

サブピコ秒パルスラジオリシスシステムの開発(II) -S/N 比の改善-

古澤孝弘¹、佐伯昭紀、岡本一将、総田浩司、山本保、末峰昌二、吉田陽一、田川精一

大阪大学産業科学研究所

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

概要

分光分析は短パルス加速器の最大の応用分野の一つである。我々は励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザー、また、両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発し、1ps をきる時間分解能 800fs を達成したが、光学機器の振動に起因すると考えられるレーザー強度の変動のため、S/N 比に問題を残した。この振動に起因する S/N 比の劣化を押さえる測定方法を考案し、改善を行った。

1. 序

放射線と物質との相互作用及びその結果引き起こされる現象に関しては、放射線の生体影響及び工業利用、原子力発電等の観点から莫大な量の研究が行われてきた。近年、イオンビームによるガン治療の本格化、電子線・X線リソグラフィに代表される放射線源の半導体製造工程への大規模な導入の可能性、アメリカが中心となって進めている宇宙ステーションや火星への有人飛行計画に代表される人類の宇宙への進出等、今後放射線と物質との相互作用の理解はますます重要になると考えられる。パルスラジオリシス法はこのような放射線化学の初期過程の研究において威力を発揮し、多くの成果を上げてきた。パルスラジオリシス法は、パルス状の放射線（電子線、X線、イオンビーム等）を物質に照射し、それによって生成した短寿命中間活性種を過渡吸収分光、発光分光あるいは電子伝導度の変化等を測定することにより分析する手法である。吸収分光に関しては、ナノ秒以降の遅い時間領域では、分析光源として定常光源、フラッシュランプ等を用い、ピコ秒領域ではチェレンコフ光やレーザーを使用することにより測定が行われてきた。特にピコ秒のような早い時間領域ではストロボスコピック法と呼ばれる手法が用いられ、1960年代後半、トロント大学の Hunt らのグループによって、初めてピコ秒領域の放射線化学反応の測定が行われて以来^[1]、世界中のいくつかの施設でストロボスコピック法によるパルスラジオリシスシステムが構築され^[2-4]、ピコ秒領域の初期過程の研究が行われてきた。ストロボスコピック法は、原理上、

測定に高速な検出器を必要としないという利点を有している。一方、発光分光では、ピコ秒ストリークカメラ等の高速な光検出器を用いて初期過程の研究が行われた^[5]。これらの高時間分解能なパルスラジオリシスシステムの時間分解能は約 30 ps～数 10 ps であり、これらのシステムにより多くのピコ秒領域の研究が行われてきたが、1960年代以降、時間分解能は当時のままであった。従って、30 ps 以内の放射線化学初期過程は解明されないままになっていた。このような背景の元、我々は、30 ps 以内の放射線化学初期過程を解明すべく、フェムト秒電子線パルスの開発を開始した。フェムト秒電子線パルスの発生に成功した後^[6]、分光システムを構築し^[7]、時間分解能 800fs を達成し、従来測定が不可能であった 30 ps 以内の放射線初期過程の研究を開始したが、S/N 比の問題で測定できる試料に制限があった。そこで本研究では、現在測定可能な時間領域での利用拡大及びさらなる高時間分解能化を目指して S/N 比向上のためのシステムの改良を行ったので報告する。

2. サブピコ秒パルスラジオリシスシステム

サブピコ秒パルスラジオリシスシステム(図 1)は、励起源としてのフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてのフェムト秒チタンサファイアレーザー、また、両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成される。フェムト秒電子線は、阪大産研 L バンドライナックからの電子線シングルパルス磁気パルス圧縮法によって圧縮することにより得た^[6]。チタンサファイアレーザーとライナックは 27MHz を基準信号とする共通の RF で同期がとられている。また、両者の時間差を正確に知るために、ポート出口からサンプル直前の薄ミラーまでの空気中で発生するチェレンコフ光を、分析光からハーフミラーで分岐したレーザーパルスと合流させ、ストリークカメラに入射させることにより両者の時間差を各ショット毎に測定した。このシステムにより時間ジッターの影響をストリークカメラの時間分解能までに低減することが可能である。フェムト秒電子線、フェムト秒レーザーのパルス幅はそれぞれ最短 125 fs(FWHM)、60 fs(FWHM)であり、ストリークカメラの時間分解能は 185 fs(FWHM)である。

