の基底状態のモル吸光係数，試料の光路長，過渡種 i の分子吸光係数を表す．これらから遅延時間 t における過渡吸光度の波長依存性，すわなち過渡吸収スペクトルは次のように求められる．

$$\Delta abs.(\lambda, t) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, t)}$$
$$= \{\Sigma_i \varepsilon_i(\lambda)\, C_i(t) - \varepsilon_g(\lambda)\, \Sigma_i C_i(t)\}\, d \tag{12}$$

観測する波長領域で溶質分子の基底状態の吸収を無視することができる場合は次式のようになる．

$$\Delta abs.(\lambda, t) = \Sigma_i \varepsilon_i(\lambda)\, C_i(t)\, d \tag{13}$$

この式から，遅延時間 t における過渡吸収スペクトルは励起光照射によって生成するあらゆる過渡種（紫外・可視光領域においては励起一重項状態 S_n や励起三重項状態 T_n やラジカル，イオンなど）による過渡吸収が重畳したスペクトルを示すことが分かる．

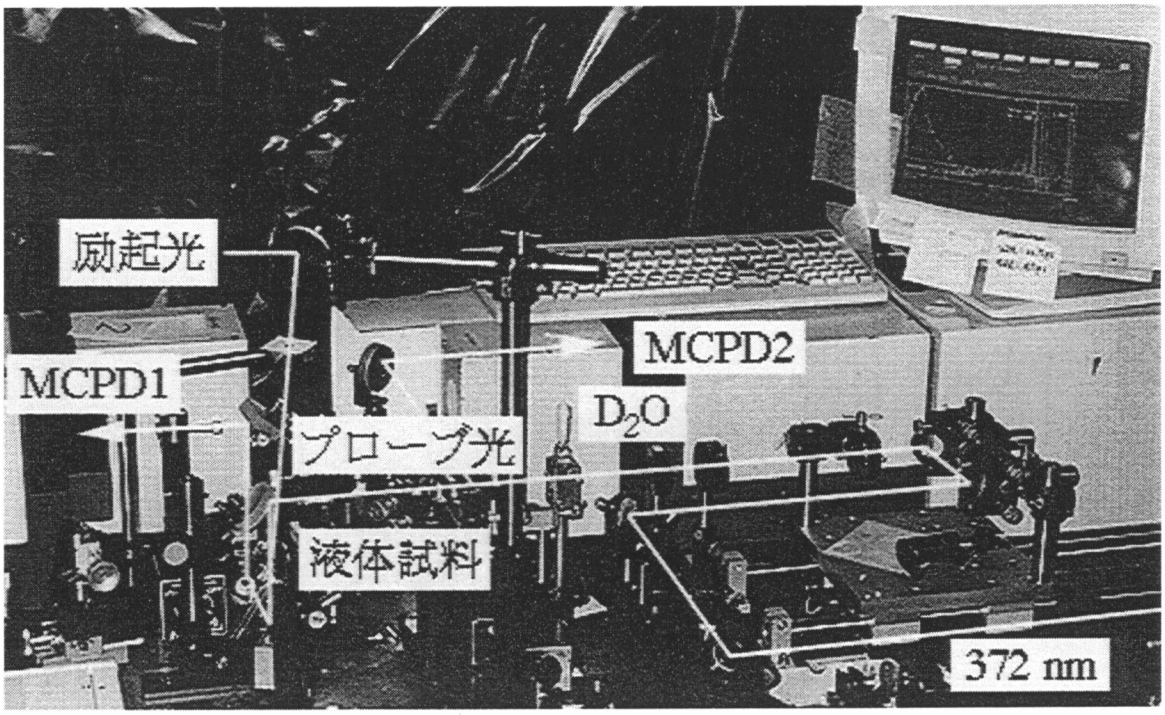
液体のフェムト秒レーザーアブレーション条件下における吸収分光測定には通常の測定にはない２つの工夫が必要である．まず高強度レーザーパルス励起条件下であることから試料容器である合成石英による多光子吸収やレーザーアブレーションによる試料容器の破損がおこりやすく，通常の測定条件すなわち試料容器との界面においては正確な吸収分光測定を行うことができない．そのため試料のフリーサーフェス，すなわち空気との界面において吸収分光測定を行う必要がある．さらに本研究での対象試料が液体であることからプローブ光の入射方向を鉛直方向にしなければならず，３次元の光学系を組む必要がある．こうした工夫をすることで液体のフェムト秒レーザーアブレーション条件下における吸収分光測定が初めて可能となる．

本研究で製作した液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システムを図31に示す．レーザーシステムから得られる３倍波（248 nm）を光強度を減光板により調整し，空間的に光強度が均一な部分を開口（8×8 mm²）で選択した後励起光とした．この励起光をレンズ（f= 30 cm）で集光，上方から試料容器（直径3 cm）中央部分の液体試料表面を照射した．液体試料表面での照射スポットサイズは1×1 mm²程度である．ピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影の場合と同様に，レーザーシステムから得られる２倍波（372 nm）を固定および可変光学遅延回路を通過させた後レンズ（f= 15 cm）で重水中に集光し白色光を得た．この白色光をレンズで平行光化した後ビームスプリッターで２光束に分けた．一方はプローブ光としレンズ（f= 30 cm）で励起光照射スポットより小さい大きさに集光し鉛直下向き（すなわち液面に対しては垂直）に照射した．液体試料を透過したプローブ光を分光器付きフォトダイオードアレイ（MCPD1，大塚電子，MCPD-110A）に入射させた．ビームスプリッターで分けたもう一方の白色光はショットごとに誘起される白色光の光強度およびスペクトル形状の揺らぎを補正するための参照光として用い，プローブ光と同様に分光器付きフォトダイオードアレイ（MCPD2，大塚電子，MCPD-110A）に入射させた．また時間分解測定は可変光学遅延回路を空間的に移動させ励起光照射時間に対してプローブ光の液体試料表面への到達時間を変化させることにより行った．通常の可変光学遅延回路によっては6 ns程度の遅延時間までしか観測できないが，２倍波（372 nm）の光路に固定光学遅延回路を挿入することにより19 nsの遅延時間までの観測を可能にした．また観測波長範囲は300-500 nmである．

ショットごとに生じる白色光の光強度およびスペクトル形状の揺らぎや液体試料からの発光の影響を除外することにより正しい過渡吸収スペクトルを得ることができる．ここで励起光を液体試料に照射しないときにMCPD1，MCPD2で観測するスペクトルをそれぞれ$I_0(\lambda)$，$I_{0\mathrm{ref}}(\lambda)$とし，励起光を液体試料に照射したときにMCPD1，MCPD2で観測するスペクトルをそれぞれ$I(\lambda, t)$，$I_{\mathrm{ref}}(\lambda)$とする．$I(\lambda, t)$は過渡種による真の吸収に加えて励起光のみを液体試料に照射したときMCPD1で観測する発光スペクトル，$F(\lambda)$，が重畳したスペクトルである．本研究における過渡吸収スペクトルはこれら白色光の揺らぎおよび発光の影響を考慮し次式により求めた．

$$\Delta abs.(\lambda, t) = \frac{\dfrac{I_0(\lambda)}{I_{0\mathrm{ref}}(\lambda)}}{\dfrac{I(\lambda, t) - F(\lambda)}{I_{\mathrm{ref}}(\lambda, t)}} \qquad (14)$$

(a)



(b)

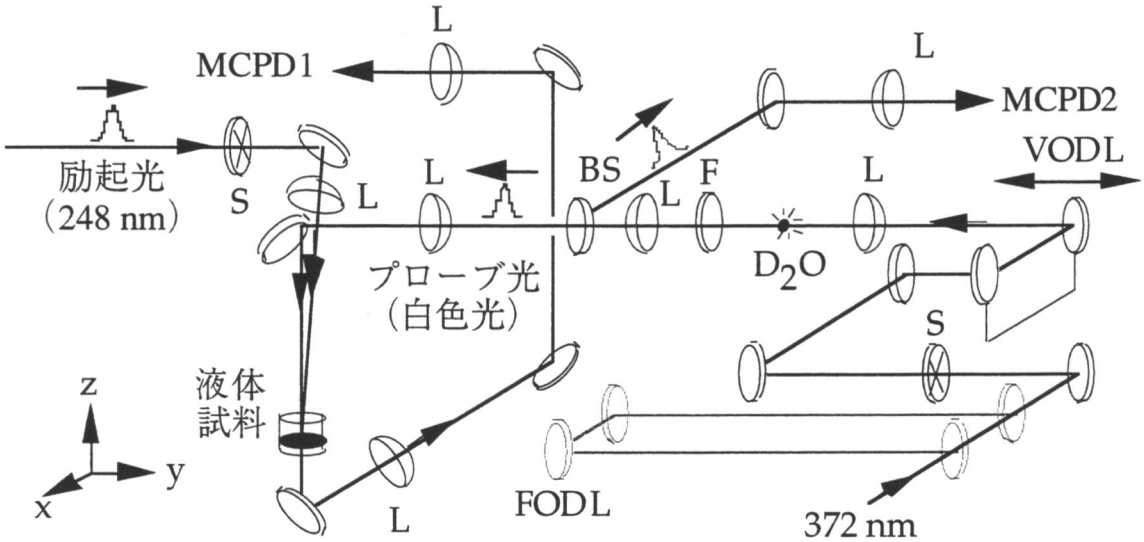


図31　液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システム
(a) 外観写真．(b) ブロック図．FODL: 固定光学遅延回路，S: 電動シャッター，VODL: 可変光学遅延回路，L: レンズ，D_2O: 重水セル（光路長 = 1 cm），F: ２倍波（372 nm）カット用フィルター，BS:ビームスプリッター，MCPD1 (2): プローブ光（参照光）観測用分光器付きフォトダイオードアレイ．

本測定システムの性能に関する各種基礎データを図 32に示す．時間分解能は，ピレンのヘキサン溶液を試料とし励起光照射条件下で観測できるピレンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収の立ち上がり曲線を測定することにより求めた．本測定システムの装置関数がガウス型であると仮定し時間分解能はおよそ 1.5 ps であると決定した（図 32(a)）．この吸収の立ち上がり曲線の中点を時間原点とした．波長分解能は，本測定システムで得られるV30フィルターの吸収スペクトルを波長分解能を調整した吸収計（島津製作所，UV3100PC）により得られる吸収スペクトルと比較することにより求めた．波長分解能を 3 nm に調整した吸収計で得られたスペクトルと一致することから，本測定システムの波長分解能は 3 nm であると決定した（図 32(b)）．飽和吸光度はベンゾフェノンのヘキサン溶液を試料とし，励起光照射後 100 ps で観測される過渡吸収スペクトルのピーク波長（330 nm，$T_n \leftarrow T_1$ 吸収に相当）における過渡吸光度の励起光強度依存性を測定することにより決定した．実験誤差を考慮して求めた結果，飽和傾向がみられ始めるおよそ 0.65 を本測定システムの飽和吸光度と決定した（図 32(c)）．またシグナル-ノイズ比（いわゆる S/N 比）は吸収スペクトルのベースラインを測定することにより求め，実験で行った 5 回積算では 0.05 程度であると決定した（図 32(d)）．

ピコ秒，フェムト秒時間分解吸収分光測定において問題となるプローブ光の試料表面への到達時間の波長依存性[94]は，液体ヘキサンを試料とし励起光照射条件下で観測される吸収の立ち上がり始める時間の波長依存性を測定することにより求めた（図 32(e)）．これを 3 次の関数でフィッティングした式で 0 ps 付近の過渡吸収スペクトルのゆがみを補正（いわゆるチャープ補正）した．以降本学位論文で示す過渡吸収スペクトルはすべてこの補正を行っている．また固定および可変光学遅延回路の線形性は，ピレンのヘキサン溶液を試料とし励起光照射条件下で観測されるピレンの基底状態による吸収の過渡吸光度を測定することにより評価した（図 32(f)）．ピレンの S_1 状態の寿命は 300 ns 程度と本測定システムにおける測定時間範囲（≦19 ns）と比べて十分長く，結果としてピレンの基底状態による吸収の過渡吸光度はほぼ一定であると考えられる．実験結果より本測定システムの固定および可変光学遅延回路の線形性は保たれていると考えられる．

レーザーシステムより得られる 2 倍波の中心波長である 372 nm 付近の白色光強度は他の波長域の光強度に比べ高く，そのためフォトダイオードで検出する際光強度が飽和することが多い．その結果，波長 372 nm 付近の吸光度は正確に求めることができない場合がある．以降に示す過渡吸収スペクトルにおいては，そのような飽和が見られた場合に限り波長 372 nm 付近のスペクトルを削除した．

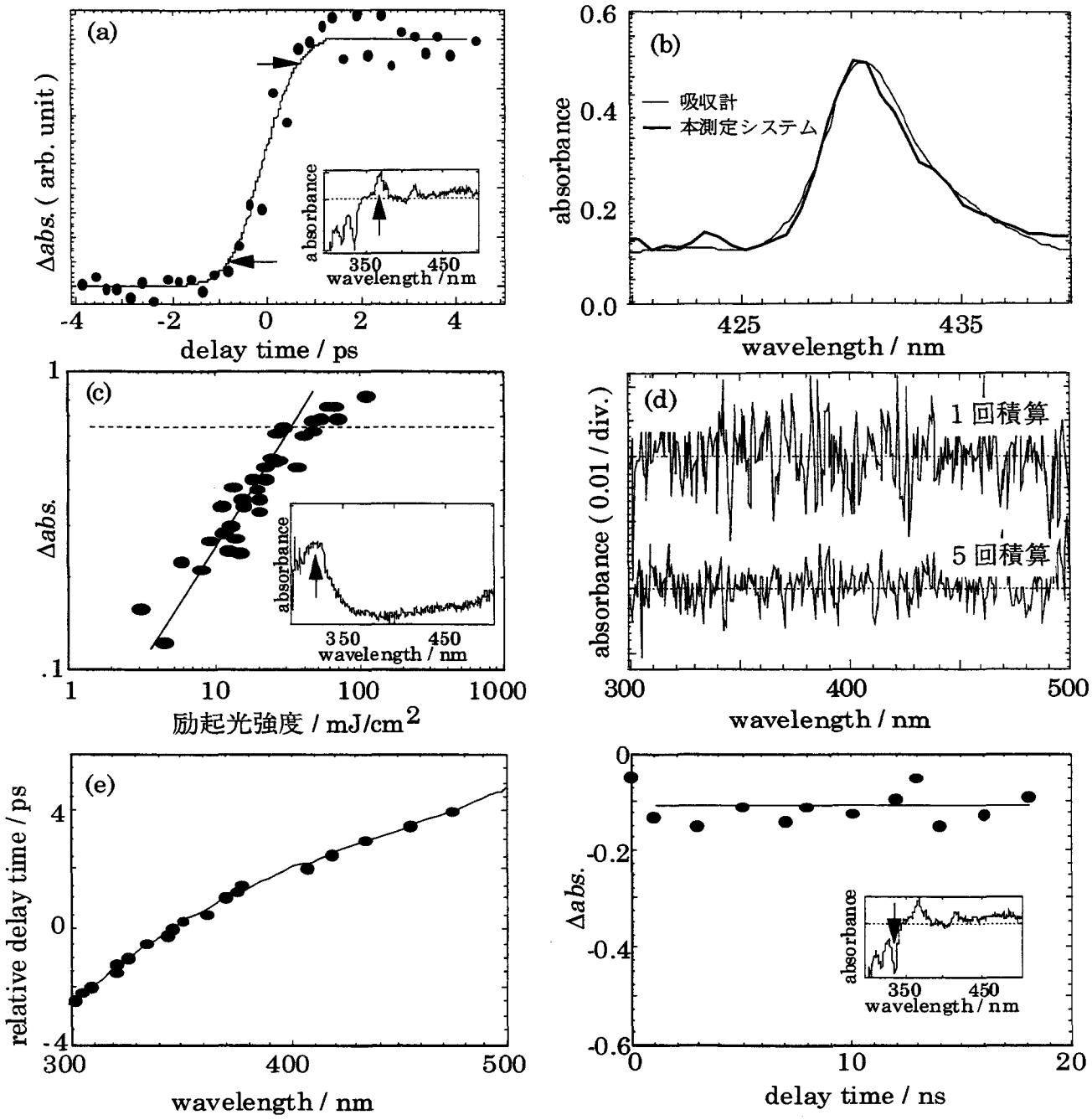


図32　測定システムの各種性能評価に関する基礎データ

(a) 時間分解能：ピレンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収の立ち上がり曲線．挿入図はピレンの過渡吸収スペクトルであり，矢印は観測波長を示す．(b) 波長分解能：V30 フィルターの吸収スペクトル．(c) 飽和吸光度：ベンゾフェノンの $T_n \leftarrow T_1$ 吸収の過渡吸光度の励起光強度依存性．挿入図はベンゾフェノンの励起後 100 ps の過渡吸収スペクトルであり，矢印は観測波長を示す．(d) S/N 比：ベースラインの積算回数依存性．(e) プローブ光の到達時間の波長依存性．実線は３次の関数によるフィッティングデータ．(f) 可変光学遅延回路の線形性：ピレンの基底状態による吸収の過渡吸光度の時間変化．挿入図はピレンの過渡吸収スペクトルであり，矢印は観測波長を示す．

4-3　フェムト秒レーザーアブレーション分子過程

4-3-1　ナノ秒時間領域におけるプローブ光の散乱

液体塩化ベンジルの過渡吸収スペクトルを図33(a)-(c)に，波長320 nmにおける過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性を図33(d)に示す．励起光強度の高低に関係なく励起光照射直後から320 nm 付近をピーク波長とする吸収帯が観測される．文献[95,96,97]との一致から,これはベンジルラジカルによる吸収であると考えられる．Meiselら[95]により報告されているマイクロ秒時間領域で観測された室温溶液中におけるベンジルラジカルの吸収スペクトルを図 34(a)に示す．励起光強度が比較的低い15 mJ/cm^{2}もしくは25 mJ/cm^{2}のとき（図33(a), (b)），時間の経過とともにベンジルラジカルの吸収は減衰しこれ以外の過渡種は全く観測されない．一方励起光強度が比較的高い 45 mJ/cm^{2}のとき（図33(c)），励起光照射直後に生成したベンジルラジカルは励起光強度が低いときと同様時間の経過とともに減衰するが，ナノ秒時間領域において観測波長全域にわたり長波長側に裾を引くブロードな吸収帯が新たに現れる．このブロードな吸収帯の過渡吸光度は時間の経過とともに増加し本測定システムの飽和吸光度を超えて増加し続けた．この時間領域において生成すると考えられる過渡種としては塩化ベンジルの励起三重項状態（T_1）が挙げられる．塩化ベンジルのT_n←T_1吸収に関する報告例はないが，Nakashimaら[98]がシクロヘキサン中のベンゼンのT_n←T_1吸収帯が300 nm以下（ピーク波長は235 nm）に存在すると報告している．塩化ベンジルの場合も同様であると考えると,本測定システムにより塩化ベンジルのT_1による吸収を観測することはできない．よってこのブロードな吸収帯は塩化ベンジルのT_1による吸収帯ではないと考えられる．

また波長 320 nmにおける過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性（図 33(d)）をみると，励起光強度が比較的低いとき（≦25 mJ/cm^2），ナノ秒時間領域においても過渡吸光度は減少し続けている．一方励起光強度が比較的高いとき（≧45 mJ/cm^2），励起光照射後1-2 nsまでは過渡吸光度は減少しているが，それ以降再び増加していることが分かる．こうした過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性は前章で示した散乱光強度の時間変化（図26 (a)）とよく対応している．励起光強度がアブレーションしきい値（30 mJ/cm^2）を越えるときに限り特徴的にブロードな吸収帯が観測され，この吸収帯が観測され始める時間も表面光散乱画像が観測され始める時間と一致する．また長波長側に裾を引きその過渡吸光度が時間の経過とともに増加することから，このナノ秒時間領域で観測されるブロードな吸収帯は液体試料表面で誘起される過渡表面凹凸による，また比較的遅い時間においては液体試料中に発生する気泡や噴出物によるプローブ光の散乱に起因するみかけの吸収であると考えられる．

