

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710094

研究課題名(和文)凝縮系における量子ビーム誘起超高速電荷移動過程の研究

研究課題名(英文)Study of radiation induced ultra-fast charge transfer in condensed matter

研究代表者

近藤 孝文(KONDOH, Takafumi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50336765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を近赤外から紫外領域まで拡張し、代表的な非極性液体であるドデカン中でジェミネートイオン再結合の詳細な測定を行った。その結果、イオン化で最初に生成する励起ラジカルカチオンの間接的証拠を得た。芳香族捕捉剤により励起ラジカルカチオンの高い反応性を解明し、これまで困難だったラジカルカチオンのモル吸光係数を $13950\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、G値を2.5、初期イオン化G値を4.5と解明した。紫外領域で7 psのアルキルラジカル生成過程を観測した。ドデカンの放射線分解に、励起ラジカルカチオンが直接関与している可能性が高いことを見出し、放射線化学分野の重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Measurable wavelength of a femtosecond pulse radiolysis system was extended to ultraviolet from near-infrared region. Geminate ion recombination was researched in n-dodecane which is representative nonpolar liquids. As results, an indirect evidence of an excited radical cation which generated primary by ionization was found. By using an aromatic scavenger, it was revealed that the excited radical cation has high reactivity. Molar absorption coefficient and G-value of the radical cation was estimated as $13950\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and 2.5 respectively. And then, G-value of initial ionization yield in n-dodecane was disclosed as 4.5. Formation process of alkyl radicals was observed at 240 nm, and got formation time at 7 ps. It was found the possibility that the excited radical cation is involved in radiolysis of dodecane. It is very important knowledge for the quantum beam science and radiation chemistry.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：量子ビーム産業応用 電子・エネルギー移動 高速反応の解析 パルスラジオリシス 吸収分光法

1. 研究開始当初の背景

液体、溶液、固体、ポリマー等の種々の材料や生体系における電子やホールなどの電荷移動現象は酸化還元を支配し、凝縮系の放射線化学反応や生体における放射線影響の最も重要な基礎過程であり、そのダイナミクスと機構の解明は、基礎科学と応用技術発展の観点から極めて重要である。

これらの研究の進歩は、加速器など実験技術の進歩によるところが大きい。フェムト秒パルスラジオリシスは、東大、早大、阪大、アメリカ ANL、BNL、フランス CNRS 等の研究グループで研究されてきたが、近年阪大産研において、フォトカソード RF 電子銃加速器を用いてパルス幅 100 fs の電子線を発生することにより、フェムト秒パルスラジオリシスの開発に成功した。

阪大産研フェムト秒パルスラジオリシスは、現在世界で唯一フェムト秒領域の放射線化学反応を測定できる実験装置であり、我が国が世界の放射線化学のタイムフロンティアをリードしている。フェムト秒レーザーにより、光化学は電荷移動や分子構造変化を解明する道が開かれたのと同様に、フェムト秒パルスラジオリシスは、フェムト秒領域の放射線化学への道を開くと考えられる。高速現象の解明は微細な原子・分子レベルでの反応機構解明につながる。

次世代微細加工法である EUV リソグラフィの加工精度を向上させるレジスト材料設計という観点から、イオン化により生成した電子、ラジカルカチオンのナノ空間内での分布及び反応挙動の解明が要請されている。

ポリエチレン様高分子の最も単純なモデル化合物として、ドデカンパルスラジオリシス研究がこれまでに数多く研究されてきた。ピコ秒パルスラジオリシスで 790 nm でラジカルカチオンを測定した結果と拡散理論に基づいたシミュレーション曲線は、長時間領域ではよく一致するが、20 ps 以前の時間挙動が全く異なっていた。その理由として、測定装置の時間分解能不足と考えられてきた。

近年、フェムト秒パルスラジオリシスの実現により、十分高い時間分解能で測定する事が可能となった。ドデカンラジカルカチオンの時間挙動をフェムト秒パルスラジオリシスで測定した結果、前駆体として高反応性の励起ラジカルカチオンを考慮することにより、時間挙動、捕捉剤効果、濃度依存性を説明できることを報告した。この新しい活性種について、その超高速電子（ホール）移動を観測しメカニズムを解明し、アルキルラジカル生成過程と放射線科学初期過程の関係を解明する。

