

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820406

研究課題名(和文)空間時間分解シングルショットパルスラジオリシスの開発

研究課題名(英文)Development of spatially-time-resolved single-shot pulse radiolysis

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子ビーム誘起反応初期過程解明のため、効率的で信頼のおける高時間分解能シングルショットパルスラジオリシス測定法を、新たな測定概念に基づいて「空間時間分解シングルショットパルスラジオリシス」と名づけ、測定法と測定装置を開発した。提案する測定法は、短パルス電子線と、検出光として用いるフェムト秒レーザー光を直交させて入射し、空間的に展開された時間情報を1ショットで100psの時間窓の測定を可能にする新規な測定法である。

研究成果の概要(英文)：To investigate a primary process of ionizing radiation induced chemical reaction, novel measurement technique of pulse radiolysis, “spatially time-resolved single-shot pulse radiolysis” was proposed and developed. This new technique achieved based on conversion of the information of irradiated location in the sample to the information of transient absorption at the corresponding time by introducing ultra-short electron beam and probe light pulse from fs-laser. The spatially time-resolved single-shot pulse radiolysis technique enables us to obtain 100 ps time window by one-shot measurement and expected to accelerate investigation of dynamics of a primary reaction of radiation chemistry.

研究分野：原子力学

キーワード：パルスラジオリシス 放射線化学 時間分解分光

1. 研究開始当初の背景

量子ビーム反応機構の解明はパルスラジオリシス測定と生成物分析により行われてきた。反応中間体の同定や反応速度定数の決定、反応機構の解明にはパルスラジオリシスが適しており、現在も広く用いられている。量子ビーム反応初期過程の解明には、特にパルスラジオリシス測定の時間分解能の向上と、効率的な測定法の開発が不可欠である。1 ピコ秒を切る時間分解能を実現する過渡吸収測定法としては、これまでは専らストロボスコピック法(または、パルス-プローブ法)が用いられてきた。ストロボスコピック法は、パルス量子ビーム照射に対し、光学遅延装置によりタイミング制御したパルス検出光をサンプルに同軸入射し、検出光強度を測定し、各々の遅延時間、即ち、時刻に対し測定をすることで過渡吸収等の時間変化を測定する手法である。この方法は現在も広く用いられており、信頼のおける測定法である。一方で、測定にかかる時間は積算回数や時刻の刻みにもよるが、概ね 20 分以上が必要である。これは、本質的には電子線加速器の繰り返しが 10Hz 程度と比較的遅く、また、測定の各時刻において積算が必要であるためである。測定時間はサンプルダメージの蓄積にも繋がり、ダメージの大きいサンプルではサンプルをフローする等の対策が必要となり、大量のサンプルが必要となる。また、電子線および検出光の安定性も測定結果に大きく影響を与える為、測定時間の短縮をはじめとする効率的な測定ができれば、量子ビーム反応初期過程の解明の前進に大きな寄与が期待できる。従って、高時間分解能を有するシングルショット測定可能なパルスラジオリシス測定法の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、量子ビーム誘起反応初期過程解明のため、高時間分解能シングルショットパルスラジオリシス測定法を、新たな測定概念に基いて開発することを目的とした。これまでは、電子ビーム照射後、パルス検出光を持ちいて、ある検出光のパルス幅のある時刻を切り取ることで、時間分解を行っていた。これを、検出光と電子ビームの入射軸を直交させ、媒質中での電子ビームの進行速度と光の伝搬速度の差を利用し、空間的な各位置における吸光度を時間へと変換し、時間分解測定を可能とする。この測定法を「空間時間分解シングルショットパルスラジオリシス」と名づけ、測定装置を開発し、測定原理の実証とストロボスコピック法に対する優位性を確認することを研究目的とした。

