

フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスの開発

DEVELOPMENT OF FEMTOSECOND ELECTRON BEAM-LASER PULSE RADIOLYSIS

西井聡志[#], 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 田川精一, 吉田陽一

Satoshi Nishii, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Abstract

A femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis system was developed to understand the decomposition process of *n*-dodecane. In this system, intermediates generated by electron beam irradiation are excited by laser irradiation. This system can investigate intermediates even which are unobservable or unstable. In the previous study, it was suggested that an excited radical cation was an important intermediate in the decomposition process of *n*-dodecane. But, the excited radical cation have not been observed yet. Therefore, we tried to make the excited radical cation by laser irradiation. By using the femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis, time profiles of the transient absorption due to a radical cation were observed in *n*-dodecane. The transient absorption was decreased because the radical cation was excited.

1. はじめに

物質と放射線の相互作用により生成する過渡種の時間挙動を観測する非常に強力な手法として、パルスラジオリシスという手法がある。パルスラジオリシスとは、短パルスの電子ビームをサンプルに照射し、生成した活性種の濃度変化を電子ビームと時間同期した分析光により観測する手法である。我々のグループでは、放射線誘起高速反応の解明を目指して、フォトカソード RF 電子銃ライナックを用いたフェムト秒パルスラジオリシスによる実験を行っている。フォトカソード RF 電子銃ライナックを用いることで、低エミッタンス・高エネルギーの電子ビームが発生でき、パルス圧縮により短パルスの電子ビームの生成が可能となる。本システムは、電子ビーム（ポンプ）とレーザー（プローブ）を用いたポンプ-プローブ法による吸収分光測定システムである。この手法を用いて、これまでにドデカン (*n*-C₁₂H₂₆) 中でアルキルラジカル (R[•]) の生成過程の直接観測を行った。

R[•]は高分子材料の分解や架橋において重要な役割をもつ中間生成物であるため、R[•]の生成過程を明らかにすることで、耐放射線材料の開発において重要な知見を得ることができる。加速器においても、散乱 X 線やビームロスなどの放射線に長時間晒される信号ケーブルや電源ケーブル、電磁石のコイルに用いられている電線の絶縁被覆材料として使用されている高分子材料は、放射線分解による材料劣化が問題となるため、材料の放射線分解過程の解明および耐放射線材料の開発が重要であると考えられる。R[•]の生成過程についてはいくつかの報告があるが、R[•]の生成過程とイオン化やジェミニネートイオン再結合などの放射線化学初期過程との関係は未だ明らかになっていない^[1,2,3]。そこで、R[•]の生成過程を直接観測することにより、ドデカンの分解過程の解明を試

みた。

これまで、ナノ秒パルスラジオリシスによりドデカン中で電子線照射により生成する活性種の測定を行った。ナノ秒パルスラジオリシスにより得られたドデカンの過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。ドデカンの過渡吸収スペクトルを (●)、電子捕捉剤として 100 mM の四塩化炭素 (CCl₄) を添加したドデカンの過渡吸収スペクトルを (◆) で示す。これまでの報告から、240 nm 付近の吸収帯は R[•]によるものと帰属できる。また、可視領域から近赤外領域にかけて、850 nm 付近、650 nm 付近に吸収極大を持つ吸収帯はそれぞれラジカルカチオン (RH^{•+}) およびドデカンの励起一重項状態 (RH*) と帰属される。さらに近赤外領域から可視領域にかけて電子によるブロードな吸収帯が観測できた^[1,2]。

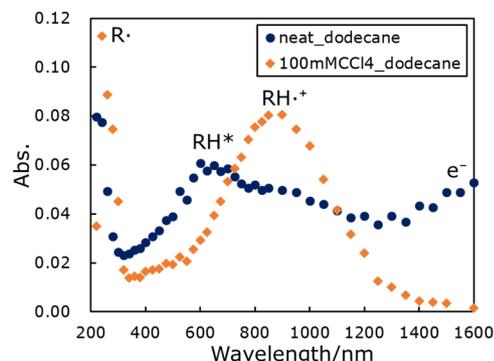


Figure 1: Transient absorption spectra of *n*-dodecane without and with 100 mM CCl₄ observed by a nanosecond pulse radiolysis.

