

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21226022

研究課題名(和文)次世代アト秒・フェムト秒パルスラジオリシスに関する研究

研究課題名(英文)Attosecond and femtosecond pulse radiolysis study

研究代表者

吉田 陽一 (YOSHIDA, Yoichi)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：50210729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 164,100,000円、(間接経費) 49,230,000円

研究成果の概要(和文)：アト秒・フェムト秒時間分解能を有する次世代パルスラジオリシス過渡吸収分光法を開発して、量子ビーム誘起超高速現象を解明することで、半導体微細加工や原子炉健全性、がん治療に役立てるために、以下の研究を行った。(a)高品質電子ビーム発生と高精度パルス圧縮により世界最短の9フェムト秒の電子ビームを発生し、THz干渉計を開発して計測に成功した。(b)電子ビームと分析光が同期したダブルデッカーパルスラジオリシスに成功した。(c)電子ビームの三次元形状制御により、物質中で分析光との重なりを最適化する等価速度分光法を高度化した。(d)フェムト秒パルスラジオリシスにより種々の量子ビーム誘起超高速現象を解明した。

研究成果の概要(英文)：To understand ultra-fast quantum-beam induced phenomena toward applications, atto- and femto-second pulse radiolysis technique was studied and the basic techniques were successfully developed. Followings are the achievement of the present study:

(a) Ultra-short and high-quality electron bunches were successfully generated and the pulse width was determined to be 9 fs by developing THz interferometer. (b) Double-decker pulse radiolysis which had precise synchronization of analyzing light with electron beam was achieved. (c) The 3D spatially formed electron bunch was generated and used for the improvement of the time resolution of pulse radiolysis with the equivalent velocity spectroscopy technique. (d) Ultra-fast kinetics of the quantum-beam induced phenomena in condensed matter were examined by the femtosecond pulse radiolysis.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：パルスラジオリシス 量子ビーム誘起超高速反応 短パルス電子ビーム

1. 研究開始当初の背景

超短電子ビームと分析光レーザーパルスを組み合わせたパルスラジオリシス(量子ビーム誘起時間分解分光法)は、量子ビーム誘起現象を直接的に測定する手法であり、これまでにピコ秒及びサブピコ秒時間領域での放射線化学初期過程や量子ビーム誘起現象の解明に大きく貢献してきた。さらに、アト秒・フェムト秒パルスラジオリシス法が実現されれば、量子ビーム誘起現象の物理過程から化学過程へと繋がるイオン化、電子の熱化過程、水和・溶媒和過程、ジェミニネートイオン再結合などの初期反応過程の全貌の解明が期待できる。全貌の解明は、放射線化学分野や放射線がん治療の医療応用分野からの要請だけではなく、放射線による次世代超微細加工プロセスの確立にも貢献すると期待されており、ナノテクノロジーにおけるナノファブリケーション分野からも強い要請がある。

これまでに、高時間分解能パルスラジオリシスに関する我々の研究では、レーザーフォトカソード RF 電子銃加速器を用いて、電子ビームやレーザーパルスの時間ジッターの軽減や電子ビームの強度、位置の安定性の向上により、従来の記録を更新する 750 フェムト秒の時間分解能を達成した。さらに、アト秒・フェムト秒の時間分解能を実現させるための要素技術となるダブルデッカー電子ビームや等価速度分光法と呼ばれる全く新規の概念の測定法を世界に先駆けて考案し、その基礎研究を行ってきた。そして、それらの成果を活用することにより、次世代のアト秒・フェムト秒時間領域のパルスラジオリシスを実現できる可能性が高まってきた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの成果をさらに発展させ、1フェムト秒以下の電子ビームを発生し、アト秒・フェムト秒の時間分解能を有するパルスラジオリシスを開発する。また、アト秒・フェムト秒の時間領域における量子ビーム誘起超高速現象を解明することを目的とする。そのために、以下の研究を行う。

