

[14B-03]

Development of Subpicosecond Pulse Radiolysis System

T. Kozawa^{*}), A. Saeki, K. Okamoto, Y. Numata, K. Kaseda,
T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa

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

Abstract

Subpicosecond pulse radiolysis system was developed to elucidate the primary processes of radiation chemistry in the time region of femtosecond. The system consists of a femtosecond electron linac as an irradiation source, a femtosecond laser as an analyzing light and a jitter compensation system which was designed to reduce the effect of jitter between an electron pulse and a laser pulse on the time resolution. The time resolution of 800 fs was achieved.

サブピコ秒パルスラジオリシスシステムの開発

1. 序

放射線と物質との相互作用及びその結果引き起こされる現象に関しては、放射線の生体影響及び工業利用、原子力発電等の観点から莫大な量の研究が行われてきた。近年、イオンビームによるガン治療の本格化、電子線・X線リソグラフィに代表される放射線源の半導体製造工程への大規模な導入の可能性、アメリカが中心となって進めている宇宙ステーションや火星への有人飛行計画に代表される人類の宇宙への進出等、今後放射線と物質との相互作用の理解はますます重要になると考えられる。パルスラジオリシス法はこのような放射線化学の初期過程の研究において威力を発揮し、多くの成果を上げてきた。パルスラジオリシス法は、パルス状の放射線（電子線、X線、イオンビーム等）を物質に照射し、それによって生成した短寿命中間活性種を過渡吸収分光、発光分光あるいは電子伝導度の変化等を測定することにより分析する手法である。吸収分光に関しては、ナノ秒以降の遅い時間領域では、分析光源として定常光源、フラッシュランプ等を用い、ピコ秒領域ではチェレンコフ光やレーザーを使用することにより測定が行われてきた。特にピコ秒のような早い時間域ではストロボスコピック法と呼ばれる手法が用いられ、1960年代後半、トロント大学の Hunt らのグループによって、初めてピコ秒領域の放射線化学反応の測定が行われて以来[1]、世界中のいくつかの施設でストロボスコピック法によるパル

スラジオリシスシステムが構築され[2-4]、ピコ秒領域の初期過程の研究が行われてきた。ストロボスコピック法は、原理上、測定に高速な検出器を必要としないという利点を有している。一方、発光分光では、ピコ秒ストリークカメラ等の高速な光検出器を用いて初期過程の研究が行われた[5]。これらの高時間分解能なパルスラジオリシスシステムの時間分解能は約 30 ps～数 10 ps であり、これらのシステムにより多くのピコ秒領域の研究が行われてきたが、1960年代以降、時間分解能は当時のままであった。従って、30 ps 以内の放射線化学初期過程は解明されないままになっていた。このような背景の元、我々は、30 ps 以内の放射線化学初期過程を解明すべく、フェムト秒電子線パルスの開発を開始した。フェムト秒電子線パルスの発生に成功した後[6]、分光システムを構築し、時間分解能 2 ps を達成し[7]、従来測定が不可能であった 30 ps 以内の放射線初期過程の研究を開始した。さらに、フェムト秒領域の測定を可能にするため、フェムト秒ストリークカメラを導入し、時間分解能の向上を行った。

2. システムの概要

ピコ秒以下の時間領域の過渡吸収パルスラジオリシスでは、通常、ストロボスコピック法が用いられるが、これは、放射線パルスを試料に照射したあと、ある時間間隔において光パルスをあて、光パルスがあたった時間における試料中での吸収を測定する手法である。時間間隔を変えて測定を繰り返すことによって、中間活性種の濃度の時間変

^{*}T. Kozawa, 06-6879-8511, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