2. 研究の目的

(1) 阪大産研で開発されたフェムト秒パルスラジオリシスを活用し、飽和炭化水素（直鎖ドデカン）中で既知の溶質への電荷移動過

程とその温度依存性を測定することにより、凝縮系における量子ビーム誘起超高速電荷移動ダイナミクスと機構を解明することを目的とした。ラジカルカチオンの前駆体である励起ラジカルカチオンの反応性を解明する。

(2) アルキルラジカルの生成過程を観測することにより、放射線分解初期過程を解明することを目的とした。飽和炭化水素中に電子線により生成された短寿命活性種の寿命、吸光係数、生成収量を求めた。

3. 研究の方法

(1) フェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を近赤外領域に拡張し、ドデカン中のラジカルカチオンと電子の光吸収時間変化を 5 ps の時間分解能で測定し、電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合挙動を詳細に比較した。

(2) ラジカルカチオンのモル吸光係数が既知の芳香族捕捉剤（ピフェニル）を用いることにより、ドデカンラジカルカチオンのモル吸光係数を求めた。モル吸光係数を求めたことにより、ドデカンラジカルカチオンの G 値とイオン化 G 値を求めた。

(3) 図 1 に示したように、フェムト秒パルスラジオリシスシステムにレーザービームアライナを導入して分析光源を安定化したことにより、紫外領域でのフェムト秒パルスラジオリシス測定を実現した。240 nm では石英セルの過渡吸収が問題となったため、空セルの過渡吸収を測定し差分することによりアルキルラジカルの時間挙動を得た。

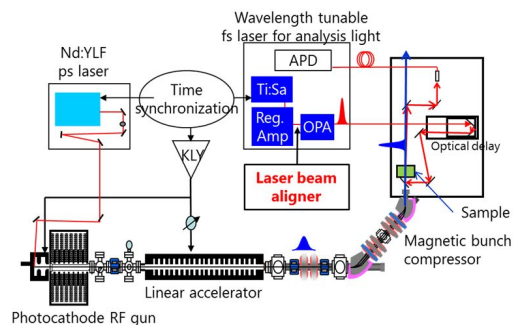


図 1 NIR-VIS-UV フェムト秒パルスラジオリシスシステム

4. 研究成果

(1) フェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を近赤外から紫外領域まで拡張し、代表的な非極性液体であるドデカン中でジェミネートイオン再結合の詳細な測定を行った。ラジカルカチオンは 800 nm、電子は 1200 nm で測定した。その結果を図 2 に示した。数 100 ps の比較的長い時間領域で、電子と

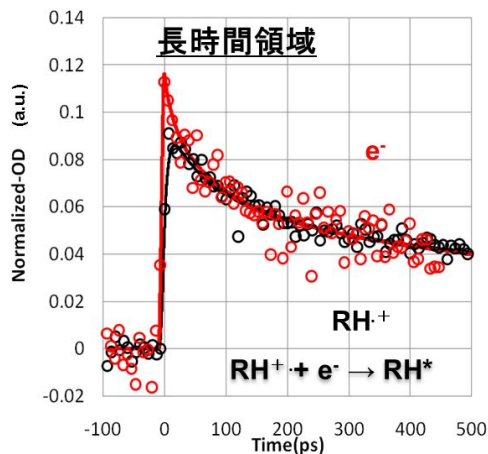


図2 数 100 ps 領域での電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合

ラジカルカチオンの時間挙動はよく一致した。この事は、電子とラジカルカチオンがジェミネートイオン再結合していることを示している。そして、これらの時間挙動は、クーロン場中の拡散理論に基づいたモンテカルロシミュレーションにより解析され、実験結果をよく説明することができた。

