

# NEAR-INFRARED FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS STUDY OF TIME-DEPENDENT BEHAVIOR OF ELECTRON IN N-DODECANE BY USING A PHOTOCATHODE RF GUN LINAC

Takafumi Kondoh<sup>#A)</sup>, Jinfeng Yang<sup>A)</sup>, Kimihiro Norizawa<sup>A)</sup>, Koichi Kan<sup>A)</sup>, Takahiro Kozawa<sup>A)</sup>, Hitoshi Kobayashi<sup>A)</sup>, Atsushi Ogata<sup>A)</sup>, and Yoichi Yoshida<sup>A)</sup>

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

## Abstract

Geminate ion recombination in n-dodecane was studied by using near infrared femtosecond pulse radiolysis with photocathode RF gun LINAC in ISIR, Osaka University. Time-dependent behavior of electron in n-dodecane was measured at 1200 nm, and the results were analyzed by the Monte Carlo simulation based on the diffusion theory. Time dependent behavior of electron within 50 ps was quite different from that of radical cation. Furthermore the distribution of thermalized electron was changed by the capture of pre-thermalized electron in CCl<sub>4</sub>-dodecane solution.

## フォトカソードRF電子銃LINACを用いた近赤外フェムト秒パルスラジオリスによるドデカン中の電子の時間挙動の研究

### 1. 背景

加速器が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が、様々な種類の放射線が種々の材料中で引き起こす現象は完全に理解されているわけではない。更に応用技術を発展させていくためには、放射線が物質中で引き起こす現象を根本から解明する必要がある。それ故に、加速器技術の更なる発展と、より高品質かつ極限条件の電子ビームが必要となっている。

フォトカソード高周波電子銃は、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を光電効果により発生する。電子ビームは、空洞内の100 MV/m以上の高勾配電場により引き出され、電子銃内部で相対論的速度まで加速される。フォトカソード高周波電子銃の特徴の一つは、低エミッタンス電子ビームの発生と、短パルスレーザーを使用することから、ピコ秒以上の超短パルス電子ビームが比較的容易に発生できることである。フォトカソード高周波電子銃は新しい電子銃であり、カソード材料の検討による量子効率の改善、高周波空洞および導入路の最適化による低エミッタンス化など様々な基礎的な研究が数多くなされており、近年も目覚ましく発展している。

放射線が物質にエネルギーを付与する過程は、アト秒( $10^{-18}$  s)時間領域に始まると考えられており、アト秒から始まる放射線と物質の相互作用を最初の出发点から解明する事を目指して、パルスラジオリスシステムを発展させている[1]。パルスラジオリ

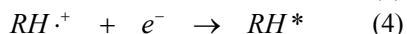
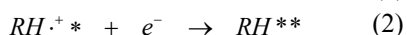
シスとは、パルス放射線(電子線)を物質に照射した時に生成される短寿命活性種の濃度を分析光パルスの光強度減少から光吸収を測定し、電子線パルスと分析光パルスの時間関係を変化させることにより活性種の時間挙動を直接観測する強力な手法である。パルスラジオリスの時間分解能は、電子線のパルス幅、分析光のパルス幅、両者の時間ジッター、サンプルの通過時間差により決定される[1]。

近年、フォトカソード高周波電子銃加速器を用いて、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することにより、98 fs (r.m.s)のパルス幅の電子線パルスの発生に成功した[2]。フォトカソード高周波電子銃加速器が発生する100 fs電子線パルスを利用することにより、パルスラジオリスシステムの時間分解能が向上し、最高で240 fsの時間分解能を達成した[1]。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を取得する。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、微小な試料中の活性種の光吸収測定を困難にしているという問題がある。

ドデカンは、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、放射線分解の観点から放射線化学過程を解明する必要がある、これまでもよく研究されている。約90%がイオン化で、分子の直接励起の割合は10%以下であるから、ジェミニートイオン再結合は、最も重要な放射線化学初期過程のひ