¹ E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

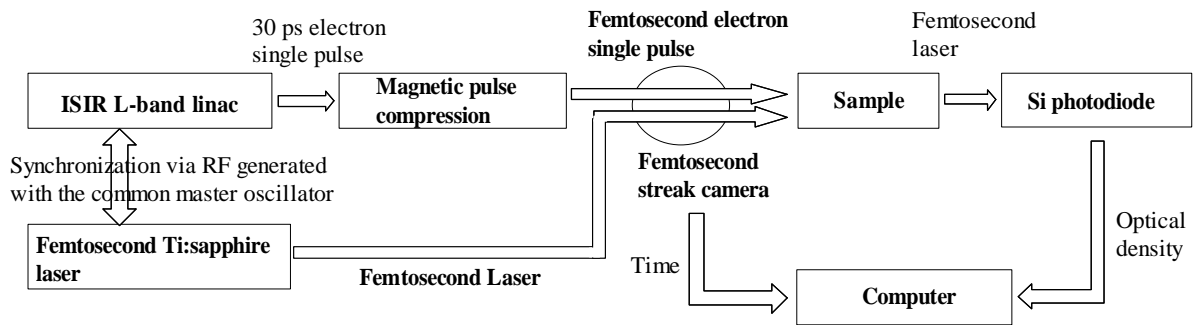


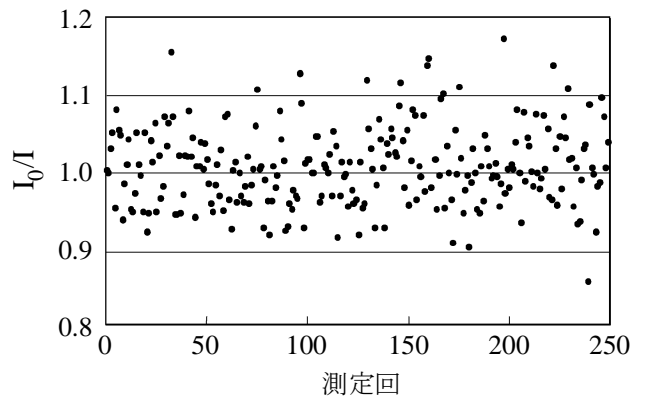
図 1 : 阪大産研サブピコ秒パルスラジオリシスシステム

3. S/N 比の向上

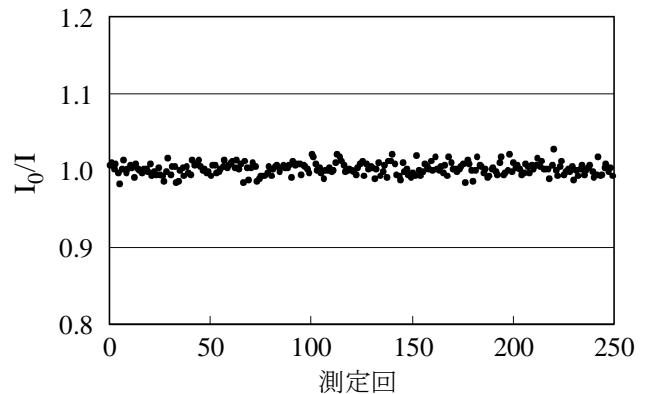
現在のシステムの問題点は S/N 比であり、S/N 比を悪化させている最大の原因は、レーザー内部および光学ラインに使用されている数十枚のミラー等の振動に起因するレーザー強度の揺らぎであると考えられる。パルスラジオリシスでは、レーザー光学系の放射線ダメージの問題から、サンプルの直近にレーザーを配置することが困難である。本システムでも、配置上の問題から、レーザーからサンプルまでの距離が 15 m 程度であった（現在はレーザーを移設したため約 10 m 程度）。従って、一枚のミラーのわずかな振動でも、検出器の位置で、大きな影響を与える。本システムでは、短寿命中間活性種の過渡吸収を、ビームを照射しないときの分析光パルスの光強度 (I_0) とビームを照射したときの分析光パルスの光強度 (I) の比から計算している。従来は、この I_0 と I を交互に測定するか、分析光をハーフミラーで 2 つに分けて、 I_0 と I を同時に測定する手法を使っていた。しかし、両方の手法とも振動の影響を受けやすく S/N 比の劣化の原因に成っていた。そこで、 I_0 と I の測定手法に関して振動の影響の少なくなる手法を考案し実験を行った。図 2 に従来の手法における検出器の位置での I_0/I の揺らぎと改善後の揺らぎの結果を示す。従来、5% あった I_0/I の変動を 0.8% にまで低減することに成功した。

4. パルスラジオリシスの測定結果

測定結果の一例として、メタノールの溶媒和電子の生成過程の測定について報告する。液体中の電子の挙動に関しては古くから興味を持たれており、特に溶媒和電子については様々な技法を用いて多くの研究がなされてきた。近年の測定法の進歩により、光化学ではフェムト秒領域の超高速反応の研究が可能となり、溶媒和電子の多くの性質が解明されてきた。しかし、放射線化学の分野ではパルスラジオリシス法の時間分解能がこの 30 年間約 30ps 程度にとどまっていたため、溶媒和電子の生成過程は未解明な点が多く残されている。これまでの研究から、溶媒和電子の生成過程には可視部と赤外部に少なくとも二つの活性種が寄与していると考えられているが、