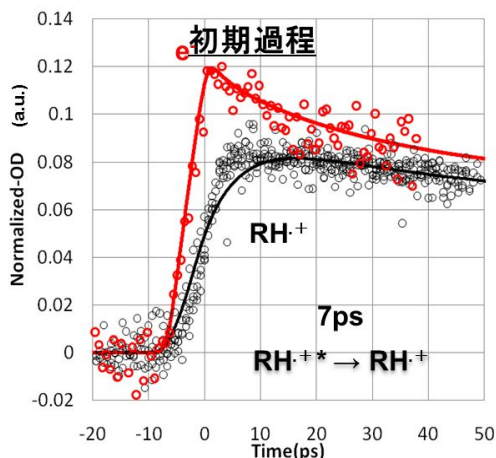


図3 50 ps 以内の電子とラジカルカチオンの時間挙動

一方、図3に示したように20 psより早い時間領域では、電子とラジカルカチオンの時間挙動は大きく異なり、ラジカルカチオンは、収量が小さかった。十分な時間分解能を持っているにも関わらず、従来の報告と同様であった。このような本来対で生成されたはずのラジカルカチオンと電子の挙動が20 psまで異なるのは、ラジカルカチオンがその前駆体から生成されるというモデルで良く説明できた。これらのことから、イオン化で最初に生成すると考えられる励起ラジカルカチオンの間接的証拠を得た。

(2) 既知の捕捉剤として、芳香族捕捉剤で

あるビフェニルを用いた。ビフェニル-ドデカン溶液をフェムト秒パルスラジオリシスにより800 nmで測定した。ビフェニル濃度依存性の結果を図4に示した。

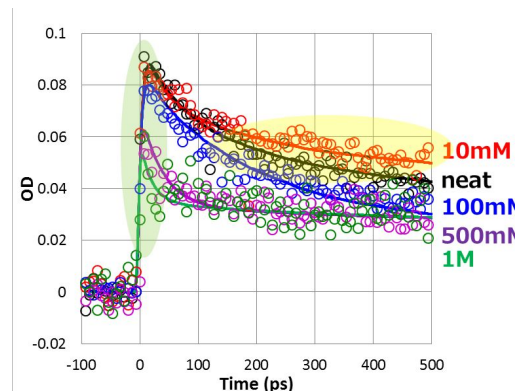


図4 ビフェニル-ドデカン溶液の800 nmでの過渡吸収挙動

ビフェニル希薄溶液では減衰速度の低下が見られ、その後濃厚溶液では減衰速度の増大と初期収量の減少が見られた。励起ラジカルカチオンを考慮し、拡散理論に基づいたモンテカルロシミュレーションを行って、更に800 nmでの各種活性種の光吸収の重なりを考慮した結果複雑な時間挙動の濃度依存性を説明することができた。

図5に示したように励起ラジカルカチオンとビフェニルの反応速度定数として、 $k = 3.5 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を得た。この反応速度は電子捕捉と同じ速度で、ドデカンラジカルカチオンが拡散して反応する従来のモデルではなく、ホールが電子と同等に超高速移動していることを示している。

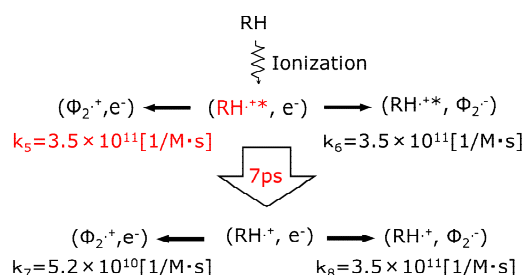


図5 ビフェニル-ドデカン溶液中の放射線化学初期過程

更に、これまで非常に困難であったラジカルカチオンのモル吸光係数を $13950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、G値を2.5、初期イオン化G値を4.5と明らかにした。

他方で、電子移動についても検討を行った。ビフェニル-ドデカン溶液中で電子を1200 nmで観測し、電子がビフェニルに移動した場合に形成されるビフェニルラジカルアニオンを415 nmで観測し、ビフェニル濃度依存性を

を研究した。図 6 に電子の時間挙動を示した。電子はビフェニルと反応し減衰は高速化した。さらに、ビフェニル濃度の増加により初期収量が減少し、前駆体の存在が示唆された。