(1) 極短パルス電子ビーム発生・計測

大阪大学産業科学研究所に設置されたフォトカソード RF 電子銃加速器を利用して、電子ビーム発生を行う。新たにアト秒・フェムト秒ビームラインを製作し、極短パルス電子ビームの発生手法を確立する。同時に、電子ビームのコヒーレント放射を利用したアト秒・フェムト秒電子ビームパルス幅計測手法を確立する。

(2) ダブルデッカー電子ビームのパルスラジオリシスへの利用

これまでに発生してきたダブルデッカー電子ビームをパルスラジオリシスに応用する。ダブルデッカー電子ビームは時間・空間的に分離し、高精度に同期された2つの電子

ビームである。片方の電子ビームを分析光に変換することにより、電子ビームと分析光を高精度に同期することが可能となり、電子ビームと分析光パルスの同期時間ジッターによる時間分解能劣化を防ぐ。

(3) 等価速度分光法パルスラジオリシス

サンプル中での電子ビームと分析光パルスの速度差による時間分解能劣化の問題を解決するために、電子ビームと分析光パルスをサンプル中で常に重なって伝搬するように電子ビームの3次元形状を制御する。フェムト秒へ電子ビームを圧縮しつつ、電子ビームの進行方向に対してサンプルの屈折率に依存した角度傾いた分布を有する電子ビームを発生し、パルスラジオリシスの時間分解能を向上する。

(4) 量子ビーム誘起現象の実時間追跡手法の確立および量子ビーム誘起超高速現象の解明

アト秒・フェムト秒時間領域における量子ビーム誘起現象の測定手法を確立することにより、量子ビーム誘起現象の物理過程から化学過程に繋がるイオン化、電子の熱化過程、水和・溶媒和過程、ジェミニネートイオン再結合などの初期過程の全貌を解明する。

3. 研究の方法

アト秒・フェムト秒時間分解能を有する次世代パルスラジオリシスを開発して量子ビーム誘起超高速現象を解明するために、従来の磁気パルス圧縮手法を高度化し、アト秒・フェムト秒電子ビーム発生・計測を行う。さらに、高時間分解能を達成するために必要な、ダブルデッカー電子ビームおよび等価速度分光法等の新しい手法を実用化する。これらの新システムを用いて、実際に量子ビーム誘起現象をアト秒・フェムト秒時間領域で測定する。

(1) アト秒・フェムト秒電子ビームの発生・計測

アト秒・フェムト秒電子ビームを発生するためには、電子ビームの低エミッタンス化が必要である。既設のSバンドフォトカソード RF 電子銃加速器を用いて、低エミッタンス電子ビームの発生を行う。電子ビーム発生用レーザー、RF 電場、ソレノイド磁場強度の最適化により、1 mm-mrad 以下の極低エミッタンス電子ビームの発生を目指す。発生した低エミッタンス電子ビームは、新たな磁気パルス圧縮ビームラインを製作し、線形効果(1次の項)だけではなく、2次以上の項の非線形効果を補正しパルス幅の増大を低減する。また、電子ビームによるコヒーレント放射光を新開発の干渉計を用いてパルス幅計測を行い、これまでに無かった100フェムト秒以下の電子ビームのパルス幅計測手法を確立する。

(2) ダブルデッカーパルスラジオリシスの実用化

フォトカソード RF 電子銃に入射する電子

ビーム発生用レーザーを2つに分岐することにより、加速器の中で時間差をつけて、かつ空間的に異なる位置に収束する2つの電子ビームを発生する（ダブルデッカー電子ビーム）。時間的に早い電子ビームを光（チェレンコフ光）に変換し分析光パルスとし、遅い電子ビームを励起パルスとする。これにより、電子パルスと分析光パルスを高精度に同期させる。

