

[F18p37]

Development of Picosecond Pulse Radiolysis by using Femtosecond Laser Synchronized with L-band Linac

Yasuhiro MIZUTANI, Akinori SAEKI, Miyako MIKI, Kazumasa OKAMOTO, Tamotsu YAMAMOTO
Shu SEKI, Takahiro KOZAWA, Yoichi YOSHIDA and Seiichi TAGAWA

*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan*

Abstract

A pulse radiolysis system using femto second white light continuum has been developed at the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University. The system has been developed to research primary processes of radiation chemistry. It is composed of a Ti:Sapphire laser synchronized with a L-band linac by using radio frequency (81MHz). Electron beam from L-band linac (FWHM = 20ps) is used as an irradiation source and Ti:Sapphire laser (FWHM = 60fs) is used as an analyzing light source. The time-dependent of behavior of a solvated electron has been studied by the new system.

レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシス法の開発

1. はじめに

パルスラジオリシスは、高エネルギー電子線により生成する、電子・ラジカル等の短寿命中間活性種の時間挙動を測定する方法である。しかし、測定装置の時間分解能の制限により、ナノ秒以下の高速過渡現象の測定は不可能であった。そこで、測定における時間分解能の向上、すなわち、光検出器・オシロスコープ等の時間分解能に依存することのない測定方法として 1968 年、当時トロント大学の J. W. Hunt らにより時間分解光吸収分光であるストロボスコピック法が考案された[1]。ストロボスコピック法は、パルス励起源とパルス分析光を用いて両者の時間差を変化させながらその都度光の吸収量を測定する方法である。しかし、Hunt らは、S-band ライナックからのパルス列になった電子線を用いていたため、350 ピコ秒以上の寿命を持つ活性種の測定は不可能であった。そこで、アルゴンヌ国立研究所、東大、阪大等では、単パルス電子線を用いることにより 350 ピコ秒以上の寿命を持つ活性種についても測定を可能にし、放射線化学初期過程の研究が進められてきた[2][3]。

従来のストロボスコピック法は、分析光に電子線から発生するチェレンコフ光を用いていた。しかしながら、チェレンコフ光は、長波長ほど強度が弱いため、分析光の波長が 800nm 以上では測定が困難であった。放射線化学初期過程において、溶媒和電子の形成過程の解明は非常に重要であるが、アルゴンヌ国立研究所の C. D. Jonah らの研究による、水・アルコールの溶媒和電子の吸収測定では、分析光に電子線からのチェ

レンコフ光を用いていたので測定波長領域が 450nm ~750nm と不十分であった[4]。詳細な溶媒和電子の形成過程を研究するために、750nm 以上の長波長領域の分析光が必要である。そこで、本システムでは、分析光としてフェムト秒チタンサファイアレーザーを用いた。チタンサファイアレーザーは基本波が 740nm ~850nm であり、SHG(第二高調波)・THG(第三高調波)・OPO(光パラメトリック発振)等の各種非線形効果、及び基本波の強度を増幅させ純水等の媒質に入射させることにより発生する白色光等を用いることにより、250nm~2500nm の連続した範囲での測定が可能になる。本研究では、その内の白色光を利用したピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発し、400nm~1000nm の波長領域において、水・アルコールの溶媒和電子の形成過程の研究を行った。

2. システムの概要

Fig. 1 に白色光を利用可能にしたピコ秒パルスラジオリシスシステムを示す。励起源に阪大産研 L-band ライナックからの電子線(パルス幅: 20 ピコ秒、28MeV)、分析光にチタンサファイアレーザー(Tsunami、パルス幅: 60 フェムト秒)を用いた。さらに、Nd:YAG レーザー(Quanta-Ray)励起による再生増幅器を用いた。

ストロボスコピック法による測定を行うためには、短パルス電子線および、短パルスレーザーを精度良く同期させる必要がある。チタンサファイアレーザーのモードロッカーは 81MHz であり、加速器と同じ RF を参照すれば同期が可能である。また、チタンサファイアレーザ

