

Seiichi Tagawa*, Yosuke Katsumura, Yoneho Tabata, Hitoshi Kobayashi,
Toru Ueda, Toshiaki Kobayashi, Masakazu Washio

Nuclear Engineering Research Lab., Fac. of Eng., Univ. of Tokyo

*Research Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo

ABSTRACT

Requirement for technology of linac is presented when picosecond electron (proton, heavy ion, synchrotron radiation etc.) pulses are applied to radiation chemistry and its related field. Picosecond pulse radiolysis studies on spur reactions (geminate ion recombination) are also presented as an example of a typical radiation-induced reaction.

I. 序

ピコ秒電子線パルスの放射線化学への応用方法としてはいわゆるピコ秒パルスラジオリシスと呼ばれる放射線が物質中に生成する短寿命の反応性に當り中間体を臆測する方法に過ぎる。パルスラジオリシス法は1960年に出現して以来つねに放射線化学の最も強力な研究手段としての役割を果たしてきた。また最近では高分子化学、物理有機化学、無機化学、放射線生物、物性物理の分野などに使われている。応用分野も測定方法の開発とともに広がる一方のようである。主として使用されている加速器はライナック、バンデグラフ、フエルトロンであり現在化学で使用している研究用の加速器の大半はパルスラジオリシスに用いられているのではないかと思われる。ピコ秒パルスが利用できるのはライナックのみである。

ここではピコ秒パルスラジオリシスの最近の進歩を加速器との関連から説明する。特にピコ秒パルスラジオリシスの装置に必要なライナックの特性と問題点にふれ、研究の1例を説明した後で電子線パルス以外の荷電粒子、中性子、放射光等も含め、現在計画しているピコ秒短パルスの化学と原子力分野等への応用のために是非こういうことができるといふことを書かせて頂く。

II. ピコ秒パルスラジオリシス法からの加速器への要求

東大のピコ秒パルスラジオリシスの装置は最も時間分解能があり、かつ良く稼動する装置として、研究が開始されてから既に4年が経過しているが加速器^(1~7)、測定系、研究内容^(8~15)等は報告してあるのだからここではふれない。勿論ライナック自体はイオン分子反応⁽¹⁶⁾等非常に多くの研究に使われている。ここではピコ秒パルスラジオリシス法のみにしぼると次のようなことが重要である。

- (1) 時間分解能があり、かつ広い時間範囲の測定ができる。
- (2) 信号が大きく、 S/N 比が十分にあること。
- (3) 測定感度が広い波長領域で十分にあること。
- (4) 常にデータの再現性があること。
- (5) 操作が簡単で長時間安定性があること。

(6) 実験が独立に行なえること。

(7) 線質の異なる放射線パルスが使えること(電子線, プロトン, 重イオン, 中性子, 放射光等)

東大においても装置製作時には(1)のために測定器の開発, 製作, 調整に, (4)に注意しながら最も多くの労力が費やされた。次に(2)のために電子銃の電流増加, ノイズ対策, (5)のためにライナックの各部分の小改造等, (1)に関連してジッターの発生源を一つずつ消すような作業を行なってきた。(6)については高エネルギー研のライナックからの電子線やピコ秒の放射光パルス, 大型の重イオン加速器からビームをもらうときは大問題であるが東大の場合には原子炉との連動というかなり複雑な計画を持つているもののうまく独立に使えるシステムとなっており問題はない。(7)については最後にふれる。

幸い現状においても表1に示すように性能的には最高水準に達しているし, 実際ここ数年のピコ秒パルスラジオリシスの研究論文はほぼ独占的に東大の装置を用いて行なわれている。しかし従来のピコ秒パルスラジオリシスの装置は言うまでもなく, 東大の装置を用いてもピコ秒領域でのどんな放射線化学反応でも繁々と測定できるというのからは程遠いのが現状である。現在, 東大の装置でも測定系の改良等, ピコ秒パルスラジオリシスの装置の改善に努力しているがライナック本体についても本研究会で小林(伸), 上田が発表する電子銃や入射部収束系の改良等の電流の増強, 小林(利)が発表するSHB用マイクロ波の位相安定化等のシステムの安定化により, より精度の高い研究を可能とするための努力が続けられている。

Ⅲ. ピコ秒パルスラジオリシスによるスパー内反応の研究

現在までピコ秒パルスラジオリシスの装置は飽和炭化水素溶液^(8~10), 芳香族炭化水素溶液⁽¹¹⁾, その他の種々の溶媒⁽¹²⁾下の溶質の励起一重項状態の生成機構すなわち液体シンチレーターの発光機構, 高分子の励起状態⁽¹³⁾やイオン種⁽¹⁴⁾の挙動, イオン結晶中での *self trapped exciton* の生成機構⁽¹⁵⁾などの多くの研究に使用されているがここには最も基本的な放射線化学反応であるスパー内反応について説明し, 電子線のみでなく荷電粒子や放射光のピコ秒パルスの利用の必要性とそのためライナック及び関連する技術に望まれることを少し述べる。