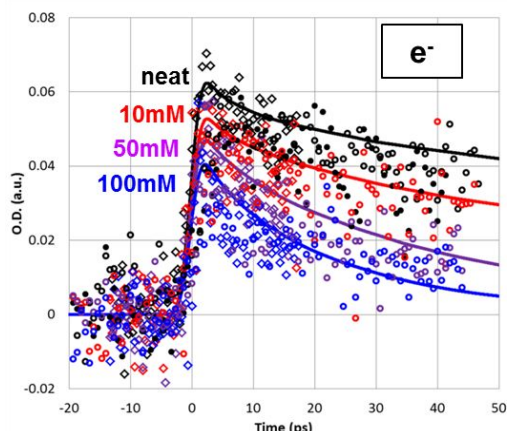


図 6 ビフェニル-ドデカン溶液中で 1200 nm で観測した電子の時間挙動のビフェニル濃度依存性

電子が移動すると形成されるビフェニルラジカルアニオンが観測される 415 nm の過渡吸収時間挙動を図 7 に示した。

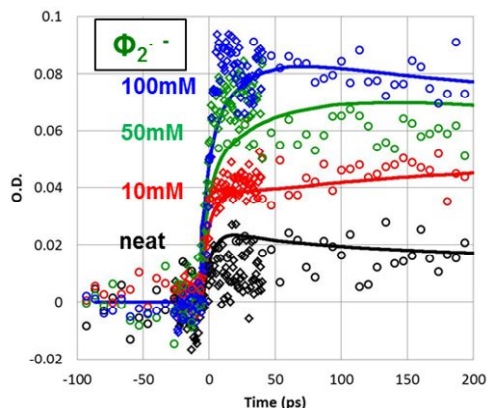


図 7 ビフェニル-ドデカン溶液中で 415 nm の時間挙動のビフェニル濃度依存性

ドデカンの励起状態、ラジカルカチオンの吸収帯の重なりを考慮することにより、ビフェニル濃度依存性をよく説明することができた。10 ps 程度でビフェニルラジカルアニオンの生成が観測されたことから $10^{12} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ に達する超高速の電子移動が観測された。

(3) ドデカンの放射線分解初期過程を解明するために、アルキルラジカルの生成過程を観測した。240 nm で、比較的小さなモル吸光係数のアルキルラジカルを、高い時間分解能で測定するには、短光路長セルを用いることと、S/N を改善することと、多数回の測定の平均化を行った。また、この波長では、石英セルの過渡吸収が無視できないので、空セルも同様に測定し、差分した。その結果、いく

つかの問題点を克服し、240 nm でのフェムト秒パルスラジオリシスの測定を実現した。光路長 1 mm の研磨セル (板厚 0.3 mm×2) を用い、アルキルラジカルの生成挙動を観測した結果を図 8 に示した。

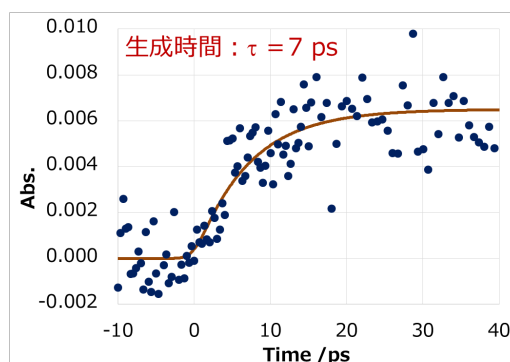


図 8 240 nm におけるアルキルラジカルの過渡吸収 (光路長 1mm, 板厚 0.3mm×2)

その結果約 7 ps のアルキルラジカル生成過程を観測した。この寿命は、励起ラジカルカチオンの寿命に符合する。ドデカンの放射線分解に、励起ラジカルカチオンが直接的に関与している可能性が高いことを見出し、放射線化学分野の重要な新しい知見を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

近藤孝文, 楊金峰, 菅晃一, 神戸正雄, 柴田裕実, 吉田陽一, フェムト秒パルスラジオリシス, 電気学会論文誌 C, Vol.134.No.5, pp 664-669 (2014), DOI:10.1541/ieejciss.134.664, 査読有 Raluca M. Musat, Takafumi Kondoh, Yoichi Yoshida, Kenji Takahashi, Twin-peaks absorption spectra of excess electron in ionic liquids, Raluca Radiat. Phys. Chem. 100, 32-37, (2014) 10.1016/j.radphyschem.2014.03.013, 査読有

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in biphenyl-dodecane solution", Radiat. Phys. Chem. 84, 30-34(2013). 10.1016/j.radphyschem.2012.06.051, 査読有