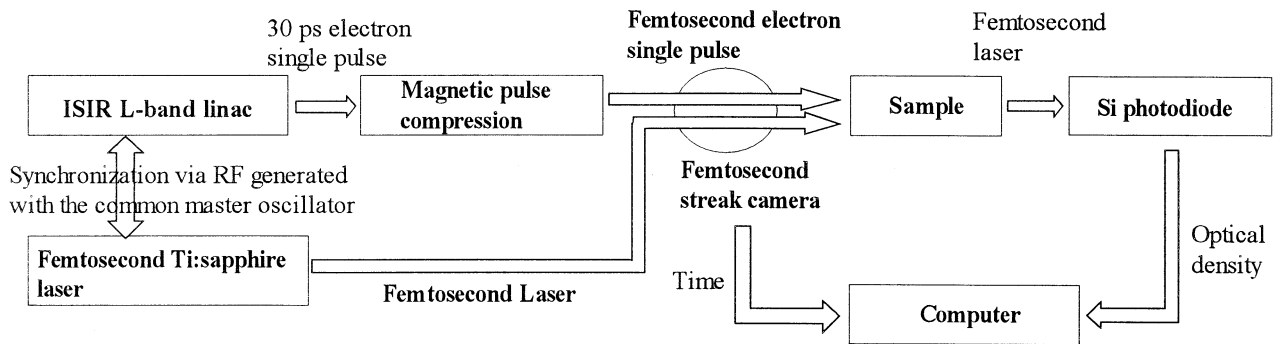


Fig. 1 Diagram of subpicosecond pulse radiolysis system

化を得ることができる。従って、ストロボスコピック法では時間分解能は光検出器や測定機器の時間分解能に依存せず、時間分解能を決める要因は、励起源である放射線のパルス幅、分析光のパルス幅、両パルス間の時間精度である。さらに、吸収分光のため光路長が有限の長さをもつことから、試料中での電子の速度（ほぼ光速 c ）と光の速度（ c/n : n は媒質の屈折率）の違いから生じる時間分解能の制限を受ける。ストロボスコピック法によるパルスラジオリシスの時間分解能は長い期間 30 ps であったが、これを更新するためには、前述のように超短電子線パルス・光パルスと、さらに、両者の正確な同期が必要であり、また、サンプルの光路長を短くするために、高い S/N 比をもった測定システムが必要になる。

本システムにおいても、ストロボスコピック法を用いた。Fig. 1 にシステムの概要を示す。放射線誘起反応の励起源には、阪大産研 L バンドライナックからの電子線シングルパルスを磁気パルス圧縮法によってフェムト秒（最短 125 fs [FWHM]）に圧縮したパルス [1] を用いた。分析光にはチタンサファイアレーザーからのパルス幅 60 fs [FWHM] のフェムト秒光パルスを用いた。また、両者の時間差を正確に知るために、時間ジッター補正システムを考案し、上記システムに組み込んだ。

分析光にフェムト秒レーザーを用いるパルスラジオリシスは阪大産研において開発された手法 [8, 9] である。サンプルは、ライナックからの短パルス電子線により照射される。このとき生成される中間活性種の過渡吸収を電子線と同期がとられたチタンサファイアレーザーからのフェムト秒光パルスの光強度の変化で測定する。分析光源であるチ

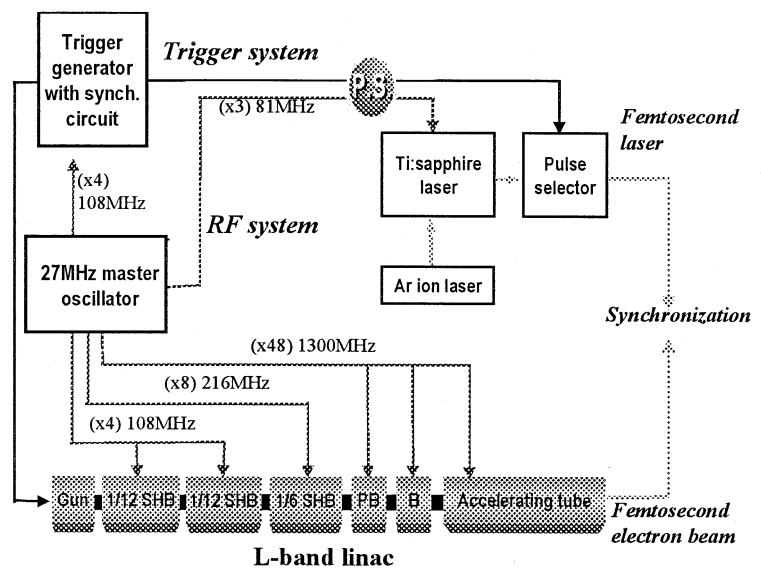


Fig. 2 RF and trigger system of subpicosecond pulse radiolysis system

タンサファイアレーザーはライナックの基準発振器を介して RF レベルで電子線と同期がとられている。Fig. 2 にサブピコ秒パルスラジオリシシステムの RF 及びトリガーシステムを示す。

従来の測定ではサンプルに対して、ある時間差 dt をもった電子線パルスとレーザーパルスを同軸で入射し、レーザー強度の変化を dt の関数として測定することにより、短寿命中間活性種の濃度の時間変化の測定を行っていた。この測定系に対してタイムジッター補正システムを付加することにより時間分解能の向上を図った。Fig. 3 にタイムジッター補正システムの概念図を示す。ポート出口からサンプル直前の薄ミラーまでの空気中で発生するチェレンコフ光を、ハーフミラーで分析用レーザーから分岐したレーザーパルスと合流させ、ストリークカメラに入射させることにより両者の時間差を測定する。レーザー光強度は従来通りフォトダイオードで測定する。パルスごとに吸収強度と時間差を同時に測定することにより、ジッタ

