

話 題

光利用研究に重点を置いた東京理科大学赤外自由電子レーザー

今井 貴之*・小城 吉寛**

IR-FEL research center at Tokyo University of Science

Takayuki IMAI* and Yoshihiro OGI**

1. はじめに

東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター(略称:FEL-SUT^{*1})は、科研費・学術創成研究費による研究プロジェクト「赤外自由電子レーザーの高性能化とそれをを用いた光科学」(1999-2003年度, 研究代表者:黒田晴雄)の拠点として、1999年千葉県野田キャンパスに設置された。自由電子レーザー(FEL; Free Electron Laser)の開発研究は数多く行われているが、FEL-SUTは赤外光源としてのFELの特長を活かした「光利用研究」に重点を置いた、数少ない施設の一つである¹⁻⁶⁾。

FEL-SUTの中核となるのは、線形加速器と光共振器を組み合わせた、5-14 μm の波長範囲で高出力ピコ秒パルス光が発振可能なMIR(Mid-Infrared)-FELである。赤外領域では、レーザーの種類が限られ広範囲を掃引できる光源もほとんどない上、この発振波長範囲は、分子の差異によって吸収スペクトルが顕著に異なる「指紋領域」と呼ばれる領域を含むことから、化学、物理をはじめとする様々な分野での新たな研究、応用が期待される。また、この波長領域に限定することにより、発振に必要な電子ビームのエネルギーを数十MeV程度に抑えられるので、一般的な放射光施設などに比べ装置の小型化が図れる。このようなことから、FEL-SUTは極めて有用な赤外光源と言

*1 FEL-SUT (Free Electron Laser at Science University of Tokyo)は初代センター長、故黒田晴雄先生が命名された。その後、東京理科大学の英語名称はScience University of TokyoからTokyo University of Scienceに変更されたが、研究センターや理科大赤外自由電子レーザーの略称としては引き続き「FEL-SUT」を使用している。

* 東京理科大学 Tokyo University of Science (E-mail: timai@rs.noda.tus.ac.jp)