3. 研究の方法

サンプル中に電子ビームパルスが通過した時、電子ビームパルス通過後の時間は空間的な分布がある。分析光としてパルス光を用

い、電子ビームと直交する側からサンプルに分析光を時間的に同時に入射する。透過光を電子ビーム入射軸と直交するように切り分けて入射(または検出)すれば、それぞれの場所が特定の時間で光の透過強度が得られ、入射光強度と合わせて計算すれば、吸光度が得られる(図 1)。検出光の幅が 30 mm の場合、電子ビームパルスがサンプルを透過するには 100 ps を要する。これが本測定法のシングルショットでの時間窓となる。時間分解能は分析光の空間的切り分けに依存し、分析光を 0.01 mm の幅で切り出した場合、空間分布に依存する時間分解能は 33.4 fs となる。

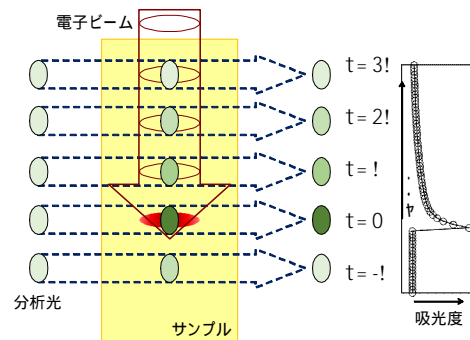


図 1 空間時間分解シングルショットパルスラジオリシスの概念図

空間時間分解シングルショットパルスラジオリシスを実現する光学系を図 2 に示す。図の左側から検出光となるフェムト秒レーザー光を以下のように検出器であるライン CCD 検出器(Thorlabs 社, LC100/M)へと導いた。尚、図 2 では以下の以降を図示してある。

- 検出光を拡大光学系(例えば $f = -30$ mm と $f = 150$ mm のレンズ対)によりレーザービーム径を拡大
- 拡大した検出光の中心部をフォトマスクを用いて矩形に整形
- ND フィルタを用いて減光
- シリンドリカルレンズ($f = 100$ mm)を用いてサンプル中へ収束
- サンプルを透過した検出光をシリンドリカルレンズ($f = 100$ mm)により平行光へ戻す
- ND フィルタ、バンドパスフィルタを用いて減光
- シリンドリカルレンズを用いてライン CCD 検出器へ集光、または、拡大光学系として、ライン CCD 検出器上へ一部分を拡大しつつ集光

ここで、フェムト秒レーザー光は空間的にはガウス型の強度プロファイルを持つため、～ の操作により、ガウス形状の強度の高い部分を拡大して取り出し、光強度の空間的な平坦さを向上している。これは、光強度が空間的に大きく異なる検出光を用いると、検出

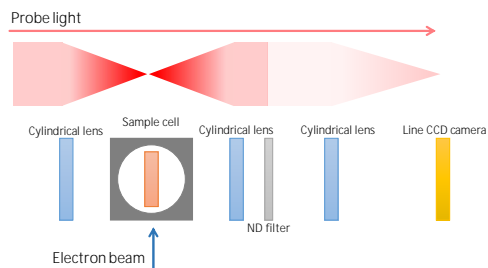


図 2 (上段)検出光の強度および空間分布の模式図: 電子ビーム入射軸と検出光入射軸の作る平面方向から観察した場合 (下段)光学部品の配置図: 電子ビーム入射軸と検出光入射軸の作る平面に垂直な方向から観察した場合

器で検出した時のダイナミックレンジが大きく取れない、という不便を防ぐためである。また、 はサンプル中で集光した時に、多光子励起や白色光発生等の高次光学効果の発生を防ぐためである。 では、電子ビームの軸上に正確に収束させ、電子ビームと検出光をオーバーラップさせる。これには、固体シンチレータ(ZnS)基盤を用いて電子ビームの飛跡を可視化すると同時に検出光をシンチレータ上に照らし、双方をビデオカメラで観察しながら遠隔操作で調整を行うことで実現した。また、 は電子ビームによって発生するチェレンコフ光の迷光等を防ぐためである。

パルスラジオリシスにおけるイオン化源として、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設に設置されたSバンド光陰極RF電子銃ライナックからの電子ビームを用いた。電子ビームは32~35 MeV、パルス幅~1 ps fwhm、電荷量 1~2 nCを実験条件とした。検出光はフェムト秒レーザー光(Spectra physics 社, Tsunami)を再生増幅器(Spectra