電離放射線のエネルギーは入射する物質の電子密度にほぼ比例して吸収され, 溶液下は主に溶媒分子のイオン化や励起がマクロには *depoh dose* に比例してほぼ均一にミクロには不均一に起る。この不均一系における初期生成物集団はスパーと呼ばれ, 熱平衡化とスパー内反応を行ないながら均一系に移行し, 後は通常のイオン反応とカラジカル反応をすすめるわけである。この放射線化学反応に最も特徴的な反応であるスパー内反応に關しては多くの理論式と経験式が導出され, 最近の計算機の発達に伴ないスパーの初期分布等を考慮した数値計算等も行なわれている。このスパー内反応の実験に關しては, 従来純液体中での実験は皆無であったが最近次の講演に述べる純液体中でのスパー内反応がいくつかの飽和炭化水素で測定されるようになった。しかし純液体中ではスパー内反応は非常に速いので詳細を調べるには純液体下のスパー内にある正負の荷電体と溶質とを反応させ, 溶質の正負荷電体に変換してやる。純液体中での電子やホール等の非常に大きなモビリティを持つていたものを溶質の正負イオンに変換することによりピコ秒の現象をナノ秒の現象として調べることができる。

表1 現在までのピコ秒パルスラジオリシスの装置の一覧表⁽¹⁷⁾

研究所	方式	測定手法	稼働状況	電荷量 パルス(nc)	線量 (krd)	測定時間領域 (ピコ秒)	文献
トロント大学	ストロボ方式	吸収	中止	0.4	0.2	30 ~ 350	18
ノートルダム大学放射線研究所	高速応答(実時間)方式	発光(吸収)	中止		0.5	80 ~ 770	19
ハーニマイトナー研究所		発光, 電気伝導度	時々		<0.5		20
アルゴンヌ国立研究所	ストロボ方式	吸収	稼働中	4.5	1.5	100 ~ 3500	21
	高速応答(実時間)方式	吸収, 発光	時々	7	3	500 ~ ∞	18, 22
東京大学工学部 原子力工学研究施設	高速応答(実時間)方式	発光	稼働中	1.5	1.2	18 ~ ∞	8, 23
		吸収, 発光				80 ~ ∞	24

例えば、シクロヘキサン中での溶質のジフェニルのアニオンの減衰挙動を図1に示す。10ナノ秒より遅い時間では減衰は時間の平方根の逆数に比例し、切辺の値はフリーイオンのG値の0.15と良く一致する⁽²⁵⁾。これはスーパーが1対の正負の対イオン(geminate ion pair)からなるとして導出した式の時間のかなりたった所下成立する次式により説明できる。

$$G(t) = G_{fi} \left[1 + \frac{Y_c}{(\pi Dt)^{1/2}} \right]$$

ここで Y_c : Onsager 距離, D : 拡散係数の和, $G(t)$: 時間 t におけるイオンの生存G値,
 G_{fi} : フリーイオンのG値, $G(0)/G_{fi} = \exp(-Y_c/\gamma_0)$, γ_0 : $t=0$ での対イオンの距離

シクロヘキサン中での溶質イオンのスーパー内反応によつて溶質の励起一重項状態や励起三重項状態が生成する。しかし図2⁽²³⁾, 図3(a)⁽²⁴⁾に示すように溶質の励起一重項状態や励起三重項状態の生成にはスーパー内の対イオン再結合反応よりも速い生成機構が存在することを示している。図2及び図3で初期生成量を除いた時間とともに生成してくる成分は図3(b)に示す溶質イオンの減衰に対応して生成してくる成分である。溶質アニオンの減衰量は図1や図4に示すようにすぐに評価できる。溶質の励起一重項状態のイオン再結合に起因する生成量はチエレンコフ光等による励起やエネルギー移動による成分を差し引く必要があるがやはり評価でき、良く対応している。一方、溶質の励起三重項状態の生成量も速い生成部分を取り除くと溶質アニオンの減衰量と良く対応する。しかし詳細にみると図4で示すように溶質アニオンの減衰量と励起三重項状態の生成量が良く対応するのは20ナノ秒以後である⁽²⁴⁾。これより長い時間では一重項の対イオンは核との σf (超微細) 相互作用によつてスピンの緩和を起こして励起三重項を生成できるがそれより短かいところでは緩和が十分でなく励起三重項の生成効率が急激に減少するということと対応する。しかし5ナノ秒以下の緩和のほとんど起らない時間領域で生成している部分やパルス直後に既に存在する成分はまったく別の機構で生成してきていることになる。

