

## FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS STUDY IN RADIATION CHEMISTRY USING A PHOTOCATHODE RF GUN LINAC

Takafumi Kondoh<sup>1A)\*</sup>, Jinfeng Yang<sup>A)</sup>, Kimihiro Norizawa<sup>A)</sup>, Koichi Kan<sup>A)</sup>, Takahiro Kozawa<sup>A)</sup>,  
Atsushi Ogata<sup>A)</sup>, and Yoichi Yoshida<sup>A)</sup>

A) The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,  
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047, JAPAN

### Abstract

Femtosecond electron beam pulse radiolysis which has time resolution of 250 fs was achieved by a Photocathode RF gun LINAC in the ISIR, Osaka University. And geminate ion recombination (charged pair dynamics) in n-dodecane was studied. Kinetics of the Radical cation of n-dodecane was measured at 800 nm. As a result, existence of the excited-radical cation, and generation of the radical cation via relaxation from the excited-radical cation were suggested. New results were obtained in the field of the radiation chemistry by the photocathode RF gun.

### フォトカソードRF電子銃LINACを用いたフェムト秒パルスラジオリシスによる放射線化学の研究

#### 1. 背景

加速器によって発生した電子ビームは、工業、医療、農業、エネルギーなど様々な分野で活用されている。応用技術の発展のためには、完全には理解されていない放射線と材料の間の相互作用を解明する必要がある。だから、加速器技術の更なる発展とより高品質の電子ビームが必要である。フォトカソード高周波電子銃は目覚ましく発展している。

従来の熱電子銃と比較して低エミッタンスで高品質の電子ビームは、フォトカソード高周波電子銃での光電効果により発生される。電子ビームは、空洞内の 100 MV/m 以上の高勾配電場により 4.2 MeV まで加速される。

放射線と物質の間の相互作用は、アト秒( $10^{-18}$  s) 時間領域に始まると考えられている。アト秒から始まる放射線と物質の相互作用を最初の出発点から解明する事を目指して、パルスラジオリシスを発展させている。パルスラジオリシスは、パルス電子線を物質に照射した時に生成される短寿命活性種の濃度を分析光パルスの光吸収による光強度減少により測定し、パルス電子線と分析光パルスの時間関係を変化させることにより時間挙動を測定する強力な手法である。パルスラジオリシスの時間分解能は、電子線のパルス幅、分析光のパルス幅、両者の時間ジッター、サンプル中での時間差により決定される。パルスラジオリシスの時間分解能は、阪大産研 L-band LINAC とパルス圧縮器、ストリークカメラによるジッター補正により 800 fs だった。近年、磁場の非線形効果によるパルス幅増大を加速管中の加速電場を用いた非線形補正により、100fs のパルス幅の電子線パルスの発生に成功した。100fs 電

子線パルスを利用し、パルスラジオリシスシステムの時間分解能を向上した。分析光光源の光強度と電子ビームを照射した試料を透過した光強度を測定することにより光吸収信号が得られた。つまり、分析光の光強度変動・位置変動、電子ビームの電荷量・位置変動が、ノイズとして観測され、微小な光吸収測定を困難にするという問題がある。

アルカンは、核燃料再処理における抽出剤の溶媒として使われるため、これまでもよく研究されてきた。約 90% がイオン化で分子の直接励起の割合は 10% 以下であるので、ジェミネートイオン再結合は、最も重要な初期過程のひとつである。励起ラジカルカチオン( $RH^{+*}$ )、ラジカルカチオン( $RH^+$ )、電子( $e^-$ )、励起状態( $RH^*$ )のようなアルカン( $RH$ )中の初期活性種は、以下の様に記述できる。



励起ラジカルカチオンと熱化電子のジェミネート対が、イオン化 (1) により生成される。励起ラジカルカチオンのラジカルカチオンへの緩和 (2) は非常に高速である。だから、ラジカルカチオンと電子のジェミネートペアが初期過程の出発点として研究されてきた。拡散理論に基づいたシミュレーションは 50 ps 以後のジェミネートペアの時間挙動を良く説明できる。しかし、このシミュレーションでは 50 ps 以前の時間挙動を説明できないという大きな未解決の問題があった。また、50 ps 以内のアルキルラジカルの生成も未解決の問題である。

本研究では、1 ps より早い時間領域からの放射線化学初期過程を解明するために、フォトカソードR

<sup>1</sup> t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

F電子銃加速器を用いたフェムト秒パルスラジオリシスシステムを開発した。アルカン中の50ps以前のジェミネートイオン再結合におけるこれらの問題を解決するために、電子捕捉剤として四塩化炭素を加えてフェムト秒パルスラジオリシス測定を行った。