# t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

とつである。これまでに我々は、ドデカン中のラジカルカチオンの時間挙動を波長 800 nm で測定した結果から、ラジカルカチオンの前駆体として励起ラジカルカチオンの存在を提案してきた[3]。提案した放射線化学初期過程は、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 ( $RH$ ) 中の初期活性種を用いて、以下の様に記述できる。



最初に、ドデカン分子のイオン化 (1) により、励起ラジカルカチオンと熱化電子のジェミネート対が、生成される。生成された励起ラジカルカチオンと電子はジェミネート再結合する(2)。次に、励起ラジカルカチオンは 7 ps と短寿命であり、ラジカルカチオンへと高速に緩和 (3) する。緩和により生成したラジカルカチオンは、電子と従来通りにジェミネート再結合する (4)。しかし、励起ラジカルカチオンは直接観測されておらず、その直接的な証拠を得るために、ジェミネート対の一つである電子の時間挙動を測定しラジカルカチオンの時間挙動と比較する。

ドデカン中の余剰電子は、近赤外領域に観測されることがナノ秒パルスラジオリシスからわかっており、電子の時間挙動を解明するために、光源に波長可変レーザー (OPA) を用いることにより近赤外領域にフェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を拡張した。波長 1200 nm で電子の時間挙動をドデカン中や、電子捕捉剤 (四塩化炭素) 溶液中で観測し、溶質濃度依存性を測定した。

## 2. 実験

大阪大学産業科学研究所フェムト秒パルスラジオリシスシステムは、フォトカソード高周波電子銃加速器、分析光用波長可変フェムト秒レーザーシステム (スペクトラフィジックス社製)、時間同期システム、光吸収測定システムから構成されており、その概要を図 1 に示した。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、エミッタンス補償用ソレノイドマグネット、S-band 進行波型加速管、そして磁気パルス圧縮器から構成されており、これまでに 98 fs (r.m.s) の電子線パルス発生に成功しているが、将来的にアト秒電子ビームを発生することを目指して、今年度は磁気パルス圧縮器の高精度化を行った。更に電子ビームを試料に集束する事により、光吸収信号の増大を図った。このために、磁気パル

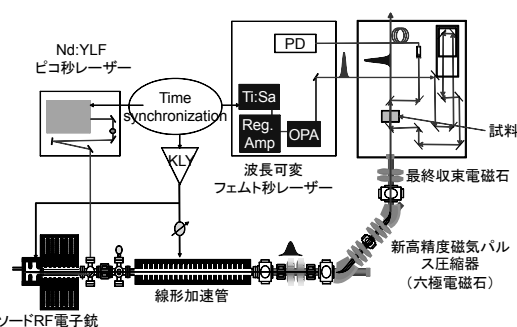


図 1: 新規高精度磁気パルス圧縮器、収束電磁石を組み込んだ、フォトカソード高周波電子銃 LINAC を用いた近赤外フェムト秒パルスラジオリシスシステム

ス圧縮器出口において、最終収束四極電磁石を配置した。これらの改善により、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可能となった。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、パルス幅最短 98 fs (r.m.s) の 32 MeV 電子ビームを試料に照射した[2]。また、これまでのフェムト秒パルスラジオリシスは、チタンサファイアフェムト秒レーザーの基本波である 800 nm でのみ測定可能であり、その場合に最高で 240 fs の時間分解能であったが[1]、単一波長だけの測定では得られる情報が限られており、様々な種類の活性種を測定するために、Optical Parametric Amplifier (OPA) を用いることにより測定波長を 400 - 1400nm に拡大した。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おり、レーザー設置場所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ている。振動とドリフトのような長周期変動の悪影響を排除し、高 S/N 比で光吸収測定を行うために、電子線と同期した分析光パルスを信号光、一周期前の分析光パルスを参照光としたダブルパルス法を用いているが、OPA を使用する場合繰り返し周波数が 1 kHz であるため、2 台のオシロスコープを使った 1 kHz ダブルパルス法により測定を行った。分析光は、2 μm の精度の光学遅延路によって、時間掃引した。アルドリッチ製無水 n-ドデカン ( $n-C_{12}H_{26}$ ) と、電子捕捉剤として和光純薬製四塩化炭素 ( $CCl_4$ ) 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