このように放射線化学反応を特徴づけるスーパー内反応は電子線の場合には、一対の一重項対イオンというモデルでかなり説明できる部分もあるが一対の一重項対イオンという考えでは説明できない部分が存在することも上述の実験結果や磁場効果等の他の実験から明らかである。またここでは放射線化学における代表的な溶媒分子であるシクロヘキサンを

取りあげたがシクロヘキサンとは違った挙動を示す溶媒子のグループも存在する^(2,24)。また、ここでは電子線のときのスーパー内反応を取りあげたが、これが高速中性子、プロトン、重イオンになったときには違ってくるし、放射光を用いたときにも違ってくるはずである。また、次の講演であるようにこのような現象を純液体中で調べることも絶対に必要である。

最後に

今後、放射線化学反応の基本的な現象や放射線化学に特有の現象等の解明とか、核融合とか高速炉との関連からも、新しい測定方式とか測定器の開発とともにライナックからのピコ秒パルスのビーム電流の増強と安定化以外にパルス幅の短縮化が必要であり、電子線以外のプロトン、重イオン、放射光等のピコ秒パルスの利用ができれば多大の成果が期待される。特にプロトンや重イオンのパルス化技術に期待するところは大きい。

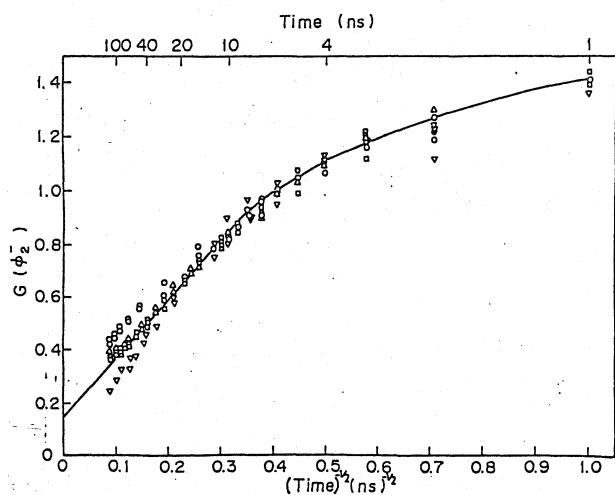


図1 ピコ秒単パルス照射後の時間の平方根の逆数に対してプロットした0.1 M ジフェニルのシクロヘキサン溶液下の溶質アニオンのG値

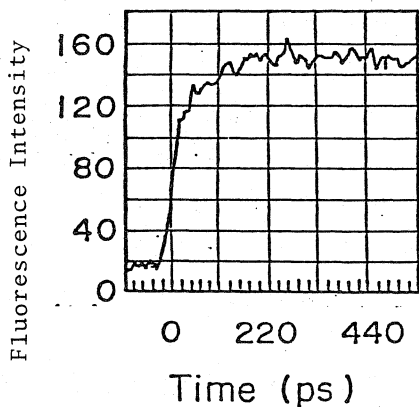


図2 1 mM のジフェニルオキサゾールのシクロヘキサン溶液にピコ秒単パルスを照射後の溶質分子の蛍光のストリーク像

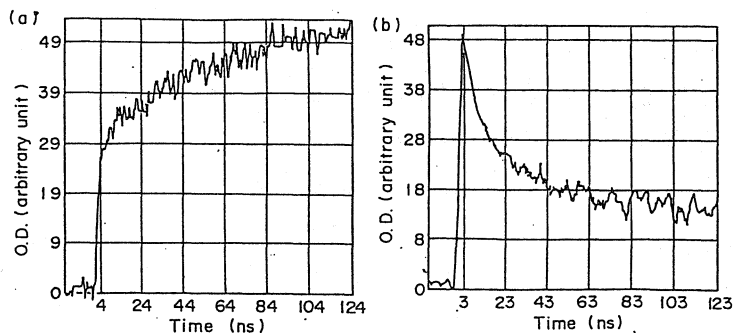


図3 0.1 M のジフェニルのシクロヘキサン溶液にピコ秒単パルスを照射したときの溶質の励起三重項の吸収、360 nm (a) とアニオンの吸収、410 nm (b) の生成と減衰