一の影響を除去した。フェムト秒ストリークカメラで時間差を測定することによりジッターの影響を185 fs まで減らすことが可能である。これらの測定システムはすべてコンピューターで制御され、一つの吸収測定に要する時間は約1秒である。

3. 結果と考察

開発したパルスラジオリシスシステムを使って、純水をサンプルに実験を行った。サンプルは光路長が 500 μm の石英セル内でアルゴンガス置換し実験に使用した。水に放射線を照射すると 720nm 付近にブロードな水和電子の吸収が測定されることが知られている [10]が、チタンサファイアレーザーの基本波（波長 780nm）で、純水中に生成される中間活性種の過渡吸収を測定した。結果を Fig. 4 に示す。この結果から、このシステムの時間分解能は、 800 ± 50 fs であることがわかる。

4. まとめ

フェムト秒電子線ライナック、フェムト秒レーザー、ジッター補正システムから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発し、時間分解能 800 ± 50 fs を達成した。新システムは、現在、水のような極性溶媒中での溶媒和電子の形成過程やアルカンのような非極性溶媒中でのカチオンラジカルと電子のジェミニート再結合反応の解明等の研究に供されている。

参考文献

[1] M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff and J. W. Hunt: Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 333.
 [2] C.D. Jonah: Rev. Sci. Instrum. 46 (1975) 62.
 [3] H. Kobayashi and Y. Tabata: Nucl. Instrum. Meth. B10/11 (1985) 1004.
 [4] Y. Yoshida, T. Ueda, T. Kobayashi and S. Tagawa: J. Photopolym. Sci. Technol. 4 (1991) 171.
 [5] S. Tagawa, Y. Katsumura and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 258.
 [6] T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A429 (1999) 471
 [7] T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, Y. Yamamoto, S.

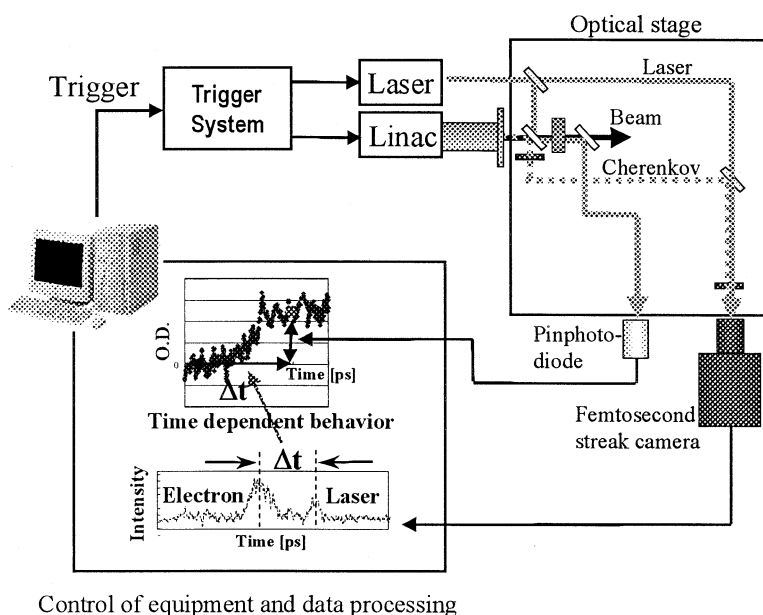


Fig.3 Jitter compensation system

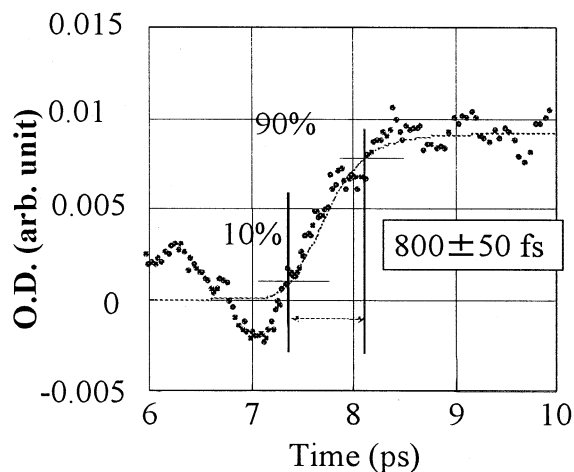


Fig. 4 Time dependent behavior of intermediates obtained in the pulse radiolysis of water, monitored at 780 nm.

Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A440 (2000) 251.
 [8] Y. Yoshida and S. Tagawa: Proc. Int. Workshop Femtosecond Tech., Tsukuba (1995) p. 63.
 [9] S. Tagawa, Y. Yoshida, M. Miki, T. Yamamoto, K. Ushida and Y. Izumi: Proc. Int. Workshop Femtosecond Tech., Tsukuba (1996) p. 31.
 [10] E. J. Hart and J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4090.