

高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現

永井正也^a, 青野信吾^a, 坪内雅明^b, 入澤明典^c, 菅田義英^c

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b量子科学技術研究開発機構, ^c大阪大学産業科学研究所

大阪大学産業科学研究所量子ビーム施設における THz 領域に特化した高強度自由電子レーザーを様々な物質に照射し、電界電子放出やアブレーションの様子を観測した。低周波数励起では電界電子放出が支配的になるが、高周波数励起では有機結晶の場合には THz 領域の共鳴に起因したアブレーションが顕著に現れる。時間分解発光測定や飛行時間型質量分析の結果から、これらの応答は一般的な光励起で生じる現象とは異なることを見出した。

高強度の電磁波を照射すると物質は熱化や変成、化学合成が生じ、電子レンジやレーザー加工、フォトリソグラフィなど応用が展開されている。マイクロ波と電波の中間的な周波数領域であるテラヘルツ波も同様の応用が期待される。特に近年レーザー技術の進歩によりコンパクトな高強度テラヘルツ光源が普及しており、このような応用探索が急務となっている。大阪大学産業科学研究所量子ビーム施設における THz 領域に特化した高強度自由電子レーザー(FEL)があり、高強度テラヘルツ波の応用探索のツールとして有効である。そこで FEL パルスで有機微結晶や半導体結晶など様々な物質に照射し THz 帯の運動を共鳴励起した際の応答を調べた。

その結果、(1) おおよそマイクロパルスエネルギーが 10 μJ 程度以上から有機微結晶表面からエアロゾルがはじけるように発生した。これは低周波数領域の分子間伸縮振動を大振幅で駆動することで、その非調和性から生じる音響モードとの結合で急激な体積膨張に伴う衝撃波が発生しアブレーションが生じたことに由来する。(2) 高強度励起では、 C_2 ラジカルに起因する緑色発光や微結晶表面からの電子放出による窒素の紫外発光が見られた。窒素の紫外発光は半導体微結晶に照射した際にも特に強く観測された。励起周波数依存性より、低周波数励起では電界電子放出が支配的であり、高周波数励起では熱かい離による分解が支配的となっている。(3) FEL 照射位置で脱離イオン化した粒子を飛行時間型質量分析より解析した。その結果、分子間振動に共鳴した際にテラヘルツ励起直後にプロトンが大量に放出する様子が観測された。これらの結果から、ある特定の THz 周波数の FEL パルスで励起することで有機結晶から単一分子がソフトに脱離・イオン化する可能性を示唆している。

【代表的な研究成果】

M. Nagai et al. "Desorption Via Large-amplitude Intermolecular Vibration Driven By The Intense Picosecond THz Pulses", Proceeding in IRMMW-THz 2016 (2016).

シンチレーションの前駆励起状態のパルスラジオリシスによる観測

越水正典^a, 山下真一^b, 室屋裕佐^c, 山本洋揮^c, 藤本裕^a, 浅井圭介^a

^a 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻, ^b 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻,

^c 大阪大学産業科学研究所

放射線センサー材料として頻繁に用いられる α - Al_2O_3 を対象として、過渡吸収により、放射線照射によって生じる電子正孔対の緩和挙動を解析した。100 ps オーダーでの再結合過程を観測し、これを高速な無放射再結合に帰属した。

α - Al_2O_3 は、その高い放射線耐性から、ビームモニターなどに利用されている。また、個人線量計の輝尽蛍光体としても用いられている。一方、励起状態の緩和過程については、非常に複雑であることが議論されており、定常分光による研究例は数多い。本研究では、緩和過程の詳細、特にピコ秒領域でのダイナミクスを論じることを目的とし、過渡吸収分光にて解析した。パルス電子線照射後の時間の関数として、過渡吸収を測定した。ナノ秒領域の測定では、観測時間幅よりも長いパルス幅のフラッシュランプをプローブ光として用い、光検出器の直前のモノクロメータで単色化して、波長ごとの過渡吸収時間プロファイルを観測した。ピコ秒領域の測定では、パルス電子線照射後に、遅延時間を変化させて白色光パルスを入射し、時間ごとの吸収スペクトルを観測した。図1に、ナノ秒での過渡吸収スペクトルを示す。420 nm 付近のバンドと、610 nm 付近にピークを有する幅広いバンドが確認された。これらのバンドの位置は、ピコ秒で観測したものと一致し、またナノ秒過渡吸収分光の既報のものとも一致した。これら2つのバンドは、双方とも、過渡的なフレンケル対に帰属されている。即ち、自己束縛途上の電子正孔対による過渡吸収を観測していることとなる。図3に、ピコ秒領域における過渡吸収の時間プロファイルを示す。既報では、数十 ns の成分のみが報告されていたが、ピコ秒領域での測定では、100 ps 程度の減衰成分が観測された。この結果は、 α - Al_2O_3 ベース材料の光学特性や放射線応答を論じる上で、この速い過程が重要な影響を与えることを意味する。