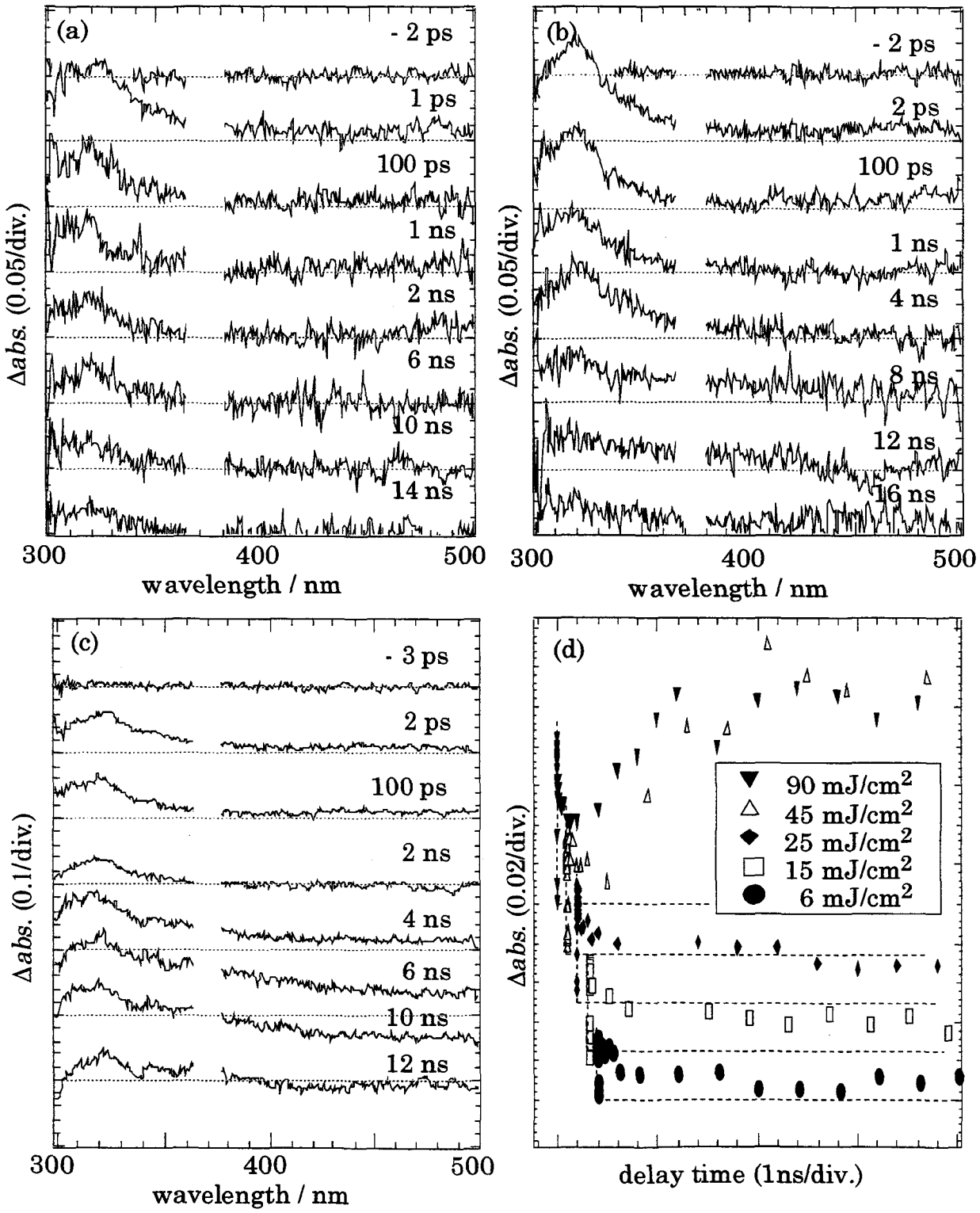


図33　ナノ秒時間領域における液体塩化ベンジルの過渡吸収スペクトル（(a)-(c)）と波長 320 nm における過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性（(d)）

励起光強度は(a) 15 mJ/cm^2, (b) 25 mJ/cm^2, (c) 45 mJ/cm^2. 各フレームに示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す.

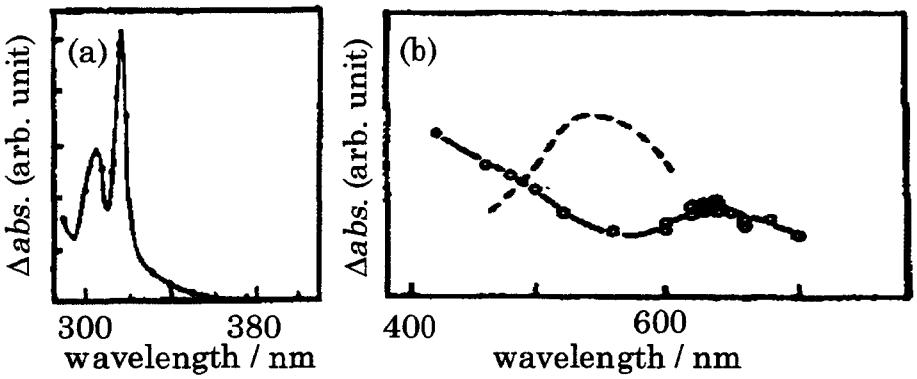


図34　参照スペクトル
(a) ベンジルラジカルの吸収スペクトル[95]. (b) 実線：トルエンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトル，点線：トルエンのエキシマーの吸収スペクトル[99].

液体トルエンの過渡吸収スペクトルを図35 (a)-(c)に，波長320 nmにおける過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性を図35 (d)に示す．励起光強度の高低に関係なく観測時間全域において観測波長全域にわたるブロードな吸収が観測される．一方，液体塩化ベンジルの場合に励起光照射直後から観測された320 nmをピーク波長とする吸収帯は全く観測されなかった．このことからベンジルラジカルの生成は否定される．励起光照射直後に存在すると考えられる過渡種としてトルエンの最低励起一重項状態（S_1）およびイオンが挙げられ，時間の経過に伴いトルエンのエキシマー（励起２量体）が観測される可能性がある．トルエンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に関してはTagawaら[99]による報告がある．またトルエンのエキシマー吸収に関してはMiyasakaら[100]による報告があり550 nmをピーク波長とする比較的ブロードな吸収帯であることがすでに明らかになっている．これらトルエンの S_1 およびエキシマーの過渡吸収スペクトルを図34 (b)に示す．これより本測定システムの観測波長域において短波長側ではおもにトルエンの S_1 による吸収，長波長側ではそれに加えてトルエンのエキシマーによる吸収が重畳したスペクトルを観測していると考えられる．イオンを含めた詳細な考察は次項で行う．

励起光強度が比較的低い15 mJ/cm^{2}のとき（図35 (a)），観測波長全域にわたるブロードな吸収は時間の経過とともに減衰しナノ秒時間領域ではほとんど観測することができない．一方励起光強度が比較的高い30 mJ/cm^{2}もしくは60 mJ/cm^{2}のとき（図35(b), (c)），そのブロードな吸収がナノ秒時間領域で減衰した後，新たに長波長側に裾を引くブロードな吸収帯が観測される．上述したようにこの観測波長領域においてはトルエンの T_1 の寄与は否定できる．また波長320 nmにおける過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性（図35(d)）をみると，励起光強度が比較的低いとき（≦15 mJ/cm^2）はナノ秒時間領域においても過渡吸光度は減少し続けているが，励起光強度が比較的高いとき（≧60 mJ/cm^2）は1-2 ns以降で過渡吸光度は再び増加している．こうした過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性は前章で示した散乱光強度の時間変化（図26(b)）と対応しており，

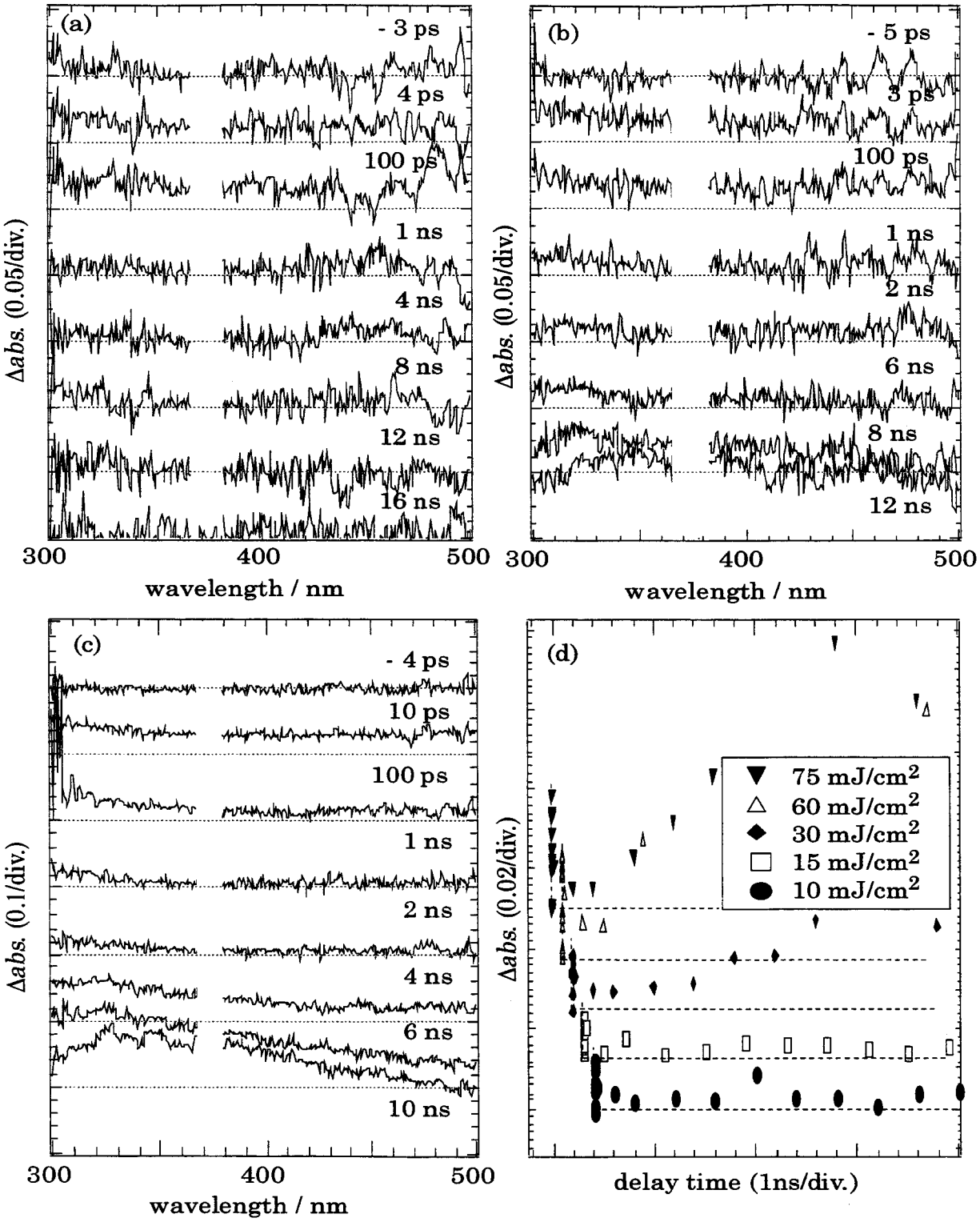


図35　ナノ秒時間領域における液体トルエンの過渡吸収スペクトル（(a)-(c)）と
波長 320 nm における過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性（(d)）

励起光強度は，(a) 15 mJ/cm^2，(b) 30 mJ/cm^2，(c) 60 mJ/cm^2．各フレームに示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．

上述の液体塩化ベンジル同様，液体試料表面で誘起される過渡表面凹凸もしくは液体試料中に発生する気泡や噴出物によってプローブ光が散乱した結果みかけの吸収として観測されたと考えられる．また励起光強度が 30 mJ/cm^2 の場合でもナノ秒時間領域における過渡吸光度の増加が観測されており，液体トルエンのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションのアブレーションしきい値が液体塩化ベンジルと比べてより低い 25 mJ/cm^2 であることに対応している．

本項では液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのナノ秒時間領域における過渡吸収スペクトルについて述べた．液体塩化ベンジルではベンジルラジカルの吸収を，液体トルエンでは主にトルエンの S_1 およびエキシマーの吸収を観測しベンジルラジカルの存在は認められなかった．このことから液体塩化ベンジルと液体トルエンではフェムト秒 248 nm レーザーアブレーション分子過程が異なると考えられる．また本測定システムにおいても液体試料表面におけるレーザーアブレーションをみかけの吸収の過渡吸光度の増加という形で観測することができた．前章のピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法による実験結果を考え合わせ，レーザーアブレーション初期過程は 1-3 ns で誘起され始めていることがあらためて明らかとなった．次項では遅延時間 1 ns 以下のピコ秒時間領域の過渡吸収スペクトルについて考察することによりアブレーション分子過程を明らかにする．

4-3-2　ベンジルラジカル生成機構に依存するアブレーション分子過程

ピコ秒時間領域における液体塩化ベンジルの過渡吸収スペクトルを図 36に示す．励起光強度の高低に関係なく 320 nm 付近をピーク波長とするベンジルラジカルの吸収帯が時間分解能以下の早い時間から観測されており，ベンジルラジカルが 1.5 ps 以内に生成していることが分かる．またベンゼン環を分子内にもつ分子に共通して観測される $S_n \leftarrow S_1$ 吸収は明確には観測されなかった．これらのことからベンジルラジカルは塩化ベンジルの直接解離によって生成していると考えられるが，一方で塩化ベンジルの基底状態の吸収スペクトルには振動構造がみられることから，塩化ベンジルからベンジルラジカルへの解離は前期解離型であると考えられる．前期解離は分子の回転周期（10^{-11}-10^{-12} s）より早く振動周期（10^{-13}-10^{-14} s）より遅い時間でおこると考えられており，[101] 時間分解能が 1.5 ps である本測定システムでベンジルラジカルの生成過程が観測されないのは当然と言える．また塩化ベンジルの蛍光量子収量については，Takemura ら[102] や Ichimura ら[103] が気相中での値を 5-8×10^{-5} と，また固体マトリックス中での値を Ichimura ら[104] が 10×10^{-5} とそれぞれ報告している．分子間の衝突が激しく起こるであろう液相中においてはこの値はさらに小さくなることが予想され，従って S_1 の寿命は非常に短く，$S_n \leftarrow S_1$ 吸収に関しても明確に観測されなかったことは妥当であると考えられる．以上，本測定システムの時間分解能以下の早い時間でベンジルラ

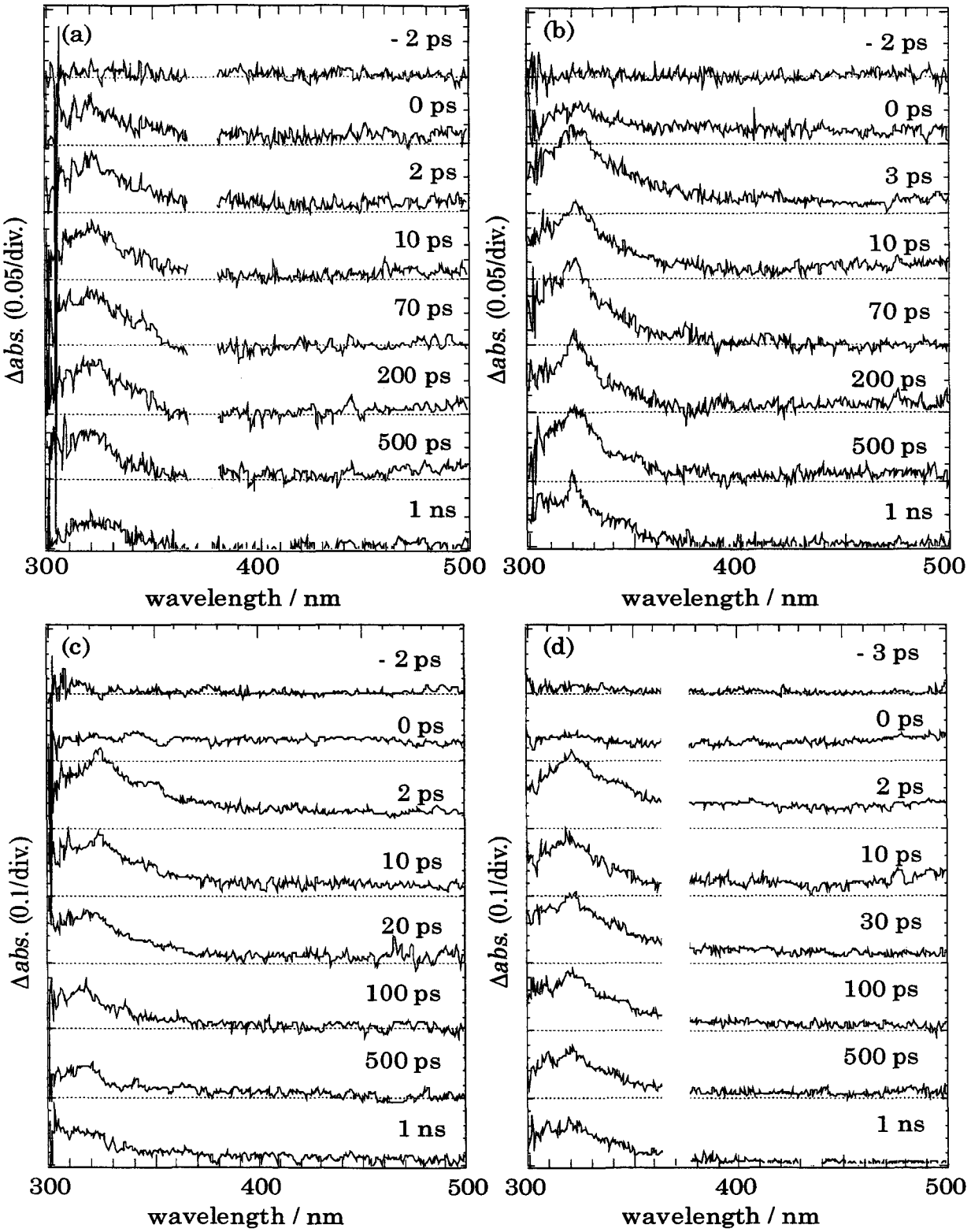


図36　ピコ秒時間領域における液体塩化ベンジルの過渡吸収スペクトル
励起光強度は，(a) 6 mJ/cm^2，(b) 25 mJ/cm^2，(c) 100 mJ/cm^2，(d) 180 mJ/cm^2．各フレームに示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．

ジカルが生成していることが実験的に示されたが，その具体的な生成時間，すなわち励起光の時間幅内（300 fs 以下）かそれ以降（300 fs - 1.5 ps）かについては現時点ではこれ以上の議論はできない．

励起光強度の増加に伴いベンジルラジカルの吸収に加えて観測波長全域にわたるブロードな吸収帯が重畳して観測されるようになる．励起光強度が高いときに特徴的に観測されることから塩化ベンジルの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収ではなく，塩化ベンジルの陽イオン，すなわち塩化ベンジルラジカルカチオン（ϕ-$CH_2Cl^{\cdot +}$），もしくはその構造異性体であるクロロシクロヘプタトリエン[105]など，またはベンジルラジカルの陽イオン，すなわちベンジルカチオン（ϕ-CH_2^+），もしくはその構造異性体であるトロピリウム[106]などに起因する吸収と考えられる．塩化ベンジルのイオン化エネルギーの液相中での値は報告されていないものの（気相中では 9.2 eV[107]），液相中でのトルエンのイオン化エネルギーは Braun ら[108]により 6.9 eV と報告されている．励起光の波長が 248 nm（5 eV）であることを考え合わせると，液体塩化ベンジルでも２光子吸収がおこれば十分にイオン化されると考えられる．また塩化ベンジルラジカルカチオンの吸収スペクトルに関しては Andrews ら[105]による報告があり，本測定システムにおける観測波長域においてはブロードなスペクトルであると考えられている．またベンジルラジカルのイオン化エネルギーについては気相中での値が Im ら[106]や Eiden ら[109]によって 7.2 eV 程度であると報告されている．ベンジルカチオンの吸収スペクトルについては様々な報告例があり一致した結果は依然得られていないが，いずれも本測定システムの観測波長領域に有意な吸収を示す．[110]

考えられるイオン種について考察を行ってきたが，このブロードな吸収がどのイオンに起因する吸収帯であるかはベンジルラジカルの生成時間などと密接に関係しており依然不明である．しかしレーザーアブレーションが誘起され始める 1 ns においてはこの吸収帯は完全に消失しており，液体塩化ベンジルのフェムト秒 248 nm レーザーアブレーションがクーロン爆発[111]などのイオンに起因する現象ではないと考えられる．

以上の考察からイオンに起因すると思われるブロードな吸収帯はレーザーアブレーションには直接的には関係ないことが明らかとなった．ここでブロードな吸収帯の過渡吸光度が観測波長全域で一定であり，式（13）より次式が成立すると仮定する．

$$\Delta abs.(\lambda, t) = [\, \varepsilon_{Bz}(\lambda)\, C_{Bz}(t) + \varepsilon_{ion}\, C_{ion}(t)\,]\, d \qquad (15)$$

ここで $\varepsilon_{Bz}(\lambda)$，$C_{Bz}(t)$，$C_{ion}(t)$ はそれぞれベンジルラジカルの分子吸光係数，ベンジルラジカルの濃度，イオンの濃度である．ε_{ion} はイオンの分子吸光係数であり，観測波長全域で一定であると仮定する．この仮定のもと，イオンによる吸収の過渡吸光度の代表値として波長 450 nm における過渡吸光度を観測波長全域にわたり過渡吸収スペクトルから引いた．

$$\Delta abs.'(\lambda, t) = \varepsilon_{Bz}(\lambda)\, C_{Bz}(t)\, d \qquad (16)$$