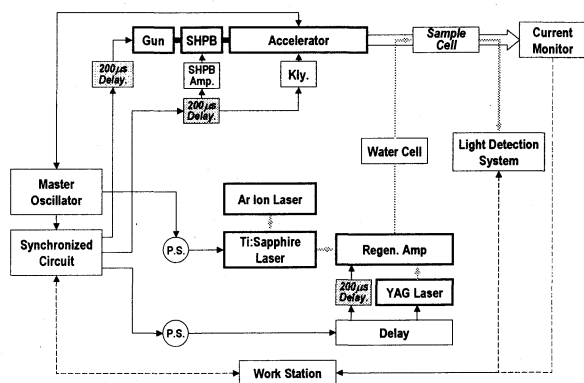


Fig.1 フェムト秒白色光の利用を可能にしたピコ秒パルスラジオリシスシステム

ーは、安定な周波数で運転するためのピエゾ素子及び lock-to-clock 回路が装備されており、キャビティー長を一定に保つ機能がある。そこで、ライナックのマスターオシレーターからの 81MHz を参照することにより、安定な同期を得ることができる。

ライナックの同期トリガーを電子銃、Nd:YAG レーザーのフラッシュランプ・Q スイッチ、及び再生増幅器の二つの Q スイッチに供給した。さらに、強度を上げたレーザーを純水に集光させることで、電子線と同期したフェムト秒白色光を得た。

ストロボスコピック法では、励起源と分析光のサンプルに対する時間差を精度よく変化させる必要がある。通常は、光学遅延装置を用いるが、本システムでは、放射線場でのアライメント性を考慮し、電気位相器(フェイズシフター)を用いることで時間遅延を行った。フェイズシフターは、チタンサファイアレーザーの 81MHz の伝送系と、Nd:YAG レーザー及び、再生増幅器のトリガー伝送系に設けた。サンプルに対して電子線と、レーザーを同軸に入射させることにより、時間分解能の低下を防いだ。また、サンプルセルは石英製で、厚さ 10mm のものを使用した。サンプルを通過した光は、モノクロメーターで分光した後、シリコンピンフォトダイオード(S1722)で測定した。さらに、電荷量のばらつきから生じる生成活性種量の違いを補正するために、各測定における電荷量を測定した。

3. 白色光の利用

短寿命中間活性種の挙動を測定する上で、分析光の波長領域が広いほど、多くの種類の中間活性種の挙動が観測可能となる。しかし、従来のストロボスコピ

ク法で用いていた電子線から発生するチェレンコフ光は、強度の問題上長波長領域に吸収のある物質は測定不可能であった。また以前報告した我々のシステムにおける、チタンサファイアレーザーの基本波長(750nm~850nm)を用いても不十分である。そこで、連続スペクトルを持ち、長波長領域における測定を可能にするために、強度の高い光を、水・結晶等の媒質へ入射させることにより発生する白色光を分析光として用いた。白色光の発生原理は、詳しいことは解明されていない。本システムで得られた白色光は、400nm~1000nm であった。

チタンサファイアレーザーの基本波は強度が弱いため、白色光は発生しない。そこで、基本波のチタンサファイアレーザーの強度をあげるために、Nd:YAG レーザー励起による再生増幅器を用いた。Nd:YAG レーザーは、フラッシュランプを点灯させ、キャビティー内で増幅し、Q スイッチを入れることで発振する。また、再生増幅器は、パルス引き延ばし部・増幅部・パルス圧縮部の 3 部で構成されている。増幅部には、チタンサファイアの結晶を中心としたキャビティーが組み立てられており、結晶を Nd:YAG レーザーで励起することでレーザー発振を起こす。さらに、増幅部のキャビティー内には二つの Q スイッチがあり、それぞれ、チタンサファイアレーザーからのシード光の入射、及び増幅光の取り出しを制御している。シード光は、マスターオシレーターからの 81MHz に同期しており、増幅部での誘導放出を促すことにより、電子線と同期した強度の高い光(1.7mJ/pulse)を得ることが出来る。

再生増幅器の利用を可能にするために、トリガー系の改造を行った。増幅した光を電子線と同期させるためには、Nd:YAG レーザーのフラッシュランプ・Q スイッチ、再生増幅器の二つの Q スイッチの合計 4 個のトリガーを制御する必要がある。当初、Nd:YAG レーザーはクライストロンモジュレーター等を駆動する 60Hz 信号から供給していたが、ジッターが大きく再生増幅器の出力が非常に不安定であった。Nd:YAG レーザーにより、再生増幅器内の結晶を励起しレーザー発振が起こるまで、約 200 μ 秒要する。そこで、Nd:YAG レーザーへ高精度トリガーを供給するために、加速器システム全体を 200 μ 秒遅らせることを検討した。まず、27MHz を基準信号にした 200 μ 秒遅延装置を装備した。これは、Fig. 1 で示すように、電子銃、SHPB および再生増幅器の 3 個所に設けた。この結果、電子銃トリガーとクライストロン出力の間の時間ジッターが増加し、電子線が不安定になったので、遅延装置の基準信号を 27MHz か