** 東京理科大学 Tokyo University of Science (E-mail: ogi@rs.kagu.tus.ac.jp)

える。

本稿では、FEL-SUTのMIR-FEL装置、光特性及び光利用研究について述べる。

2. MIR-FEL装置

図1, 2にMIR-FEL装置の概略, 外観を示す。な

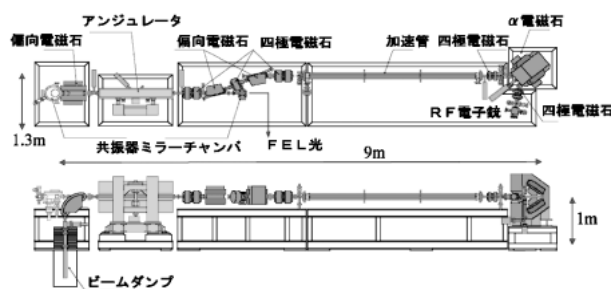


図1 MIR-FEL装置概略図。

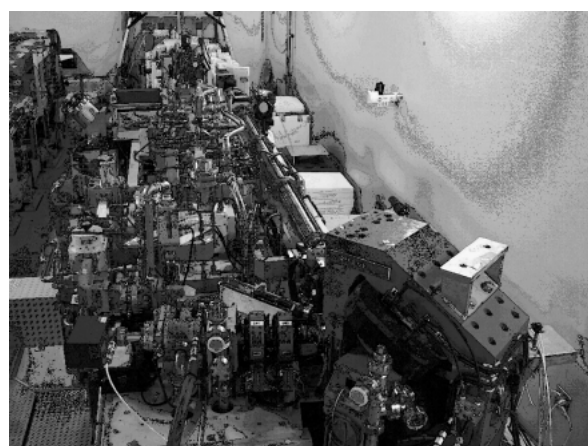


図2 MIR-FEL装置の外観。電子ビーム手前の高周波電子銃、 α 電磁石から右側の加速管に入射し、加速後、輸送部を経て奥のFEL共振系に達する。

お本装置は、本学と研究協定を結んだ川崎重工業株式会社設計、製作した。

電子源は熱カソード高周波電子銃で、その空洞構造は、二つの加速空洞間に結合空洞を持つ On-axis coupled structure (OCS) 型である⁷⁾。このタイプの高周波電子銃は、高周波減速位相で電子がカソード面に向かって逆方向に加速され、カソード面の熱暴走を引き起こす現象(バックボンバードメント)が問題となり、パルス幅や繰返しの制限、またパルス内電流増加による不均一性をもたらす。そこでバックボンバードメント低減のため、第一加速空洞の電界強度を小さくすると同時に、カソード近傍に偏向磁石を設置し、逆方向に加速されて戻ってきた電子を偏向している。また、カソードを当初使用していた dispenser-type から LaB₆ に取換えることにより、FEL 発振に必要なパルス幅まで広げることが可能となった。

高周波電子銃により生成された電子ビームは、α 電磁石でバンチ長を圧縮されるとともに、挿入されたスリットによりエネルギー分布が調整される。その後、S-band 加速管 (3 m) 1 本で最大 40 MeV まで加速される。高周波源としては、電子銃と加速管に同一のクライストロン (Toshiba, E3729) を使い、1 : 4 の分配比で供給している。その後、電子ビームはビーム輸送系を経てアンジュレータに入射され、蛇行して通過した後 90° 下向きに偏向、ダンプされる。アンジュレータは、永久磁石を用いた Halbach 型で、当初磁極は NdFeB であったが、放射線劣化による著しい減

磁が起こったため現在では SmCo を用いている。共振器は、アンジュレータ外側両端に設置された銅ベースの金コート凹面ミラーで構成され、上流側ミラーの直径 1 mm の coupling-hole から FEL 光が出力する。表 1 に MIR-FEL 装置のパラメータをまとめる。

3. FEL 光の特性と導光システム

FEL は、周期的磁場分布を持つアンジュレータ (もしくはウイグラ) を蛇行して通過する電子と電子から発生する放射光の間に強い相互作用を起こさせ増幅させる。このとき、発生する光の波長 λ は

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right)$$

となる。λ_u は磁場周期長、γ は Lorentz factor、K は磁場強度 B₀ に比例するパラメータで K = 93.4 × B₀ [T]λ_u[m] で与えられる。つまり、電子ビームのエネルギーや磁場周期、磁場強度により発振波長が可変であることがわかる。FEL-SUT の場合、通常電子ビームエネルギーを 40 MeV で運転し、10 μm 程度まではアンジュレータのギャップを変化させ波長調整するが、それより長波長ではビームエネルギーを下げる。

また、前章で述べたように、電子源として S-band 熱カソード高周波電子銃を用いており、生成される電子バンチの時間構造が FEL 光の時間構造に反映される。すなわち、図 3 に示したように 350 psec 間隔のバンチ (マイクロバンチ) が集まり、一つの大きなバンチ (マクロバンチ) を形成する。マクロバンチの繰返しは、上述のバックボンバードメントにより最大 5 Hz となっている。表 2 に FEL 光の特性をまとめる。

共振器より出力した FEL 光を各実験室 (最長約 30 m) まで特性を維持して導光するため、平行光に変換し、真空中を自由空間モードで伝播させている⁸⁾。そのまま伝播させない理由は以下の通りである。レー

表 1 MIR-FEL 装置のパラメータ。

Electron Source	RF Gun with a thermionic cathode
cathode	LaB ₆ single crystal
RF frequency	2856 MHz
Linac	
accelerating structure	2π/3 mode Constant Gradient
length	3 m
beam energy	Max. 40 MeV
RF frequency	2856 MHz
Undulator	Halbach type
length	1.28 m
period	32 mm
number of period	43
magnetic field	Max. 0.83 T
Optical Resonator	
cavity length	3.36 m
mirror curvature	2 m
Rayleigh length	0.45 m