(a)従来の測定法



(b)新規に開発した測定法

図 2 : 新旧測定法による I_0/I の揺らぎの相違 (I_0 はビームを照射しないときのレーザー光の強度、 I はビームを照射したときのレーザー光の強度)

水中で数百フェムト秒、アルコール中で数十ピコ秒と見積もられている様に、この溶媒和過程が超高速過程であるために、いまだ溶媒和過程を完全に解明するには至っていない。

阪大産研においても、サブピコ秒パルスラジオリシスシステムの開発に伴い、水及び数種のアルコールについて溶媒和電子の生成過程の研究を開始した。しかし、サブピコ秒システムでは、十分な時間分解能を得るため薄サンプルを使用する必要があることから、800 nm 付近でも吸収係数の大きい水和電子を除いては、時間挙動を議論しうるデータを得るのは困難であった。図3に以前のシステムで測定した吸収の弱い測定結果の例としてメタノールの溶媒和電子の過渡吸収を示す。サンプルは光学長 2 mm の石英セルに入れ、アルゴン飽和下で測定した。同じ条件のサンプルを新システムで測定した結果を図4に示す。図4では、電子線照射直後の速い減衰と、その後続く遅い減衰の二つの成分をはっきりと確認することができる。過去のパルスラジオリシスによる研究と、近年のレーザーフォトリシス及び我々のフェムト秒白色光を用いたピコ秒パルスラジオリシスの結果から、前者の速い成分は、溶媒和前電子によるものであり、後者の遅い吸収は溶媒和電子によるものであると考えられる。

5. まとめ

光学系の振動に起因すると考えられる分析光用レーザーの強度揺らぎによる測定データの揺らぎ (I/O) を 5% から 0.8% にまで低減することに成功し、S/N 比の優れた過渡吸収測定を可能にした。今後、本システムにより、より多くの種類の物質内での放射線誘起反応が、サブピコ秒時間領域であきらかにされていくことが期待される。

参考文献

- [1] M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff and J. W. Hunt: Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 333.
- [2] C.D. Jonah: Rev. Sci. Instrum. 46 (1975) 62.
- [3] H. Kobayashi and Y. Tabata: Nucl. Instrum. Meth. B10/11 (1985) 1004.
- [4] Y. Yoshida, T. Ueda, T. Kobayashi and S. Tagawa: J. Photopolym. Sci. Technol. 4 (1991) 171.
- [5] S. Tagawa, Y. Katsumura and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 258.
- [6] T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A429 (1999) 471
- [7] T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, Y. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A440 (2000) 251.

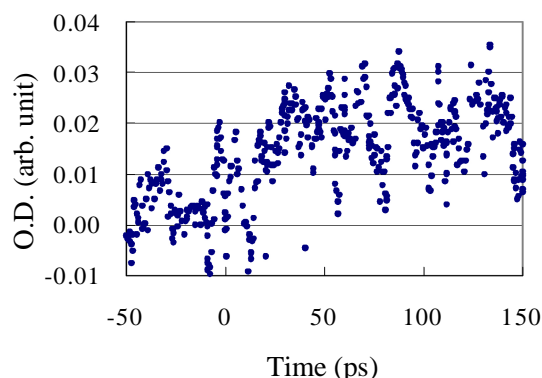


図3：従来の測定法によって測定したメタノールの溶媒和電子の過渡吸収の時間変化 (測定波長 790 nm)

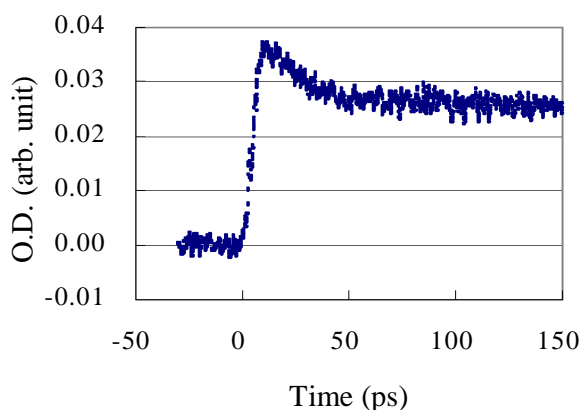


図4：新規に開発した測定法によって測定したメタノールの溶媒和電子の過渡吸収の時間変化 (測定波長 790 nm)