こうしたデータ処理をした過渡吸収スペクトル（$\Delta abs.'$）をベンジルラジカルのみによる吸収と考えこれ以降の議論の対象とする．

波長320 nmにおける過渡吸光度の時間変化の励起光強度依存性を図37に示す．励起光強度が比較的低い3 mJ/cm^{2}のとき，励起光照射直後に観測されるベンジルラジカルの吸収の過渡吸光度は観測時間全域でほぼ一定であった．Meiselら[95]により室温溶液中におけるベンジルラジカルの寿命はマイクロ秒程度であると報告されており，ここで観測しているベンジルラジカルは通常の再結合過程を経て失活すると考えられる．

励起光強度が増加すると，ベンジルラジカルの初期過渡吸光度が増加するだけでなくピコ秒から数10ピコ秒オーダーの速い減衰が観測されるようになる．励起光強度が高いときに特徴的に観測されることから，これは高密度に生成したベンジルラジカル同士の再結合もしくは塩素原子（Cl・）との速い再結合に起因する緩和過程と考えられる．励起光強度が30 mJ/cm^{2}のときの初期過渡吸光度を0.26，励起光波長（248 nm）における液相中での塩化ベンジルの吸収係数を2200 cm^{-1}，320 nmにおけるベンジルラジカルの分子吸光係数の値としてHuggenbergerら[96]やMcAskillら[112]が報告している9000 M^{-1} cm^{-1}を採用すると，ベンジルラジカルの濃度は6.4×10^{-2} Mと計算される．一方液体塩化ベンジルの密度を8.69 M，塩化ベンジルのベンジルラジカルへの解離量子収量としてIchimuraら[113]が気相中での値として報告している0.7を採用し同じ計算を行うと，ベンジルラジカルの濃度は6.1×10^{-2} Mと求められ先ほどの値と良い一致がみられる．およそ150個の塩化ベンジル分子に対して1個のベンジルラジカルが存在することになり，このベンジルラジカルが均一に分散していると仮定するとその分子間距離はおよそ3 nmと求められる．大雑把な見積もりではあるが，励起光強度が高いときに特徴的に観測される過渡吸光度の速い減衰はこのように高密度に生成したベンジルラジカル同士もしくは塩素原子との2次反応的な速い再結合過程に起因すると考えられる．

ベンジルラジカルの吸収ピーク波長（320 nm）での過渡吸光度で規格化した過渡吸収スペクトルを図38に示す．励起光強度が比較的高いとき，上で述べた高密度に生成したベンジルラジカルや塩素原子のあらゆる再結合やイオンの再結合により，液体試料の温度上昇が誘起される可能性がある．温度上昇に起因する吸収スペクトルの変化として，スペクトル幅のブロード化や吸収ピークの長波長シフトが知られている．いわゆるホットバンドと呼ばれるスペクトルの変化であり振動励起状態からの吸収として解釈されている．[114]　ベンジルラジカルの場合でもIkedaら[96]が気相中ナノ秒193 nmレーザーパルス励起条件下でこの現象を観測しているが，今回の液体塩化ベンジルのフェムト秒248 nmレーザーパルス励起条件下では観測されなかった．図38に示す励起光強度3 mJ/cm^2，遅延時間1 nsの過渡吸収スペクトルは熱的には十分緩和したベンジルラジカルによる吸収と考えられる．この過渡吸収スペクトルと励起光強度が180 mJ/cm^2，遅延時間が1nsの過渡吸

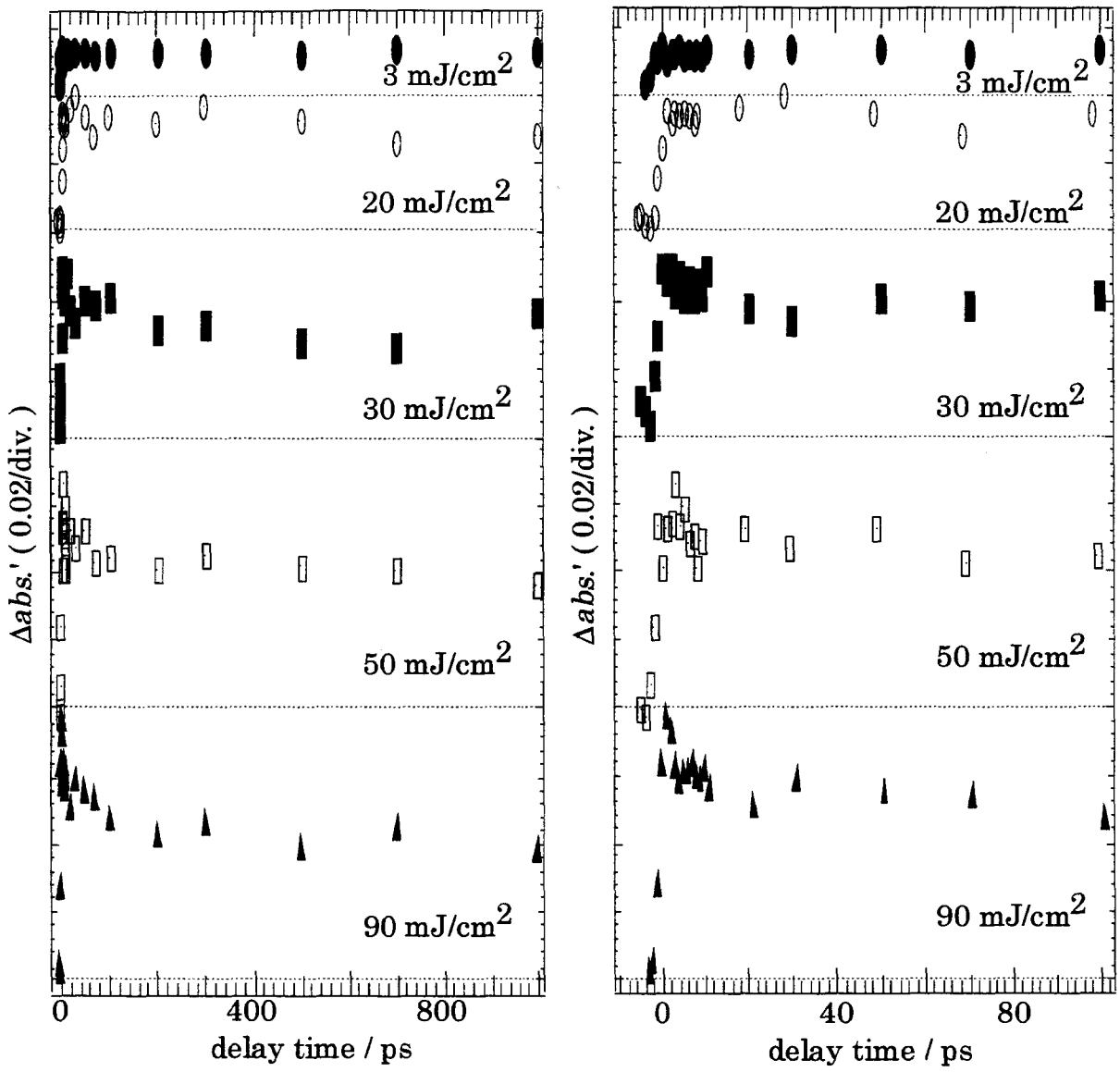


図37　液体塩化ベンジルの波長 320 nm における過渡吸光度の時間変化
各フレームに示す値は励起光強度である．左，右図における時間範囲はそれぞれ 1ns 以下，100 ps 以下である．

収スペクトルを比較したとき，吸収帯のスペクトル幅およびピーク波長になんら違いはみられない．このことからレーザーアブレーションが誘起され始める時間において有意な温度上昇は誘起されていないと考えられる．また励起光強度 180 mJ/cm^2，遅延時間 2 ps の過渡吸収スペクトルと比較しても明確な差はみられない．Ichimura ら[115]がナノ秒 266 nm レーザーパルス励起によって生成するベンジルラジカルは十分な余剰振動エネルギーを得ることはできないと報告していることを考え合わせると，本測定においてもベンジルラジカルのホットバンドを観測しなかったことは妥当であると考えられる．これらの実験事実から，励起光照射直後からアブレーションに至る時間領域

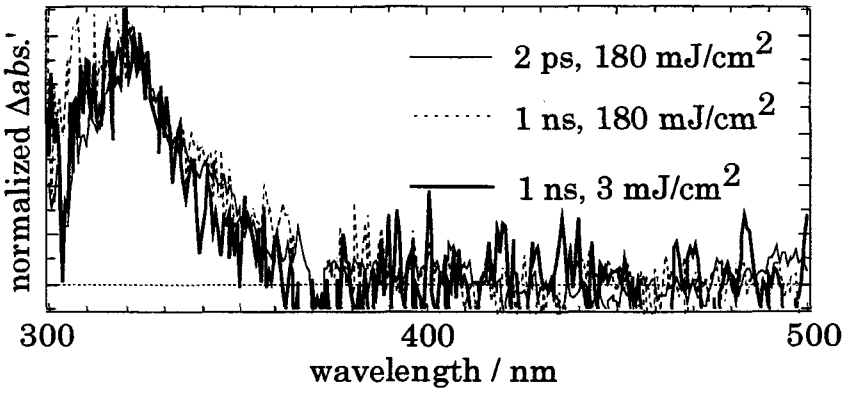


図38　規格化過渡吸収スペクトルの比較
時間は遅延時間，エネルギーは励起光強度を表す．

において有意な温度上昇は非常に考えにくい．

またベンジルラジカルが励起光の時間幅内に生成すればさらに励起光を吸収することにより励起状態に遷移する可能性がある．室温溶液中でのベンジルラジカルの励起状態からの緩和過程は主に無輻射失活であると考えられていることから，[95] 励起光の時間幅内に生成したベンジルラジカルは熱源となりうる．しかしその励起状態の寿命はMeiselら[95]による報告から770 ps程度と計算され励起光の時間幅（300 fs）と比べて十分長いことから，Fukumuraら[30]により提唱されている過渡種による繰り返し多光子吸収過程（cyclic multiphotonic absorption）はおこりにくく，結果としてこの過程による温度上昇も考えにくい．

励起光照射後1 ns，波長320 nmにおける過渡吸光度の励起光強度依存性を図39に示す．励起光強度が比較的低いとき，過渡吸光度の励起光強度依存性はほぼ1の傾きを示しており，フェムト秒248 nmレーザーパルス励起条件下における液体塩化ベンジルからのベンジルラジカル生成が1光子過程であることを示唆している．より高い励起光強度領域において過渡吸光度の飽和がみられるが，これは先に述べたように，高密度に生成したベンジルラジカル同士もしくは塩素原子との2次反応的な速い再結合過程が顕著になっているためと考えられる．また，図39にあわせて示した液体塩化ベンジルのナノ秒248 nmレーザーアブレーション条件下におけるナノ秒時間分解吸収分光測定で得られた結果と比較すると，[34,37] 実験方法および条件（ナノ秒レーザーパルス励起の実験は試料セルとの界面における過渡吸収スペクトルを分光器付きストリークカメラを用いた測定された）の違いはあるものの，明らかに両者の過渡吸光度はアブレーションしきい値を含む広い励起光強度領域で一致している．第1章でも述べたように，液体塩化ベンジルや液体トルエンを含む一連の液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションではアブレーションしきい値の高低関係が分子の反応性の高低関係で説明できまた励起光強度がそれぞれのアブレーションしきい値のときに生成するベンジルラジカルの濃度も一致した．これらの実験事実から，液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーションは液体試料表面に瞬間的に高密度に生成したベンジルラジカ

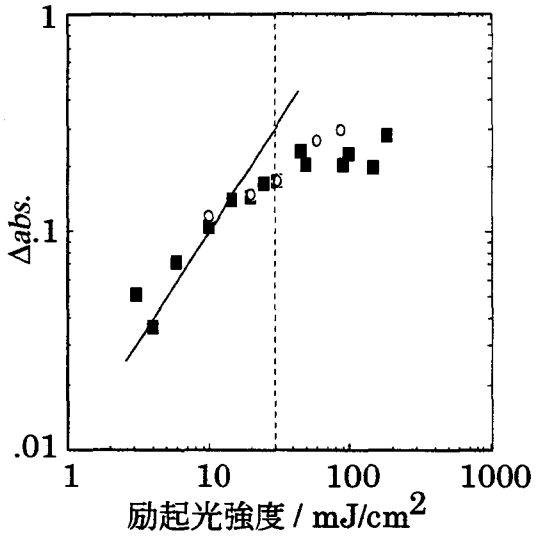


図39　液体塩化ベンジルの波長320 nmにおける過渡吸光度の励起光強度依存性
■：フェムト秒レーザーパルス励起の場合（遅延時間 1 ns），○：ナノ秒レーザーパルス励起の場合．[34,37]　点線はアブレーションしきい値（30 mJ/cm²）を示す．

ルや塩素原子などの低分子量分子に起因する瞬間的な体積膨張によって誘起されていると報告されている．[34,35,37]

以上の考察から，イオンによるクーロン爆発や無輻射失活や励起状態間相互作用によって誘起される瞬間的な温度上昇によってレーザーアブレーションが誘起されるのではないことが明らかになった．一方励起光照射直後からベンジルラジカルによる吸収を観測し，またアブレーションしきい値およびベンジルラジカルの濃度が液体塩化ベンジルのナノ秒248 nmレーザーアブレーションの場合と一致した．これらの実験事実および考察から，液体塩化ベンジルのフェムト秒248 nmレーザーアブレーションは液体試料表面に高密度に生成した低分子量分子に起因する体積膨張によって誘起されたと考えられる．

塩化ベンジルが解離した結果ベンジルラジカルとともに生成する塩素原子は，周囲に存在するベンジルラジカルや塩化ベンジルから水素を引き抜くことにより（水素引き抜き反応[116]）塩化水素（HCl）を生成する可能性が考えられる．実際，Georgiouら[117]やKoubenakisら[118]がクロロベンゼンフィルムのナノ秒248 nmレーザーアブレーション条件下で発生する噴出物の生成物分析の結果からその存在を確認している．残念ながら塩化水素の吸収は240 nm以下に存在し，[119]　本測定システムでは観測できない．また塩素原子が高密度に生成すれば塩素原子同士の再結合によって塩素分子を生成する可能性も考えられる．塩素分子の吸収ピーク波長は330 nmであるがその分子吸光係数は65 M^{-1} cm^{-1}程度であり，[120]　Huggenbergerら[96]やMcAskillら[112]が報告しているベンジルラジカルの波長320 nmにおける分子吸光係数（9000 $M^{-1}cm^{-1}$）に比べて遙かに小さく測定できないと考えられる．しかし上述のベンジルラジカルの観測結果を考慮すると，塩化水素や塩素分子

などの低分子量分子が液体試料表面に瞬間的に高密度に生成していることが十分に考えられる．アブレーション初期過程として数 10 nm の高さ分布を有する過渡表面凹凸が誘起されるまで励起光照射後数 ns の遅延時間が存在する（図 29(a)）が，これは塩化水素や塩素分子などの低分子量分子の生成による瞬間的な体積膨張が表面張力や粘性による作用あるいは大気圧に打ち勝ち，液体試料表面上の過渡表面凹凸を誘起するための駆動力を発生するまでに要する時間に相当すると考えられる．

一方液体トルエンの場合のアブレーション分子過程は，液体塩化ベンジルの場合とは大きく異なる．つづいて液体トルエンの場合について考察する．

ピコ秒時間領域における液体トルエンの過渡吸収スペクトルを図 40に示す．励起光強度の高低に関係なく励起光照射直後から観測波長全域にわたるブロードな吸収帯が観測され，その後時間の経過とともにその過渡吸光度は減少し励起光照射後 1 ns では有意な吸収はほとんど観測されていない．前項でも述べたように，考えられる過渡種としてトルエンの S_1 および T_1 が挙げられる．波長 400 nm 以下における液体トルエンの過渡吸収スペクトルについてはこれまでに報告例がない．励起光照射直後の波長 320 nm における過渡吸光度の励起光強度依存性（図 41）をみるとその傾きがほぼ 1 を示し，さらに同じ波長 320 nm における過渡吸光度の時間変化（図 42）をみると過渡吸収が本測定システムの時間分解能で立ち上がりその後時間の経過とともに減衰しているのが分かる．これらの実験事実は波長 320 nm の吸収を示す過渡種が 1 光子過程により励起光照射直後から生成することを示している．また Nakashima ら[98]が室温溶液中におけるベンゼンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルに関して報告しており，波長 320 nm においても有意な吸収が存在することがすでに知られている．トルエンにおいても同様であると考えられることから短波長側においては主にトルエンの S_1 による吸収を観測していると考えられる．

また前項で述べたように，長波長側はトルエンの S_1 による吸収とエキシマーによる吸収が重畳していると考えられる．Miyasaka ら[100]は液体トルエンのピコ秒 355 nm レーザーパルス励起条件下におけるエキシマー生成過程においてトルエンの 2 光子吸収によって生成したトルエンラジカルカチオンの寄与を示唆する結果を得，さらにエキシマー生成時間が 20 ps 程度であると報告している．図 42をみると，波長 480 nm における過渡吸光度はトルエンの S_1 による吸収の立ち上がりとともに測定システムの時間分解能である 1.5 ps 以内で増加している．その後トルエンの S_1 による吸収は減衰しているものの，それとは逆に波長 480 nm における過渡吸光度はさらに増加している（立ち上がり時間 = 20 ps）．これはフェムト秒 248 nm レーザーパルス励起条件下においてはトルエンのエキシマーが，トルエンの S_1 が回転，配向緩和，拡散することによって 20 ps 程度で生成していることを示している．そのエキシマー生成過程は，生成時間は一致するものの，イオンの再結合過程においてエキシマーが生成すると Miyasaka ら[100]が報告しているピコ秒 355 nm レーザーパルス励起条件下の場合とは対照的である．

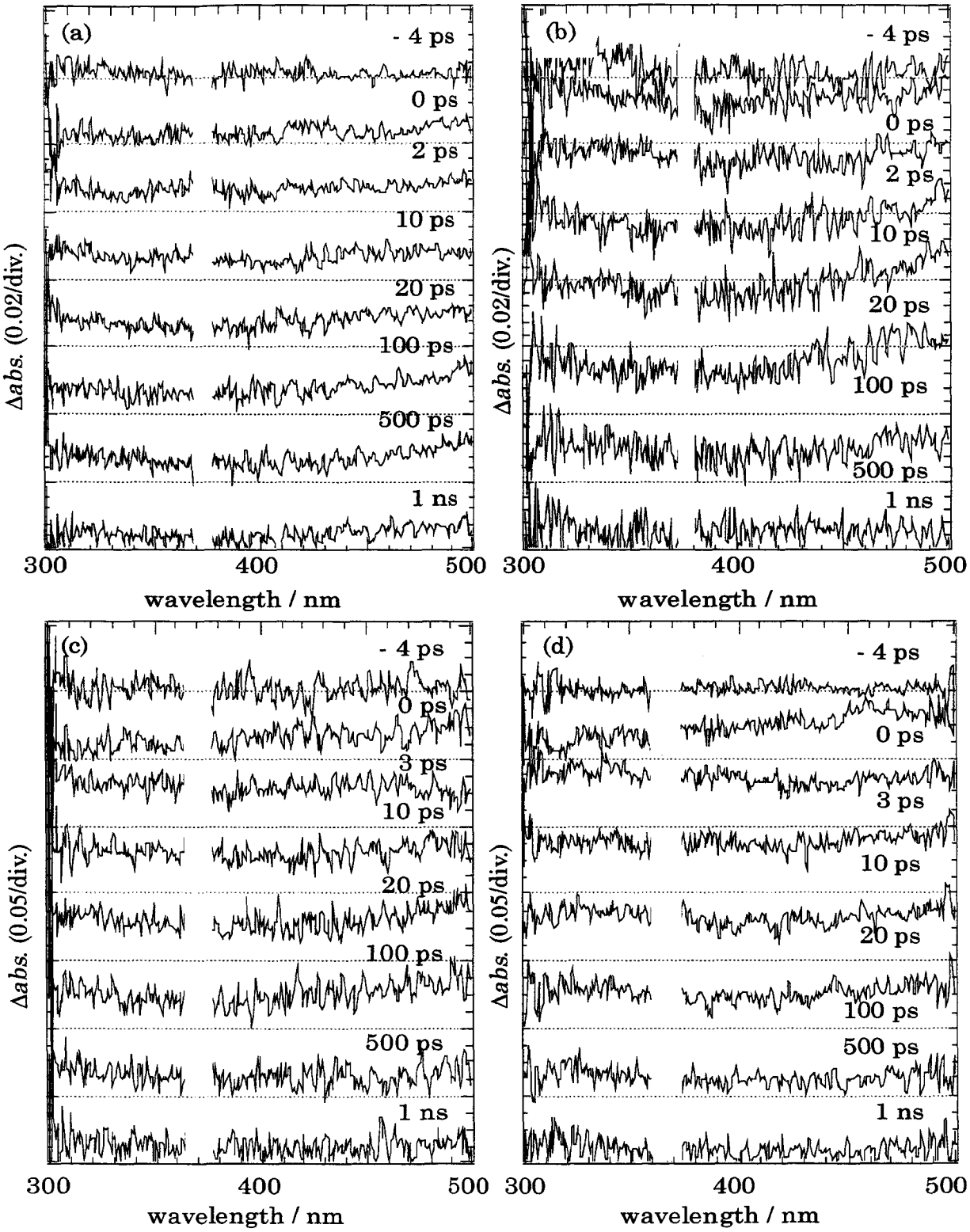


図40　ピコ秒時間領域における液体トルエンの過渡吸収スペクトル
励起光強度は，(a) 10 mJ/cm^2，(b) 25 mJ/cm^2，(c) 80 mJ/cm^2，(d) 160 mJ/cm^2．各フレームに示す時間は励起光照射後の遅延時間を表す．