K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata, K. Norizawa, Y. Yoshida, "Development of double-decker pulse radiolysis", Rev. Sci. Instrum. 83, 073302 (2012). 10.1063/1.4731652, 査読有

楊金峰, 菅晃一, 近藤孝文, 室岡義栄, 成瀬延康, 吉田陽一, 谷村克己, 浦川順

二, “極短パルス高周波電子銃”, J. Vacuum Society of Japan 55, 42-49 (2012), <http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.55.42>, 査読有
楊金峰, 成瀬延康, 室岡義栄, 菅晃一, 近藤孝文, 谷村克己, 吉田陽一, “フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の開発”, 放射線化学 94 号, 3-12 (2012), <http://www.radiation-chemistry.org/kaishi/no94.html>, 査読有

[学会発表](計 26 件)

近藤孝文, 井河原大樹, 樋川智洋, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 法澤公寛, 田川精一, 吉田陽一, “フェムト秒パルスラジオリシスを用いたドデカンアルキルラジカルの研究”, 3D4-38, 日本化学会第 94 春季年会, 3月29日, 名古屋大学(2014).

近藤孝文, 井河原大樹, 樋川智洋, 法澤公寛, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 柴田裕実, 小林仁, 小方厚, 田川精一, 吉田陽一, “ドデカンの放射線分解初期過程におけるアルキルラジカルの時間挙動”, D31, 日本原子力学会「2014年春の年会」, 3月27日, 東京都市大学(2014).

近藤孝文, 室屋裕佐, 井河原大樹, 樋川智洋, 法澤公寛, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 柴田裕実, 小林仁, 小方厚, 田川精一, 吉田陽一, “紫外フェムト秒パルスラジオリシスの開発とドデカンアルキルラジカルの観測”, 10-10, 第 56 回放射線化学討論会, 9月27日, 広島大学(2013).

近藤孝文, 井河原大樹, 榎本智至, 田川精一, 楊金峰, 法澤公寛, 樋川智洋, 菅晃一, 吉田陽一, 高濃度溶液中ビフェニルの直接イオン化効果のフェムト秒パルスラジオリシスによる研究, 日本原子力学会 2013 春の年会, 2013 年 3 月 26-28 日, 近畿大学,

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, H. Kobayashi, A. Ogata, S. Tagawa, Femtosecond pulse radiolysis study of dodecane radical cation, the 28th Miller Conference on Radiation Chemistry, March 14-19, Dead Sea, Israel (2013)

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Toigawa, H Kobayashi, A Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, “Femtosecond Pulse Radiolysis for Radiation Chemistry”, 3rd World Class Institute Symposium (WCI-Symposium 2012), Nov. 14-16, KIST, Seoul, Korea, (2012) (invited talk).

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Toigawa, H. Kobayashi, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, “Geminate ion recombination and ultrafast charge transfer in n-dodecane studied by femtosecond pulse radiolysis”, 0B03, 4th Asia Pacific Symposium on Radiation

Chemistry (APSRC-2012), Oct. 30- Nov. 3, Huangshan, China (2012) (oral).

近藤孝文, 楊金峰, 法澤公寛, 菅晃一, 樋川智洋, 井河原大樹, 小林仁, 小方厚, 田川精一, 吉田陽一, “フェムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中のジェミニネートイオン再結合と超高速電荷移動過程の研究”, 20-02, 第 55 回放射線化学討論会, 9月26日-28日, モンタナリゾート岩沼 (2012).

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Toigawa, H. Kobayashi, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, “Geminate ion recombination and ultrafast charge transfer in n-dodecane studied by femtosecond pulse radiolysis”, The Radiation Chemistry Gordon Research Conference (GRC), Jul. 29 - Aug. 3, Andover, New Hampshire, USA (2012) (poster).

T. Kondoh, K. Kan, K. Norizawa, A. Ogata, S. Tagawa, J. Yang, Y. Yoshida, H. Kobayashi, “Progress of the Equivalent Velocity Spectroscopy Method for Femtosecond Pulse Radiolysis by Pulse Rotation and Pulse Compression”, THPPR059, International Particle Accelerator Conference (IPAC'12), May 20-25, New Orleans, USA (2012) (poster).

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bsn/yoshi/lab.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 孝文 (KONDOH Takafumi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 50336765