

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249146

研究課題名(和文)アト秒パルスラジオリシスの構築

研究課題名(英文)Development of attosecond pulse radiolysis

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) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：広帯域THzマイケルソン干渉計を構築し、アト秒電子線パルスの測定が可能となった。再現良く8.7fsの電子線パルス発生に成功した。ダブルデッカーTHzパルスラジオリシスシステムを構築して、Si中の準自由電子の減衰を観測できた。パルスラジオリシスの測定波長を拡張し、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ことを見出した。エタノールでは、近赤外領域に溶媒和前電子が観測され、時定数から水素結合の切断が溶媒和前電子生成に関係することが分かった。ポリスチレンの放射線分解と保護効果について研究を行い、ダイマールラジカルカチオンとエキシマーの生成を観測し、反応の分岐比に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：By constructing a broadband THz Michelson interferometer, pulse width of electron beam can be measured to the attosecond. It was successfully generated an electron beam pulse of 8.7 fs with good reproducibility. As a result of construction of a double decker THz pulse radiolysis system, carrier density of quasi-free electrons in Si could be observed. And then we have extended the measurement wavelength of pulse radiolysis and found that an excited radical cation is directly related in radiolysis of dodecane. In ethanol, pre-solvation electrons were observed in the near infrared region, and it was found from the time constant that cleavage of hydrogen bond was related to pre-solvation electron formation. Radiation decomposition and protection effect of polystyrene was studied, by observing formation of dimer radical cation and excimer, and branching ratio of reaction was estimated.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線工学・ビーム科学 パルスラジオリシス 放射線化学 量子ビーム産業応用

1. 研究開始当初の背景

量子ビームと物質の最初の相互作用はイオン化であり、これは、アト秒領域で起こる現象である。従来から、このイオン化から最終生成物に至る反応機構のすべてを知ることが人類の夢であった。そのため、その現象を測定するための時間分解能の向上が進められてきており、研究開始当初、フェムト秒領域にやっと入ったところであった。これをさらに、1/1000 まで時間を縮めることができれば、夢が達成できる。アト秒領域の現象は、物理化学的にもその重要性は高い。例えば、ナノテクノロジーにおける量子ビームによる微細加工では、イオン化後の様々な電子の挙動が問題となっている。次世代微細加工のために、その電子の性質を明らかにし制御することが求められている。また、これまで電子ビームは時間的に短くしても、その照射効果は一定であることが大前提であった。しかしながら、アト秒の電子ビームはパルス内の電子の密度が非常に大きくなるため、集団イオン化と呼ばれる新しいタイプのイオン化が起こることが予想されている。我々のグループは、アト秒パルスラジオリシス実現に障害となる多くの問題点を解決するために、アト秒電子ビーム発生と THz 自己相関法によるパルス幅計測、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新しいコンセプトに基づいた手法を開発してきた。

2. 研究の目的

量子ビームと物質の最初の相互作用はアト秒 (10^{-18} s) 領域で起きるイオン化と考えられており、イオン化から最終生成物に至る反応機構のすべてを知ることが人類の夢である。アト秒領域で、物質中の電子挙動を解明し制御することで、量子ビーム微細加工は新しい局面に進むと期待できる。しかしながら、現在それを測定する装置が無いことが大問題である。本研究では、世界で最も短いアト秒電子ビームを加速器により発生させ、アト秒

パルスラジオリシスと呼ばれる化学反応を時間分解測定する装置・手法を開発することを目的とする。これを実現するために、最先端加速器技術を用いてアト秒電子線パルスを発生し、等価速度分光法、ダブルデッカーパルスラジオリシスを高度化すると共に、新たに高精度光吸収測定法を開発する。それに加えて、測定対象であるイオン化後の電子緩和過程や溶媒和過程、ジェミネートイオン再結合の研究を行う。

3. 研究の方法

アト秒パルスラジオリシスを構築するために、以下の要素技術開発を行った。

(1) アト秒電子ビームの発生・計測手法の確立

アト秒電子ビームは、極端な低電荷とすることによりシミュレーション結果が得られていた。一方、これまではアト秒電子ビームを測定する方法が無く、短パルス発生は計測手法の開発が必要であった。測定可能な電荷量で、どこまでの短パルスが発生・計測可能であるかを研究した。フォトカソードにフェムト秒レーザーを照射して、フェムト秒パルス電子線を発生し、磁気パルス圧縮器によりフェムト秒電子パルスを発生した。短パルスを計測するためにはより高周波数まで広い周波数領域でコヒーレント遷移放射 (CTR) を測定する必要があり、低周波側の Si ボロメータに加えて、高周波側を測定するために MCT 検出器を導入した (図 1)。