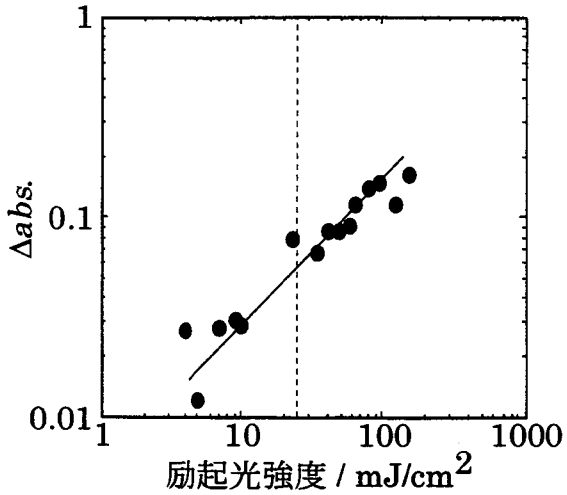


図41　波長 320 nm における励起光照射直後の過渡吸光度の励起光強度依存性
点線はアブレーションしきい値（25 mJ/cm²）を示す．

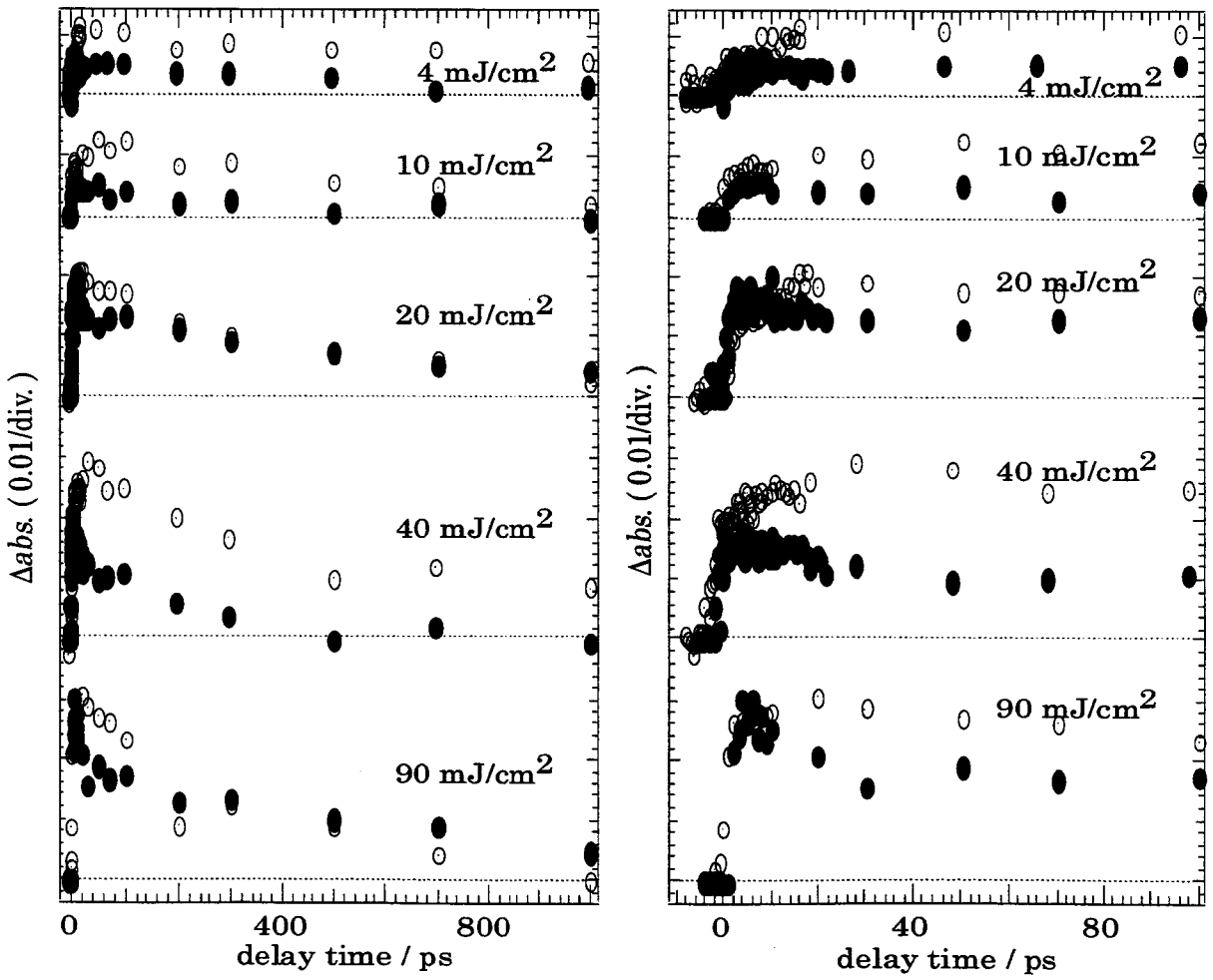


図42　液体トルエンの過渡吸光度の時間変化

●：波長 320 nm における過渡吸光度．○：波長 480 nm における過渡吸光度．各フレームに示す値は励起光強度である．左，右図における時間範囲はそれぞれ 1ns 以下，100 ps 以下である．

また励起光強度の増加に伴う過渡吸収スペクトルの明確な変化はみられない（図 40）．しかし液相中でのトルエンのイオン化エネルギーがBraunら[108]によって6.9 eVであると報告されていることから，励起光強度が高いときはトルエンによる励起光の２光子吸収が顕著となりトルエンの陽イオン，すなわちトルエンラジカルカチオン（ϕ-CH_3・$^+$）が生成することも十分に考えられる．低温マトリックス中においてγ線照射によって生成したトルエンラジカルカチオンの吸収スペクトルがHamill[121]によって報告されており，波長450-550 nmをピーク波長とする吸収帯であると考えられている．本測定システムにより得られた液体トルエンの過渡吸収スペクトルはブロードであることから，トルエンラジカルカチオンとトルエンのS_1やエキシマーといった他の過渡種を過渡吸収スペクトル上で明確に区別することは困難である．しかしアブレーション分子過程の観点から言えば，レーザーアブレーションが誘起され始める励起光照射後 1 ns にはすでに有意な吸収は全く観測されておらず，トルエンラジカルカチオンなどのイオンが高密度に生成することにより誘起されうるであろうクーロン爆発[111]は非常に考えにくい．

液体トルエンの過渡吸収スペクトル（図 40）において最も特筆すべきことはベンジルラジカルの吸収が全く観測されていないことである．励起光強度の高低に関係なく19 ns以下の全観測時間領域にわたって320 nmをピーク波長とする吸収帯は全く観測されていない．トルエンからのベンジルラジカル生成機構に関する考察は次章で行うが，Porterら[33]による報告以来トルエンからのベンジルラジカル生成に関する報告例は多数存在するにもかかわらず，本研究における液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーパルス励起条件下においてベンジルラジカルが全く観測されなかったことは非常に興味深い．またアブレーション分子過程の観点から言えば，ベンジルラジカルや水素原子の生成による瞬間的な体積膨張は考えにくく，上述の液体塩化ベンジルのフェムト秒 248 nmレーザーアブレーションや液体トルエンのナノ秒248 nmレーザーアブレーションで考えられたアブレーション分子過程とは大きく異なる．

これまでの考察から，トルエンラジカルカチオンなどのイオンによるクーロン爆発や塩化ベンジルの場合に考えられた低分子量分子による瞬間的な体積膨張は液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーアブレーション分子過程としては考えにくいことが明らかとなった．一方過渡吸光度の時間変化（図42）をみると，トルエンのS_1の濃度を反映する波長320 nmにおける吸収は数100 psオーダーで減衰していることが分かる．シクロヘキサン中におけるトルエンのS_1の寿命が34 nsと報告されていることから，[122] 本研究で観測された波長320 nmにおける吸収の数100 psオーダーの速い減衰は液体試料表面で高密度に生成したトルエンのS_1同士による失活過程，いわゆるS_1-S_1消失に起因する現象であると考えられる．このS_1-S_1消失過程はエキシマー生成と競争的におこり，結果としてエキシマーによる吸収の過渡吸光度の減衰も数100 psオーダーと非常に速い．このように励起状態間相互作用が顕著になるとそれに基づく無輻射失活が促進され，液体試料の温度上昇を誘起すると考えられる．またトルエンラジカルカチオンの電子との再結合過程においても熱は発生すると考えられる．励起光照射後1 nsにおいて有意な過渡吸収を観測しなかった（図 40）ことか

ら，レーザーアブレーションが誘起される時間においてはトルエンの基底状態もしくはT_1のみが存在すると考えられる．残念ながら両状態による吸収は本測定システムの観測波長域よりも短波長側に存在することから温度上昇に起因するそれらのホットバンドを直接観測することは不可能である．しかしこれまでの考察から，イオンによるクーロン爆発やベンジルラジカルなどに起因する瞬間的な体積膨張も考えにくい．よって液体トルエンのフェムト秒248 nm レーザーアブレーションは，瞬間的な温度上昇によって誘起される現象であるという結論に達する．

式（3）より見積もられる液体試料表面の上昇温度は，液体トルエンのフェムト秒レーザーアブレーションのしきい値（25 mJ/cm^2）を代入することにより43 K となる．室温を考慮した到達温度は64℃と求められトルエンの沸点（110℃）と比べて遙かに低い．しかし式（3）はナノ秒レーザーパルス励起の場合に考えられた式であり，フェムト秒レーザーパルス励起条件下で用いることには疑問が残る．励起光照射後1 psからレーザーアブレーションが誘起される1 nsの間に温度上昇が達成されると考えると，液体試料の温度の上昇速度は 4.3×10^{10}-4.3×10^{13} K/s となる．Dlottら[123]が赤外光を吸収する色素（IR-165）を添加したPMMAフィルムのピコ秒1064 nm レーザーアブレーション条件下において求められる試料温度の上昇速度が10^{12} K/sとであると報告していることを考えあわせると，本研究で求めた温度の上昇速度も妥当な値とも言えるが，上昇温度に関する詳細は依然不明である．

以上考察してきたように，液体塩化ベンジルと液体トルエンでフェムト秒248 nm レーザーアブレーション分子過程が大きく異なるのはベンジルラジカルの生成機構の違いに起因していると考えられる．液相中でのフェムト秒248 nm レーザーパルス励起条件下における塩化ベンジルでは，1.5 ps以内に前期解離することによってベンジルラジカルが生成することを本研究において初めて明らかにした．一方フェムト秒248 nm レーザーパルス励起条件下において液相中のトルエンからはベンジルラジカルを観測しなかった．これは液相中におけるトルエンからのベンジルラジカル生成過程が塩化ベンジルの場合とは異なることを示しており，その結果，液体トルエンのフェムト秒248 nm レーザーアブレーション分子過程も液体塩化ベンジルの場合とは大きく変化したと考えられる．両液体試料におけるこうしたアブレーション分子過程の違いが，前章第３節で示したレーザーアブレーションが誘起され始める時間やその後の過渡表面凹凸の成長速度の違いとして現れていると推測される．低分子量分子による瞬間的な体積膨張による方が温度上昇による場合と比べてレーザーアブレーションが誘起され始める時間がより早く，その後の過渡表面凹凸の成長速度もより速くなるという結果が得られるが，その詳細は不明である．

4-4　まとめ

本章では，液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのフェムト秒248 nm レーザーアブレーション分子過程をピコ秒時間分解吸収分光測定法を用いて明らかにした．液体塩化ベンジルでは励起光照射直後から観測されるベンジルラジカルの緩和過程に着目し，アブレーション分子過程を考察した．その結果，ベンジルラジカルとともに高密度に生成する塩素原子同士が再結合することにより塩素ガスが発生，または活性な塩素原子が周囲の分子から水素を引き抜くことにより塩化水素ガスが発生することによりレーザーアブレーションが誘起されているという結論を得た．一方液体トルエンでは，トルエンのS_1およびエキシマーのみを直接的に観測し，励起光強度の高低に関係なく全観測時間領域においてベンジルラジカルによる吸収を観測しなかった．またレーザーアブレーションが誘起される時間において有意な過渡吸収スペクトルを観測しなかったことから，イオンによる寄与も否定された．一方通常の無輻射失活過程に起因する温度上昇に加え，高密度に生成したトルエンのS_1などの励起状態間相互作用の結果誘起される無輻射失活過程に起因する液体試料の温度上昇が示唆されたことから，液体トルエンでは瞬間的な温度上昇によってレーザーアブレーションが誘起されているという結論に至った．最も基本的な芳香族化合物のひとつである塩化ベンジルやトルエンの超高速光物理的，光化学的緩和過程を明らかにしただけでなく，フェムト秒レーザーアブレーション分子過程を直接的に明らかにしたのは，本研究が初めての例と考えられる．

第５章　多段階励起によるアブレーション分子過程の解明

５-１　緒言

前章で示したように，液体塩化ベンジルの場合励起光照射後1.5 ps以内に前期解離によってベンジルラジカルが生成することを本研究で初めて明らかにし，励起光の時間幅に関係なくアブレーション分子過程は同じであった．一方液体トルエンの場合は励起光の時間幅に依存してアブレーション分子過程が変化する．このように液体塩化ベンジルと液体トルエンでみられるアブレーション分子過程の励起光の時間幅に対する依存性の違いは，ベンジルラジカルの生成機構の違いに起因するという結論に達した．

トルエンからのベンジルラジカル生成機構に関しては，とくに気相中における報告例が数多い．代表的な例としてNakashimaら[124]によるナノ秒193 nmレーザーパルス励起の場合，Troeらによるナノ秒248 nmレーザーパルス励起，[125] ナノ秒193 nmレーザーパルス励起，[126] 衝撃波励起[127]の場合が挙げられ，いずれの場合もいわゆるホット分子機構[128]を支持している．これは励起光吸収によって生成したトルエンの励起一重項状態の振動励起状態（S_n*）が内部変換によりトルエンの基底状態の高振動励起状態（S_0**）に遷移し，つづいて分子内に存在する振動励起状態の移動により解離反応が起こりやすい活性錯合体になり，ベンジルラジカルが生成するという機構である．しかし液体トルエンの場合，たとえトルエンのS_n*やS_0**が生成したとしても周囲の基底状態にあるトルエン分子との衝突によりピコ秒オーダーで冷却すると考えられることから，ホット分子機構に基づくベンジルラジカル生成は考えにくい．また前章で示したように液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーパルス励起条件下においては，励起光強度を高くしてもベンジルラジカルを検出することはできなかった（図 35，図 40）．このことから液体トルエンでは，トルエンのS_1やS_nから，もしくはトルエンラジカルカチオンから直接ベンジルラジカルが生成することはないと考えられる．

一方Koyanagiら[129]は，低温ベンゼンマトリックス中における水銀灯励起条件下でトルエンの励起三重項状態（T_n）からベンジルラジカルが生成すると報告している．本研究におけるフェムト秒248 nmレーザーパルス励起条件下においても，トルエンのS_1からの項間交差，もしくはトルエンラジカルカチオンと電子の再結合過程においてトルエンのT_1が生成することが十分に考えられる．蛍光寿命および項間交差量子収量から求められるベンゼンの項間交差速度定数は 1.67×10^8 s^{-1}（6 ns）であり，トルエンにおいても同程度と考えられる．ナノ秒248 nmレーザーパルス励起条件下でベンジルラジカルを検出したことを考えあわせると，[37] 液体トルエンにおいてはトルエンのT_1が励起光を吸収することによってベンジルラジカルが生成すると推測される．実際，第１の励起光（光強度は10 mJ/cm^2，励起光１）のみを液体トルエンに照射しその19 ns後に過渡吸収スペクト

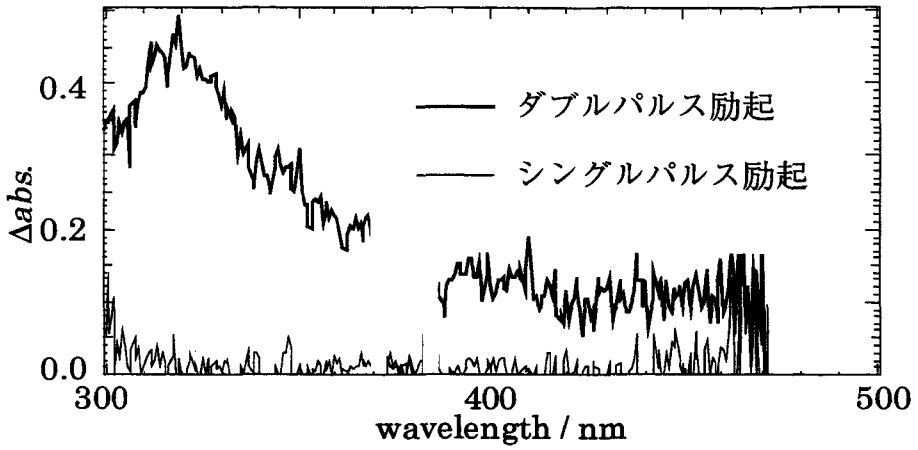


図43　フェムト秒248 nmレーザーパルスによるシングルパルス励起とダブルパルス励起の比較
シングルパルス励起; (励起光1)←19 ns→(プローブ光). ダブルパルス励起; (励起光1)←9 ns→(励起光2)←10 ns→(プローブ光). 励起光強度は，励起光1が10 mJ/cm²，励起光2が40 mJ/cm²である.