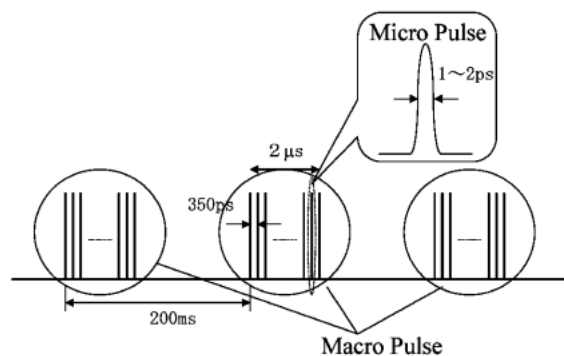


図 3 MIR-FEL 光の時間構造。

表 2 MIR-FEL 光特性.

Wavelength range	5–14 μm
Micro pulse time width	1–2 ps
Micro pulse repetition frequency	2856 MHz
Macro pulse time width	2 ms
Macro pulse energy	~50 mJ
Macro pulse repetition rate	Max. 5 Hz

レーザー光は有限の空間強度分布を持つので、回折効果によりビームが発散してしまうが、特に FEL-SUT は赤外領域と波長が長いこと、また FEL 光は共振器出力鏡に開けられた直径 1 mm の coupling-hole から出力するため、伝播距離とともに急激にビームが広がるからである。具体的には、楕円面ミラーと放物面ミラーを用いる。光源位置を出力ミラーの coupling-hole として楕円面ミラーの第一焦点に置き、さらに放物面ミラーの焦点と楕円面ミラーの第二焦点を一致させることにより FEL 光を波長に依存せず、平行光に変換できるようにしている。また、FEL 光の吸収を防ぐ為、ビームラインは真空状態に保たれている。

4. 光利用研究

ここでは FEL-SUT 光源を用いて行われた実験研究成果のうち、気相孤立分子の振動励起過程、同位体・異性体分離、および固相芳香族分子への赤外光照射実験について概略を紹介する。

4.1 気相分子振動励起過程の分光学的研究

筆者らのグループは、FEL-SUT 利用実験の第一歩として一酸化炭素 CO を対象分子に選択した^{1,9)}。振動モードが一つしかない二原子分子は様々な振動モードに依存した化学、という見地からは面白みがない。しかし、既に分光学的特徴が良く解析されている CO は、振動励起確率の見積もりや、赤外多光子吸収過程の有無を確認し、後続研究の基礎とするには格好のモデル分子であった。

図 4 に実験装置概略図を示す。この実験系はパルスバルブを有する飛行時間型質量分析計 (TOF-MS)、FEL 光を TOF-MS 装置に誘導する導波管及びフレキシブルアーム、ナノ秒 YAG レーザー励起色素レーザーと紫外光への周波数変換光学系 (THG)、等から構成されている。赤外 FEL 光を吸収させることで対象分子を振動励起し (ポンプ)、紫外レーザー光でイオン化して検出 (プローブ) するという、いわゆるポンプ-プローブ法に基づいた系である。CO ガスはパルスバルブから噴出後、スキマーを経てパルス分子線

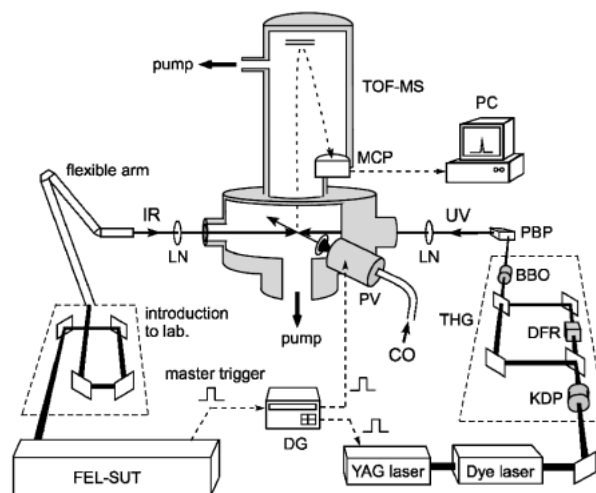


図 4 気相分子振動励起過程実験装置. (文献 9 より許可を得て転載).

