

[A18p03]

Studies on Fast Transient Phenomena by Means of Pulse Radiolysis

**Y. Yoshida, T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, S. Seki,
T. Yamamoto, K. Ushida*, and S. Tagawa**

**The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567, Japan**

***The institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
Hirosawa 2-1, Wako-shi, Saitama, 351-01 Japan**

Nanosecond, picosecond and femtosecond pulse radiolysis systems for absorption spectroscopy were developed for studies on the primary processes of the radiation chemistry spectroscopy by using a L-band linac at ISIR, Osaka University. The systems covered the wide range of wavelength from ultraviolet to infrared. A femtosecond laser was used as the analyzing light in the picosecond and femtosecond pulse radiolysis. The performance of the pulse radiolysis systems was reported.

Lバンドライナックを用いたパルスラジオリシス法による高速過渡現象の研究

1. はじめに

パルスラジオリシスは、放射線によって誘起される短寿命中間活性種等を検出し、その反応機構や電子状態を調べることが可能であり、量子ビーム誘起化学初期過程（もしくは放射線化学初期過程）にとって非常に重要な手段となっている。活性種を検出するためには、分光的手法を用いるが、大きく分けて、時間分解発光測定と時間分解吸収測定との2つがある。得られる情報量の多さからは、吸収分光の方が優れており、多くのパルスラジオリシスの装置では、主に吸収測定が行われている。

大阪大学産業科学研究所附属放射線実験所では、従来からLバンドライナックを用いたパルスラジオリシス法が行われてきたが、ここ数年でナノ秒からピコ秒（フェムト秒）に至る吸収分光パルスラジオリシスシステムが整備されてきた。Table 1 に各シ

ステムの性能をまとめた。こらのシステムの概要及びその利用について報告する。

2. ナノ秒パルスラジオリシス

ピコ秒パルスラジオリシスの基礎データとして、ナノ時間領域の過渡光吸収を測定することは重要である。一般的には、可視光領域のナノ秒パルスラジオリシスは数多く存在するが、紫外領域から赤外領域（200～1600 nm）までの過渡光吸収測定は、あまり一般的には行われていない。しかしながら、放射線化学で重要である、電子、CRバンド、アルキルラジカル等は、この領域に吸収バンドを持つ。そこで、これらの領域をカバーするより高精度の測定が可能なナノ秒パルスラジオリシスのシステムが開発された。

Fig. 1(a) にナノ秒パルスラジオリシスの概略を

Table 1 各種パルスラジオリシスシステムの性能比較

システム名	方式	電子線パルス	分析光	時間分解能
ナノ秒パルスラジオリシス	高速測定 (高速光検出器+高速オシロスコープ)	8 ns 30～60 nC	Xeランプ	10 ns
レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシス	ストロボスコピック	20 ps 30 nC	フェムト秒レーザー - 250～1500nm	～50 ps
レーザー同期フェムト秒パルスラジオリシス	時間補償ストロボスコピック	1 ps (100 fs) 2～10 nC	フェムト秒レーザー -(250～1500nm)	～3 ps (1 ps 以下)

()内の値は、目標値

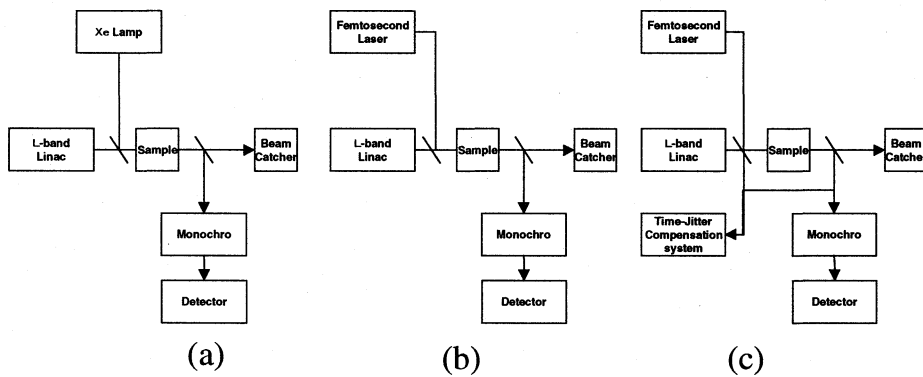


Fig.1 ナノ秒(a)、ピコ秒(b)、フェムト秒(c)パルスラジオリシスシステム図

示した。試料は、Lバンドライナックからの8ns単パルスにより照射される。その際の、Xeランプ分析光の吸収を、分光器により分光した後、高速応答光検出器及び高速デジタイザーにより測定する。

