

FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS AND RADIATION CHEMISTRY

Yoichi Yoshida[#], Jenfang Yan, Takafumi Kondo, Koichi Kan, Kiminori Norizawa,

Takahiro Kozawa, Atushi Kozawa

5-8-4 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

Abstract

A femtosecond pulse radiolysis system was developed by using an s-band electron linac with a laser photocathode rf gun and a magnetic pulse compression system for the study of the primary process of radiation chemistry. The first data on the formation process of solvated electrons and the geminate ion recombination were obtained. Also, a new plane toward the attosecond pulse radiolysis has been started.

フェムト秒パルスラジオリシスと放射線化学

1. はじめに

フェムト秒時間領域の超高速反応現象の解明は、放射線化学初期過程の進展の観点から注目を集めており、今後の量子ビームテクノロジーの発展にとって極めて重要である。大阪大学産業科学研究所・量子ビーム科学研究施設では、レーザーフォトカソード RF 電子銃 S バンドライナックを用いたがフェムト秒パルスラジオリシスの開発を行ってきたが、最近になりフェムト秒領域のデータが得られるようになってきた。

そもそも最初のピコ秒パルスラジオリシスは、1970 年代後半に行われた。S-バンド電子ライナックからのピコ秒マイクロバンチを用いたストロボスコピック方式で、測定時間領域が s-バンドの 350 ピコ秒以内となる制限があったが、ピコ秒領域の高速過渡現象を初めて明らかにした。その後、1980 年代に入ると米アルゴヌ国立研究所で、L-バンド電子ライナックからのシングルピコ秒バンチを用いた方法が行われた。シングルバンチを使用することにより測定時間領域の制限がなくなり、水和電子等の詳細な研究が行われた。日本でも、大阪大学で、アルゴヌ方式によるピコ秒パルスラジオリシスによる放射線化学の研究が開始された。同時期に、東京大学では 2 台の s バンド電子ライナックを使用したツイン方式が考案され、時間分解能の向上が図られた。

これらのピコ秒パルスラジオリシスでは、ストロボスコピック方式が用いられ、電子ビームの発生するチェレンコフ光を分析光パルスとして使用していた。そのために、アルゴン方式ではビーム遅延装置を、また、ツイン方式では 2 台のライナックが必要であった。一方、より簡単に実験が行えるようにするためレーザーを分析光パルスとして使用する試みも行われてきたが、レーザーと加速器の同期の問題等で、実現が困難であった。最初に成功した例は、ピコ秒半導体レーザーを電氣的に同期させる方法であった。その後、1990 年代に入るとフェムト秒

レーザーの RF 同期性能が向上し、電子ビームと容易に同期が可能となった。

このように、多くの研究者のよりピコ秒パルスラジオリシスの開発が行なわれてきたが、ピコ秒シングルパルスを生産させるライナックが世界的に少なかったことから、ピコ秒パルスラジオリシスの装置は世界でもわずかであった。事態が好転したのは、2000 年代に、レーザーフォトカソード RF 電子銃が実用化されたことにより、ピコ秒電子ビームの発生が容易になり、2000 年代世界各地で、ピコ秒パルスラジオリシスの建設が開始され、放射線化学初期過程に関する研究が、一気に活性化することとなった。

一方、より短い電子パルスを活用したパルスラジオリシスの開発も進められてきた。大阪大学では、L バンド電子ライナックからのピコ秒パルスを磁気パルス圧縮器によりサブピコ秒パルスまで圧縮し、初めてピコ秒の壁を破ることに成功した。さらに、レーザーフォトカソード RF 電子銃のビームエミッタンスが小さいことを利用すれば、フェムト秒パルスラジオリシスの開発も可能となる。しかしながら、単にフェムト秒パルスを生産させても、時間分解過渡吸収分光を行うためには、さまざまな実験的な困難が伴う。それらの要因をあげ、その問題解決の方法を述べ、また、実際に測定されたデータを紹介する。さらに、それらの手法を進展させることにより、フェムト秒の先にある、サブフェムト秒・アト秒のパルスラジオリシスの可能性も議論したい。

2. フェムト秒パルスラジオリシス

図 1 に阪大産研 S バンドフォトカソード電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシスシステムを示す[1][2]。フォトカソード RF 電子銃から低エミッタンス電子線パルスを生産し、ライナックで加速する共にエネルギーを変調させ、最後に磁気パルス圧縮によりフェムト秒電子線パルスを生成する。得られたパルス幅 200 fs の電子線パルスと時間同期したフェムト秒レーザーパルスを用いて、240 fs の世界最高時間分解を有するパルスラジオリシスの開発に成功した。