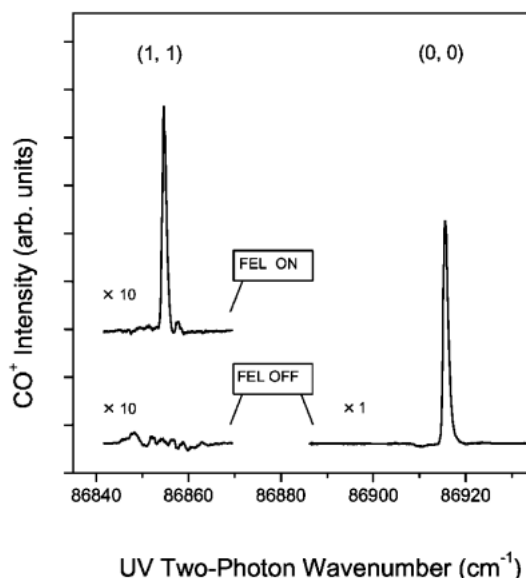


図 5 CO 分子の B←X 遷移による多光子イオン化スペクトル. 下段: 紫外のみ. 上段: IR-FEL と紫外を同時照射. (文献 9 より許可を得て転載).

としてチャンパー中心に導かれ、赤外光・紫外光が同時照射される。繰り返し 3–5 Hz、時間幅約 2 μs の FEL マクロパルスと、時間幅約 3 ns の紫外光パルスの同期は、ディレイジェネレータを用いた電気的な制御で容易に行える。分子には、約 350 ps 間隔のマイクロパルス 10 個ほどと、色素レーザー 1 パルスとが同時に照射されることになる。

図 5 は、紫外光の波長を 230 nm 付近で挿引して得られた共鳴多光子イオン化スペクトルである。縦軸は CO⁺ 信号強度、横軸は紫外光 2 光子分の波数で、電

基底状態 $X^1\Sigma^+$ から電子励起状態 $B^1\Sigma^+$ への遷移エネルギーに相当する。パルスジェットの低温条件下で CO は電子基底状態 $X^1\Sigma^+$ の振動量子数 $v=0$ 準位に分布しており、 $v=1$ の分布はほとんど無い。従って紫外光のみを照射した場合（下段）、 $86,920\text{ cm}^{-1}$ 付近の $(0, 0)$ バンド（X の $v=0$ から、B の $v=0$ への遷移、という意）だけが現れ、 $(1, 1)$ バンドに相当する $86,855\text{ cm}^{-1}$ 付近には信号が観測されていない。FEL 光を同時照射することで初めて $(1, 1)$ バンドの信号が現れ、 $v=1$ への振動励起が達成されたことが示された（左上段）。FEL 波長は $X^1\Sigma^+$ での $v=1 \leftarrow v=0$ 遷移に相当する $4.7\text{ }\mu\text{m}$ である。振動励起効率、 $(0, 0)$ および $(1, 1)$ のピーク強度と遷移確率等から約 10% と見積もられた。

また、 $(2, 2)$ バンドの領域においても慎重に紫外光波長掃引を行ったが、2 ステップ目の振動遷移は確認できなかった。一般に、分子振動の非調和性により 1 ステップ目 ($v=1 \leftarrow v=0$ 遷移) よりも 2 ステップ目 ($2 \leftarrow 1$ 遷移) には長い波長が要求される。 $v=3, 4, 5, \dots$ と梯子を登るように連続的に振動準位が励起される、いわゆる ladder climbing が起こるか否かは、分子振動の非調和性の度合いと、徐々に長波長側へシフトしてゆく各ステップを FEL 線幅内でどれだけカバーできるかで決まる。今回の CO の場合、FEL-SUT 波長を最適化すると $v=2$ まで励起される確率は 1% 弱と計算されたが、検出には至らなかった。