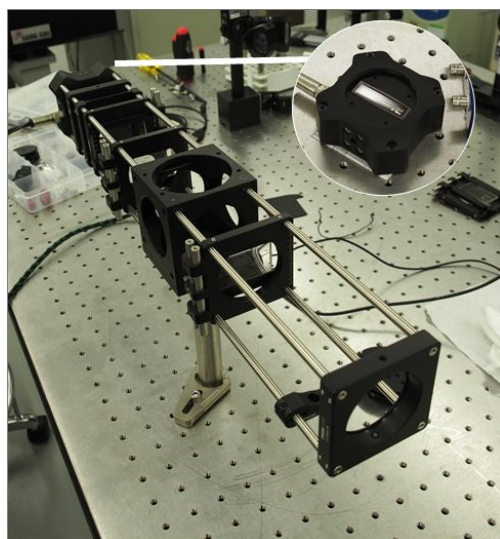


図 3 空間時間分解シングルショットパルスラジオリシス光学系(挿入図はライン CCD 検出器検出部)

physics 社, Spitfire)で増幅した後、オプティカルパラマグネティック増幅および波長変換(Light Conversion 社, TOPAS-Prime/NirUVis-DUV)した後に用いた。フェムト秒レーザーシステムは1 kHzで発振するため、電子ビームの繰り返しの10 Hzと同期した光のみをライン CCD 検出器へ導くため、トリガ同期したオプティカルチョッパーを用いて検出光を10 Hzへと間引いて用いた。

4. 研究成果

実際に開発した空間時間分解シングルショットパルスラジオリシス測定装置を図3に示す。使用予定の加速器の移設に伴い、加速器が運転できない期間があったため、電子ビームを利用できる時間が少なく、開発した測定システムを電子ビームと同時に用いることができず、パルスラジオリシスとしての明確な過渡吸収測定には至らなかった。一方で、電子ビームが使用できない状況でのテスト用に、光励起、光検出によるシングルショット過渡吸収測定によるテストを行った。その結果、ライン CCD による検出光プロファイルの測定には成功した。また、テストパターンを用いた、特定時間領域の拡大、つまり、ライン CCD 上への特定空間の拡大像を結像できることがわかり、原理的には光学系が機能していることがわかった。開発の状況としては、光学系の開発と測定プログラムの開発は完了し、原理実証および、これまでの測定法に対する優位性の確認は明確な測定ができなかったため、課題を残した形となった。ただし、測定時間については、100 psの時間窓を光パルス1つで十分に測定できたため、測定効率は一躍的に上がることは確認できた。

これらのテストの過程で、励起用のレーザー光と検出用のレーザー光をビームスプリッターで分岐し、それぞれ独立に遅延をかける光学系を開発した。これを応用して、ストロボスコピック法を用いたパルスラジオリシス測定に光励起を組み合わせた、フェムト秒光・電子二段階励起パルスラジオリシス測定を行い、ドデカンの放射線分解初期過程の解明に大きく寄与する測定データを得た。この実験は本研究の目的である、測定法の開発と実証ではないが、量子ビーム誘起反応初期過程解明に繋がる測定装置、測定法の開発という意味においては、高時間分解能を有する新規パルスラジオリシス法の測定技術の開発となった。開発したストロボスコピック法を基盤としたフェムト秒光・電子二段階励起パルスラジオリシス測定光学系を図4に示す。また、この測定テクニックを用いて測定したドデカンカチオンラジカルの電子線照射による生成、光励起によるブリーチシグナルとその回復の時間変化の測定例を図5に示す。この測定テクニックにより、ラジカルのような反応中間体が励起状態を経由しているか、否か、というような、反応初期過程の解明に