また、これまでの研究で、R[•]の生成過程を観測するために 240 nm でフェムト秒パルスラジオリシスを行った。測定の結果、R[•]が 3 ps で生成することが明らかとなった。また、この生成ダイナミクスが RH^{•+}の生成ダイナミクスとよく一致したことから、R[•]と

[#]nishii81@sanken.osaka-u.ac.jp

3. 実験結果

フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスにより測定したドデカンⁿの 800 nm における過渡吸収時間変化を図 4 に示す。図 4 (a) は電子線照射後 60 ps に励起光を照射した場合の過渡吸収時間変化、図 4 (b) は電子線照射後 150 ps に励起光を照射した場合の過渡吸収時間変化を示している。また、比較のために励起光を照射しない場合の過渡吸収時間変化を併せて示した。いずれの場合も、励起光照射の時刻で RH^+ による過渡吸収が一時的に減少する挙動を観測した。これは、励起光照射により RH^+ が励起されたためである。 RH^+ が RH^{++} に励起され、 RH^{++} から R^{\cdot} に分解が起こるならば、 RH^{++} から RH^+ に脱励起する分の一部が分解し、 R^{\cdot} となる。

そのため、 RH^+ による過渡吸収は励起光を照射しない場合の過渡吸収までは回復しないと考えられる。本実験では、測定のス/N 比が十分でなく、この過渡吸収の回復に関しては議論できなかった。今後、S/N 比の向上や、励起光の強度を上げることにより、過渡吸収の回復について確認したい。

また、分析光の波長を 240 nm にして R^{\cdot} の過渡吸収時間変化の観測をしたいと考えている。分析光の波長を 240 nm にした場合に得られると考えられる過渡吸収時間変化を RH^+ による過渡吸収時間変化と併せて図 5 に示す。 R^{\cdot} を観測した場合、励起光照射によって生成した RH^{++} からの分解により、収量が増加することが予想される。この R^{\cdot} の励起光に対するキネティクスから、 RH^{++} の分解過程への寄与の解明が期待できる。

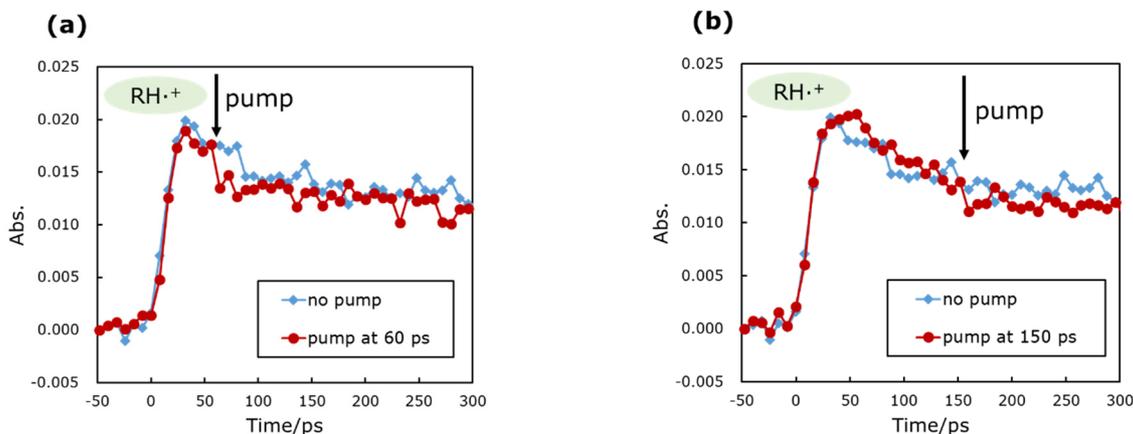


Figure 4: Time profiles of the transient absorption of *n*-dodecane observed at 800 nm by the femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis without and with pump laser irradiation in (a) 60 ps and (b) 150 ps after electron beam irradiation. (Experimental conditions: λ_{pump} : 800 nm; λ_{probe} : 800 nm; Optical path length: 10 mm; PW_{pump} : 34-44 $\mu\text{W}/\text{pulse}$).

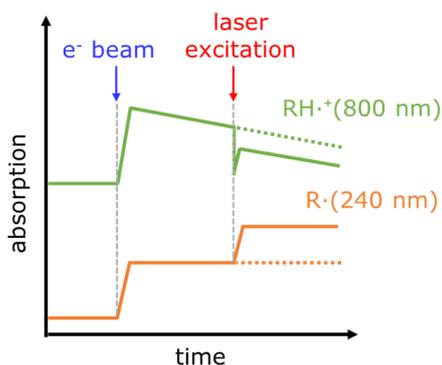


Figure 5: Time profile of the transient absorption due to RH^+ and R^{\cdot} observed by a femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis.

4. 結論

従来のフェムト秒パルスラジオリシスにレーザーによるポンプ手法を導入し、フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスの測定システムを構築した。フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスにより RH^+ の過渡吸収時間変化を測定した結果、励起光照射により RH^+ が励起され、 RH^+ による過渡吸収が一時的に減少する挙動を観測した。今後は分析光の波長を 240 nm とし、 R^{\cdot} の過渡吸収時間変化の観測を行いたい。

参考文献

- [1] S. Tagawa et al., Radiat. Phys. Chem., 34, 503, 1989.
- [2] Y. Tabata et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 163, 1986.
- [3] T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem., 80, 286, 2011.
- [4] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A, 629, 6, 2011.