【代表的な研究成果】

α - Al_2O_3 中で放射線により生じる電子正孔対の緩和過程の観測に成功した。

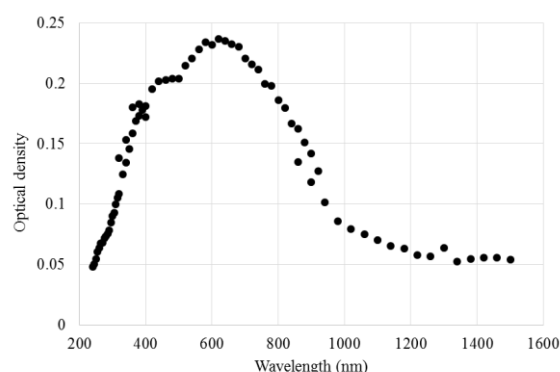


図1 ナノ秒過渡吸収分光における照射直後の過渡吸収スペクトル

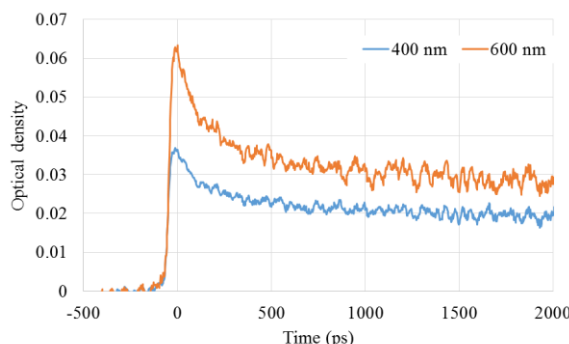


図2 過渡吸収時間プロファイル

蛍光性物質を利用した、時空間分解ダイナミック線量測定

若狭雅信^a, 神戸正雄^b, 近藤孝文^b, 菅晃一^b, 楊金峰^b, 吉田陽一^b

^a 埼玉大学大学院理工学研究科, ^b 大阪大学産業科学研究所

二段階励起蛍光検出線量測定システムを開発し、光学系の改良と新しい検出器の導入により、発光スペクトルのスペクトル一括測定を可能にした。この改善により、発光帯の簡便な観測が可能となり、発光の帰属とメカニズムが解析しやすくなった。また、光学系としてフェムト秒パルスラジオリシスとも簡便な切り替えが行えるよう工夫することで、各波長での過渡吸収の時間変化を測定した後、二段階励起蛍光検出線量測定を行うことができるようになった。

【研究目的】

量子ビームと物質の相互作用を理解する上で、量子ビームが何時、何処に、どれだけ照射されたかを正確に測定することは、放射線化学の基礎研究だけでなく、量子ビームの応用利用においても重要である。量子ビーム利用としては、ナノテクノロジーにおける電子線リソグラフィでは、この空間的な線量分布は描画像の精緻に影響をあたえる。また、ガンの放射線治療の分野においては、治療対象の腫瘍が測定の場合に特定の形で存在し、適切な空間線量を与える必要がある。この空間的な線量分布は、例えばポリマーゲル線量計が主に用いられており、線量評価はMRIやX線CT、最近ではOptical CTによって行われている。これらの測定は、量子ビーム誘起反応が完了した後の状態を測定するものであり、基本的に時間分解能を持たない。そこで、本研究では、量子ビーム照射直後の空間的な線量分布を解析する手法、いわば、時空間分解ダイナミック線量測定手法の開発に着手した。線量測定に時間分解能を持たせることにより、実際にはどのような過渡種が存在するかを含めて、量子ビーム誘起反応の空間的な進行度合いをも原理的には知ることができると期待される。電子線ライナックからのナノ～アト秒電子ビームと、蛍光分子励起用フェムト秒レーザーを組み合わせ、二段階励起蛍光検出線量測定システムの開発を目指した。

【実施内容】

前年度試作した二段階励起蛍光検出線量測定システムを基に改良を加え、測定光学系を新たに開発した。電子ビームは阪大産研量子ビーム科学研究施設に設置された光陰極RF電子銃線形加速器からの繰返し10 Hz、エネルギー36 MeV、電荷量0.45 nC/pulse、パルス幅~1 psのものを用いた。図1のように、電子ビームに対し45度の角度で試料溶液の入った石英セル(光路長1または2 mm)を設置し、電子ビームと励起光を同軸入射した。