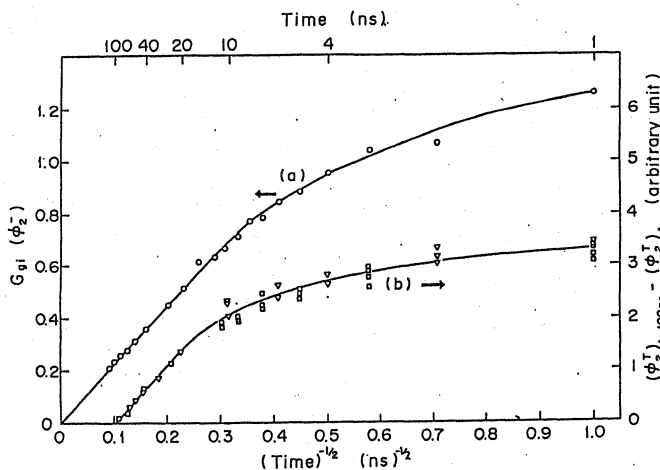


図4 0.1 M のジフェニルのシクロヘキサン溶液にピコ秒単パルスを照射したときの溶質の対アニオンのG値(a)と励起三重項の100ナノ秒と7ナノ秒(7 ≤ 100ナノ秒)との差(b)をピコ秒単パルス照射後の時間の平方根の逆数に対してプロットした。

1. Y. Tabata, J. Tanaka, S. Tagawa, Y. Katsumura, T. Ueda, and K. Hasegawa, J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, 43B, 619 (1978)
2. 田畑米穂, 田川精一, 勝村庸介, 上田徹, 長谷川賢一, 田中治郎, 日本原子力学会誌, 20, 473 (1978)
3. J. Tanaka, I. Sato, S. Anami, S. Fukuda, H. Matsumoto, Y. Tabata, H. Kobayashi, S. Tagawa and M. Washio, Proc. Linear Accelerator Conf., Montauk, New York (1979)
4. J. Tanaka, Nuclear Instruments and Methods, 177, 83 (1980)
5. 小林仁, 上田徹, 小林利明, 田川精一, 田畑米穂, 東京大学工学部紀要, A-17, 48 (1979)
6. H. Kobayashi, T. Ueda, T. Kobayashi, S. Tagawa, and Y. Tabata, Nuclear Instruments and Methods, 179, 223 (1981)
7. H. Kobayashi, T. Ueda, T. Kobayashi, S. Tagawa and Y. Tabata, J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, 36B, 85 (1981)
8. S. Tagawa, Y. Katsumura, and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 64, 258 (1979)
9. Y. Katsumura, S. Tagawa, and Y. Tabata, J. Phys. Chem., 84, 833 (1980)
10. Y. Katsumura, T. Kanbayashi, S. Tagawa, and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 67, 183 (1979)
11. S. Tagawa, Y. Katsumura, T. Ueda, and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 15, 287 (1980)
12. Y. Tabata, Y. Katsumura, H. Kobayashi, M. Washio, and S. Tagawa, "Picosecond Phenomena II", ed. R.M. Hochstrasser, W. Kaiser, & C.V. Shank, P266, Springer-Verlag (1981)
13. S. Tagawa, M. Washio, and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 68, 276 (1979)
14. S. Tagawa, W. Schnabel, M. Washio, and Y. Tabata, IMRAP, Tokyo (1980), Radiat. Phys. Chem., in press
15. Y. Suzuki, S. Wakita, H. Ohtani, S. Tagawa, and M. Hirai, J. Phys. Chem. Jap., 49, 207 (1980)
16. S. Matsuoka, H. Nakamura, and T. Tamura, Int. J. Mass Spectr. Ion. Phys., 37, 315 (1981)
17. 阪大産研と北大工のピコ秒パルスラジオリシスの予備実験は発表されているが性能はまたはっきりしないので、ここでは省いている。
阪大産研: 片岡, 菊地, 津守, 川西, 高速反応討論会, 大阪(1980)
北大工: 住吉, 沢村, 高橋, 栗山, 近藤, 片山, ライフタイム研究会, 札幌(1981)
18. J.W. Hunt, "Adv. Radiat. Chem." ed. M. Burton & J.L. Magee, 5, 185 John Wiley & Sons (1976)
19. G. Beck and J.K. Thomas, J. Phys. Chem., 76, 3856 (1972)
20. G. Beck, Rev. Sci. Inst., 50, 1147 (1979)
21. C.D. Jonah, Rev. Sci. Inst., 46, 62 (1975)
22. C.D. Jonah, E.J. Hart, and M.S. Matheson, J. Phys. Chem., 77, 1838 (1973)
23. S. Tagawa, Y. Katsumura, and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., in press
24. S. Tagawa, Y. Tabata, H. Kobayashi, and M. Washio, Radiat. Phys. Chem., in press
25. S. Tagawa, M. Washio, Y. Tabata, and H. Kobayashi, submitted for publication
26. Y. Katsumura, S. Tagawa, and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., in press