ら 108MHz に変更した。その結果、200 μ 秒の遅延を行った後も、両者の出力が安定に得られるようになり、ストロボスコピック法による測定が可能になった。

4. 測定結果

Fig. 2 に本システムを用いて測定した、水の溶媒和電子の時間挙動を示す。極性溶媒中に電子線が入射すると、イオン化を起し、カチオンラジカルと電子が生成する。溶媒が極性溶媒の場合、電子は自らのつくる電場により溶媒分子を分極し、その溶媒分子が電子に補足されることで溶媒和電子を形成する。一般的に溶媒の分子量・粘性・モーメント等による違いから、ドライエレクトロン(溶媒和する前の電子)からウェットエレクトロン(溶媒和した電子)を形成するまでに差を生じるといわれているが、本報告では、水の溶媒和電子の形成過程は確認できなかった。

次に、Fig. 3 に電子線入射 100 ピコ秒後の水の溶媒和電子の過渡吸収スペクトルを示す。Fig.3 より、水の溶媒和電子の吸収極大は、720nm 付近に存在し、時間分解能がナノ秒オーダーの実験における値と一致しており、速い時間内でのスペクトル変化は見られていない。また同様に、メタノール・エタノール・ブタノール・プロパノール等の溶媒和電子の吸収測定を行った。それらについては当日報告する。

現在、阪大産研では、測定波長域の拡大とともに、システムの高時間分解能化が行われており、磁気パルス圧縮により発生させたサブピコ秒電子線および、ストリークカメラを用いて、時間分解能 3 ピコ秒以下の世界記録が達成されている。そして、このシステムを用い基本波による溶媒和電子の過渡吸収測定を行っている。

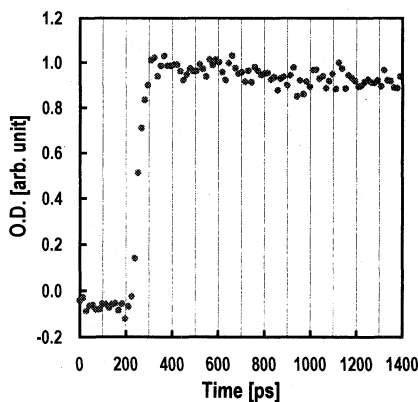


Fig. 2 白色光を用いて測定した水の溶媒和電子の時間挙動 (波長: 720nm)

サブピコ秒パルスラジオリシス法において、白色光を利用することが可能になれば、上で述べたような不明な点である溶媒和電子の形成過程が解明されると期待される。

5. まとめ

トリガー系を改良することにより、フェムト秒レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシスにおいて、白色光を分析光として利用することが可能になった。時間分解能は、数 10 ピコ秒であり、測定可能波長領域は 400nm ~1000nm となった。

しかし、溶媒和電子の形成過程を直接測定するには依然時間分解能に劣る。また、波長領域についても十分な領域とはいえない。

波長領域については、現在 OPO (Opal) の導入を試みている。OPO を導入することにより、2500nm まで測定可能波長領域が拡大し、さらに多くの中間活性種の挙動の研究が可能となり、未知なる現象の解明が期待される。

参考文献

- [1] J. W. Hunt et al., *Rev. Sci. Instr.*, 41(1970)333.
- [2] C. D. Jonah et al., *Rev. Sci. Instr.*, 42(1975)65
- [3] Y. Tabata et al., *Nucl. Instrum. Meth.*, B10/11(1985)1004
- [4] C. D. Jonah et al., *J. Phys. Chem.*, 86(1982)2572

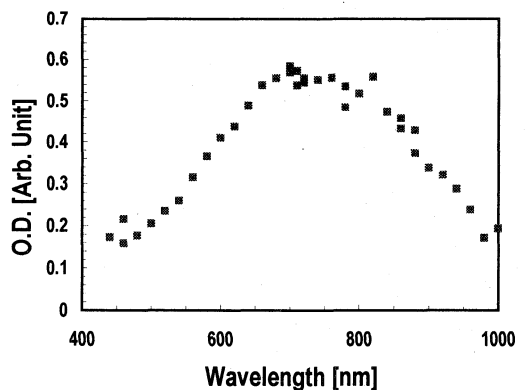


Fig. 3 電子線入射 100 ピコ秒後の水の溶媒和電子の過渡吸収スペクトル