ルを測定した場合，図 35(a)に示す過渡吸収スペクトルと同様に有意な吸収は全く観測されなかった（図43）．しかし励起光1を照射した9ns後に第2の励起光（光強度は40 mJ/cm²，励起光2）を照射しその10 ns後に過渡吸収スペクトルを測定すると，320 nmをピーク波長とする吸収帯を明確に観測することができた（図 43）．これは文献[95,96,97]（たとえば図 34(a)）との一致からベンジルラジカルによる吸収帯であると考えられる．磁場や酸素の効果，励起光2の照射時間や光強度依存性などを明らかにしなければ断言できないが，以上の考察および実験結果から液相中におけるトルエンからのベンジルラジカル生成機構は図44に示すようにまとめられる．すなわち，励起光1の照射によって生成したトルエンのS_1が項間交差によってトルエンのT_1に遷移し，そのトルエンのT_1が励起光2のエネルギーを吸収することによってトルエンのT_nに遷移し，続いてベンジルラジカルが生成する．

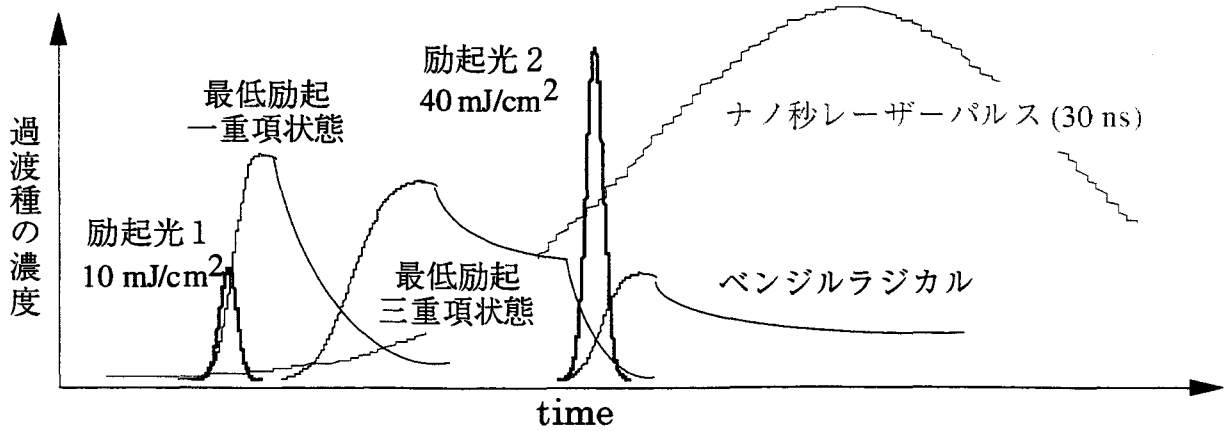


図44　液体トルエンにおける多段階励起過程によるベンジルラジカルの生成

液体トルエンのナノ秒248 nmレーザーパルス励起条件下でベンジルラジカルが検出されたのは，こうした一連の光物理的，光化学的過程，すなわち基底状態にある分子による励起光の吸収，過渡種の生成および緩和，新たな過渡種の生成，緩和および励起光の吸収，新たな過渡種の生成，が励起光の時間幅内で連続的に誘起されるためと考えられる．これより，試料にナノ秒レーザーパルスを照射することはフェムト秒レーザーパルスを連続的に照射することと等価であると見なすことができる．また液体トルエンにおいては上述した過程によってベンジルラジカルが生成することから，励起光の時間幅に依存してアブレーション分子過程が変化したと考えられる．

このようにアブレーション分子過程を考える上で，とくにナノ秒レーザーパルス励起の場合，過渡種による励起光の吸収が非常に重要となる．ある過渡種が励起光を吸収する確率は吸収断面積に相当するモル吸光係数（ε）で表現でき，アブレーション分子過程を考える上ではその過渡種の濃度（C）も重要となる．液体ベンゼン類の場合，基底状態にある分子の数が過渡種の数よりも圧倒的に多く結果として励起光を吸収するのは主に基底状態の分子である．このことは液体ベンゼン類のナノ秒248 nm レーザーアブレーション条件下において励起光の波長における過渡吸光度に変化がみられなかったことからも明らかである．[34] しかしベンゼン類を溶媒で希釈した溶液を試料とする場合，アブレーションしきい値における過渡種の濃度は基底状態にある分子の濃度と比べて相対的に高くなり，過渡種が励起光を吸収する確率も相対的に高くなると考えられる．結果としてアブレーション分子過程は変化すると推測される．

こうした背景をふまえ本章では，塩化ベンジルやトルエンに代表されるベンゼン類を溶媒で希釈した溶液を試料とする，ナノ秒248 nm レーザーアブレーション分子過程について考察する．まず溶液試料および実験方法について示した後，ベンゼン類の希釈溶液のナノ秒 248 nm レーザーアブレーション分子過程が溶質濃度に依存して変化することを示す．最後に，フェムト秒248 nm レーザーパルスによる励起過程とナノ秒248 nm レーザーパルスによる多段階励起過程を比較検討することにより，液体ベンゼン類のアブレーション分子過程をまとめる．

5-2　実験

本章で対象とする試料は塩化ベンジルなどのベンゼン類を溶媒で希釈した溶液である．溶質として塩化ベンジル，ベンジルアルコール（ϕ-CH_2OH），トルエン，エチルベンゼン（ϕ-C_2H_5），n-プロピルベンゼン（ϕ-C_3H_7）を用い，溶媒は励起光の波長において有意な吸収がほとんどないと考えられるn-ヘキサン（C_6H_{14}），n-ヘプタン（C_7H_{16}），ジクロロメタン（CH_2Cl_2），1,2-ジクロロエタン（CH_2Cl-CH_2Cl）を用いた．吸収係数（α）を溶質分子の純液体のそれのほぼ10分の1もしくは100分の1である250 cm^{-1}と25 cm^{-1}に調整した溶液を作成し，それぞれ高濃度溶液，低濃度溶液と呼ぶことにする．各高濃度溶液の溶質濃度を表1に示す．n-ヘキサンなどのアルカン系溶

表1　高濃度溶液の溶質濃度

溶媒＼溶質	φ-CH_2Cl	φ-CH_2OH	φ-CH_3	φ-C_2H_5	φ-C_3H_7
n-ヘキサン	0.76	(0.094)	0.96	0.95	0.94
n-ヘプタン	0.75	(0.082)	0.96	0.97	0.95
ジクロロメタン	0.61	0.90	0.92	0.88	0.84
1,2-ジクロロエタン	0.67	1.0	0.96	0.90	0.79

単位は M. ベンジルアルコールは*n*-ヘキサンおよび*n*-ヘプタンに難溶であったため高濃度溶液を作ることはできなかった．カッコ内の数字は低濃度溶液の溶質濃度を表す．

表2　溶媒，溶質の基本的物性値

	η ($\times10^{-4}$ s kg/m)	γ ($\times10^{-4}$ N/m)	bp (K)	C_p (J/K mol)	n_D	ε	IP (eV)
n-ヘキサン	3.1	1.8	342	195	1.37	1.9	8.7
n-ヘプタン	4.1	2.0	372	225	1.38	1.9	10.2*
ジクロロメタン	4.5	2.8	313	101	1.42	8.9	11.4*
1,2-ジクロロエタン	8.9	3.2	357	129	1.44	10	11.1*
塩化ベンジル	15	3.7	453	51.5	1.53	7.0	9.19*
ベンジルアルコール	78	4.0	478	50.5	1.54	13	9.14*
トルエン	5.9	2.9	384	38.0	1.49	2.4	6.9
エチルベンゼン	6.8	2.9	409	42.3	1.49	2.4	8.76*
n-プロピルベンゼン	7.9	2.8	426	45.1	1.49	2.4	8.72*

η：粘性係数，γ：表面張力，bp：沸点，C_p：熱容量，n_D：屈折率，ε：誘電率，IP：液相中におけるイオン化エネルギー（*は気相中での値を表す）．

媒は分解しにくく非常に安定で，表面張力，粘性，沸点などに着目しレーザーアブレーション機構を考察することができる．一方ジクロロメタンなどのハロアルカン系溶媒は高い溶解能を有し，アルカンに比べ不安定であり，ラジカルと2次的に反応する可能性も十分考えられ興味深い．ベンジルアルコールについては*n*-ヘキサン，*n*-ヘプタンに難溶であったため高濃度溶液を作ることができなかった．各溶質および各溶媒の基本的物性値を表2に示す．

本章では励起光源としてナノ秒KrFエキシマーレーザー（248 nm, 30 ns, ~ 400 mJ / pulse, Lambda Physik, Lextra200）を採用した．これより得られるレーザーパルスを減光板により光強度を調整し，空間的に光強度が均一な部分を開口（10×10 mm²）で選択した後励起光とした．こ

の励起光をレンズ（f= 15 cm）で集光し溶液試料表面に照射した．溶液試料表面での照射スポットサイズは1×1 mm^{2}程度である．

溶液試料のアブレーションしきい値（F_{th}）はナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法および光音響法を用いて決定した．時間および空間分解能はそれぞれ20 ns，10 μm である．ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影は第３章図 19で示した光学系と同じ方法で行った．光音響法（図 45）は，励起光照射によって発生する疎密波強度（光音響信号強度）をシリコングリースを介して溶液試料セルの底面に圧着した圧電素子で検出する方法であり，疎密波の波形や強度の励起光強度依存性などについての解釈は困難であるが，比較的容易にアブレーションしきい値を定量的に決定することができる優れた手法である．[34,35,130] 本実験では圧電素子としてジルコン-チタン酸鉛系セラミックス（PZT，村田製作所，PKB24SP-33）を採用した．またこの手法は物質による光吸収の結果生じる熱によって生じる熱弾性波（thermoelastic wave）を計測する光音響分光法[131]を簡素化した方法といえるが，ここでとくに強調しておきたいことは，レーザーアブレーション条件下では熱弾性波だけでなく溶液試料表面で誘起されるレーザーアブレーションに起因する衝撃波も圧電素子により検出するということである．実際，レーザーアブレーションが誘起されると人間の耳でも容易に聞くことができる程度の大きな音が生じる．得られる光音響信号強度を増幅した後オシロスコープ（250 MHz, Hewlett Packard, HP54510A）で計測し，その光音響信号強度の励起光強度依存性を調べることにより F_{th} を定量的に決定した．この方法はナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法と同様，ナノ秒 248 nm レーザーアブレーションのアブレーションしきい値を定量的に決定するときと同じ方法である．[34,35,130]

前節でも述べたように，ナノ秒レーザーアブレーションにおける光吸収過程は引き続きおこる分子の光物理的，光化学的緩和過程を考える上で非常に重要である．そこで本研究においても，過渡

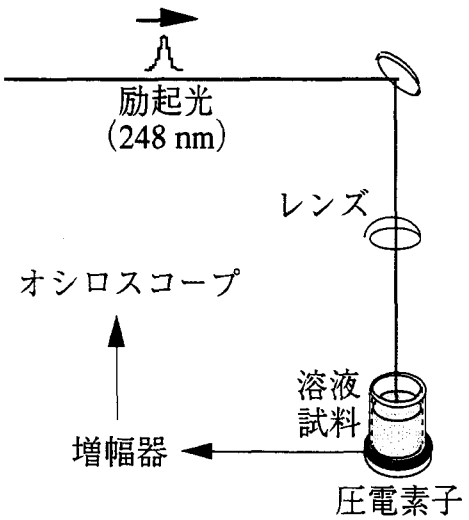


図45　光音響法

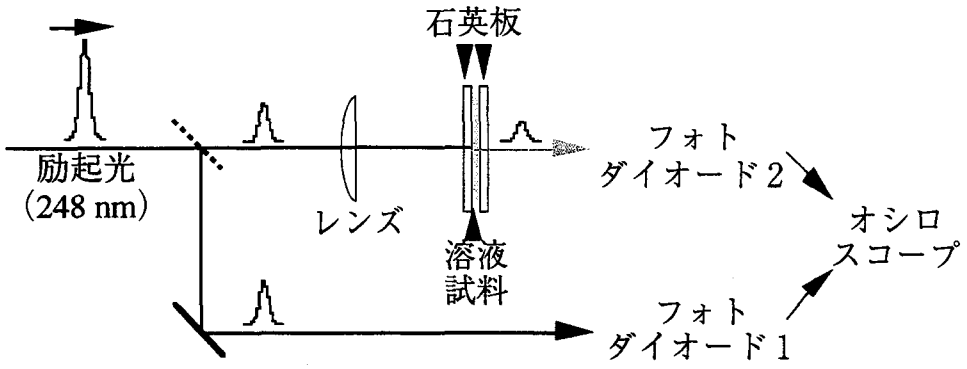


図46　時間分解過渡吸光度測定法

種による励起光の吸収過程を観測することを目的とし，ナノ秒時間分解過渡吸光度測定を行った（図46）．励起光をビームスプリッターで2光束に分けた後，一方をレンズで集光し2枚の石英板ではさんだ溶液試料の液膜に照射，透過した励起光の光強度をフォトダイオード1（Hamamatsu Photonics，S1722-02）で観測した．もう一方はそのままフォトダイオード2（Hamamatsu Photonics，S1722-02）で観測した．フォトダイオード1で観測する光強度をI(248 nm, t)，フォトダイオード2で観測する光強度をI_0 (248 nm, t)とし，励起光の時間幅内の励起光の波長における過渡吸光度を次式により求めた．

$$\Delta abs.\ (248\ \mathrm{nm},\ t) = \log\ [I_0\ (248\ \mathrm{nm},\ t)\ /\ I(248\ \mathrm{nm},\ t)] \qquad (17)$$

5-3　ナノ秒レーザーアブレーション分子過程

5-3-1　溶液試料表面上方で観測されるレーザーアブレーション

塩化ベンジルのジクロロメタン高濃度溶液の場合に観測されるレーザーアブレーションを図47(a)に示す．ここで励起光強度は280 mJ/cm^{2}であり，後で示すアブレーションしきい値の6倍程度である．励起光照射後およそ40 nsには溶液試料表面の盛り上がりがみられ，つづいて衝撃波，ガス状の噴出物の伝搬が観測される．またそれ以降黒くうつるバルク溶液が台形の形を保ったまま6 μsまで盛り上がり，最後には中心部分が柱状に激しく噴出し，液滴の飛散もはっきりと観測できる．衝撃波の伝搬初速度は1500 m/s以上であり観測視野内で500 m/s程度まで減速している．

塩化ベンジルのジクロロメタン低濃度溶液の場合に観測されるレーザーアブレーションを図47(b)に示す．ここで励起光強度は710 mJ/cm^{2}であり，後で示すアブレーションしきい値の7倍程度である．アブレーションしきい値に対する励起光強度の高さは，さきほどの高濃度溶液の場合と大きく変わらないものの，溶液試料表面上方で観測されるレーザーアブレーションは大きく変化して

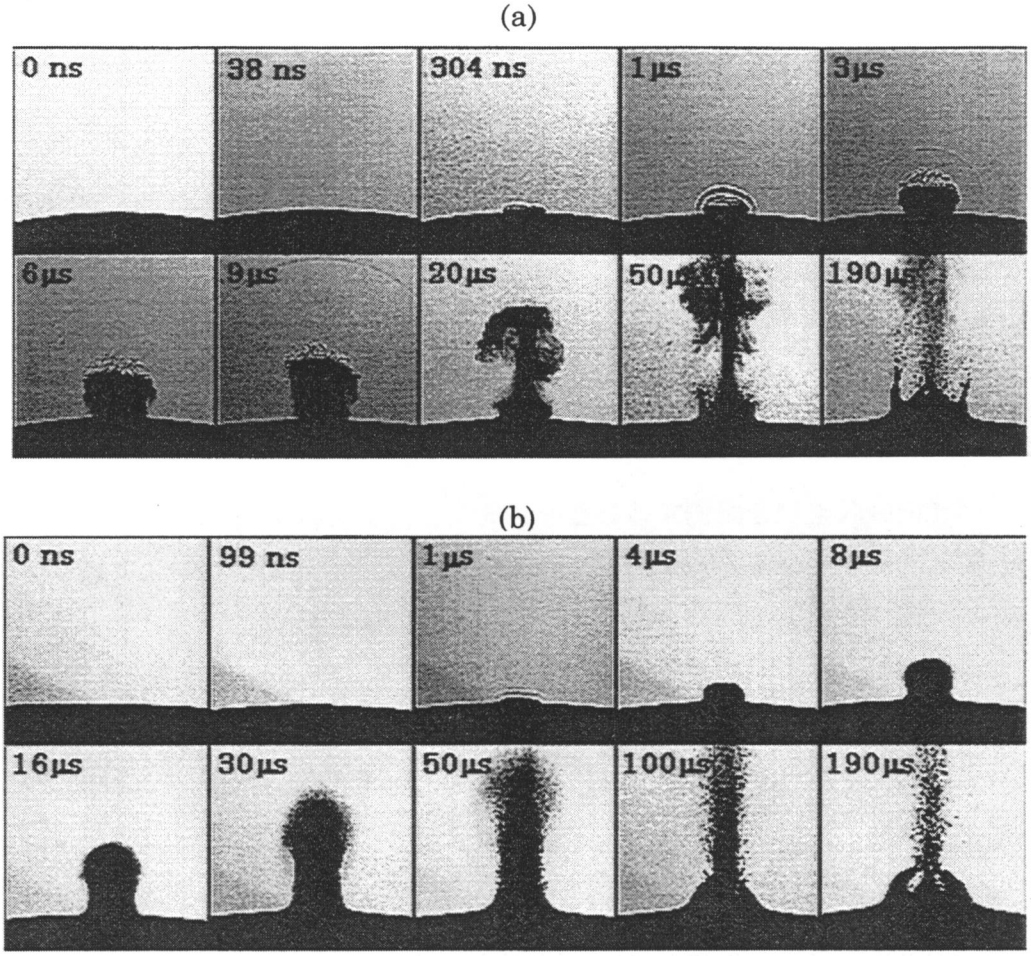


図47　溶液試料表面上方で観測される一連のレーザーアブレーション
試料は塩化ベンジルのジクロロメタン溶液．(a) 高濃度溶液，励起光強度は 280 mJ/cm^2．(b) 低濃度溶液，励起光強度は 710 mJ/cm^2．各フレームに示す時間は遅延時間を表す．各フレームの横一辺がおよそ 4 mm に相当する．

いる．溶液試料表面が盛り上がり始める時間は 100 ns 程度と非常に遅れており，衝撃波もわずかながら観測されるがその伝搬初速度は 900 m/s と遅く，ガス状の噴出物も明確に観測することはできなかった．また励起光照射スポット全体からバルク溶液が太い柱状を成し噴出しているのが観測される．

このように高濃度溶液と低濃度溶液では観測されるレーザーアブレーションも大きく変化する．ここで高濃度溶液と低濃度溶液に共通して定量化できるパラメーターとして溶液試料表面が盛り上がり始める時間（start time）を取り上げ，高濃度溶液と低濃度溶液の場合で比較する．一例として塩化ベンジルのジクロロメタン溶液の start time の励起光強度依存性を図 48に示す．高濃度溶液の場合，励起光強度の増加に伴い start time も急激に早くなり漸近的に撮影システムの時間分解能（20 ns）に近づいている．一方低濃度溶液の場合は励起光強度の増加に伴い start time は早くなっているものの，その傾きは高濃度溶液の場合と比べて緩やかである．

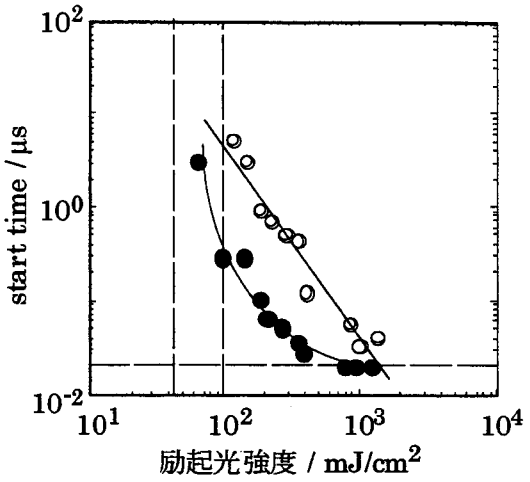


図48　溶液試料表面が盛り上がり始める時間（start time）の励起光強度依存性
溶液試料は塩化ベンジルのジクロロメタン溶液．●：高濃度溶液．○：低濃度溶液．縦点線はそれぞれのアブレーションしきい値を示す．横点線は撮影システムの時間分解能を示す．

アブレーション分子過程がラジカル解離に基づく瞬間的な体積膨張，いわゆる光化学過程であるとされている液体ベンゼン類（$\alpha \sim 2200$ cm^{-1}）のナノ秒248 nm レーザーアブレーションの場合，液体試料表面の早い盛り上がり，衝撃波やガス状の噴出物の伝搬などが観測された．一方アブレーション分子過程が瞬間的な温度上昇に基づく突沸，いわゆる光熱過程とされているビフェニルのジクロロメタン溶液（$\alpha \sim 250$ cm^{-1}）など一連の溶液試料のナノ秒248 nm レーザーアブレーションの場合，[132] 溶液試料表面の盛り上がり始める時間は比較的遅く，衝撃波やガス状の噴出物も全く観測されていない．Garrison ら[133]がナノ秒紫外レーザーアブレーションに関する分子動力学計算を行い試料表面上方で観測される現象が異なればそれを誘起するアブレーション分子過程も異なると報告しているが，これらの報告例と本研究で得られた実験結果を比較することは重要である．一連の高濃度溶液（$\alpha = 250$ cm^{-1}）における start time に代表されるレーザーアブレーションは先に述べた液体ベンゼン類のナノ秒248 nm レーザーアブレーションの場合に観測されたレーザーアブレーションと類似するが，吸収係数が同程度であるにもかかわらずビフェニルのジクロロメタン溶液に代表される一連の溶液試料の場合とは大きく異なる．一方一連の低濃度溶液（$\alpha = 25$ cm^{-1}）の場合に観測されたレーザーアブレーションは，ビフェニルのジクロロメタン溶液に代表される一連の溶液試料の場合と類似している．

このように溶液試料表面上方で観測されるレーザーアブレーションの違いは，Garrison ら[133]による報告を考えあわせると，単に吸収係数の違いによる励起光のしみこみ深さの違いに起因しているのではなく，アブレーション分子過程の違いに起因すると考えられる．

5-3-2　アブレーションしきい値の決定

ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法によって求めたアブレーションしきい値（F_{th}）は，例えば塩化ベンジルのジクロロメタン高濃度溶液では 40-60 mJ/cm^2，塩化ベンジルのジクロロメタン低濃度溶液では 100-120 mJ/cm^2 であった．次にこの F_{th} を定量的に求めるために行った光音響法の結果について述べる．代表例として塩化ベンジル溶液の光音響信号強度（photo-acoustic signal intensity）の励起光強度依存性を図 49に示す．図 49(a)（*n*-ヘキサン高濃度溶液），(b)（ジクロロメタン高濃度溶液）では，励起光強度の増加に伴い光音響信号強度も徐々に増加している．さらに励起光強度が増加するとある値を境に光音響信号強度の増加傾向に顕著な変化が見られ，傾きがより大きくなっている．また図 49(b)においては，励起光強度が 500 mJ/cm^2 程度で第 2 の変曲点が見られ，励起光強度がより高い領域においては光音響信号強度の増加の傾きがより小さくなっている．この第 2 の変曲点における励起光強度が溶液試料表面が盛り上がり始める時間（図 48）が励起光の時間幅内になる励起光強度と一致することから，噴出物による励起光の散乱により励起光がバルク溶液試料表面に到達しないため結果として観測される光音響信号強度もより低くなったと考えられる．図 49(a)においてはこの第 2 の変曲点は観測されないが，励起光強度をさらに高くすれば現れると考えられる．

