

21a-2

APPLICATION OF PICOSECOND AND FEMTOSECOND ELECTRON PULSE

Seiichi TAGAWA

The Institute of Scientific and Industrial Research Osaka University

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567, Japan

ABSTRACT

Recent progress of radiation processes in industries, picosecond pulse radiolysis studies on early events in radiation chemistry, and the importance of femtosecond pulse radiolysis are described.

ピコ秒及びフェムト秒電子線パルスの応用

1. はじめに

放射線が誘起する現象を始まりから終わりまで、直接測定する最も強力な測定手段であるパルスラジオリシス法はマイクロ秒、ナノ秒、ピコ秒と順調に時間分解能を上げてきた。しかし、10ピコ秒以後しばらく、時間分解能の点では足踏みしていた。最近、国内外で数ピコ秒からサブピコ秒の利用可能な電子線パルスの発生に成功しており、いよいよフェムト秒パルスラジオリシスの時代が来つつあるという状況になってきた。

2. 放射線応用と初期過程の研究

最近、電子線、イオンビーム、放射光等の種々の放射線を駆使した科学技術が、マイクロエレクトロニクスなどの応用色の強い研究から宇宙線の測定などの基礎的な研究に至る非常に広い分野で、利用されるようになってきており、今後ますます拡大していくものと予想されている。特に、超微細加工、放射線プロセス、低エネルギー電子線による表面加工などの産業分野での順調な進展とビームプロセスを用いた新

しい材料の創生、改質による物質の高機能化等の研究も盛んである。しかし、放射線利用の急激な拡大にかかわらず、これらの放射線プロセスの詳細な機構が明確になっているものはほとんどないのが現状である。今後、放射線の高度利用を推進して行くためには、放射線の物質に対する作用を正確に理解することが不可欠になりつつある。

これらの電離放射線の誘起する種々の放射線プロセスは 10^{-16} 秒程度の時間で起こるイオン化や励起により開始する。イオン化や励起およびその後の後続反応により種々の短寿命の反応性の高いイオン種、励起状態、ラジカル等の反応中間体を生成する。それらの反応中間体の複雑な反応によって最終的には多くの放射線分解生成物の生成と照射効果が起こる。したがって、複雑な放射線プロセスの機構を解明するためには短寿命の反応中間体を実測することが不可欠である。したがって、これらのビームプロセスの機構解明には反応中間体の直接測定が可能なパルスラジオリシス法が非常に強力な手段となる。現在稼働している産業界を除く、

いわゆる国公立の研究機関の加速器利用としてはパルスラジオリシスへの利用が数としては最も大きな分野の一つであろう。

パルスラジオリシスによる研究は大ざっぱに下記の3つに大きく分けられると思われる。

(1) 放射線化学反応の機構の解明。特に、放射線化学の初期過程の解明のような非常に基礎的な研究。

(2) 放射線で生成した反応中間体の関与した化学反応機構の研究。特に極性分子系での水和電子や溶媒和電子、非極性分子系での準自由電子などの電子及びラジカルイオンの関与した反応の研究が精力的に行われている。

(3) マイクロリソグラフィ、 σ 共役系高分子、新しい複合材料などの新しい応用分野が期待されるプロセスや材料の反応機構、放射線物性、照射効果などの解明。

3. パルスラジオリシスのシステム

パルスラジオリシスは短い放射線パルスを物質に照射し、物質中に生成した短寿命の反応中間体を光学吸収、光学発光、電気伝導度、マイクロ波吸収、ラマン散乱、電子スピン共鳴などの種々の高時間分解能を持つ測定手段で測定する。水、有機物、希ガス、イオン結晶、高分子などの種々の物質の固相、液相、気相などの種々の状態における放射線作用の初期過程を調べるもっとも強力な研究手段として広く使用されている。パルスラジオリシスの時間分解能は現在10ピコ秒前後まできている。