## 2. 実験

大阪大学産業科学研究所のフォトカソード高周波電子銃 LINAC は、BNL-IV 型フォトカソード高周波電子銃、Nd:YLF ピコ秒レーザー、エミッタンス増大補償のためのソレノイドマグネット、2 m 進行波型加速管、そして磁気パルス圧縮器から構成される。図1に、フォトカソード高周波電子銃加速器、分析光用チタンサファイアフェムト秒レーザー（スペクトラフィジックス社製）、時間同期システム、光検出システムから構成されるフェムト秒パルスラジオリシスシステムを示した。電子発生用のレーザーと分析光用レーザーは、ともにクリーンルーム内の光学定盤上に設置されている。クリーンルームと測定場所の光学経路の環境を安定化することによって微小な光吸収の測定が可能となった。発生した低エミッタンス電子ビームを試料に集束する事により、短光路長のサンプルセルを使った場合でも光吸収信号を測定することができた。振動とドリフトのような長周期変動の効果を排除し、高 S/N 比での吸収測定のためにダブルパルス法を用いた。

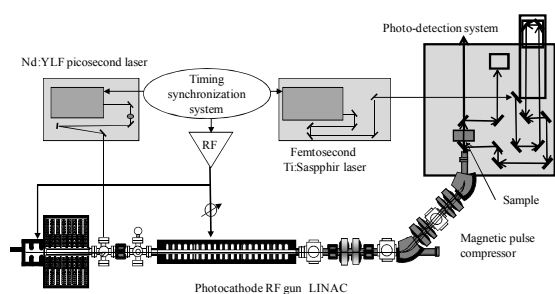


図1 フォトカソード高周波電子銃 LINAC を用いたフェムト秒パルスラジオリシスシステム

フォトカソード電子 LINAC からの 1 nC/pulse の電荷、10 Hz 繰り返し、パルス幅 98 fs (r.m.s.) の 32 MeV 電子ビームを試料に照射した[1]。フェムト秒レーザーの波長は 800 nm、繰り返し周波数は 79.333 MHz、パルス幅は 80 fs だった。分析光は、2 μm の精度の光学遅延路によって、調整された。開発したパルスラジオリシスシステムは、240 fs の時間分解能、波長 800 nm、測定可能光吸収は 0.005 だった。

アルドリッチ製無水 n-ドデカン(n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)と、電子捕捉剤として和光純薬製四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)を使用した。全ての溶液は、99.9999%のアルゴンガスでバブ

リングし、2 mm と 5 mm のスプラジルサンプルセルに準備した。

## 3. 結果と考察

レーザーや加速器の安定化のために、クリーンルームの環境を整備した。電子線パルスの電荷の変動は 1.7%であり、光吸収への影響は 0.0002 程度と見積もられた。分析光のためのチタンサファイアレーザーの光強度の変動は、0.9%であり、光吸収への影響は約 0.004 だった。今回、光吸収測定における最大のノイズの原因は、分析光共同の変動だった。

ジェミネートイオン再結合は、以下のようなクーロンポテンシャル中の拡散理論に基づいたスモルコフスキー方程式によって記述される。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left( \nabla^2 w + \frac{1}{k_B T} \nabla w \nabla V(r) \right) \quad (4)$$

ここで  $w$ ,  $D$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $V(r)$  はそれぞれジェミネートペアの確率密度、ペアの拡散定数、ボルツマン定数、温度、クーロンポテンシャルを表している。第一項は、拡散による確率の流れ、第二項はクーロンポテンシャル中の流れを表している。(4) 式を解くための別の手法として、モンテカルロシミュレーションがある。クーロンポテンシャル中の微視的なブラウン運動を式 (5) に記述した。

$$\Delta r = \sqrt{6D\Delta t} n + \mu E \Delta t \quad (5)$$

ここで、 $r$ ,  $\Delta t$ ,  $n$ ,  $\mu$ ,  $E$  は、それぞれイオンペアの距離、時間間隔、乱数、イオンの移動度、クーロンポテンシャルによる電場を表している。この研究での理論的ジェミネート動力学は、励起ラジカルカチオンや捕捉剤の反応を考慮した複雑な体系に適したモンテカルロシミュレーションにより計算した。この研

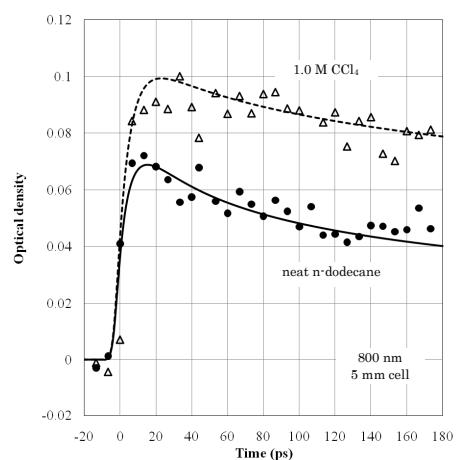


図2 純粋ドデカンと 1.0 M 四塩化炭素溶液中の 800 nm でのラジカルカチオンの過渡光吸収時間挙動。丸(●)と三角(Δ) で実験結果を示し、実線と点線で理論的シミュレーション結果を示した。