一方、続いて行った NH_3 分子 ν_2 モード振動励起実験¹⁰⁾ では 2 量子数までの ladder climbing を観測することに成功し、その励起経路の分光学的詳細が明らかとなった。特筆すべきは、振動 1 量子数までの励起効率が実に 30% にも達したことである。振動励起分子特有の化学反応を追跡するような実験研究では、高密度に振動励起分子を生成することが要求されるが、この数字は非常に心強い。また CO, NH_3 実験で得られた一連の結果は、赤外+紫外二重共鳴法等による気相分子分光光源としても FEL-SUT が十分適用可能であることを証明した。

4.2 赤外多光子解離による同位体・異性体分離

より大きい分子・より大きい分子や重原子を含む分子では、振動モード数増加と基準振動数低下に伴い状態密度が高く（梯子の横木の間隔が狭く）なる。結果、ladder climbing に後続する準連続状態への多光子吸収が起きやすくなる。分子が多数の赤外光子を吸収し十分なエネルギーを獲得することで結合が切断される過程は赤外多光子解離（IRMPD; IR multi photon dissociation）と呼ばれる。黒田らのグループは、同位体

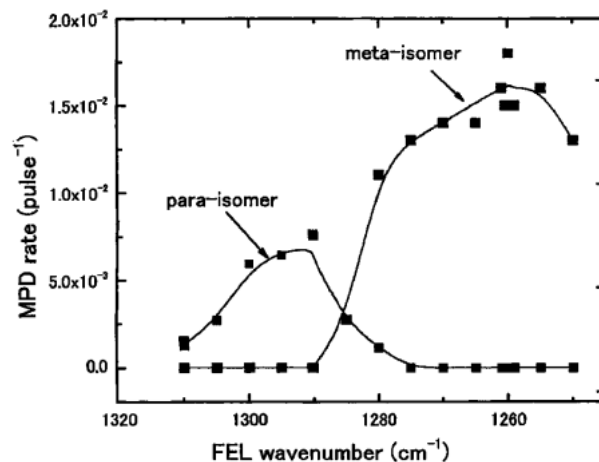


図 6 ビストリフルオロメチルベンゼン異性体混合物の赤外多光子解離スペクトル。（文献 1 より）。

や異性体といった化学的性質が非常によく似た分子を IRMPD により分離・精製するための実験装置を製作した。以前の同位体・異性体分離研究に用いられていた中赤外領域レーザーは CO_2 レーザーが主であり、対象分子はその特定発振波長にあわせて限定されていた。彼らは FEL-SUT の連続波長可変性を大きく活かした成果を報告しており^{1,11,12)}、ここでその一例を紹介する。

ビストリフルオロメチルベンゼンは、ベンゼン環に CF_3 基が 2 つ付いた分子である。メタ位およびパラ位の位置異性体（以降、メタ体、パラ体と呼ぶ）の赤外吸収スペクトルは、互いに良く似ているものの、 CF_3 非対称伸縮モードの吸収ピークに限ってはそれぞれ 1285 cm^{-1} および 1325 cm^{-1} と十分離れている。十分とは、この領域の FEL-SUT 線幅約 10 cm^{-1} を考慮して、メタ体・パラ体を区別してどちらか一方だけを振動励起する操作に対して十分、という意味である。実験では、メタ体：パラ体 = 1 : 1 の混合ガス（全圧 0.1 Torr ）をセルに封入し、FEL 照射前後の FT-IR スペクトルから濃度変化を測定した。図 6 は IRMPD 確率を FEL 波長に対してプロットした IRMPD スペクトルである。IRMPD のピークが吸収スペクトルよりもそれぞれ長波長側にシフトしているのは、上述の ladder climbing の特徴である。それはさておき、より重要な点は 2 つの IRMPD ピークが異なる波長域に現れたことである。これはメタ体あるいはパラ体だけを特定波長の FEL で選択的に解離させ、他方だけを残すことが可能であることを示唆している。実際、FEL 波数 1250 cm^{-1} ではパラ体濃度に変化はなく、メタ体濃度は照射時間に比例して減少し