(1) ピコ秒電子線パルスラジオリシス

最初のピコ秒パルスラジオリシスは普通の電子ライナックからのピコ秒パルス列を用いたストロボスコピック方式で、20から350psの間で、

測定しやすい水和電子などの測定が行われた。水和及び溶媒和電子以外のピコ秒パルスラジオリシスの研究が開始されたのはピコ秒単パルスを利用できるようになって以後である。

ピコ秒パルスラジオリシスは世界の数カ所で、発光測定はストリークカメラ、吸収測定はチェレンコフ光を用いたストロボスコピック方式、キセノン光源と高速フォトダイオードによるサンプリング方式やキセノン光源とストリークカメラによる単発方式で行われてきた。

極く最近、ツインライナック(Twin Linac System)やその発展としてのレーザー・ライナックツイン(LL Twin System)の開発により、紫外から赤外に渡る広い波長領域(200nm-1600nm)でのピコ秒の時間分割吸収スペクトルの測定が可能になった。

Twin Linac方式では2台のライナックからの同期した10psの電子線パルスを利用する。一つの電子線パルスで試料を照射し、もう一つの電子線パルスをチェレンコフ光に変換して分析光とする。同期は2台のライナックの加速マイクロ波の位相を変えることにより行う。いわゆるストロボスコピック方式である。

LL Twin方式はTwin Linac方式の欠点である加速器運転の複雑さと長波長側測定の難しさを解消するために開発された。基本的には10psの電子線パルスに同期したピコ秒レーザーパルスを分析光に利用するストロボスコピック方式である。時間分解能をよくするためには電子線パルスとレーザーパルスの同期がよくとれていて、ジッターがないことが重要である。そのためには外部トリガーで作動するジッターが非常に小さいピコ秒レーザーが必要である。もちろん、レーザーのパルス幅、光強度、波長域などは重要である。

Twin LinacとLL twin方式とはトリガー系とパルス照射線源（ライナック）は共通であるが、分析光はチェレンコフ光とレーザー光で異なる。現状では、Twin Linacは紫外から可視、LL Twinは可視から赤外の測定に用い、相互に補完しあっている。時間分解能は限界まできており、その改善にはXバンドライナックのようなフェムト秒パルスの発生できるか、もしくはパルス強度は弱くてもデータの高精算が行える超伝導のCWモードライナックとフェムト秒の入射電子のパルスの組み合わせなどをベースにした加速器の開発などと新しいパルス圧縮方法の考案が必要である。

(2) イオンビームとシンクロトロン放射光パルスラジオリシス

イオンビームによる放射線作用の始まりを見るためには、線質効果とかLET効果⁽⁵⁾とかいう放射線の種類に依存した照射効果があるので、イオンビームパルスラジオリシスが必要になる。イオンビームの方はこれから本格的なピコ秒領域の装置を建設したいということで、フェムト秒イオンパルスラジオリシスの話はまだ出ていない。

また、放射線の物質に対する照射効果では2次電子が重要な役割をするので、それを調べるために低エネルギー電子線パルスラジオリシスが必要になるが、試料中での飛程の短い電子線の代わりに、シンクロトロン放射光を用いたパルスラジオリシスが行われている。放射光ではサブナノ秒のパルスラジオリシスの研究が始まっており、フェムト秒パルスラジオリシスへの期待も大きい。

4. 光やレーザーと比較しても放射線で初期過

程の必要な理由

光やレーザーの照射と比較しても、放射線の照射効果を調べる上で、時間分解スペクトロスコピーが非常に重要な理由を簡単に述べる。

低エネルギーイオンや中性子の場合を除き、放射線のエネルギーは主として物質の電子的励起に費やされ、放射線作用は物質のイオン化と励起によって開始される。したがって、通常の照射効果は一次入射粒子と物質との相互作用の寄与より二次電子と物質との相互作用による寄与が大きくなる。但し、金属などでは電子的励起が照射効果にほとんど寄与しないので弾性衝突の効果が重要になる。