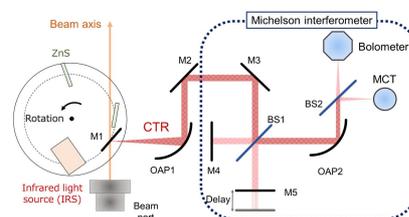


図 1: THz-CTR マイケルソン干渉計

(2) アト秒ダブルデッカーパルスラジオリシス装置の構築

アト秒領域では、適切なパルスレーザー光源が存在しないことから、電子ビームを光に変換して発生した。カソードに分岐・遅延したフェムト秒レーザーを照射し、空間的、時間的に制御されたダブルデッカー電子ビームを発生した。先の電子パルスをCTRに変換してTHzパルス分析光とし、後の電子パルスで試料を照射し、発生した活性種を透過し、マイケルソン干渉計を用いたTHzインターフェロメトリにより測定した(図2)。

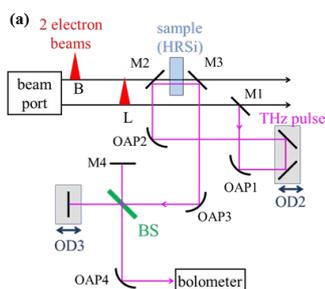


図2: ダブルデッカー-THzパルスラジオリシスインターフェロメーター

(3) 超高速量子ビーム誘起現象の解明および超短パルスが引き起こす新しい現象の探索

量子ビームと物質の最初の相互作用はアト秒(10^{-18} s)領域で起きるイオン化と考えられており、イオン化から最終生物に至る反応機構のすべてを解明したい。その波及効果は、例えば、物質中の電子挙動を解明し制御することで、量子ビーム微細加工は新しい局面に進むと期待できる。また、従来電子ビームは時間的に短くしても照射効果は一定であるとされてきたが、アト秒の電子ビームはパルス内の電子密度が非常に大きくなるため、集団イオン化と呼ばれる新しいタイプのイオン化が起こることが予想されている。

4. 研究成果

(1) アト秒電子ビームの発生・計測手法の確立

広帯域 THz オートコリレーターの構築によ

り、コヒーレント遷移放射の広帯域 THz スペクトル測定が可能となり、アト秒電子線パルスの測定が可能となった。フォトカソードに直接フェムト秒レーザーの3倍波を照射して、電子銃で直接フェムト秒パルス電子線を発生・加速し、磁気パルス圧縮器を最適化することにより10フェムト秒以下の電子パルスを発生した。これをアルミミラーに照射した時の表面のコヒーレント遷移放射をマイケルソン干渉計に導き光検出器で計測した。インターフェログラムのフーリエ変換から放射スペクトルを得て、スペクトルからパルス幅を計算する測定システムを構築することができた。短パルスを計測するためにはより高周波数まで広い周波数領域で測定する必要があるため、Siボロメータに加えて、高周波側を測定するためにMCT検出器を導入した。これにより18THzまで測定することができた。また、従来はパルス幅のばらつきが極めて大きく、瞬間的に短パルスが得られるものの、再現を得ることが非常に難しかったことから、定常的に利用可能な再現性のあるビームの発生と評価を行った。その結果、瞬間最短で1.3フェムト秒、再現良く9フェムト秒程度の電子パルスを発生することができ、そのパルス幅の計測も可能となった(図4)。

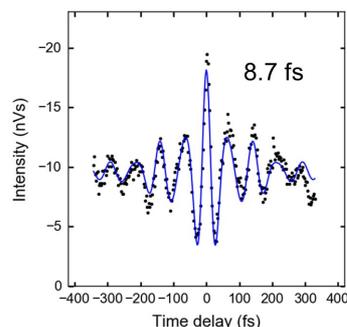


図4: コヒーレント遷移放射のインターフェログラム

(2) アト秒ダブルデッカーパルスラジオリシス装置の構築

空間的、時間的に制御されたダブルデッカー電子ビームを発生し、先の電子パルスをCTRに変換してTHzパルス分析光とし、後の電子パルスで試料(Si)を照射し、発生した準自由電子の応答をTHz分析光とマイケルソン干渉計を用いたTHzインターフェロメトリにより測定した。物質中の電子に着目すると、イオン化直後の熱化電子は準自由電子となる。分析光となったTHz光がこの準自由電子を揺さぶる(吸収される)とTHz分析光の光強度が弱くなる(図5上)。そしてその吸光度は、準自由電子の密度に比例すると考えられる。アト秒ダブルデッカーTHzパルスラジオリシスシステムを構築することができた。その結果、固体Si中に電子線照射した時の準自由電子の密度の時間変化を、得ることができた(図5下)。非常に高速に生成し、数100ピコ秒で減衰した。