一方図 49(c)に示す塩化ベンジルのジクロロメタン低濃度溶液の場合，励起光強度の増加とともに光音響信号強度も増加し，励起光強度がある値を超えるとその増加傾向に変化が見られその傾きはより小さくなっている．こうした傾向を示す溶液試料は本章で溶液試料として採用する全 38 溶

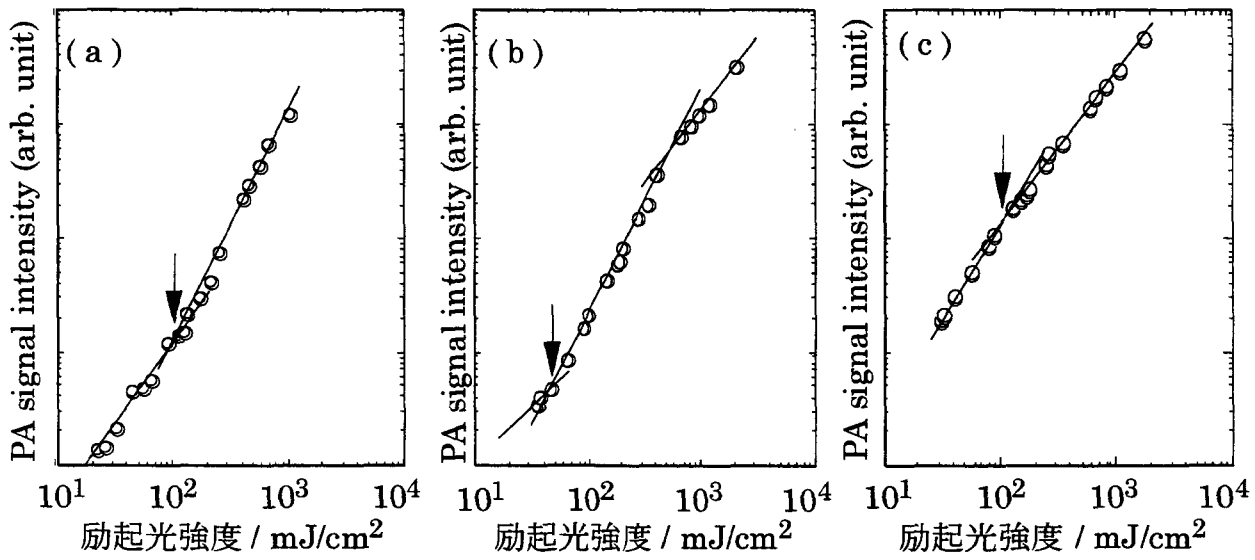


図49　塩化ベンジル溶液の光音響信号強度の励起光強度依存性
(a) *n*-ヘキサン高濃度溶液，(b) ジクロロメタン高濃度溶液，(c) ジクロロメタン低濃度溶液．矢印はアブレーションしきい値を示す．

液中この塩化ベンジルのジクロロメタン低濃度溶液だけであった．レーザーアブレーション条件下においては衝撃波や噴出物の発生に伴う反作用の結果光音響信号強度は増加すると考えられるが，[34] 一方 Dyer ら[134]はポリイミドフィルムのナノ秒紫外レーザーアブレーション条件下において温度上昇に起因する焦電電流量の励起光強度依存性に関する実験を行い，図49 (c)に示す傾向と同様の結果を報告している．この様にレーザーアブレーション条件下における光音響信号強度の励起光強度依存性については依然不明な点が多いが，第1の変曲点（図49中の矢印）における励起光強度は溶液試料の如何に関係なくナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影で求めた F_{th} と一致した．このことから第1の変曲点での励起光強度を F_{th} として定量的に求めた．溶媒を同一とする溶液試料間における F_{th} の高低関係を高濃度溶液については表3に，低濃度溶液については表4に示す．

アブレーションしきい値はアブレーション分子過程を考察する上で基本的かつ非常に重要なパラメーターである．第1章でも述べたように，本章で溶質として採用するベンゼン類は紫外光を吸収することによってベンジルラジカルを生成する（式（1））．またその反応性の高低関係も Porter ら[33]によって式（2）に示すように明らかにされている．表3に示す一連の高濃度溶液のアブレーションしきい値の高低関係は，そのアブレーション分子過程が光化学過程であると考えられている液体ベンゼン類の場合と同様にこの反応性の高低関係とよい相関を示している．すなわち，ベンジルラジカルを生成する反応を起こしやすい塩化ベンジルを溶質とする高濃度溶液のアブレーションしきい値は，その反応を比較的起こしにくいトルエンなどを溶質とする高濃度溶液のアブレーションしきい値よりも総じて低い．また分子内に水酸基（OH基）を有するベンジルアルコールを溶質とする高濃度溶液のアブレーションしきい値も，式（2）から予想されるようにトルエンを溶質とする高濃度溶液の値よりも低い．液体ベンジルアルコールのナノ秒248 nm レーザーアブレーションしきい値は液体トルエンの場合の値より高くなり，式（2）に示す高低関係では説明できなかった．これは水素結合によるクラスター生成，粘度の増加などがその原因であると考えられている．[34,35] 本章における一連のベンジルアルコール高濃度溶液では，溶質濃度の低下に伴いそうしたクラスターが生成しにくくなったために式（2）から予想されるアブレーションしきい値となったと考えられる．

一方同様にベンジルラジカル生成が考えられる一連の低濃度溶液においては，表4に示す低濃度溶液のアブレーションしきい値は高濃度溶液の値と比べて高く，またそれらの高低関係は式（2）に示す反応性の高低関係とは何ら相関がみられない．図47(b)および図48に示すレーザーアブレーションの観測結果を考えあわせると，低濃度溶液のナノ秒248 nm レーザーアブレーション分子過程は光熱過程に変化したと考えられる．

表3　高濃度溶液のアブレーションしきい値の高低関係

溶媒	F_{th}								
n-ヘキサン	ϕ-CH_2Cl [100]	<		ϕ-CH_3 [150]	<	ϕ-C_2H_5 [150]	<	ϕ-C_3H_7 [160]	
n-ヘプタン	ϕ-CH_2Cl [130]	<		ϕ-CH_3 [200]	<	ϕ-C_2H_5 [210]	<	ϕ-C_3H_7 [230]	
ジクロロメタン	ϕ-CH_2Cl [45]	<	ϕ-CH_2OH [50]	<	ϕ-CH_3 [55]	<	ϕ-C_3H_7 [60]	<	ϕ-C_2H_5 [70]
1,2-ジクロロエタン	ϕ-CH_2Cl [130]	<	ϕ-CH_2OH [130]	<	ϕ-CH_3 [160]	<	ϕ-C_2H_5 [170]	<	ϕ-C_3H_7 [190]

ギリシャ文字 ϕ はベンゼン環を表す．カッコ内の数字はアブレーションしきい値を表し，単位は mJ/cm^2 である．

表4　低濃度溶液のアブレーションしきい値の高低関係

溶媒	F_{th}								
n-ヘキサン	ϕ-CH_2OH [200]	<	ϕ-CH_2Cl [230]	<	ϕ-C_2H_5 [240]	<	ϕ-CH_3 [240]	<	ϕ-C_3H_7 [260]
n-ヘプタン	ϕ-CH_2Cl [230]	<	ϕ-CH_2OH [270]	<	ϕ-C_3H_7 [340]	<	ϕ-CH_3 [360]	<	ϕ-C_2H_5 [360]
ジクロロメタン	ϕ-CH_2Cl [100]	<	ϕ-C_2H_5 [120]	<	ϕ-CH_3 [150]	<	ϕ-CH_2OH [170]	<	ϕ-C_3H_7 [190]
1,2-ジクロロエタン	ϕ-CH_3 [220]	<	ϕ-CH_2Cl [230]	<	ϕ-C_2H_5 [240]	<	ϕ-C_3H_7 [270]	<	ϕ-CH_2OH [330]

ギリシャ文字 ϕ はベンゼン環を表す．カッコ内の数字はアブレーションしきい値を表し，単位は mJ/cm^2 である．

ここまで高濃度溶液と低濃度溶液のレーザーアブレーションにおける違いを実験的に示し，定性的ではあるが高濃度溶液ではいわゆる光化学過程，低濃度溶液ではいわゆる光熱過程によってレーザーアブレーションが誘起されていると示唆する結果を得た．溶質が同じで溶媒が異なる溶液試料間におけるアブレーションしきい値の高低関係については次項で詳述する．

5-3-3　アブレーション分子過程の溶質濃度依存性

アブレーション分子過程を考える上で分子による励起光の吸収過程は非常に重要である．とくに励起光の時間幅がナノ秒の場合，励起光の時間幅内で生成する多くの過渡種が励起光を吸収する可能性があり複雑となる．その吸収過程を明らかにすることを目的とし時間分解過渡吸光度測定を行った．励起光強度がアブレーションしきい値の時に観測される過渡吸光度の時間変化の一例を図50に示す．

高濃度溶液における励起光の波長における過渡吸光度は，溶液試料の如何にかかわらず，励起光の時間幅内で若干増加するもののほぼ一定であった．これより高濃度溶液の吸収係数 α は励起光の時間幅内で一定であると考えられ，励起光のエネルギーを吸収しているのは主に基底状態にある溶質分子であるといえる．式（3）によって求められる溶液試料表面の上昇温度は塩化ベンジルのジクロロメタン高濃度溶液の場合およそ7K，トルエンのジクロロメタン高濃度溶液の場合およそ8Kと計算される．またいずれの高濃度溶液においてもその到達温度（室温＋上昇温度）はそれぞれの溶媒の沸点よりも低い．一方，アブレーションしきい値，吸収係数，ベンジルラジカルへの光解離収量（0.3）[135]をもとに計算される塩化ベンジルのジクロロメタン高濃度溶液表面（1 μm）におけるベンジルラジカルの濃度は0.0069 Mである．これは液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーション条件下で求められた値（0.05 M）よりも低いが，[34,37] 溶媒であるジクロロメタンの表面張力（γ）および粘性係数（η）が液体ベンゼン類の場合と比較してより小さいことから説明できる（表2）．また後述するように，ハロアルカン系溶媒はベンジルラジカルと2次的な反応をすることも考えられ実際に存在するラジカルの濃度はより高いものと推測される．以上の考察および前節における実験結果から，一連のベンゼン類の高濃度溶液のナノ秒248 nmレーザーアブレーション分子過程は，液体ベンゼン類のナノ秒248 nmレーザーアブレーション分子過程と同様，光

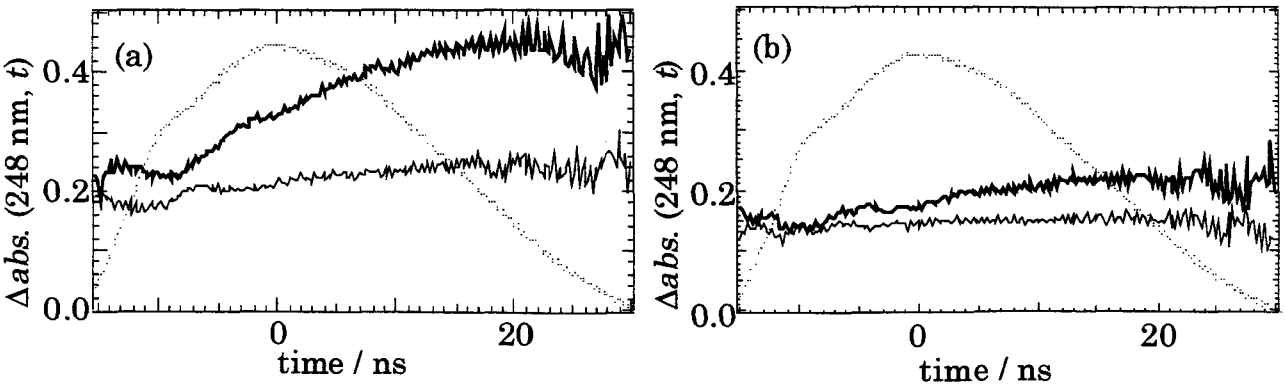


図50　励起光の時間幅内での過渡吸光度変化
(a) 塩化ベンジルのジクロロメタン溶液，(b) トルエンのジクロロメタン溶液．励起光強度はいずれもアブレーションしきい値．細線は高濃度溶液，太線は低濃度溶液を表す．点線は励起光の時間波形を表す．

化学過程であると考えられる.

塩化ベンジルの *n*-ヘプタン高濃度溶液のアブレーションしきい値は塩化ベンジルの *n*-ヘキサン高濃度溶液のアブレーションしきい値の1.3倍程度である. このようにアルカンを溶媒とする一連の高濃度溶液のアブレーションしきい値の高低関係をみると（表3），同じ溶質分子間における *n*-ヘプタン高濃度溶液のアブレーションしきい値は *n*-ヘキサン高濃度溶液のアブレーションしきい値の平均1.3-1.4倍高い. アブレーション分子過程が同じであるにもかかわらずこのように溶媒によってアブレーションしきい値が異なることは, 溶媒の基本的物性の違いに起因していると考えられる（表2）. とくにレーザーアブレーションは物質が移動する現象であることから, 溶液試料では溶媒の表面張力や粘性が影響すると考えられる. *n*-ヘプタンと *n*-ヘキサンを比較した場合, 表面張力比は1.11である. 一方粘性係数の比は1.32であり, アブレーションしきい値の場合とよい一致がみられる. このことはベンゼン類のアルカンを溶媒とする高濃度溶液のナノ秒248 nmレーザーアブレーションで, ニュートンの粘性法則で示される剪断応力（ずれ応力; $\tau = \eta v$, vは流体速度）やストークスの法則で示される流体中の球に働く力（$f = -6\pi\eta a v$, a, vは球の半径と移動速度）が, 溶液噴出時に作用していることを示唆する.[136] また分子論的観点から言っても, 分子の回転運動に粘性が影響を及ぼすことがすでに知られており,[137] レーザーアブレーション条件下における分子の動的挙動に対して表面張力や粘性が影響を及ぼしていると考えられる.

一方ジクロロメタンや1,2-ジクロロエタンを溶媒とする高濃度溶液では, アブレーションしきい値と粘性係数の間に上述のような対応関係はみられない. 例えば塩化ベンジルの1,2-ジクロロエタン高濃度溶液のアブレーションしきい値は塩化ベンジルのジクロロメタン高濃度溶液の場合の2.9倍程度であるが（表3），両溶媒間の粘性係数の比は2倍程度である. 他の物性量とも相関はみられなかった. また粘性係数はハロアルカンよりもアルカンの方が小さいにもかかわらず（表2），アブレーションしきい値はアルカンを溶媒とする高濃度溶液の場合の方がハロアルカンを溶媒とする高濃度溶液の場合より低い. ジクロロメタンや1,2-ジクロロエタンは気相中においてヒドロキシルラジカル（・OH）と反応し,[138] また1,2-ジクロロエタンに関しては紫外光（波長253.7 nm）照射によって連鎖反応すると報告されていることを考えあわせると,[139] これは式（1）に示す反応の結果生成する各種ラジカルが溶媒分子であるジクロロメタンや1,2-ジクロロエタンと2次的に反応しているためと考えられる.

一方, 低濃度溶液における励起光の波長における過渡吸光度は励起光の時間幅内で急激に増加している（図50）. 過渡吸光度が増加する原因としてレーザーアブレーションやプラズマ生成に起因する励起光の散乱, 過渡種による真の吸収があげられる. アブレーションしきい値における溶液試料表面が盛り上がり始める時間（図48）はマイクロ秒オーダーであり励起光の時間幅と比べて非常に遅いことから, 過渡吸光度の増加がレーザーアブレーションによる励起光の散乱に起因するとは考えにくい. またアブレーションしきい値が高々300 mJ/cm^{2}程度である（表4）ことからプラズマ生成も考えにくい.[140]

波長258 nmにおけるベンジルラジカルのモル吸光係数はHuggenbergerら[96]によって31 400±3 200 M^{-1} cm^{-1}と求められており，波長248 nmにおける塩化ベンジルなどの溶質分子のモル吸光係数（110 M^{-1} cm^{-1}程度）と比べて遙かに大きい．また波長248 nmにおけるベンゼンのT_1の分子吸光係数はNakashimaら[98]により480 M^{-1} cm^{-1}程度と報告されており，溶質分子の基底状態と比べて高々4倍程度である．一連の低濃度溶液の場合，溶質濃度の低下とは反比例してアブレーションしきい値は高くなっている．その結果，液体ベンゼン類や高濃度溶液の場合と比べて基底状態にある溶質分子の濃度に対する励起光強度がアブレーションしきい値に時に生成するラジカルの濃度はより高くなると考えられる．また，高濃度溶液の場合と同様にして求められた塩化ベンジルのジクロロメタン低濃度溶液表面（1 μm）におけるベンジルラジカルの濃度は0.0016 Mであり，同じ高濃度溶液の場合と比べて遙かに低い値となる．以上の考察より，一連の低濃度溶液の場合に観測された過渡吸光度の増加は励起光の時間幅内に生成したベンジルラジカルによる励起光の吸収に起因すると考えられる．

気相中もしくは極低温下におけるベンジルラジカルの光物理および光化学に関する研究はこれまでに盛んに行われてきた．77 Kにおける蛍光量子収量は0.39，[141] またベンジルラジカルの最低励起四重項状態は最低励起二重項状態（D_1）よりもエネルギー的に高いことから，[142] 項間交差は無視できる．また室温溶液中においてはベンジルラジカルの蛍光は観測されず分解することもないと報告されている．[95] 以上の考察より室温溶液中においてはベンジルラジカルのD_1からの無輻射失活の量子収量は1と考えられる．またMeiselら[95]による報告からベンジルラジカルのD_1の寿命は770 psと計算され，励起光の時間幅が30 nsである場合はベンジルラジカルによる繰り返し多光子吸収過程（cyclic multiphotonic absorption）[30]により励起光の光エネルギーを効率よく熱エネルギーに変換すると考えられる．結果として溶液試料の瞬間的な温度上昇が誘起され，溶媒の沸点を越えることによりレーザーアブレーションが誘起されると考えられる．

以上，ベンゼン類を希釈した溶液のナノ秒248 nmレーザーアブレーション分子過程が溶質濃度に依存して変化することを示した．

5-4　励起条件に依存するアブレーション分子過程

前項までの実験結果および考察から，ベンゼン類の高濃度溶液と低濃度溶液ではナノ秒248 nmレーザーアブレーション分子過程は異なり，前者では光化学過程，後者では光熱過程であるという結論に至った．本項では，前章で明らかにした塩化ベンジルからのベンジルラジカル生成機構と本章冒頭で述べたトルエンからのベンジルラジカル生成機構に関する知見をもとに，溶質濃度に依存したアブレーション分子過程の変化をまとめる．塩化ベンジルおよびトルエンのジャブロンスキーダイヤグラムをそれぞれ図51，図52に示す．

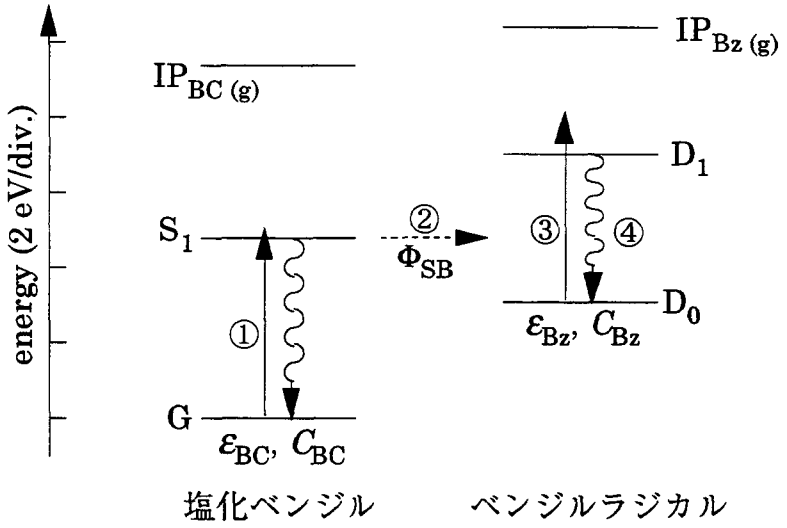


図51　塩化ベンジルにおける多段階励起過程

G:塩化ベンジルの基底状態，S_1:塩化ベンジルの最低励起一重項状態，$IP_{BC(g)}$:気相中での塩化ベンジルのイオン化ポテンシャル，Φ_{SB}:塩化ベンジルの光解離量子収量，D_0:ベンジルラジカルの基底状態，D_1:ベンジルラジカルの最低励起二重項状態，$IP_{Bz(g)}$:気相中におけるベンジルラジカルのイオン化ポテンシャル，ε_{BC}:G の波長 248 nm におけるモル吸光係数，C_{BC}:G の濃度，ε_{Bz}:D_0 の波長 248 nm におけるモル吸光係数，C_{Bz}:D_0 の濃度．縦矢印は励起光の波長 248 nm（5 eV）に相当するエネルギー．波線は無輻射失活過程をあらわす．