300~1000nmでは、Siフォトダイオードを使用し、1000nm以上の赤外領域では、InGaAs検出器を使用した。光検出器の時間分解能は、いずれも1ns以下のものを使用している。一般に、半導体検出器は、フォトマル等の光検出器より、リニアリティに優れ、吸収測定等には向いているが、出力が小さいため今まではあまり使用されてこなかった。このシステムでは、Xeランプをパルス化(10 μ s)し、そのフラットトップ部分を使用した。1パルスあたり10mJのパワーを得ている。

最近のデジタルオシロスコープの発達にはめざましいものがあるが、単発現象を測定するためには、やはり、トランジェントデジタイザーにはかなわな

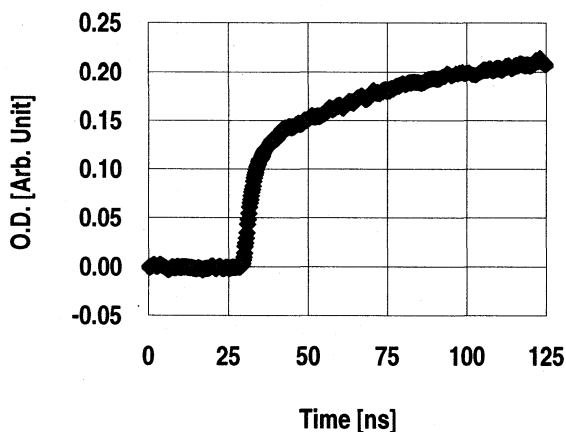


Fig. 2 ナノ秒パルスラジオリシスにより測定されたポリシランアニオンラジカルの電子構造の変化の例(1500nmで測定)

い。本システムでは、200GS/s(ダイナミックレンジ:11ビット)に相当するデジタイザーを使用した。

本ナノ秒パルスラジオリシスを用いて、材料の反応解析、材料の電子構造解析、量子ビーム化学過程の基礎過程等の研究が行われている。Fig.2に、測定例を示す。本システムは、すべての機器がパソコンによって制御されて

おり、データ所得効率の向上を図っている。(30s/1データ)

3. レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシス[1]

ピコ秒パルスラジオリシスでは、高速応答性のある光検出器を使うことは、困難となる。それは、非常に強力な分析光が得にくいことと、光検出器のダイナミックレンジが得にくいためである。今までに、ピコ秒領域の吸収測定では東京大学でストリークカメラを用いた測定を除いて、ほとんどがストロボスコピックと呼ばれる方式を用いている。これは、非常に短いパルス励起源(放射線)とパルス分析光を用いて行う方式であり、時間分解能は、光検出器の時間分解能に依存せず、パルスの幅に依存する。

Huntのストロボスコピック法以来、いくつかのシステムが考案されてきており、アルゴンヌ方式、東大ツインライナック方式、LLツイン方式等が知られている。本システムでは、Lバンドピコ秒ライナックを励起源に用いているが、従来の方式と異なる点は、分析光としてフェムト秒レーザーを使用したことである。この方法の利点は、レーザー光の強度が大きくデータのS/Nが向上すること、及び、レーザーの非線型効果を使うことにより、250~1500nmの広い範囲での分光が可能になる点である。

Fig.1(b)にピコ秒パルスラジオリシスのシステム図を示す。阪大産研Lバンドライナックからの35MeV電子線単パルス(半値幅20ピコ秒)を励起源とし、分析光として、フェムト秒チタン・サファイアレーザー(パルス幅:60fs)を使用した。ライナックとレーザーはマイクロ波を介して完全に同期運転が可能となっている。ライナックの単パル

スは、ライナックガンに供給されるトリガーのタイミングによって作られる。一方、レーザーはCW運転されており、パルスセレクターにより単パルスの切り出しを行っている。パルスセレクターの後方には、SHG（第2高調波発生）、THG（第3高調波発生）、OPO（オプティカルパラメトリック発振）、再生増幅器が設置されており、広い波長領域の分析光の発生が可能となっている。電子ビームとレーザー光は、サンプルと同軸方向から入射する配置をとっており、時間分解能の低下を防いでいる。サンプルセルを通過したレーザー光は、光検出部に導かれる。