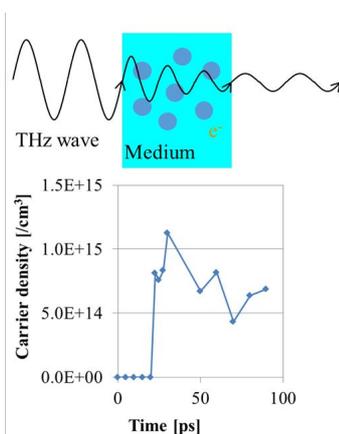


図5: Si中の準自由電子によるTHz波の吸収の概念図(上)とキャリア密度の時間変化(下)

(4) 超高速量子ビーム誘起現象の解明および超短パルスが引き起こす新しい現象の探索

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たことにより、様々な試料で放射線化学初期過程を詳細に観測することが可能になった。

代表的な無極性液体であるドデカン中でジェミニートイオン再結合の詳細な測定を行った。240nmで3psのアルキルラジカル生成過程を観測し、ラジカルカチオンの生成挙

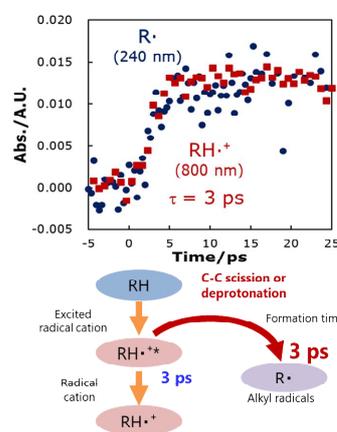


図6: ドデカンの放射線化学初期過程におけるラジカルカチオンと生成過程と分解によるアルキルラジカル生成

動と良い一致を示すことから、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。これまで繋がらなかったドデカン中で放射線が誘起する初期過程と、分解過程が繋がり、生成物に至る全過程について、検討を行うことができた(図6)。さらに、ドデカンラジカルカチオンの再励起実験を行い、ラジカルカチオンのブリーチを観測した。ブリーチ量は、光強度に比例した。電子ダイナミクスについては、ピフェニルをプローブ分子として用いて、フェムト秒パルスラジオリシスにより調べた。波長を変えて測定することによりピフェニルラジカルアニオンのピコ秒スペクトルを得て生成過程におけるスペクトル変化も観測した。その結果、易動度から計算される拡散律速反応とは別に、10倍程度高速なピフェニルラジカルアニオンの生成を観測した。非常に高速な電子輸送機構が示唆された。

一方、代表的な極性溶媒である水やアルコール中で過剰電子の溶媒和過程について、広い波長領域で測定することによりピコ秒領域でのスペクトル変化を得ることができた。その結果、可視域に溶媒和電子の吸収帯が形成される前に近赤外領域に溶媒和前電子の吸収帯が生成されることが分かった(図7)。溶媒和前電子の生成と減衰挙動を詳細に調べたことにより、溶媒和電子の生成は、分子

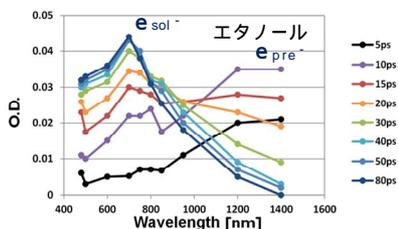


図 7: エタノールの放射線化学初期過程における過剰電子の溶媒和過程におけるスペクトル変化

の誘電緩和時間と相関があることから溶媒分子の回転によるものと分かった。また、溶媒和前電子の生成時定数は、水素結合ダイナミクスに關係していることが分かった。これら基礎的な物質の放射線化学初期過程に關して、新しい興味深い知見が得られた。

さらに、レジスト材料など産業応用で広く用いられる高分子の放射線分解及び保護効果について、ポリスチレンの放射線化学初期過程の研究を行った。その結果、非常に高速なダイマージカルカチオンおよびエキシマーの生成を觀測した。これらは、その後、鎖切断に至るか脱励起して基底状態に戻るか運命が異なる。生成速度の比から分岐比に關する知見を得ることに成功した(図 8)。