時間分解能は、ビームのパルス幅、分析光パルス

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

幅、および両者の時間ジッターにより決まる。それに加え、パルスラジオリシスでは、サンプルのセル長（厚み）が関係する。これは、サンプル中を電子ビームがほぼ光速で進むのに対し、光は屈折率に応じて遅くなる。この効果は、サンプルが水の場合（ $n=1.33$ ）、1mmのセル長で1.1ピコ秒に相当し、もし、110フェムト秒では、 $100\mu\text{m}$ に相当する。従って、フェムト秒の時間分解能を得るためには、ミクロンオーダーの薄いセルを使用する必要があるが、一方、吸収シグナルの信号強度はセルの長さ按比例するため、非常に微細な信号の検出が必要になる。フェムト秒電子線パルスは、ただでさえ、強度（パルス当たりの電荷量）は小さいため、従来の測定方法では、パルスラジオリシスは非常に困難なものとなる。

これを解決するためには、2つの方法が考えられる。一つは、従来の方法を高精度化し、微弱な信号を図る方法で、他方は、従来とは異なった加速器および測定テクニックを使う方法である。ここでは、最初に前者の方法で、フェムト秒パルスラジオリシスを実現した。また、後者に関しては、フェムト秒パルスラジオリシスを高度化するためにも重要な技術であり、また、将来のアト秒パルスラジオリシスにとっても必要不可欠なものであり、それらの基礎開発も並行して行っている。

表1には、前者の方法により実現された達成されたビーム等のパラメータを示した。同期回路の改善、レーザーの最適化、クリーンブースの設置、空調・冷却水の安定化等によりこれらの数値が達成された。

表1：フェムト秒パルスラジオリシスにおけるビームパラメータ

e ⁻ bunch	Pulse width	~ 200 fs in rms@0.4 nC
	Stabilities	1.7% for charge
Laser	Pulse width	107 fs in rms@1mJ
	Stabilities	1%
	Time jitter	61 fs

3. フェムト秒領域の高速現象

最近になって、フェムト秒パルスラジオリシスにより、重要で興味ある高速現象が測定され、新たな知見が得られた。

水和電子は、1970年頃、パルスラジオリシスによって初めて発見された。水和電子の挙動は、原子炉化学分野にとって重要な初期活性種であるばかりでなく、ガン治療をはじめとした放射線生物関係の研究にとっても重要である。これまでに、水和電子の収量の時間依存性は、ピコ秒パルスラジオリシス等で調べられてきたが、その生成過程に関しては、時間分解能の不足から測定ができなかったため、むしろ、レーザーフラッシュホトリシスによる光化学の分野でもっぱら議論されてきた。今回、放射線励起によるその生成過程の観測に、はじめて成功した。

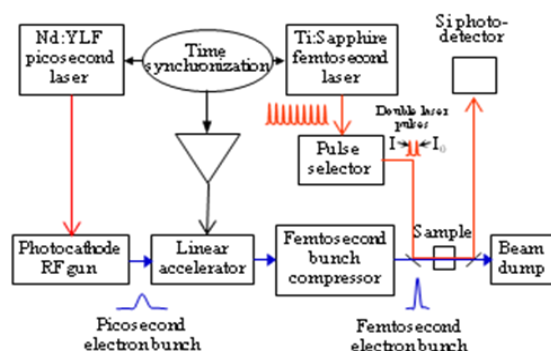


図1 阪大産研 S バンドフェムト秒電子ライナックとフェムト秒パルスラジオリシス

水和電子の生成過程は、two states model と呼ばれる過程で理解され、水和電子の前段階にあたる水和前電子の状態が知られているが、今回の測定で、水和前電子と水和電子の生成時間が、それぞれ、180 fs および 540 fs と求められた[3]。これらの値は、レーザーで求められた値とほぼ、一致したが、従来のレーザー励起と異なる方法で、単独に求められた点で意義があり、水系の放射線化学の基礎となるデータである。

ジェミネートイオン再結合は、水の中でも起こる初期反応過程であるが、特にアルカン等の非極性液体中で顕著な反応である。イオン化によりカチオンラジカルと電子が生成するが、電子は熱平衡化後、元の親カチオンラジカルとピコ秒以内で再結合し、励起状態等を生成する。このジェミネート過程は、放射線化学初期過程の重要な過程として、古くから研究がおこなわれてきた。ピコ秒パルスラジオリシスでも、初期空間分布や減衰過程が測定されてきた。しかしながら、時間の早い領域（サブピコ秒～ピコ秒領域）で、その時間挙動が理論値と一致しない問題点が知られていた。そこで、フェムト秒パルスラジオリシスにより詳細なジェミネート過程の観測を行ったところ、カチオンラジカルの前駆体である励起状態カチオンラジカルを見出した。その寿命は、n-ドデカン中で7 ps と短寿命であるが、反応性が非常に高く、ホールのように移動度が大きい性質を示した[4]。このことは、これまで知られている初期課程における問題点を、たとえば、三重項励起状態やアルキルラジカル等の生成過程等の解決に結びつく可能性がある。