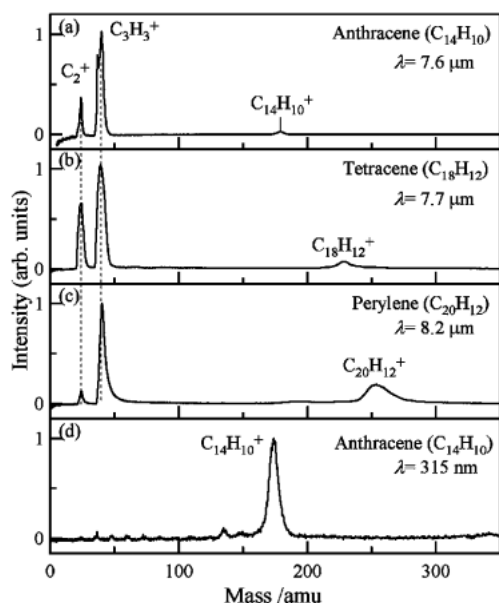


図7 固体芳香族分子表面へIR-FEL (a-c) および紫外レーザー光 (d) を照射した際の生成イオン種質量スペクトル. 試料: a, d アントラセン, b. テトラセン, c. ペリレン. (文献13より許可を得て転載).

た. 25,000 パルス照射すると, 実際にメタ体の95%以上を選択解離させることに成功し, 高選択的な異性体の分離が可能であることが実証された.

4.3 固相芳香族分子表面における FEL 誘起過程

MIR-FEL 照射により引き起こされる現象は, 固相分子になると様相が大きく変貌する. 登野らは, 芳香族炭化水素であるアントラセン (ANT), テトラセン (TET), およびペリレン (PER) への MIR-FEL 照射実験を行い, 誘起された表面化学反応とプラズマ現象に関して報告している^{1,13)}.

試料粉末をステンレススチール板上に敷き, 上述 TOF チェンバー中における照射 + 生成イオン種質量スペクトル観測を行った. 図7a~cは, それぞれ ANT, TET, PER にバルク系における振動遷移波長の FEL 光を照射した時の生成イオン質量スペクトルである. 親分子イオンと共に, 24 および 39 amu (原子質量単位) の位置に解離生成物である C_2^+ および $C_3H_3^+$ の信号が現れている. 3つのスペクトルはどれも, 親分子イオンに比べ解離生成物イオンの生成量が多いという傾向を示しており, 分子に依存する特性が見られない. それどころか 7~10 μm の範囲のどの FEL 波長においても同様のスペクトルが観測され, 振動遷移との相関も極めて低いことがわかった. 彼らは, FEL 照射時に生じた発光の時間分解スペクトルや, 表面形状の X線吸収観測結果から, 次のように

この機構を解釈している.

照射初期, 試料表面では FEL マクロパルスによりアブレーションが起こると共に, 化学反応によりグラファイト様に変質した. 変質後は赤外光子をより効率的に吸収するようになり, 引き続き照射でプラズマが発生した. このプラズマは, (1) FEL ミクロパルストレインの初期の部分がグラファイト様表面のアブレーションを起こさせ, (2)生成した気相炭素種が多光子イオン化されプラズマの口火となり, (3)プラズマ中の電子が逆制動放射により MIR 光子を効率的に吸収, (4)発光量の増加と共にプラズマを成長させた, ものと解釈された. 親分子と解離生成種のイオンはこのプラズマ中で生成したものと考えられ, このような機構が FEL 波長に依存するとは考えにくい. 従って図7a~cで示されたような, 分子種にも振動周波数にもほとんど依存しないという結果は不思議ではない.

実験は比較のため紫外レーザーでも行われた. ANT に 315 nm の紫外ナノ秒パルス照射すると, 図7dのように親イオンが主成分として現れた. この結果は紫外レーザー光よりも MIR-FEL の方が親分子解離を効率的に誘起するという事実を示している. 従来の光源とは異なる過程を誘起しうる MIR-FEL は, 新規材料開発という見地からも可能性を秘めた光源であると言えよう.