残念ながらアト秒には到達できなかった

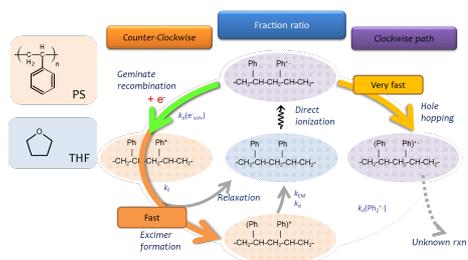


図 8: THF 中のポリスチレンの放射線化学初期過程におけるダイマージカルカチオン生成とエキシマー生成の分岐反応スキーム

が、世界最短のシングル電子パルスの発生と計測に成功した。9 フェムト秒の電子ビームは電荷量が 2pC しかないため、従来パルスラジオリシスで使用していた時の 100 分の 1 と極めて小さく現在までにパルスラジオリシスへの適用には至っていない。しかし、最終的な目標である量子ビーム誘起反応の初期過程から最終生成物に至る全過程の解明に

については、種々の物質で重要な知見を得ることに成功した。また、THz 領域でのダブルデッカーパルスラジオリシス等新しい測定方法を開発し、Si 中の準自由電子密度の時間変化の知見も得ることができた。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 14 件)

1. I. Nozawa, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Norizawa, H. Kobayashi, H. Shibata, S. Gonda, and Y. Yoshida, Measurement of < 20 fs bunch length using coherent transition radiation, Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (9 pages) (2014).
2. 菅晃一、楊金峰、小方厚、近藤孝文、神戸正雄、柴田裕実、吉田陽一、フォトカソード高周波電子銃ライナックからの超短パルス電子ビームを用いたテラヘルツ波発生、電気学会論文誌 C 134, 502-509 (2014).
3. 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 134, 664-669 (2014).
4. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, M. Gohdo, H. Shibata, and Y. Yoshida, Generation of Terahertz Waves Using Ultrashort Electron Beams from a Photocathode Radio-Frequency Gun Linac, Electron. Comm. Jpn. 99, 22-31 (2016).
5. 近藤孝文、法澤公寛、楊金峰、神戸正雄、菅晃一、吉田陽一、飽和炭化水素の放射線化学初期過程と分解過程、放射線化学 100 号、40-42 (2015).
6. 楊金峰、近藤孝文、菅晃一、神戸正雄、吉田陽一、超高速パルスラジオリシスの現状と展望、放射線化学 100 号、52-55 (2015).
7. T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, M. Gohdo, H. Shibata, Y. Yoshida, "Femtosecond Pulse Radiolysis", Electron. Comm. Jpn. 99, No. 7, 25-31 (2016). DOI: 10.1002/ecj.11787

8. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, M. Gohdo, H. Shibata, Y. Yoshida, “Generation of Terahertz Waves Using Ultrashort Electron Beams from a Photocathode Radio-Frequency Gun Linac”, Electron. Comm. Jpn. 99, No. 1, 22-31 (2016). DOI: 10.1002/ecj.11767
9. T. Toigawa, M. Gohdo, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida, “Examination of the formation process of pre-solvated and solvated electron in n-alcohol using femtosecond pulse radiolysis”, Radiat. Phys. Chem. 123, 73-78 (2016). DOI : [10.1016/j.radphyschem.2016.02.022](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.02.022)

[学会発表](計 149 件)

1. Y. Yoshida, “Possibility of Attosecond Pulse Radiolysis”, B-3, The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, The 57th Annual Meeting of The Japanese Society of Radiation Chemistry, Sep. 8-11, Tokyo, Japan (2014).
2. Y. Yoshida, Attosecond and Femtosecond Pulse Radiolysis (2-C1-SY-06-01), The 15th International Congress of Radiation Research (ICRR 2015), May 25-29, Kyoto, Japan (2015).
3. Y. Yoshida, Development of Attosecond and Femtosecond Pulse Radiolysis for Study of Primary Process of Radiation Chemistry, The 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Aug. 29 - Sep. 03, Balatonalmádi, Hungary (2015).
4. Y. Yoshida, “Study of Primary Process of Radiation Chemistry by Femtosecond Pulse Radiolysis”, Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2016) & Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2016), Jan. 5-9, Mumbai, India, 2016.
5. Y. Yoshida, “Ultrafast dynamics of electron solvation in radiation chemistry”, 18th

International Meeting on Radiation Processing (IMRP2016), Nov.7-11, Vancouver, Canada, 2016.

〔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

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

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

菅晃一 (KAN Koichi)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号 : 60553302

(3) 連携研究者

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

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

柴田裕実 (SHIBATA Hiromi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員(客員
准教授)
研究者番号 : 30216014

小林仁 (KOBAYOSHI Hitoshi)
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員(客員
教授)
研究者番号 : 80133099