孤立した分子に対する照射によって、入射粒子一個あたりに反応生成物 P_n （イオン、励起状態、最終生成物など）が生成する割合は

$$P_n(T_0) = n \int y(T_0, T) \sigma_1(T) dT$$

と書ける。ここで T_0 は入射粒子の初期エネルギー、 T は電子のエネルギー、 $y(T_0, T)$ は減速スペクトル、 $y(T_0, T) dT$ は単位時間あたり単位体積あたり一個の入射粒子あるときに生成するエネルギー T と $T + dT$ の間の電子の飛跡の総和である。 n は分子の数密度、 $\sigma_1(T)$ はエネルギー T の電子の照射で P_n が生成する断面積である。原理的にはある条件を満たす物質中での減速スペクトルや個々の反応断面積のエネルギー依存性などの基礎データが分ると照射効果を計算で予測することも可能である。しかし、上記の式が成立するためには下記の条件は満たす必要がある。

- $y(T_0, T)$ を計算するためのすべての反応の断面積データがあること
- $\sigma_1(T)$ がすべてのエネルギーで測定されていること
- 反応中間体の反応が一分子反応であること。

すなわち、他の分子や反応 中間体との相互作用がないこと。

上記の a, b の条件を満たすための測定がシンクロトロン放射光の利用によって原理的には可能になり、多くの実験が開始されているが実際には全エネルギー領域での測定は大変である。いくつかの仮定を置いて、減速スペクトルの計算是行われている。c の条件によって、電子に対してもガスのイオン化などの孤立系の初期段階の現象を除き、式は成立しなくなる。液体や固体のように他の分子影響を無視できない系やイオンのように阻止能の大きい入射粒子では反応中間体間の反応が無視できないので P_n が初期段階で生成するものでも上記の式は成立しなくなる。

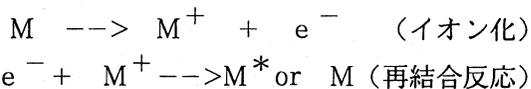
上記のことから学問的な重要性を別にすると、具体的な物質に対する照射効果を調べるのには、生成した反応中間体を実験的に直接測定する方がはるかに楽でかつ有効であることが分かる。

分子に対する照射効果の時間軸を見てみると、イオン化や励起は $10^{-16} \sim 10^{-15}$ 秒で起こる。種々のエネルギー状態のイオンや励起状態が最初に生成する。これらのイオンや励起状態はエネルギー的に安定な状態への緩和や反応によって2次イオンやラジカルを生成する。最低励起状態までの電子的なエネルギー緩和は非常に速いが最低励起状態から基底状態へのエネルギー緩和はピコ(10^{-12})秒以降に起こる。サブピコ秒からピコ秒の時間領域で液体や固体での電子の熱化、電子やイオンが周囲の分子との相互作用で安定化する溶媒和の過程、振動エネルギー緩和、イオン化で飛び出した電子と電子が飛び出した陽イオンとがクーロン力場で拡散しながら再結合するジェミニイト(geminate)再結合を起こす。また、プロトン移動、電子

移動などもこの時間領域から起こる。放射線の物質に対する照射効果の初期過程はほとんどサブピコ秒の時間領域で開始されている。したがって、照射効果を調べるためには照射によって物質中に生じたイオンや励起状態をサブピコ秒で直接測定できる手段が必要になる。現在、ピコ秒パルスラジオリシスによって、イオンや励起状態の挙動が10ps (10^{-11} 秒) から調べられているが、サブピコ秒からフェムト秒時間領域での測定が可能になると、放射線の照射効果の初期過程がいきなり解明されることになる。