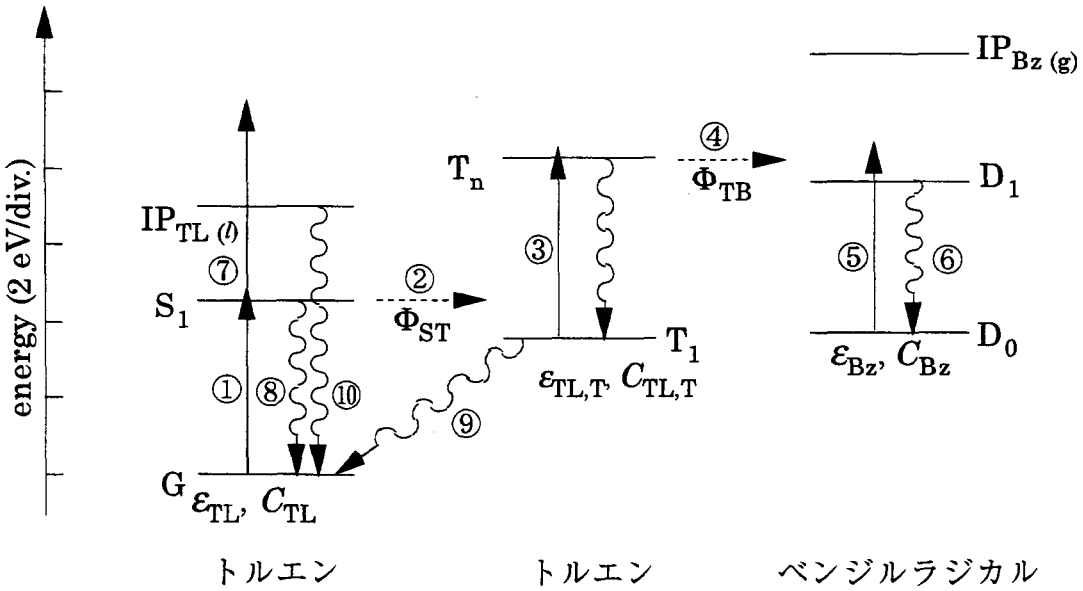


図52　トルエンにおける多段階励起過程

G:トルエンの基底状態，S_1:トルエンの最低励起一重項状態，$IP_{TL(l)}$:液相中でのトルエンのイオン化ポテンシャル，Φ_{ST}:トルエンの項間交差量子収量，T_1:トルエンの最低励起三重項状態，T_n:トルエンの励起三重項状態，Φ_{TB}:トルエンの光解離量子収量，ε_{TL}:G の波長 248 nm におけるモル吸光係数，C_{TL}:G の濃度，$\varepsilon_{TL,T}$:T_1 の波長 248 nm におけるモル吸光係数，$C_{TL,T}$; T_1 の濃度．その他は図 51 と同じ．

塩化ベンジルでは励起光照射直後に前期解離によってベンジルラジカルを生成する（図51①②）．しかしこれまでの時間分解過渡吸光度測定の結果（文献[34]および図50(a)）から，液体塩化ベンジルや塩化ベンジルの高濃度溶液では，生成したベンジルラジカルに比べて基底状態の塩化ベンジルの濃度の方が圧倒的に高いため励起光を主に吸収するのは塩化ベンジルの基底状態であると言える．このことから液体塩化ベンジルや塩化ベンジルの高濃度溶液では，比較的低い光強度の励起光照射の結果試料表面に高密度に生成する塩素ガスや塩化水素ガスに起因する瞬間的な体積膨張によってレーザーアブレーションが誘起されると考えられる．溶質濃度の低下に伴いベンジルラジカルの濃度は低下，単位体積あたりに誘起される体積膨張量も減少することにより，反比例してアブレーションしきい値は上昇する．一方塩化ベンジルの基底状態に対するベンジルラジカルの相対濃度は増加し，結果として超高速前期解離によって生成したベンジルラジカルも励起光を吸収するようになる（図50(a)，図51③）．ベンジルラジカルの電子励起状態の緩和過程は主に無輻射失活でありその寿命（770 ps）[95]は励起光の照射時間（30 ns）に対して十分短いことから，繰り返し多光子吸収過程[30]（図51③④）により吸収した光エネルギーを熱エネルギーに変換し試料温度を上昇させる．塩化ベンジルの低濃度溶液のナノ秒248 nm レーザーアブレーションは，こうした多段励起過程に基づいて溶液試料温度が上昇し沸点を越えることによって誘起される．

一方液相中におけるトルエンの場合，励起三重項状態を経てベンジルラジカルが生成すると考えられる．液体トルエンのナノ秒248 nm レーザーアブレーション条件下ナノ秒時間分解吸収分光測定においてベンジルラジカルの生成が認められたことから，[37]　ナノ秒248 nm レーザーパルス励起条件下においては，トルエンの基底状態が励起光を吸収（図52①）し生成した最低励起一重項状態が項間交差によって最低励起三重項状態に遷移し（図52②），その最低励起三重項状態がさらに励起光を吸収することでより高い励起状態に遷移（図52③）した後ベンジルラジカルが生成する（図52④）と考えられる．塩化ベンジルの場合と決定的に異なる点は，ベンジルラジカル生成のためにはトルエンの最低励起三重項状態（T_1）が励起光を吸収しなければならないことにある．液体トルエン[34]やトルエンの高濃度溶液（図50(b)）のナノ秒248 nm レーザーアブレーション条件下における時間分解過渡吸光度測定では，波長248 nm における過渡吸光度はほぼ一定であった．これはトルエンのT_1が励起光を吸収していることに対応しないとも考えられる．しかし，波長248 nm におけるトルエンのT_1のモル吸光係数（480 M^{-1} cm^{-1}）[98]がトルエンの基底状態のモル吸光係数（110 M^{-1} cm^{-1}）の高々４倍程度であり，ベンジルラジカルの基底状態の波長258 nnm におけるモル吸光係数（31 400 ± 3 200 M^{-1} cm^{-1}）に比べて遙かに小さいことから，時間分解過渡吸光度測定では検出されないと考えられる．塩化ベンジルの場合と同様に，溶質濃度の減少に伴いアブレーション分子過程は光熱過程へと変化すると考えられる．

また励起光の時間幅がフェムト秒の場合，液体塩化ベンジルでは超高速前期解離によってベンジルラジカルが生成し，ベンジルラジカルの励起光状態の寿命（770 ps）[95]が励起光の時間幅（300 fs）と比べて十分短く繰り返し多光子吸収過程[30]による液体試料の温度上昇も考えにくいことから，液

体塩化ベンジルおよび塩化ベンジルの高濃度溶液のナノ秒248 nm レーザーアブレーションの場合と同様，そのアブレーション分子過程は光化学過程である．しかし液体トルエンの場合，ベンジルラジカル生成においてトルエンのT_1が励起光を吸収しなければならないために，励起光の時間幅がフェムト秒の時そのアブレーション分子機過程は大きく変化する．つまり，トルエンの基底状態が励起光を吸収することによりトルエンの最低励起一重項状態（S_1）が生成する（図52①）が，項間交差速度定数が1.67×10^6 s^{-1}(6 ns)程度であることから，励起光の時間幅内にトルエンのT_1は励起光を吸収することができないためにベンジルラジカルは生成しない．よって，トルエンのS_1やT_1からの無輻射失活過程（図52⑧⑨）もしくは2光子吸収（図52⑦）によって生成したイオンの再結合による無輻射失活（図52⑩）に基づく液体試料の瞬間的な温度上昇が誘起され，レーザーアブレーションに至ると考えられる．

5-5　まとめ

本章では，フェムト秒レーザーパルスを連続的に照射した場合と等価と考えられるナノ秒レーザーパルス照射によるアブレーション分子過程について考察した．一連のベンゼン類を希釈した溶液のナノ秒248 nm レーザーアブレーションにおいて，溶質の濃度の減少に伴いそのアブレーション分子過程が光化学過程から光熱過程へと変化することを実験的に示した．

また，フェムト秒248 nm レーザーパルスによるダブルパルス励起による実験結果，および前章で明らかにしたフェムト秒248 nm レーザーアブレーション分子過程に関する知見をあわせて考えることにより，アブレーション分子過程における励起光の時間幅依存性を明確に示し，溶液のアブレーション分子過程の変化がベンジルラジカルによる励起光吸収に起因していることを明らかにした．

第6章　総括

レーザーアブレーションは固液の別なく観測され原子や分子の光吸収に続く緩和過程を経て誘起される現象であることから，レーザーアブレーション条件下における分子の緩和過程，すなわちアブレーション分子過程を明らかにすることは高強度レーザーパルスと物質の相互作用として極めて重要である．とくに試料がポリマーなどの有機化合物の場合，分子の光吸収に続く緩和過程は蛍光輻射，無輻射失活，イオン化，電子移動，反応など多様であり，また光強度が高いときは励起状態間相互作用も顕著になると考えられ非常に興味深い．従来のナノ秒レーザーパルスによる場合，時間幅内に生成するあらゆる過渡種による励起光の吸収が非常に重要となる．一方フェムト秒レーザーパルスによる場合は，その時間幅が十分狭いことから過渡種による励起光の吸収は考えにくく，従来のナノ秒レーザーパルスによる場合とは異なる分子過程によってレーザーアブレーションが誘起される可能性がある．またその時間幅の狭さを利用して，アブレーション分子過程を種々の超高速時間分解測定法を駆使することにより実時間で明らかにすることができる．またレーザーアブレーションは物質が移動する現象であり，レーザーアブレーション機構を解明するためには従来までの電子顕微鏡などによる静的表面観察だけでは不十分であり動的な表面画像観測手法が不可欠である．

こうした背景をふまえ本研究では，アブレーション分子過程を考える上でひとつの理想的な系と考えられる液体ベンゼン類（塩化ベンジルおよびトルエン）を試料とするフェムト秒248 nm レーザーアブレーション機構を種々の超高速時間分解測定法を駆使することによって明らかにした．以下，本学位論文を総括しつづいて今後の展望について述べる．

第1章では，現在までのフェムト秒レーザーアブレーションに関する研究を概観した上で本研究の背景，目的，意義を述べた．

第2章では，励起光源，プローブおよびストロボ光源として本研究で製作した10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーシステムについて，その構成要素，特徴，実際のシステム運転に関する留意点を述べた．このレーザーシステムにより波長248 nm，光強度10-15 mJ/pulse，繰り返し周波数10 Hz，コントラスト比100:2のレーザーパルスを得ることが可能となった．またレーザーパルスの時間幅は，種々の透過型光学素子の時間的および空間的分散効果を考慮した数値計算によりおよそ300-500 fs であると求めた．

第3章では，励起光照射によって液体試料表面で誘起されるピコ秒から数10 ミリ秒時間領域にわたる一連のレーザーアブレーションをナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法およびピコ秒時間分解表面光散乱画像撮影法を用いて明らかにした．シャドーグラフ撮影法により液体試料表面上方で観測される試料表面の盛り上がり，衝撃波および噴出物の生成および伝搬，試料表面の揺れを観測し，さらにアブレーションしきい値を液体塩化ベンジルの場合は30 mJ/cm^2，液体トルエンの場

合は25 mJ/cm^{2}と定量的に求めた．これらの値をナノ秒248 nmレーザーアブレーションの場合と比べた場合，液体塩化ベンジルでは変化がなかったものの，液体トルエンの場合はより低い値となった．また表面光散乱画像撮影法によりレーザーアブレーション初期過程として液体試料表面上で誘起される凹凸に起因する表面光散乱画像を撮影した．これによりレーザーアブレーションが1-3 nsで誘起されはじめていることを明らかにした．またこの過渡表面凹凸を表面ラフネスとして捉え，フロスト板を参照試料とし自乗平均平方根あらさをパラメーターとして導入することにより過渡表面凹凸の高さ分布を定量的に評価することを試みた．その結果数10-数100 nmオーダーの高さ分布を有する過渡表面凹凸がナノ秒時間オーダーで誘起されていることを初めて明らかにした．

第4章では，本研究で製作した液体のレーザーアブレーション条件下ピコ秒時間分解吸収分光測定システムを用いて液体塩化ベンジルおよび液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーアブレーション分子過程を明らかにした．液体塩化ベンジルでは，励起光照射直後から生成するベンジルラジカルの緩和過程に着目しアブレーション分子過程を考察した．ベンジルラジカルとともに高密度に生成する塩素原子同士が再結合することにより塩素分子を生成，または活性な塩素原子が周囲の分子から水素引き抜く（水素引き抜き反応）ことにより塩化水素が生成し，それらの分子に基づく気体が発生，結果として瞬間的な体積膨張によりレーザーアブレーションが誘起されているという結論を得た．液体トルエンでは，励起光照射直後にはトルエンの最低励起一重項状態を，また励起光照射後数10 psではトルエンのエキシマー（励起2量体）を過渡種として観測した．一方，ベンジルラジカルは励起光強度の高低に関係なく全観測時間（0-19 ns）にわたって全く観測されなかった．またレーザーアブレーションが誘起され始める1-3 nsでは有意な過渡種を観測しなかった．これらの実験事実から，液体トルエンのフェムト秒248 nmレーザーアブレーションは励起状態間相互作用に基づく無輻射失活や上述の過渡種の無輻射失活に起因する液体試料の瞬間的な温度上昇によって誘起されているという結論に至った．

第5章では，連続的にフェムト秒レーザーパルスを照射することと等価であるナノ秒レーザーパルス照射による，塩化ベンジルなどのベンゼン類の希釈溶液のアブレーション分子過程について考察した．ナノ秒時間分解シャドーグラフ撮影法および光音響法を用いてアブレーションしきい値を定量的に決定し，また時間分解過渡吸光度測定法により励起光の時間幅内に生成するベンジルラジカルが励起光を吸収していることを実験的に示した．以上の実験結果を基にベンゼン類希釈溶液のアブレーション分子過程が溶質濃度に依存して変化することを明らかにした．さらにフェムト秒248 nmレーザーアブレーションに関する結果とあわせて考察することにより，248 nmレーザーパルスによる液体ベンゼン類のアブレーション分子過程が励起光の時間幅や溶質濃度に依存して変化するのは，ベンジルラジカル生成機構の違いやベンジルラジカルの光物理的，光化学的緩和過程に起因することを明らかにした．

本研究は，フェムト秒レーザーアブレーション条件下における超高速時間分解吸収分光測定の初めての例である．この測定法によりラジカルや最低励起一重項状態などの過渡種を直接的に検出することができた．この測定法でもホットバンドを通じて試料の温度上昇を確認することは可能であるが，定量的にその上昇温度を決定したり分子の振動状態を明らかにすることは困難である．ピコ秒，フェムト秒レーザーパルス励起条件下における振動緩和過程は複雑で今なお議論の対象となっている．[114]　さらにレーザーアブレーションなどの高強度レーザーパルス励起条件下における分子の振動状態やその励起状態の緩和過程は未知の領域であり，それらを明らかにすることは極めて重要である．そのためには，すでにその報告例はいくつかあるが，[143]　レーザーアブレーション条件下における種々のラマン測定による分子の振動状態の実時間測定が非常に有効であると思われる．

またレーザーアブレーションは物質が移動する現象であり，本研究では表面光散乱画像撮影法によりその初期過程を画像撮影した．この現象を分子レベルでみれば分子間距離や配向の変化と捉えることができ，液体試料の場合は動径分布関数の変化に対応し，結晶などの場合はその集合構造変化に対応していると考えられる．レーザーアブレーション条件下における時間分解X線回折実験を行えば，レーザーアブレーションに先立って誘起されるであろう分子の相対配置の変化を直接観測することができる．また時間分解測定を行うためにはX線パルスが必要となるが，本学位論文で示した高強度フェムト秒レーザーシステムはその光源として最有力である．対象試料としてはその結晶構造および比較的低温における液相中での分子の相対配置がすでに明らかとなっているベンゼンが挙げられる（図 53）．[144]　時間分解吸収分光測定による過渡種の同定や上述のラマン測定による振動状態およびその励起状態の緩和過程に関する知見と合わせて考察すれば，レーザーアブレーション機構に関する知見はさらに深くなると期待される．

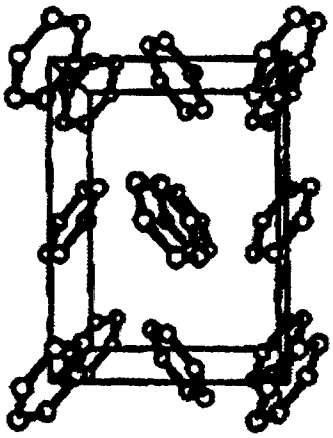


図53　液体ベンゼンの集合構造[144]

参考文献

1 細矢治夫, *新化学ライブラリー 光と物質-そのミクロな世界* (日本化学会 編, 大日本図書, 東京, 1995).

2 T. H. Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960).

3 レーザー技術総合研究所 編, *ビジュアルレーザーの科学* (丸善株式会社, 東京, 1997).

4 P. F. Moulton, *Opt. News*, **8**, 9 (1982);
P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**, 125 (1986).

5 D. R. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**, 581 (1985);
矢島達夫, *レーザー研究*, **15**, 825 (1987);
小林哲郎, *応用物理*, **64**, 782 (1995);
神谷武志, *レーザー研究*, **23**, 907 (1995).

6 宮崎健創, *レーザー研究*, **23**, 846 (1995).

7 Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 374 (1982).

8 R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 576 (1982).

9 R. Srinivasan and W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6784 (1982).

10 H. Fukumura, Y. Kohji, K. Nagasawa, and H. Masuhara, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10304 (1994);
H. Fukumura, Y. Kohji, and H. Masuhara, *Appl. Surf. Sci.*, **96-98**, 569 (1996);
G. Gery, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **B101**, 3698 (1997).

11 Y. Tsuboi, H. Akita, K. Yamada, and A. Itaya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1048 (1997).

12 E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T. -H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, *Opt. Lett.*, **21**, 2023 (1996);
E. N. Glezer and E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 882 (1997).

13 A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, **279**, 208 (1998).

14 P. S. Banks, B. C. Stuart, M. D. Ferry, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, J. P. Armstrong, H. Nguyen, F. Roeske, R. S. Lee, B. R. Myers, and J. A. Sefcik, *in Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO i98)*, Vol.6, 1998 OSA Technical Dig. Series, p.510 (Optical Society of America, Washington D.C., 1998).

15 R. Srinivasan and B. Braren, *Chem. Rev.*, **89**, 1303 (1989).

16 K. Hatanaka, Y. Tsuboi, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem., in preparation.*

17 Y. Tsuboi, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10305 (1995).

18 細田昌宏, 古谷浩志, 福村裕史, 増原　宏, 西井正信, 一ノ瀬暢之, 河西俊一, *レーザー研究*, **25**, 306 (1997).

19 L. S. Bennett, T. Lippert, H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Appl. Phys.*, **A 63**, 327 (1996).

20 R. Srinivasan, E. Sutcliffe, and B. Braren, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1285 (1987).

21 S. Küper and M. Stuke, *Appl. Phys.*, **B44**, 199 (1987).

22 熊谷　寛, *応用物理*, **67**, 1051 (1998).