（3）電子ビーム3次元形状制御法の確立と、等価速度分光法パルスラジオリシスの時間分解能評価

サンプル中での電子ビームと分析光パルスの速度差による時間分解能劣化の問題を解決するため、電子ビームの径方向・軸方向分布形状を精密に制御する。電子ビーム発生用レーザーのフォトカソードへの照射方法、加速電場位相とソレノイド磁場強度を最適化し、進行方向に対して傾いた電子ビームを発生する。加速管での加速電場位相と強度、パルス圧縮条件を最適化することにより、電子パルスをフェムト秒に圧縮する。四重極電磁石の磁場強度を調整して電子ビーム径を収束することによりサンプル中で電子ビームが分析光パルスと常にオーバーラップするように、屈折率に依存した角度だけ進行方向に傾いたフェムト秒電子ビームを発生する。精密な3次元電子ビーム形状制御による、アト秒・フェムト秒パルスラジオリシスの開発の基礎技術を確立する。

（4）量子ビーム誘起現象の解明

従来のパルスラジオリシスの時間分解能を向上し、アト秒・フェムト秒パルスラジオリシス測定装置を構築する。時間分解能の向上のみならず、測定波長を近赤外から紫外領域まで拡大し、量子ビームが誘起する物理過程から化学過程へと繋がる過程で生成される活性種の時間挙動をフェムト秒パルスラジオリシスにより測定し、量子ビーム初期過程を解明する。

4. 研究成果

アト秒・フェムト秒時間分解能を有する次世代パルスラジオリシスシステムにより量子ビーム誘起現象を解明するために、アト秒・フェムト秒電子ビームを発生し、ダブルデッカーパルスラジオリシス・等価速度分光法を高度化し、フェムト秒領域の量子ビーム誘起現象の解明を行った。研究項目（1）～（4）について、下記の成果を得た。

（1）アト秒・フェムト秒電子ビーム発生・計測手法の確立

フォトカソード RF 電子銃加速器により、アト秒・フェムト秒発生手法を確立するために、フェムト秒レーザーにより、従来よりも低エミッタンス・短パルスの電子ビームを電子銃での発生に成功した。電荷量：数 pC の時、エミッタンス：0.5 mm-mrad、パルス幅：200 fs と得られた。さらに、発生した電子ビ

ームの加速条件、従来よりも高精度な磁気パルス圧縮における高次効果の補正により、超短パルス電子ビームを発生した[図 1(a)]。電子ビームパルス幅計測では、コヒーレント遷移放射の測定を行い、マイケルソン干渉計により得られるインターフェログラムを解析し、電荷量：2 pC の時、9 フェムト秒（rms）の電子ビーム発生・計測に成功した[図 1(b)]。最短では1 フェムト秒程度の電子ビーム発生を示唆する測定結果が得られた。

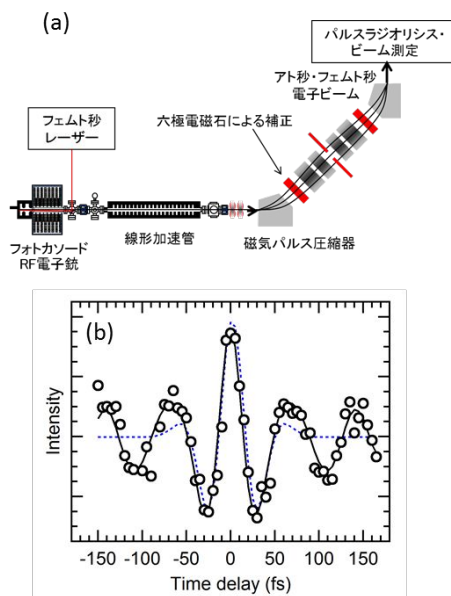


図1 超短パルス電子ビーム発生・計測

(a) フォトカソード RF 電子銃加速器の構成。
(b) 9 フェムト秒 (rms) 電子ビームのインターフェログラムと解析関数。○：実験値、—：フィッティング曲線。

（2）ダブルデッカーパルスラジオリシスの実現

フォトカソード RF 電子銃から発生した2つの電子ビーム（ダブルデッカー電子ビーム）を用いたパルスラジオリシスを実現した。片方の電子ビームを分析光に変換するため、電子ビームを空気に280 mmだけ導入し、生じたチェレンコフ放射を分析光として利用した。[図 2(a)] 励起用電子ビームの電荷量：620 pC の時、水和電子の測定に成功した。[図 2(b)] また、チェレンコフ光の白色性から、過渡吸収スペクトル取得に対する有効性が示された。