ライナックからの電子線パルスは、ライナックの加速管をドライブするマイクロ波（1.3GHz）に原理的には完全同期する。一方、チタン・サファイアレーザーは、内部のモードロッカー（AO）を駆動するRF（81MHz）に同期する。そこで本システムでは、27MHzのRFをオシレータ源として、その36逡倍および3逡倍のRFを、加速管およびレーザーに供給した。さらに、同期回路を27MHzで駆動し、ライナックのガンおよびパルスセレクターにトリガーを供給することにより、両パルスの切り出し位相を合わせた。しかしながらレーザーの時間ジッターは、環境等の各種の要因により不安定になることが知られている。そのために、RFを基準にしたレーザーキャビティー長の調整機構（Lock to Clock）が装備されており、安定性の向上をはかっている。

時間分解の吸収測定のためには、電子線パルスに対するレーザーパルスの時間的位置を任意に変える必要がある。本システムでは、一般的な光学遅延の代わりに、RFの電気的遅延回路（フェーズシフター）を使用した。すなわち、レーザーに供給するRFの位相をライナックに供給するRFに対して連続的に変化させられるようにした。

本システムの時間分解能は、約50ピコ秒である。これは、電子線パルスの時間幅、電子線パルスとレーザーパルスとの時間ジッター及びサンプルの厚み（光学距離）によって決まっている。

本システムを用いて、反応初期過程、イオン・電子・励起状態の挙動、電子構造の緩和過程等の研究が行われている。Fig. 3-1に本システムで測定したn-ドデカン中でのカチオンラジカルの時間挙動の一例を示す。カチオンラジカルの減衰過程は、いわゆるジェミネートイオン再結合過程を見ていることになり、このデータの解析から放射線化学初期過程の解明を行うことができる。

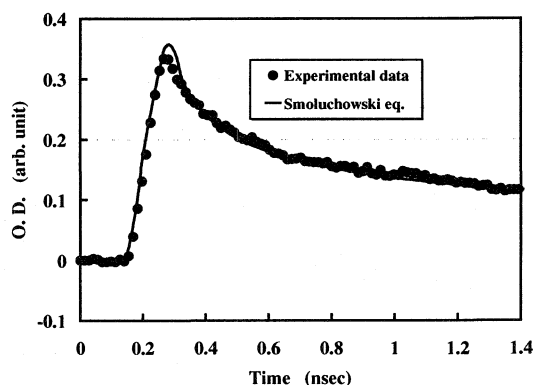


Fig.3 ピコ秒パルスラジオリシス法で測定した、n-ドデカン中でのカチオンラジカルの時間挙動（●：実験値、—：理論値）

4. レーザー同期フェムト秒パルスラジオリシス [2]

Lバンドライナックに磁気パルス圧縮器を設けることにより、現在1ps以下の電子ビームが利用できるようになっている。このビームと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が可能となる。

Fig. 1(c)にフェムト秒パルスラジオリシスの概略を示した。基本的には、レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシスのシステムと同様な構成をしているが、フェムト秒では、時間ジッター補償システムが組み込まれている。電子線パルスとレーザーパルスの時間ジッターは、先に述べたように10ps以上ある。そこで、電子線パルスの発生するチェレンコフ光とレーザーパルスの時間間隔をパルス毎にストリークカメラにより測定し、時間ジッターの影響をなくす方式を採用した。

フェムト秒の時間領域では、電子線パルスの電荷量がピコ秒パルスより少なくなることに加え、サンプルの厚みが短くなることから、吸収の測定はかなり困難となる。現状では、3ps以下の時間分解能での測定が行われているが、今後1ps以下を目標に、システムの改良が行われる予定である。

フェムト秒パルスラジオリシスが可能になることで、量子ビームと材料の相互作用における基礎過程、量子効果、超高速緩和過程等の研究が進展することが期待されている。

文献)

- 1) Y. Yoshida, et. al, Proc. APAC'98, in press.
- 2) T. Kozaawa, et. al, Proc. APAC'98 in press.