4. サブフェムト秒・アト秒に向けて

高時間分解能パルスラジオリシスを実現するためのもう一つの方法として、従来とは異なるテクニックを導入する必要があることを先に述べた。サブフェムト秒・アト秒電子線パルスは、フェムト秒レーザーフォトカソード RF 電子銃と改良された磁気パルス圧縮器を用いることで実現できる可能性があることが、シュミレーションレベルで示されている。

しかしながら、その際のパルス電荷量は pC オーダーとなり、現在のフェムト秒電子パルスからは、2桁以上小さくなる。また、アト秒領域では、分析光パルスとしてレーザーを使用できなくなるため、新たなアト秒パルス光源が必要となる。

そのために、ダブルデッカー電子ビームと等価速度分光法と呼ばれる新しい方式を開発した。ダブルデッカー電子ビーム[5]では、2つの電子パルスを時間的に RF の 1 もしくは数周期分ずらし、かつ上下にわずかに位置をずらして発生させる。(図 2 参照) 先行するビームは、光パルス変換し、アト秒分析光パルスをして利用する。後発のビームは、そのままサンプルをイオン化する励起源として利用する。この時の、電子線パルスと分析光パルス間の時間ジッターは、フェムト秒以下になると予想される。

等価速度分光法[6]は、セル長による時間分解能の劣化を防ぎ、かつ、弱い電子パルスでも十分な吸収強度を得るための方法である。図 3 は、等価速度分光法の原理を示している。サンプルを通過する分析光パルスに対して、電子線パルスを斜めから入射する。入射角は、サンプルの屈折率により決まる。その際に、電子線パルスの派面を分析光パルスと重なるように回転させる。これにより、分析光パルスと電子線パルスの速度差を見かけ上、ゼロにすることができる。図に示すように、セル長も大きくすることができ、大きな吸収信号を得ることがかのである。

さて、サブピコ秒・アト秒パルスラジオリシスの実現は、放射線化学反応の観点からも大きな研究の展開が期待されている。放射線化学初過程の出発点はイオン化であるが、その時間領域はちょうどアト秒に相当する。すなわち、放射線化学のすべての過程を知ることが可能となる。しかしながら、アト秒の時間領域では、不確定性原理が無視でなくなる時間領域でもある。エネルギーの不確定性は、1 フェムト秒では 0.33 eV 程度であるが、1 アト秒になると 330 eV にまでも達する。パルスラジオリシスは、分光を基本とする測定法が用いられるが、この時間領域では、分光の基本となるエネルギーの特定が困難となる。その場合でも、何ならのダイナミクスは検出可能であり、われわれに何ならかの知見を与

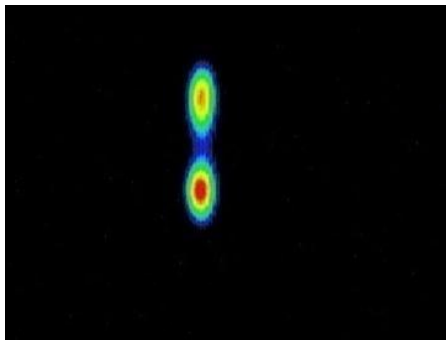


図 2 ダブルデッカー電子ビームのパルスプロファイル[5]

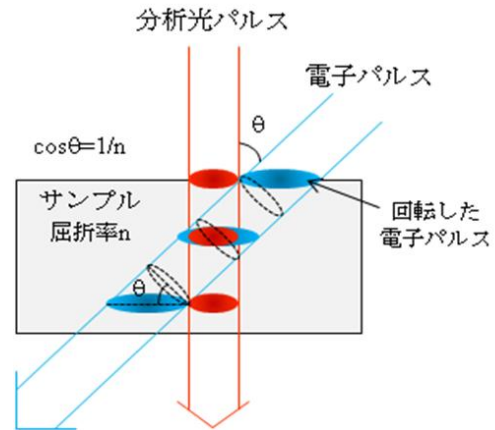


図 3 等加速度分光法の原理図

えてくれる。さなら、最近では、アト秒電子ビームによる集団イオン化の可能性が指摘されている。これは、従来低 LET 放射線と扱われてきた電子線の性質が大きく変わることを示唆しており、全く新しいイオン化・励起過程の研究が進展する可能性がある。

参考文献

- [1] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A 556, 52 (2006).
- [2] J. Yang, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem. 75, 1034 (2006).
- [3] J. Yang, T. Kondoh, T. Kozawa, Y. Yoshida, Nucl. Instrum. Meth. A, in press.
- [4] T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem., in press.
- [5] J. Yang, T. Kondoh, A. Yoshida, Y. Yoshida, Rev. Sci. Instrum. 77, 043302(2006).
- [6] J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem. 78, 1164 (2009).