23 B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Appl. Phys.*, **A63**, 109 (1996).

24 T. Götz and M. Stuke, *Appl. Phys.*, **A64**, 539 (1997).

25 M. C. Downer, R. L. Fork. and C. V. Shank, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**, 595 (1985).

26 Z. Bor, B. Racz, G. Szabo, D. Xenakis, C. Kalpouzos, and C. Fotakis, *Appl. Phys.*, **A60**, 365 (1995).

27 S. Preuss, M. Späth, Y. Zhang, and M. Stuke, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3049 (1993).
28 藤原久志、大阪大学博士論文 (1994);
H. Fujiwara, T. Hayashi, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2451 (1994);
H. Fujiwara, Y. Nakajima, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11481 (1995);
H. Fujiwara, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11844 (1995);
H. Fujiwara, H. Fukumoto, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 879 (1998).
29 福本英樹, 大阪大学修士論文 (1995).
30 H. Fukumura and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 373 (1994).
31 J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley Interscience, London, 1970);
N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., California, 1978).
32 米沢富美子, *固体物理*, **29**, 255 (1994);
金谷利治, 梶　慶輔, *固体物理*, **29**, 303 (1994);
金谷利治, *高分子*, **44**, 732 (1995).
33 G. Porter and F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1469 (1955);
G. Porter and M. W. Windsor, *Nature*, **180**, 188 (1957);
G. Porter and E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1595 (1958).
34 坪井泰之, 大阪大学博士論文 (1994);
坪井泰之, 増原　宏, *レーザー研究*, **23**, 9 (1995).
35 Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11237 (1994).
36 H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, and H. Masuhara, *Appl. Phys.*, **A53**, 255 (1991).
37 Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **A102**, 1661 (1998).
38 古谷浩志, 大阪大学博士論文 (1996);
古谷浩志, 福村裕史, 増原　宏, *レーザー研究*, **25**, 288 (1997);
H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3413 (1994);
H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6871 (1996);
H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, T. Lippert, and A. Yabe, *J. Phys. Chem.*, **A101**, 5742 (1997);
H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, S. Kambara, T. Kitaguchi, H. Tsukada, and T. Ozawa, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 3395 (1998).
39 W. W. Duley, *UV Lasers:effects and applications in materials science* (Cambridge University Press, New York, 1996).
40 C. A. Brau and J. J. Ewing, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4640 (1975).
41 末田　正, 神谷武志, *超高速光エレクトロニクス*(培風館, 東京, 1991).
42 矢島達夫 編, *超高速光技術* (丸善株式会社, 東京, 1990).
43 S. Watanabe, M. Watanabe, and A. Endoh, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 533 (1983).
44 J. M. Eggleston, L. G. DeShazer, and K. W. Kangas, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-22**, 1009 (1988).
45 山岸喜与志, 山崎貴史, *レーザー研究*, **23**, 814 (1996).
46 D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, *Opt. Lett.*, **16**, 153 (1991).
47 山川考一, 白神宏之, 加藤義章, *レーザー研究*, **20**, 620 (1992).
48 D. Stickland and G. Mourou, *Opt. Commun.*, **56**, 219 (1985).
49 Z. Zhang and T. Yagi, *Appl. Opt.*, **35**, 2026 (1996).

50 渡部俊太郎, 遠藤　彰, 渡辺昌良, 猿倉信彦, *応用物理*, **57**, 1528 (1988).
51 前田三男, *レーザー研究*, **23**, 1027 (1995).
52 G. Almasi, S. Szatmari, and P. Simon, *Opt. Commun.*, **88**, 231 (1982).
53 J. Herrman and B. Wilhelmi, 小林孝嘉 訳, *超短光パルスレーザー* (共立出版株式会社, 東京, 1991);
日本化学会 編, *化学総説No.24 ナノ、ピコ秒の化学* (学会出版センター, 東京, 1979).
54 R. Trebino and D. J. Kane, *J. Opt. Soc. Am.*, **10**, 1101 (1993);
D. J. Kane and R. Trebino, *Opt. Lett.*, **18**, 823 (1993).
55 レーザー学会 編, *レーザーハンドブック* (オーム社, 東京, 1982).
56 D. M. Rayner, P. A. Hackett, and C. Willis, *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 537 (1982).
57 J. P. Roberts, A. J. Taylor, P. H. Y. Lee, and R. B. Gibson, *Opt. Lett.*, **13**, 734 (1988).
58 H. Sakai, K. Miyazaki, and G. U. Kim, *J. Opt. Soc. Am.*, **B9**, 2015 (1992).
59 F. G. Omenetto, W. A. Schroeder, K. Boyer, J. W. Longworth, A. McPherson, and C. K. Rhodes, *Appl. Opt.*, **36**, 3421 (1997).
60 M. H. R. Hutchingson, I. A. McIntyre, G. N. Gibson, and C. K. Rhodes, *Opt. Lett.*, **12**, 102 (1987).
61 K. Hata, M. Watanabe, and S. Watanabe, *Appl. Phys.*, **B50**, 55 (1990).
62 N. Sarukura, M. Watanabe, A. Endoh, and S. Watanabe, *Opt. Lett.*, **13**, 996 (1988).
63 A. M. Streltsov, J. K. Ranka, and A. L. Gaeta, *Opt. Lett.*, **23**, 798 (1998).
64 S. P. Le Blanc, G. Szabo, and R. Sauerbrey, *Opt. Lett.*, **16**, 1508 (1991).
65 J. I. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze, and M. C. Downer, *Opt. Lett.*, **16**, 499 (1991).
66 Y. Nabekawa, K. Sajiki, D. Yoshitomi, K. Kondo, and S. Watanabe, *Opt. Lett.*, **21**, 647 (1996).
67 B. Bouma, T. S. Luk, K. Boyer, and C. K. Rhodes, *J. Opt. Soc. Am.*, **B10**, 1180 (1993).
68 伊藤民武, 私信.
69 G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* (Academic Press, San Diego,1989).
70 S. Szatmari and G. Kühnle, *Opt. Commun.*, **69**, 60 (1988);
Z. Bor, *Opt. Lett.*, **14**, 119 (1989);
Z. Bor and Z. L. Horvath, *Opt. Commun.*, **94**, 249 (1992).
71 I. H. Hamilton, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 1205 (1965).
72 M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**, 595 (1985).
73 河田　聡, 南　茂夫, *科学計測のための画像データ処理* (CQ出版社, 東京, 1994).
74 浅沼　強, *流れの可視化ハンドブック* (朝倉書店, 東京).
75 R. C. Weast ed., *Handbook of Chemistry and Physics 51st edition* (The Chemical Rubber Co., Ohio, 1970).
76 P. E. Dyer and J. Sidhu, *J. Appl. Phys.*, **64**, 4657 (1988).
77 H. Kim, J. C. Postlewaite, T. Zyung, and D. D. Dlott, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2955 (1988);
T. Zyung, H. Kim, J. C. Postlewaite, and D. D. Dlott, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4548 (1989).
78 Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
79 S. Lazare and V. Granier, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2110 (1988).
80 T. Götz and M. Stuke, *Appl. Phys.*, **A64**, 539 (1997).
81 J. Knoblich, H. Truckenbrodt, M. Weiβ, and A. Duparre, *Optik*, **83**, 65 (1989);
J. C. Le Bosse, G. Hansali, J. Lopez, and T. Mathia, *Wear*, **209**, 328 (1997);
H. E. Bennett and E. L.Church, *Opt. Engin.*, **18**, 103 (1979).
82 山本健太郎, *表面アラサ* (コロナ社, 東京);
J. A. Ogilvy, *Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces* (Adam Hilger, New

York, 1990).
83 H. Davies, *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, **101**, 209 (1954).
84 H. E. Bennett and J. O. Porteus, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 123 (1961).
85 J. M. Elson, J. P. Rahn, and J. M. Bennett, *Appl. Opt.*, **22**, 3207 (1983).
86 C. Teichert, J. F. MacKay, D. E. Savage, M. G. Lagally, M. Brohl, and P. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2346 (1995).
87 K. D. Jandt, J. Heier, F. S. Bates, and E. J. Kramer, *Langmuir*, **12**, 3716 (1996).
88 H. L. Tardy, *Abstracts of Papers Presented at 1987 AWS Convention: 68th American Welding Society Annual Meeting and 18th International AWS Brazing Conference*, pp.93-94, 1987.
89 J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle, R. Sauerbrey, and H. M. Phillips, *Appl. Phys.*, **A59**, 289 (1994).
90 J. Ihlemann, B. Wolff, and P. Simon, *Appl. Phys.*, **A54**, 363 (1992).
91 G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1986).
92 朝日　剛, 福村裕史, 増原　宏, *新高分子実験学7高分子の構造（3）分子分光法* (高分子学会編, 共立出版株式会社, 東京, 1996);
岡田　正, *実験化学講座7分光II* (日本化学会編, 丸善株式会社, 東京, 1992).
93 坪村　宏, *新物理化学* (化学同人, 東京, 1994).
94 H. Masuhara, H. Miyasaka, A. Karen, T. Uemiya, and N. Mataga, *Opt. Comm.*, **44**, 426 (1983).
95 D. Meisel, P.K. Das, G. L. Hug, K. Bhattacharyya, and R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4706 (1986).
96 C. Huggenberger and H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 338 (1981).
97 N. Ikeda, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5803 (1984);
T. Okamura and I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2728 (1975);
Y. Ono, T. Ikeshoji, and T. Mizuno, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 451 (1975);
K. Tokumura, M. Udagawa, T. Ozaki, and M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 558 (1987);
J. Lilie and J. Koskikallio, *Acta Chem. Scand.*, **A 38**, 41 (1984);
M. Irie, M. Shimizu, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2008 (1976).
98 N. Nakashima, M. Sumitani, I. Ohmine, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2226 (1980).
99 S. Tagawa and W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 120 (1980).
100 H. Miyasaka, H. Masuhara, and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1631 (1985).
101 P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1995), p.600.
102 T. Takemura, M. Fujita, and N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 215 (1988).
103 T. Ichimura and Y. Mori, *J. Chem. Phys.*, **82**, 4723 (1985).
104 T. Ichimura, T. Hikida, and Y. Mori, *J. Phys. Chem.*, **79**, 291 (1975).
105 L. Andrews, B. J. Kelsall, C. K. Payne, O. R. Rodlg, and H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3714 (1982).
106 H. S. Im and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6326 (1991);
D. A. McCrery and B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2902 (1978);
C. Cone, M. J. S. Dewar, and D. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 372 (1977).
107 日本化学会 編, *化学便覧* (丸善株式会社, 東京, 1984).
108 C. L. Braun, S. Kato, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1645 (1963).
109 G. C. Eiden and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6194 (1991).
110 I. Hanazaki and S. Nagakura, *Tetrahedron*, **21**, 2441 (1965);

R. L. Jones and L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5715 (1974);
N. Fujisaki, P. Comte, and T. Gäumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 1256 (1994);
J. A. Grace and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 958 (1959).
111 E. M. Snyder, S. Wei, J. Purnell, S. A. Buzza, and A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 1 (1996).
112 N. A. McAskill and D. F. Sangster, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2107 (1977).
113 T. Ichimura and Y. Mori, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1677 (1972).
114 岡本裕巳, *分光研究*, **47**, 209 (1998).
115 T. Ichimura, Y. Mori, M. Sumitani, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **80**, 962 (1984).
116 R. T. Morrison and R. N. Boyd, 中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘 訳, *有機化学（上）第5版* (東京化学同人, 東京, 1989).
117 S. Georgiou, A. Koubenakis, J. Labrakis, and M. Lassithiotaki, *J. Phys. Chem.*, *in press.*
118 A. Koubenakis, J. Labrakis, and S. Georgiou, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *in press.*
119 R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976), p.172.
120 G. E. Gibson and N. S. Bayliss, *Phys. Rev.*, **44**, 188 (1933);
Y. Matsumi, K. Tonokura, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1065 (1992).
121 W. H. Hamill, *Radical Ions* (E. T. Kaiser and L. Kevan eds., Wiley Interscience, New York, 1968), p.399.
122 I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, 1951);
J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, London, 1970);
N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., California, 1978);
A. Gilbert and J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry* (Blackwell Science Ltd., Oxford, 1991).
123 S. Chen, I.-Y. S. Lee, W. A. Tolbert, X. Wen, and D. D. Dlott, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7178 (1992).
124 中島信昭, *レーザー研究*, **16**, 241 (1988);
N. Ikeda, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5285 (1985);
Y. Kajii, K. Obi, I. Tanaka, N. Ikeda, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6115 (1987);
N. Nakashima, N. Ikeda, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4389 (1988).
125 H. Hippler, J. Troe, and H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6709 (1983);
H. Hippler, V. Schbert, J. Troe, and H. J. Wendelken, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 253 (1981).
126 U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, and J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6305 (1990);
K. Lether, J. Troe, and K. -M. Weitzel, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6316 (1990).
127 D. C. Astholtz, L. Brouwer, and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 559 (1981);
L. D. Brouwer, W. Müller-Markgraf, and J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4905 (1988);
W. Müller-Markgraf and J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4914 (1988).
128 W. D. Lowrance, C. B. Moore, and H. Petek, *Science*, **227**, 895 (1985);
R. Russengger and J. R. Huber, *Chem. Phys.*, **89**, 33 (1984).
129 M. Koyanagi and K. Uejoh, *J. Luminescence*, **72-74**, 511, (1997).
130 R. Srinivasan and A. P. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 546 (1988).
131 沢田嗣郎 編, *日本分光学会測定法シリーズ光音響分光法とその応用-PAS* (学会出版センター, 東京, 1982).
132 Y. Tsuboi, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10305 (1995).

133 B. J. Garrison and R. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2909 (1985);
L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, and B. J. Garrison, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 2845 (1998).
134 P. E. Dyer and J. Sidhu, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1420 (1985).
135 平塚浩士, 私信.
136 谷田好通, *流体の力学* (朝倉書店, 東京, 1995);
J. C. Jaeger, 飯田汲事 訳, *弾性・破壊・流動論-工学および地球科学への応用* (共立全書, 東京, 1970).
137 G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1986).
138 P. H. Taylor, J. A. D'angelo, M. C. Martin, J. H. Kasner, B. Dellinger, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 829 (1989);
P. H. Taylor, S. McCarron, and B. Dellinger, *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 27 (1991).
139 V. Pacakova, H. Vojtechova, and P. Coufal, *Chromatographia.*, **25**, 621 (1988).
140 H. Fujii, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *J. Phys.*, **D10**, 1975 (1977).
141 T. Okamura, K. Obi, and I. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 90 (1973);
T. Okamura, K. Obi, and I. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 218 (1974).
142 A. Hinchliffe, R. E. Stainbank, and M. A. Ali, *Theoret. Chim. Acta.*, **5**, 95 (1966);
D. M. Friedrich and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4766 (1973).
143 J. C. Deak, L. K. Iwaki, and D. D. Dlott, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 405 (1998).
144 A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630 (1968).

業績リスト

本学位論文に直接関係する原著論文

1. "Switching from photochemical to photothermal mechanism in laser ablation of benzene solutions",
   Koji HATANAKA, Mitsushi KAWAO, Yasuyuki TSUBOI, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   The Journal of Applied Physics, vol. 82, no. 11, pp. 5799-5806, 1997.

2. "Time-resolved surface scattering imaging of organic liquids under femtosecond KrF laser pulse excitation",
   Koji HATANAKA, Tamitake ITOH, Tsuyoshi ASAHI, Nobuyuki ICHINOSE, Shunichi KAWANISHI, Tsuneo SASUGA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   Applied Physics Letters, vol. 73, no. 24, pp. 3498-3500, 1998.

3. "Time-resolved ultraviolet-visible absorption spectroscopic study on femtosecond KrF laser ablation of liquid benzyl chloride",
   Koji HATANAKA, Tamitake ITOH, Tsuyoshi ASAHI, Nobuyuki ICHINOSE, Shunichi KAWANISHI, Tsuneo SASUGA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   Chemical Physics Letters, 1999, *in press*.

4. "Femtosecond laser ablation molecular mechanism of liquid toluene studied by time-resolved absorption spectroscopy",
   Koji HATANAKA, Tamitake ITOH, Tsuyoshi ASAHI, Nobuyuki ICHINOSE, Shunichi KAWANISHI, Tsuneo SASUGA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   The Journal of Physical Chemistry, *in preparation*.

本学位論文に関係する原著論文

5. "The 248 nm excimer laser ablation of liquid benzene derivatives: A relation between ablation threshold and molecular photochemical reactivity",
   Yasuyuki TSUBOI, Koji HATANAKA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, no. 44, pp. 11237-11241, 1994.

6. "Photothermal ablation of polystyrene film by 248 nm excimer laser irradiation: A mechanistic study by time-resolved measurements",
   Yasuyuki TSUBOI, Shin-ichi SAKASHITA, Koji HATANAKA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
   Laser Chemistry, vol. 16, pp. 167-177, 1996.

7. "The 248 nm excimer laser ablation mechanism of liquid benzene derivatives: Photochemical formation of benzyl radical leads to ablation",
Yasuyuki TSUBOI, Koji HATANAKA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
The Journal of Physical Chemistry, vol. A 102, no. 10, pp. 1661-1665, 1998.

本学位論文に直接関係する国際学会発表

1. "Liquid ablation: A concentration-dependent switching from photochemical to photothermal mechanism",
Koji HATANAKA, Mitsushi KAWAO, Yasuyuki TSUBOI, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
Asian Photochemistry Conference, June 23-26, 1996, Hong Kong, UK.

2. "A switching from photochemical to photothermal mechanism in laser ablation of organic solutions",
Koji HATANAKA, Mitsushi KAWAO, Yasuyuki TSUBOI, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
XX International Quantum Electronics Conference, July 14-19, 1996, Sydney, Australia.

3. "Femtosecond KrF laser ablation of liquids",
Koji HATANAKA, Nobuyuki ICHINOSE, Shunichi KAWANISHI, Tsuneo SASUGA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
4th International Workshop on Femtosecond Technology, February 13-14, 1997, Tsukuba, Japan.

4. "Benzyl radical dynamics leading to macroscopic morphological changes",
Koji HATANAKA, Tsuyoshi ASAHI, Nobuyuki ICHINOSE, Shunichi KAWANISHI, Tsuneo SASUGA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
XVIIIth International Conference on Photochemistry, August 3-8, 1997, Warsaw, Poland.

本学位論文に関係する国際学会発表

5. "UV laser ablation dynamics of liquids as revealed by nanosecond time-resolved spectroscopic and photographic measurements",
Yasuyuki TSUBOI, Koji HATANAKA, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
The 6th International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, March 23-25, 1994, Ibaraki, Japan.

6. "Photochemical laser ablation of liquid benzene derivatives by a nanosecond KrF excimer laser",
Koji HATANAKA, Yasuyuki TSUBOI, Hiroshi FUKUMURA, and Hiroshi MASUHARA,
XVIIth International Conference on Photochemistry, July 30-August 4, 1995, London, UK.

謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものである．その間，多くの方々にご協力いただきました．ここに心より厚く御礼申し上げます．

研究室配属以来６年の永きにわたり，終始熱心な御指導，御鞭撻を賜りました本学大学院工学研究科教授 増原　宏 先生に心より厚く御礼申し上げます．

本学位論文作成にあたり詳しくご検討いただき多くの貴重な御意見を賜りました本学大学院工学研究科教授 志水隆一 先生，本学産業科学研究所教授 岩崎　裕 先生，本学大学院工学研究科教授 石井博昭 先生，同助教授 大中幸三郎 先生に厚く御礼申し上げます．

10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーシステムおよびピコ秒時間分解吸収分光測定システムの製作にあたり多くの貴重な御助言を賜るだけでなく，本研究全般にわたる活発な御議論をして頂きました本学大学院工学研究科助手 朝日　剛 先生に心より厚く御礼申し上げます．

レーザーアブレーションに関する研究全般にわたる貴重な御意見およびピコ秒時間分解吸収分光測定システムの製作にあたり貴重な御助言を賜りました東北大学大学院理学研究科教授 福村裕史 先生に厚く御礼申し上げます．

分野の垣根を越え多くの貴重な御意見を賜りました北海道大学電子科学研究所教授 笹木敬司 先生に深く感謝いたします．

日本原子力研究所関西研究所光量子科学センター（旧 高崎研究所大阪支所）の皆様には，10 Hz 高強度フェムト秒 Ti^{3+}:Al_2O_3/KrF レーザーシステムなどの実験施設の提供および実験遂行において多大な御協力を賜りました．光量子基盤技術研究グループリーダー 貴家恒男 博士（現 財団法人放射線利用振興協会）ならびに主任研究員 河西俊一 博士（現 光量子基盤技術研究グループリーダー）には研究遂行にあたり多くの御支援を賜りました．また副主任研究員 一ノ瀬暢之 博士（現 大阪大学産業科学研究所助手）には有機光化学に関する貴重な御教示を賜りました．また研究員 伊藤民武 氏にはよき共同実験者として，またフェムト秒 248 nm レーザーパルスの時間幅に関する計算において，さらには本学位論文作成にあたり多大なるご協力を賜りました．ここに心より厚く御礼申し上げます．

川尾満志 氏（現 島津製作所）には本学位論文第５章における実験においてよき共同実験者として多くの御協力を賜りました．ここに心より感謝いたします．

坪井泰之 博士（現 京都工芸繊維大学繊維学部助手），古谷浩志 博士（現 東京大学先端科学研究所博士研究員），渡邊一也 博士（現 分子科学研究所助手），堀田純一 博士（現 北海道大学電子科学研究所助手）をはじめとする増原研究室卒業生の皆様には，貴重な御意見を賜るだけでなく，多くの励ましの御言葉を頂戴いたしました．ここに心より御礼申し上げます．

吉川裕之 氏をはじめとする増原研究グループの皆様には研究室における日々の生活でお世話になりました．ここに感謝の意を表します．

増原研究グループ秘書 笹部昌子 氏，阿井千賀子 氏には事務的な面で大変お世話になりました．ここに謹んで感謝いたします．

最後に，これまで私を支えてくれたすべての方々に心より感謝いたします．

ありがとうございました．

１９９８年１２月