（3）等価速度分光法パルスラジオリシスの高度化による時間分解能向上

電子ビーム発生用レーザーをフォトカソードに斜入射し、加速条件・パルス圧縮条件を最適化し、進行方向に対して傾いた電子ビームを発生した。フェムト秒ストリークカメラを用いて、電子ビームが発生するチェレンコフ光を測定することにより、電子ビームのパルス幅と傾き角度を評価した。収束電磁石の磁場強度を調整して電子ビーム径を変化

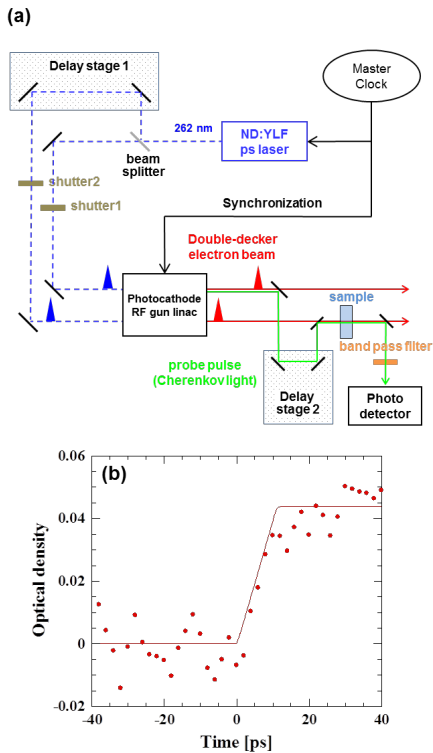


図2 ダブルデッカーパルスラジオリシスの実現。(a)ダブルデッカーパルスラジオリシスの構成。(b)水和電子の測定。

させることにより電子ビーム進行方向に対して、 18° から 41° まで傾き角度を制御したパルス幅 650 フェムト秒の電子ビームを発生した。フェムト秒へのパルス幅の圧縮と傾き角度制御の両立に成功した。

時間分解能評価のために十分高速な水和電子生成過程を測定した。その結果、同じ現象にもかかわらず、測定系の時間分解能を反映した過渡吸収の生成挙動が観測された。どちらもパルス幅 650 フェムト秒の電子ビームであるが、傾き角度を最適化した電子ビームを用いることにより、従来の 6.4 ピコ秒に留まっていた等価速度分光法の時間分解能を 1.2 ピコ秒まで改善した(図 3)。等価速度分光法の原理を実証し高度化に成功した。

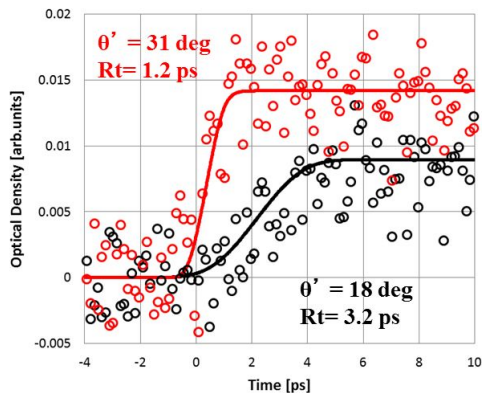


図3 等価速度分光法による時間分解能の改善。電子ビームの傾きを 31° とした時、傾けない場合 (18°) に比べて時間分解能を 1.2 ピコ秒に改善した。

(4) 量子ビーム誘起超高速現象の解明

フェムト秒電子ビームとレーザー分析光パルスを用いて世界最短記録の 240 フェムト秒の時間分解能を有するパルスラジオリシスの実現に成功した。また、紫外-可視-近赤外領域への分析光の拡張(波長: 240-1600 nm) およびシステムの安定化により、凝縮相におけるフェムト秒領域の量子ビーム初期過程を明らかにすることが可能となった。