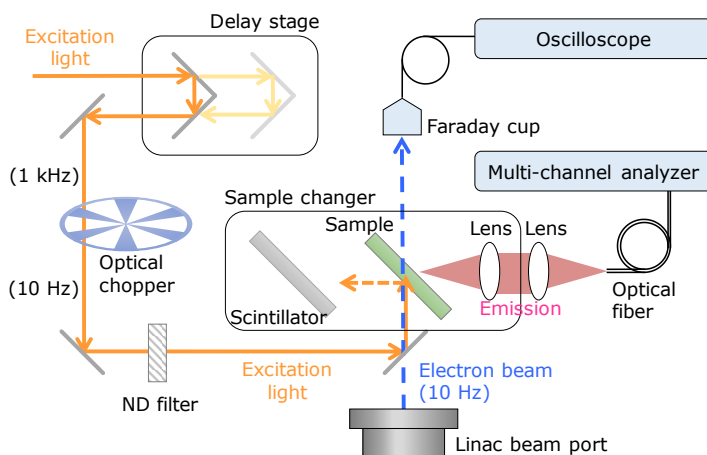


図1 二段階励起蛍光検出線量測定システムの光学系概略

励起光はフェムト秒レーザー光パルスを用い、OPAにより適宜波長変換した。また、励起光は電

子ビームとタイミング同期させ、光チョッパーを用いて 10 Hz とするとともに、遅延ステージまたはタイミング同期システムを用いて電子ビームタイミングに対する励起光入射タイミングを制御した。試料中においては、励起光照射領域は電子ビーム照射領域内に重なるように調整した。この時、試料とシンチレータを入れ替えられるよう、レンズの 1 部を含めて遅延ステージ上に設置し、電子ビームと励起光の位置とプロファイルの同時測定を可能とした。励起光の励起光の反射光や散乱光が迷光として検出されるのを軽減ため、図 1 のように、試料セル背面からの発光をレンズで集光し光ファイバーバンドルに導き、マルチチャンネルアナライザーを用いて多波長同時測定を行った。この検出器は、試料中や電荷量測定用に設置したファラデーカップで電子ビームが発生させる X 線により大きな影響を受け、ノイズが発生したため、別途検出器の遮蔽を鉛を用いて行う必要があった。電荷量測定は試料を透過した電子ビームをファラデーカップに導き、オシロスコープを用いて電圧波形として簡易的に測定するとともに、ビームラインに設置した current transducer を用いて測定した。

試料として、ビフェニル(BP)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を用いた。本反応系では THF のイオン化により生じた溶媒和電子が BP に捕獲され、BP アニオンラジカルを生成することが知られている。先立って測定したフェムト秒パルスラジオリシスの結果を図 3 に示す。図 3 のとおり、電子ビーム照射後 140 ps 程度で BP アニオンラジカルの過渡吸収が最大となり、従って、観測領域における BP アニオンラジカル濃度が最大となる。この条件において二段階励起蛍光検出線量測定システムを用いて、BP アニオンラジカルを、当該過渡種の吸光度の高い 408 nm において励起し、BP アニオンラジカルからの発光の観測を試みた。尚、BP は THF 中において 408 nm に吸収を持たないため、BP は励起されない。定例を図 3 に示す。

図 3 中、BL、B、L、D はそれぞれ、電子ビームと励起光の二段階励起、電子ビームのみ、励起光のみ、無励起を表す。また、励起光照射タイミングは電子ビーム照射後 140 ps である。条件 BL および B において 325 nm 付近の発光帯が観測され、これは BP の蛍光と帰属できる。また、残念ながら BP アニオンラジカル由来の発光は観測できなかった。BP の蛍光は、電子ビームが発生させたチェレンコフ光による内部励起、および、BP アニオンラジカルとカチオン種のジェミニネートイオン再結合による BP 励起状態の生成の 2 つを考慮する必要があり、検討中である。本年度は、発光スペクトルの測定が可能になり、発光の帰属が簡便に可能となった。引き続き開発を続け、空間位置選択性を付与すると共に、よい反応系の探索を継続する。

【代表的な研究成果】

発表論文

- ・特になし

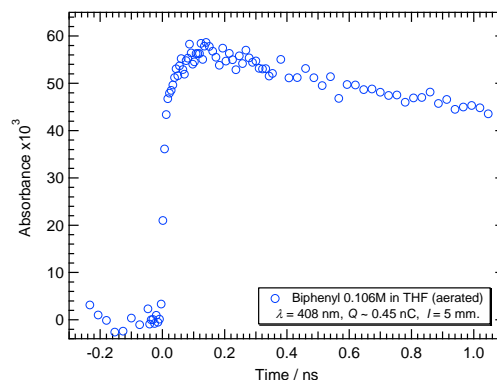


図 2 フェムト秒パルスラジオリシス測定によるビフェニルアニオンラジカルの過渡吸収の時間変化 (観測波長 408 nm)