5. 結 び

東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター (FEL-SUT) は, 赤外領域の FEL を用いた新たな光科学研究の開拓を目指し設立された. MIR-FEL (発振波長 5-14 μm) の製作, 改造, メンテナンスを行い, 利用実験への安定な光供給を実現し, 前章で述べた以外にも本学内外の研究グループが実験を行ってきた. 今後も, 中赤外領域における分子科学の基礎研究を中心に, 引き続き光利用研究に重点を置き, FEL の特長を活かした研究を推進していきたいと考えている.

謝辞

本研究センターは, 高エネルギー加速器研究機構から共同研究において多大なご支援, ご協力をいただいております. 運転・保守には, 三菱電機システムサービス株式会社にもご協力いただいております. ここに多くの関係者の皆様に心よりお礼申し上げます. また, FEL 装置については, 学術創成プロジェクトにおいて, 現東北大学原子核理学研究施設の河合正之先生が中心となり研究を進められてきたことを申し添えま

す。

参考文献

- 1) 黒田晴雄, “赤外自由電子レーザーの高性能化とそれを用いた光科学”, 科学研究費補助金(学術創成研究)最終報告書, 課題番号 11NP0101 (2004).
- 2) H. Kuroda, “Status of the FEL-SUT Project”, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) Suppl. 41-1, 1-9.
- 3) 中井浩二, “赤外自由電子レーザー利用技術の展開”, Isotope News, 2004 年 12 月号.
- 4) M. Yokoyama, F. Oda, K. Nomaru, H. Koike, M. Sobajima, H. Miura, H. Hattori, M. Kawai and H. Kuroda, “First lasing of KHI FEL device at the FEL-SUT”, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A 475 (2001) 38-42.
- 5) 今井貴之, 中井浩二, 岩田 章, 門脇徹人, 諸富哲夫, “東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センターの現状”, 第 1 回日本加速器学会年会・第 29 回リニアック技術研究会報告集 (2004) 63-65.
- 6) 今井貴之, 中井浩二, 古田安彦, 設楽哲夫, 吉田光宏, 諸富哲夫, 久積啓一, 小城吉寛, 築山光一, “東京理科大学・赤外自由電子レーザー研究センターの現状”, 第 2 回日本加速器学会年会・第 30 回リニアック技術研究会報告集 (2005) 699-701.
- 7) F. Oda, M. Yokoyama, M. Kawai, H. Koike and M. Sobajima, “Performance of the thermionic RF gun injector for the linac-based IR free electron laser at the FEL-SUT”, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A 475 (2001) 583-587.
- 8) K. Nomaru, M. Kawai, M. Yokoyama, F. Oda, A. Nakayama, H. Koike and H. Kuroda, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A 445 (2000) 316-320.
- 9) Y. Ogi, T. Endo, K. Tsukiyama, H. Kondoh, K. Tono, Y. Ogawa, Y. Hamada, T. Ohta and H. Kuroda, “Vibrational excitation of CO molecules by infrared free electron laser”, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 128 (2003) 67-73.
- 10) Y. Ogi, M. Kawashita and K. Tsukiyama, “Vibrational excitation of the ν_2 mode of NH_3 by infrared free electron laser”, Chem. Phys. Lett. 421 (2006) 96-100.
- 11) K. Nomaru, S. R. Gorelik, H. Kuroda and N. Nakai, “Isomer separation of bis(trifluoromethyl)benzene by use of mid-infrared free electron laser”, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 528 (2004) 619-622.
- 12) S. R. Gorelik, K. Nomaru and H. Kuroda, “Selective separation of positional isomers under the action of infrared free electron laser”, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4529-4531.
- 13) K. Tono, H. Kondoh, Y. Hamada, T. Suzuki, K. Bito, T. Ohta, S. Sato, H. Hamaguchi, A. Iwata and H. Kuroda, “Photoinduced Processes of Solid Aromatic Compounds by Mid-IR Free Electron Laser”, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 7561-7567.