5. ピコ秒パルスラジオリシスによる研究例

放射線が物質に照射されるとイオン化によってイオンと電子が生成する。液体では電子は熱化後、非極性液体では周りの分子と反応するか、親イオンと再結合するか、クーロン場を逃れて自由電子となる。極性液体や固体では上記以外に溶媒和電子や補足電子となる。ここでは非極性液体の代表である液体飽和炭化水素(アルカン)のイオン化で生じた電子(e^-)の挙動の実験例を示す。液体飽和炭化水素の分子(M)のイオン化で生じた電子は1ps以下で熱化し、その後、大部分の電子は親イオンと再結合し、励起状態(M^*)を生成したり、基底状態にもどる。数%の電子はクーロン場を逃れて自由電子になる。電子は液体飽和炭化水素の分子とは反応しないので、消失過程は陽イオンとの再結合と不純物との反応だけである。



直鎖の飽和炭化水素の1種のドデカン(ポリエチレンをCが12個のところ切った分子に相当)の液体中での電子は室温でも測定でき、赤

外部に非常に幅の広い吸収を持つ。10psの28MeVの電子線パルス照射後の波長1300nmの電子の光学吸収をLL twin ピコ秒パルスラジオリシスで測定した研究では、イオン化で飛び出した電子は1ps以下で熱化するので、パルス照射直後に既に熱化電子の吸収は生成しており、パルス直後から200psぐらいまで急激に減衰し、その後ゆっくりと減衰してゆく過程が見られる。この減衰は、主として、親の陽イオンとのジェミニネイト再結合過程で、電子と陽イオンとのクーロン場での拡散方程式（スモルコフスキー式）で解析でき、親の陽イオンと熱化した直後の電子との距離の分布も求められる。イオン化で生じた電子の減速過程と熱化距離に関する理論を確立するために重要なデータである。

実際に我々が接する物質は純液体よりも溶液で用いられることが多く、溶質が入ると電子と親イオンは電子移動反応によって溶質分子の陰イオンと陽イオンとなる。電子の移動度に比較してこれらのイオンの移動度が小さいので、陰イオンと陽イオンとのジェミニネイト再結合過程は濃厚溶液中では数十から数百ナノ秒の時間領域で観測される。勿論、電子と親の陽イオンが溶質の陰イオンと陽イオンになる過程はピコ秒の時間領域で起こっており、この過程はピコ秒パルスラジオリシスで測定する必要がある。

パルスラジオリシスの研究は非常に多く行われており、特に生成した溶質イオンの反応性などの研究が多い。それらの溶質イオンの大部分はジェミニネイト再結合を逃れたフリーイオンで、極性の高い液体を除けば、照射によって生じたイオンとしてはマイナーな部分である。今後、高時間分解能のパルスラジオリシスの装置が使用されるようになってくると、ジェミニネイトイオンとフリーイオンを区別して議論する必要性

が多くなってゆくものと思われる。

6. フェムト秒パルスラジオリシス

現状のSバンドライナックではいろいろな圧縮法を試みても、サブピコ秒の時間領域であり、それ以上の短い電子線パルスの発生ためには現在開発中の加速器用のXバンドクライストロンのように加速周波数をあげるか、cw加速器で最初からフェムト秒のパルスを加速管に入射する方式など多くの新しい試みが必要になる。また、フェムト秒パルスラジオリシスの実現のためにはフェムト秒電子線パルスの発生とともにレーザーでは簡単に生成できる同期光源の発生方法などのパルスラジオリシス特有の測定系における問題点の解決のための多くの工夫が必要である。

当面、サブピコ秒の電子線パルスの発生とフェムト秒パルスラジオリシスでも利用できる測定システムの検証が重要になると思われる。

フェムト秒パルスラジオリシスの具体的な研究テーマについては当日紹介する。

7. おわりに

放射線では非常に多くの高いイオン化や励起状態がイオン化や励起で生成するので、放射線照射効果の機構解析には反応中間体を測定することが非常に有効である。放射線照射の初期過程の重要な現象はピコ秒時間領域の実験でかなりはっきりしてきたが、将来はフェムト秒パルスラジオリシスによって、イオン化や励起直後の現象が実測できるようになることが期待される。