ジェミネートイオン再結合は、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

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left( \nabla^2 w + \frac{1}{k_B T} \nabla w \nabla V(r) \right) \quad (5)$$

で記述される。ここで  $w$ ,  $D$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $V(r)$  は、ジェミニネートペアの確率密度、拡散定数、ボルツマン定数、温度、クーロンポテンシャルをそれぞれ表している。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。(5) 式を解くために、モンテカルロシミュレーションを用いた。クーロンポテンシャル中の微視的なブラウン運動を式 (6) に示した。

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

ここで、 $\mathbf{r}$ ,  $\Delta t$ ,  $\mathbf{n}$ ,  $\mu$ ,  $\mathbf{E}$  は、イオンペア間距離、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である。この研究のシミュレーションでは、熱化電子の初期空間分布として、6.6 nm の平均距離の指数関数をジェミニネートペアの初期分布距離関数に使用し、ラジカルカチオンと電子は、0.5 nm の反応半径で再結合するとした。ドデカン中で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  $2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とした[3]。

波長 800 nm で測定したラジカルカチオンの時間挙動と波長 1200 nm で測定した電子の時間挙動を

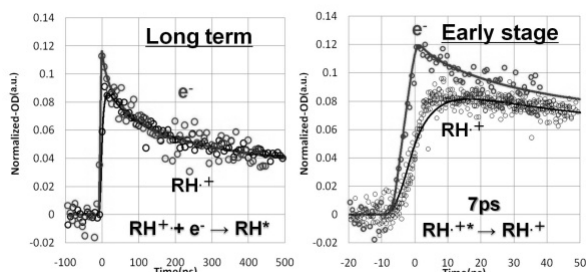


図 2: フェムト秒パルスラジオリシスシステムを用いて 1200 nm で観測した電子の時間挙動と 800 nm で測定したラジカルカチオンの時間挙動の長時間領域 (左) と初期領域 (右)。ドットは実験値。実線はシミュレーション。

図 2 中に点で示し、励起ラジカルカチオンを考慮したジェミニネートイオン再結合のシミュレーション結果を実線で示した。左側は 500 ps までの広い時間領域でのラジカルカチオンと電子の時間挙動を示し、右側は 50 ps までの早い時間領域の挙動である。ラジカルカチオンと電子はジェミニネートペアであり、お互いの再結合により減衰するならば、電子の 1200 nm での吸収係数とラジカルカチオンの 800 nm での吸収係数の比を考慮すれば、時間挙動は一致するはずである。50–500 ps の時間領域では、電子とラジカルカチオンの時間挙動は一致しており、これはラジカルカチオンと電子がジェミニネートペアで

あり、お互いの再結合により減衰する従来モデルと整合することを再確認した。

しかし、近赤外フェムト秒パルスラジオリシスにより、50 ps より早い時間領域での電子の時間挙動は、ラジカルカチオンの時間挙動と大きく異なることが新たに明らかとなった。電子は、電子線照射により分解能の時間内で生成され、その後ジェミニネート減衰したが、一方のラジカルカチオンは、生成挙動が電子よりも遅く、50 ps 以内の時間領域では電子の時間挙動と一致しなかった。観測しているラジカルカチオンが励起ラジカルカチオンから生成するならば、これまで第 1 ジェミニネートペアとされてきた電子とラジカルカチオンの時間挙動が早い時間領域では異なり、電子とラジカルカチオンの時間挙動の不一致は、励起ラジカルカチオンの存在を強く支持する。