フェムト秒パルスラジオリシスシステムを用いたことにより、原子炉冷却水の健全性や放射線治療において重要な活性種である水和電子およびその前駆体である水和前電子の時間発展(図 4a)を直接観測することに成功した。

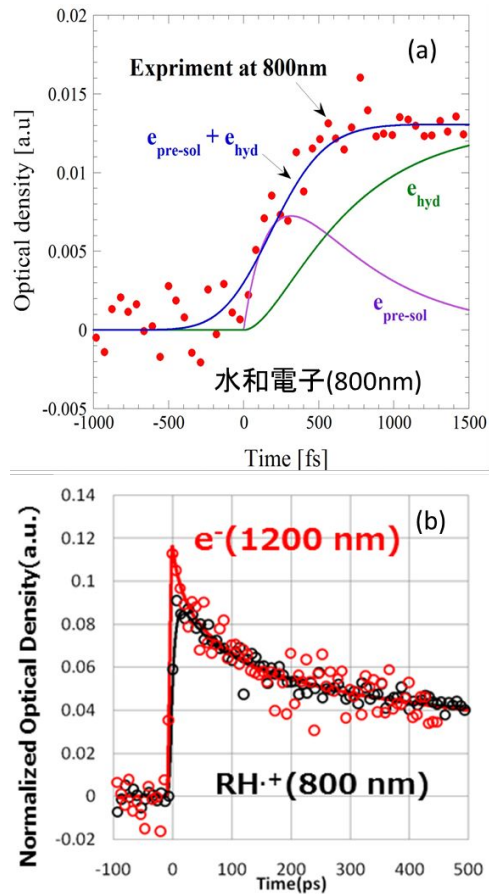


図4 超高速量子ビーム誘起反応の測定例。(a)水和電子の生成過程(水中、800 nm)。(b)ジェミネートイオン再結合過程(ドデカン中、ラジカルカチオン: 800 nm、電子 1200 nm)。

また核燃料再処理における抽出剤溶媒であるドデカンのジェミネートイオン再結合における長年の問題を解決することができた。イオン化によって電子と親ラジカルカチオンが生成される。生成されたジェミネートイオンペアは、クーロン場中で拡散して再結合するので smolkowski 方程式でよく説明できるが、20 ps より早い時間領域で一致しないという長年の問題があった。十分高い時間分解能で測定したことと、捕捉剤を用いた実験をすることにより、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が存在することが分かった。遅い時間領域ではジェミニネートイオンペアが再結合するために同じ時間挙動を示したが、20 ピコ秒より早い時間領域で電子は拡散理論に基づいた曲線に一致し、一方ラジカルカチオンは、前駆体が存在するモデルでよく説明できた(図 4b)。

放射線分解によるアルキルラジカル生成過程、次世代ナノファブリケーションでのスループットに寄与するレジスト材料の放射線分解過程等、フェムト秒パルスラジオリシスにより、種々の物質における量子ビーム初期過程を明らかにし、放射線化学における重要な知見を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 31 件)

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). Refereed,
DOI:10.1016/j.radphyschem.2012.06.051

K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata, K. Norizawa, Y. Yoshida,

"Development of double-decker pulse radiolysis", *Rev. Sci. Instrum.* 83, 073302 (2012). Refereed
DOI:10.1063/1.4731652

T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in n-dodecane", *Radiat. Phys. Chem.* 80, 286-290 (2011). Refereed
DOI:10.1016/j.radphyschem.2010.07.049

J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida, "Ultrafast pulse radiolysis", *Nucl. Instr. Meth. A* 629, 6-10 (2011). Refereed
DOI: 10.1016/j.nima.2010.11.109

J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, "Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction", *Nucl. Instr. Meth. A* 637, S24-S29 (2011). Refereed
DOI: 10.1016/j.nima.2010.02.014

K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, "Multimode terahertz-wave generation using coherent Cherenkov radiation", *Appl. Phys. Lett.* 99, 231503 (2011). Refereed
DOI: 10.1063/1.3666043

J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y.