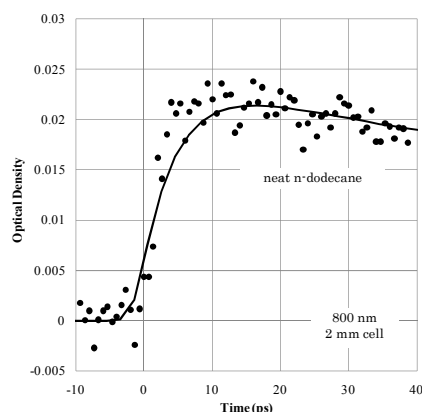
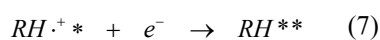


図3 ドデカン中の 800 nm でのラジカルカチオン光吸収の時間挙動。丸 (●) は実験データを示し、実線は理論シミュレーションの結果を示している。

究におけるモンテカルロシミュレーションでは、6.6 nm の平均距離の指数関数をジェミネートペアの初期分布距離関数に使用した。ラジカルカチオンと電子は、0.5 nm の反応半径で再結合した。ドデカン中の電子とラジカルカチオンの移動度は  $2.4 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と  $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  だった。シミュレーションの更なる詳細は、他に報告するだろう。ドデカン中のラジカルカチオンの時間挙動をフェムト秒パルスラジオリシスにより 800 nm で四塩化炭素の濃度の関数として測定した。強力な電子捕捉剤である四塩化炭素が存在する場合、次の反応(6) が反応(1)~(3)に加わる。



よりジェミネートペアの電子は、Cl<sup>-</sup>に転換される。Cl<sup>-</sup>の移動度が電子よりもはるかに小さいので、捕捉反応によりジェミネートイオン再結合の時間スケールが遅れる。図2に純粋なドデカン中、1.0 M 四塩化炭素溶液中で 800 nm で測定したラジカルカチオンの光吸収時間変化を示した。四塩化炭素の添加によりラジカルカチオンの収量が増加し、数十ピコ秒以内の遅い生成過程が観測された。図3もまた、より短い時間領域でのラジカルカチオンの時間挙動を示している。純粋な体系でさえラジカルカチオンのゆっくりした生成過程が観測された。観測された生成過程は、反応(3)だけでは説明できない。反応(1)、(2)、(7)に関連した励起ラジカルカチオンを考慮に入れる必要がある。



純粋なドデカンにおけるラジカルカチオンの時間挙動は、7 ps の緩和時間をもった励起ラジカルカチオンを考慮したシミュレーションにより説明できる。シミュレーションでは、励起ラジカルカチオンが 800 nm で観測されないと仮定した。図4に四塩化炭素と励起ラジカルカチオンとラジカルカチオ

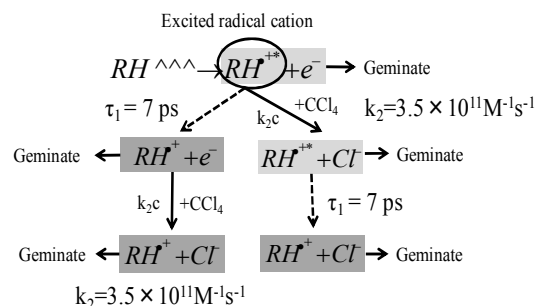


図4 四塩化炭素存在下で励起ラジカルカチオンを考慮したジェミネートイオン再結合の反応体系

ンを考慮したジェミネートイオン再結合の反応体系を示した。ラジカルカチオンの時間挙動は、この体系で得られたシミュレーション結果と一致した。四塩化炭素の電子との反応速度定数は、 $3.5 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  だった。電子捕捉反応は、高濃度溶液では励起ラジカルカチオンの緩和時間よりも高速であり、励起ラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合(7)は阻害される。更に、ラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合は捕捉反応により遅れる。だから、ラジカルカチオンの収量は電子捕捉剤の添加によって増大する。

#### 4. まとめ

大阪大学産業科学研究所でフェムト秒パルスラジオリシスシステムを開発した。フォトカソード電子銃 LINAC からの 32 MeV 電子ビームパルスは、1 nC/pulse の電荷量を持ち、10 Hz の繰り返しで、パルス幅は 98 fs (r.m.s.) だった。開発したパルスラジオリシスシステムは、240 fs の時間分解能を持ち、波長 800 nm で測定可能光吸収強度は 0.005 である。ドデカン中のジェミネートイオン再結合をフェムト秒パルスラジオリシスにより研究した。その結果、ラジカルカチオンは前駆体から生成されるというモデルにより、実験結果は説明された。7 ps の寿命を持つ前駆体として励起ラジカルカチオンが提案された。フォトカソード高周波電子銃は、放射線化学の分野にフェムト秒パルスラジオリシスにより寄与した。

#### 参考文献

- [1] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 556(2006)52-56