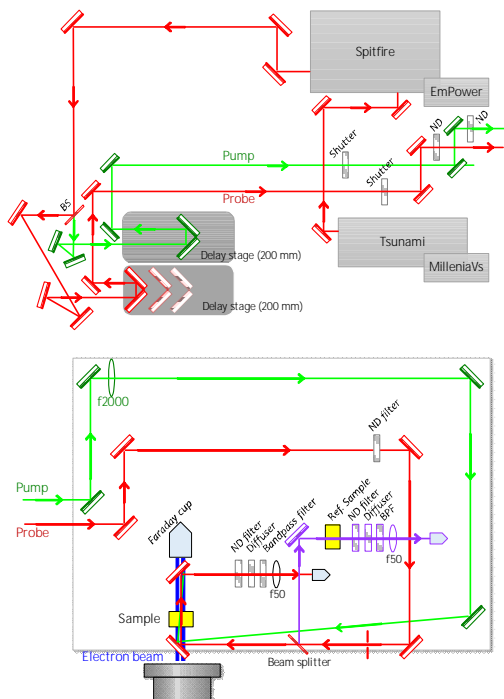


図4 フェムト秒光・電子二段階励起パルスラジオリシス測定光学系 (上段)レーザー室内のレーザーシステム、及び、独立光学遅延 (下段)光学定盤上のアライメント

にとって重要な、証拠付けしやすい実験が可能になった。これは、カチオンラジカルのような中間体の励起状態は、吸収スペクトルは多くの場合未知であり、また、計算科学的手法を用いても、吸収スペクトルを同定することが難しいためである。一方、今回、副次的に開発した測定テクニックは、既知の吸収帯を励起することで、対応する中間体を選択的に励起状態へ変換することが可能であり、また、励起状態からの分解反応や、他の反応基質との反応、励起状態の寿命等も波長を変えて測定することで解明することができる、非常に有意義な測定テクニックである。本研究では、励起光、検出光ともに 800 nm の場合のみ、

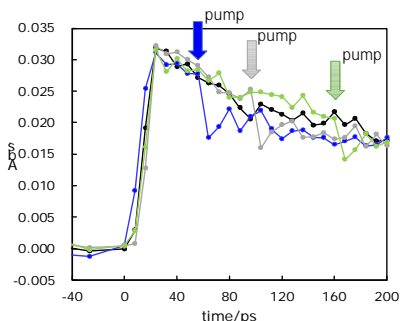


図5 フェムト秒光・電子二段階励起パルスラジオリシス測定例: 矢印の位置で励起光パルスを入射し、過渡吸収のブリーチが観測された。また、ブリーチ量は励起光強度に線形であった。

測定を行った。

今後は、本研究で開発を始めた空間時間分解シングルショットパルスラジオリシス、および、フェムト秒光・電子二段階励起パルスラジオリシスの完成度をあげ、効率的な測定を行い、量子ビーム反応初期過程の解明をより精力的に行い、量子ビーム反応の正しい理解に尽力する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

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 (2016) 73-78.

〔学会発表〕(計 13 件)

M. Gohdo, K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, "Development and Perspective of the Atto-second Pulse Radiolysis", B-4, 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).

M. Gohdo, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, H. Shibata, S. Tagawa, Y. Yoshida "Pulse Radiolysis Study of Polystyrene Dimer Phenyl Cation Radical in THF" The 15th International Congress of Radiation Research (ICRR 2015), 3-PS6G-02, May 25-29, Kyoto, Japan (2015).

M. Gohdo, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, H. Shibata, S. Tagawa, Y. Yoshida "Pulse Radiolysis Study of Polystyrene Dimer Phenyl Cation Radical in THF" The 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Aug. 29 - Sep. 03, Balatonalmádi, Hungary (2015).

神戸正雄、近藤孝文、菅晃一、楊金峰、田川精一、吉田陽一、「超高時間分解能パルスラジオリシス測定装置の開発」(035)、日本原子力学会 2015 年秋の大会、9 月 9 日-11 日、静岡 (2015)。

神戸正雄、近藤孝文、菅晃一、楊金峰、吉田陽一、「フェムト秒パルスラジオリシス測定における新技術の開発」(2M17)、日本原子力学会「2016 年春の年会」、3 月 26 日-28 日、宮城 (2016)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

神戸 正雄 (GOHDO MASAO)

大阪大学・産業科学研究所・極限ナノファブリケーション研究分野・特任研究員 (常勤)

研究者番号: 60705094