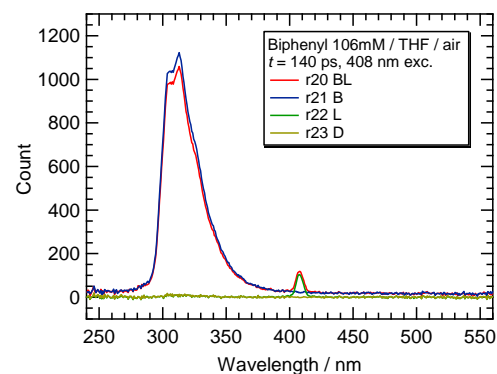


図 3 二段階励起蛍光検出線量測定システムを用いた蛍光スペクトル測定結果 (略は本文参照)

イオン液体低温マトリックス中での過剰電子の挙動

高橋憲司^a, R. M. Musat^a, 近藤孝文^b, 神戸正雄^b, 吉田陽一^b
^a金沢大学理工研究域, ^b大阪大学産業科学研究所

低温イオン液体中では、イオン液体の粘度が極めて高いので、イオン化により生じた過剰電子周囲の溶媒和ダイナミクスは極めて遅い。そのため、通常の溶媒では観測不可能な、ドライ電子の反応や溶媒和前の電子の吸収スペクトル変化や反応性が観測できた。

イオン液体は様々な分子構造のカチオンやアニオンをデザインして、機能を持たせることができる。カチオンとアニオンの静電的な相互作用から粘度は一般的に高い。比較的粘度の低いイオン液体 Emim-TFSA でも 28 mPa s 程度で、水の 30 倍程高い粘度である。イオン液体は、低温では飛躍的にその粘度が増大するため、ナノ秒パルスラジオリシスの時間分解能でもイオン化により生じた過剰電子の溶媒和過程が観測可能であることを見出した。重要なのは、低温で凍らずに透明な高粘性の液体のままのイオン液体を選定することである。図 1 に -52°C で観測したイオン液体 P14-Ntf2 中の溶媒和電子の吸収スペクトルの時間変化を示した。スペクトルは超波長側から短波長側へシフトした。このスペクトルシフトは、部分的に溶媒和された状態から、完全に溶媒和された状態への変化と見て取れる。低温イオン液体中では、溶媒和ダイナミクスが極めて遅くなる。そして、さらに重要なことに、溶媒和の状態により電子の反応性が異なることである。低温 (-30°C) にてイオン液体 P14-Ntf2 に電子捕捉剤として、[Bmim]カチオンを添加したときの結果を図 2 に示した。電子周囲のイオン液体の溶媒和ダイナミクスが極めて遅くする、つまり溶媒和ダイナミクスをコントロールすることにより、電子の反応ダイナミクスを制御できることが分かった。

【代表的な研究成果】

低温で極めて粘性の高いイオン液体低温マトリックス中で電子の溶媒和過程における過渡吸収帯の変化と反応性の変化を捉えることに成功した。

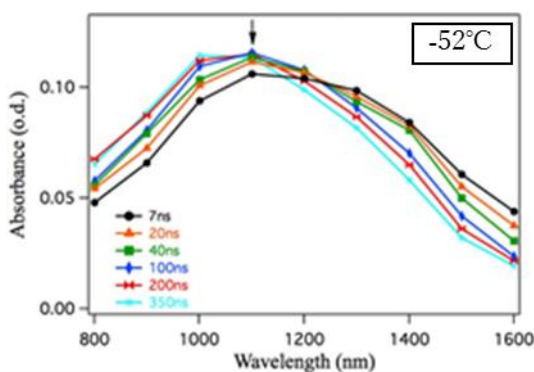


図 1 低温でのイオン液体 P14-Ntf2 中での溶媒和電子の吸収スペクトルの時間変化。

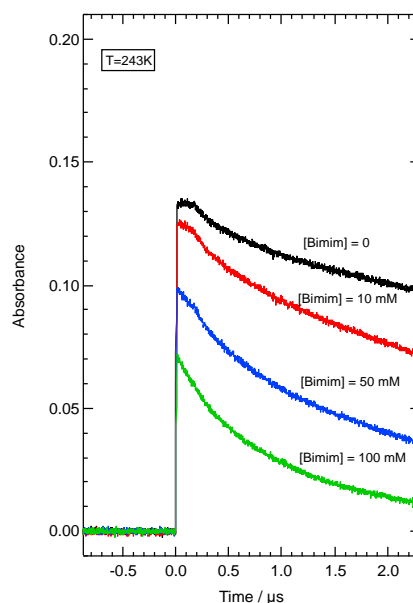


図 2 低温イオン液体 P14-Ntf2 中 (-30°C)での[Bmim]カチオンによる電子捕捉の実験結果。