Yoshida, S. Tagawa, "Breaking time-resolution limits in pulse radiolysis", *Radiat. Phys. Chem.* 78, 1164-1168 (2009). Refereed
DOI:10.1016/j.radphyschem.2009.07.017

T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida,

"Pulse radiolysis study of ion-species effects on the solvated electron in alkylammonium ionic liquids", *Radiat. Phys. Chem.* 78, 1157-1160 (2009). Refereed
DOI:10.1016/j.radphyschem.2009.07.014

K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida, "Pulse radiolysis study of trapped electron in MgSO₄·7H₂O single crystal", *Radiat. Phys. Chem.* 78, 1153-1156 (2009). Refereed
DOI:10.1016/j.radphyschem.2009.07.004

A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, "Collective energy loss of attosecond electron bunches", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 056002 (2009). Refereed
DOI:10.1143/JJAP.48.056002

A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida,

"Collective energy loss of attosecond electron bunches", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 056002 (2009). Refereed
DOI:10.1143/JJAP.48.056002

[学会発表](計 241 件)

T. Toigawa, K. Norizawa, K. Kan, M. Gohdo, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, "Femtosecond Pulse Radiolysis of Primary Process of Radiation Chemistry", DAE-BRNS 12th Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2014), 2014.1.7, Mumbai (India) [invited]

Y. Yoshida, "Attosecond and Femtosecond Radiation-induced Phenomena", 3rd Asian Congress of Radiation Research (ACRR2013), 2013.5.11, Beijing (China) [invited]

J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, "Experimental observation of formation and geminate recombination of hydrated electron in water radiolysis", 3rd Asian Congress of Radiation Research (ACRR2013), 2013.5.11, Beijing (China)

Y. Yoshida, "Recent Progress of Femtosecond Pulse Radiolysis", 28th Miller Conference in Radiation Chemistry, 2013.3.14, Dead Sea (Israel) [invited]

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), 2012.11.15, KIST, Seoul (Korea) [invited]
K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, M. Hangyo, R. Kuroda, H. Toyokawa, "THz-wave generation using femtosecond electron beam", 3rd World Class Institute Symposium (WCI-Symposium 2012), 2012.11.15, KIST, Seoul (Korea) [invited]
Y. Yoshida, "Recent Progress of Femtosecond Pulse Radiolysis", 4th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2012), 2012.10.30, Huangshan, (China) [invited]
T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, "Time-dependent Behavior of Electron in n-Dodecane Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis", 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 2011.8.27, Zalakaros (Hungary)
J. Yang, "Photocathode RF gun facilities at Osaka University", China-Korea-Japan Joint Workshop on electron/photon sources and applications, 2010.12.2, Shanghai Institute of Applied Physics (China) [invited]
Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, "Quantum Beam-Induced Phenomena in Attosecond and Femtosecond Regions", 3rd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2010.9.14, Lonavala (India) [invited]

〔図書〕(計1件)

小方 厚、菅 晃一、楊 金峰、"レーザーとプラズマと粒子ビーム"、大阪大学出版会、総頁数 308、2012。

〔その他〕

研究成果等のホームページ

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 陽一 (YOSHIDA, Yoichi)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：50210729

(2)研究分担者

楊 金峰 (YANG, Jinfeng)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：90362631

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

法澤 公寛 (NORIZAWA, Kimihiro)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)
研究者番号：00403006
(平成24年度まで分担者、平成25年度から連携研究者)

菅 晃一 (KAN, Koichi)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：60553302
(平成22年度から平成23年度まで連携研究者)

(3)連携研究者

小方 厚 (OGATA, Atsushi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：60023727

神戸 正雄 (GOHDO, Masao)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：60705094
(平成25年度から連携研究者)

柴田 裕実 (SHIBATA, Hiromi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：30216014
(平成25年度から連携研究者)

小林 仁 (KOBAYASHI, Hitoshi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
研究者番号：80133099
(平成23年度から連携研究者)

仲西 琢巳 (NAKANISHI, Takumi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員
(平成25年度から連携研究者)