電子の反応性を解明するために電子捕捉剤である四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ ) - ドデカン溶液中の電子の光吸収時間挙動を近赤外フェムト秒パルスラジオリシスを用いて 1380 nm で四塩化炭素の濃度を変えて測定した。図 3 に純粋なドデカン中、10 mM、100 mM、1.0 M の四塩化炭素-ドデカン溶液中で、波長 1380 nm で測定した電子の時間挙動をドットで示した。

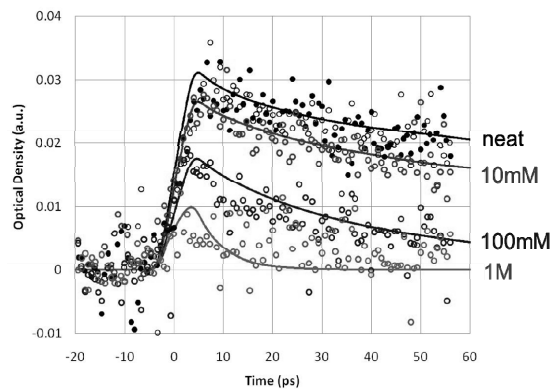
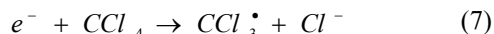


図 3: 電子の時間挙動の四塩化炭素濃度依存性

その結果、ドデカン中の電子のジェミニネート減衰と比較して、四塩化炭素-ドデカン溶液では、四塩化炭素濃度の増大につれて電子の減衰は速くなり、また初期収量も著しく減少することが分かった。電子捕捉剤である四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ ) がドデカン中に存在する場合、次の電子捕捉反応(7) が反応 (1) ~ (4) に加わる。



この反応により、電子は四塩化炭素に捕捉され、速やかに  $\text{Cl}^-$  に転換される。放射線化学でよく使われるこの反応式の電子は、通常はエネルギーを失った熱化電子を意味する。熱化した電子が非常に浅いポテ

ンシャルにトラップされ光吸収を示すとともに、拡散して四塩化炭素と反応して減衰する。低濃度領域では拡散による四塩化炭素との反応による減衰の増大が主要である。しかし、高濃度の捕捉剤による初期収量の著しい減少は、明らかに前駆状態での反応を示している。四塩化炭素-ドデカン溶液では、熱化前の電子が捕捉されることにより、電子線によるイオン化後の熱化電子の初期分布が変化していることが分かった。

#### 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、発展している。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、パルス幅は最短で98 fs (r.m.s.)である。開発したパルスラジオリシスシステムは、最高で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0.003である。今年度は、更なる短パルス化のために六極電磁石を組み込んだ磁気パルス圧縮器に更新し、種々の活性種を測定するために波長可変フェムト秒レーザーを用いることにより、フェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を400 - 1400 nmに拡張した。

波長拡張した近赤外フェムト秒パルスラジオリシスシステムを用いて、ドデカン中のジェミネートイオン再結合を研究した。近赤外領域で電子の時間挙動を測定した結果、50 ps以降の遅い時間領域では、電子の時間挙動とラジカルカチオンの時間挙動はよく一致した。一方、50 psより早い時間領域では、電子の時間挙動とラジカルカチオンの時間挙動は大きく異なることが分かった。このことは、これまでに提案しているように、7 psの寿命を持つ励起ラジカルカチオンからラジカルカチオンが生成するというモデルでよく説明できた。フォトカソード高周波電子銃加速器を用いて、特にその短パルス性能を活用することにより、放射線化学の分野で新しい成果を得ることができた。

#### 参考文献

- [1] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida, "Ultrafast pulse radiolysis", Nucl. Instrum. Method A 629, 6-10 (2011).
- [2] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 556(2006)52-56
- [3] T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in n-dodecane", Radiat. Phys. Chem., 80, 286-290 (2011).