

## フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスの開発

### DEVELOPMENT OF FEMTOSECOND ELECTRON BEAM-LASER PULSE RADIOLYSIS

西井聡志<sup>#</sup>, 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 田川精一, 吉田陽一

Satoshi Nishii, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

#### Abstract

A femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis system was developed to understand the decomposition process of *n*-dodecane. In this system, intermediates generated by electron beam irradiation are excited by laser irradiation. This system can investigate intermediates even which are unobservable or unstable. In the previous study, it was suggested that an excited radical cation was an important intermediate in the decomposition process of *n*-dodecane. But, the excited radical cation have not been observed yet. Therefore, we tried to make the excited radical cation by laser irradiation. By using the femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis, time profiles of the transient absorption due to a radical cation were observed in *n*-dodecane. The transient absorption was decreased because the radical cation was excited.

#### 1. はじめに

物質と放射線の相互作用により生成する過渡種の時間挙動を観測する非常に強力な手法として、パルスラジオリシスという手法がある。パルスラジオリシスとは、短パルスの電子ビームをサンプルに照射し、生成した活性種の濃度変化を電子ビームと時間同期した分析光により観測する手法である。我々のグループでは、放射線誘起高速反応の解明を目指して、フォトカソード RF 電子銃ライナックを用いたフェムト秒パルスラジオリシスによる実験を行っている。フォトカソード RF 電子銃ライナックを用いることで、低エミッタンス・高エネルギーの電子ビームが発生でき、パルス圧縮により短パルスの電子ビームの生成が可能となる。本システムは、電子ビーム（ポンプ）とレーザー（プローブ）を用いたポンプ・プローブ法による吸収分光測定システムである。この手法を用いて、これまでにドデカン (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) 中でアルキルラジカル (R<sup>•</sup>) の生成過程の直接観測を行った。

R<sup>•</sup>は高分子材料の分解や架橋において重要な役割をもつ中間生成物であるため、R<sup>•</sup>の生成過程を明らかにすることで、耐放射線材料の開発において重要な知見を得ることができる。加速器においても、散乱 X 線やビームロスなどの放射線に長時間晒される信号ケーブルや電源ケーブル、電磁石のコイルに用いられている電線の絶縁被覆材料として使用されている高分子材料は、放射線分解による材料劣化が問題となるため、材料の放射線分解過程の解明および耐放射線材料の開発が重要であると考えられる。R<sup>•</sup>の生成過程についてはいくつかの報告があるが、R<sup>•</sup>の生成過程とイオン化やジェミニネートイオン再結合などの放射線化学初期過程との関係は未だ明らかになっていない<sup>[1,2,3]</sup>。そこで、R<sup>•</sup>の生成過程を直接観測することにより、ドデカンの分解過程の解明を試

みた。

これまで、ナノ秒パルスラジオリシスによりドデカン中で電子線照射により生成する活性種の測定を行った。ナノ秒パルスラジオリシスにより得られたドデカンの過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。ドデカンの過渡吸収スペクトルを (●)、電子捕捉剤として 100 mM の四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) を添加したドデカンの過渡吸収スペクトルを (◆) で示す。これまでの報告から、240 nm 付近の吸収帯は R<sup>•</sup>によるものと帰属できる。また、可視領域から近赤外領域にかけて、850 nm 付近、650 nm 付近に吸収極大を持つ吸収帯はそれぞれラジカルカチオン (RH<sup>•+</sup>) およびドデカンの励起一重項状態 (RH\*) と帰属される。さらに近赤外領域から可視領域にかけて電子によるブロードな吸収帯が観測できた<sup>[1,2]</sup>。

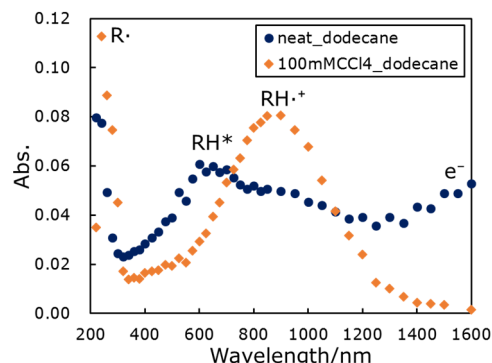


Figure 1: Transient absorption spectra of *n*-dodecane without and with 100 mM CCl<sub>4</sub> observed by a nanosecond pulse radiolysis.

また、これまでの研究で、R<sup>•</sup>の生成過程を観測するために 240 nm でフェムト秒パルスラジオリシスを行った。測定の結果、R<sup>•</sup>が 3 ps で生成することが明らかとなった。また、この生成ダイナミクスが RH<sup>•+</sup>の生成ダイナミクスとよく一致したことから、R<sup>•</sup>と

<sup>#</sup>nishii81@sanken.osaka-u.ac.jp

RH<sup>+</sup>が共通の前駆体をもつことが強く示唆された。我々のグループでは、RH<sup>+</sup>の前駆体としてイオン化直後に生成する短寿命活性種である励起ラジカルカチオン (RH<sup>•+</sup>) の存在を提案している<sup>[3]</sup>。このことから、R<sup>•</sup>と RH<sup>+</sup>は共に RH<sup>•+</sup>から生成していると考えた。

R<sup>•</sup>は RH<sup>•+</sup>から生成することが示唆されたが、RH<sup>•+</sup>は未だ直接観測されていない。そこで、吸収分光で観測可能な RH<sup>+</sup>をレーザー励起により RH<sup>•+</sup>に励起するフェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスを構築した。本システムでは、従来のシステムに加え、レーザーによるポンプを行う。電子線照射によって生成した RH<sup>+</sup>を励起光照射により RH<sup>•+</sup>へ励起することで、RH<sup>•+</sup>を再び作り出すことができる。励起光の波長は RH<sup>+</sup>が吸収をもつ 800 nm とした。この手法を用いれば、安定状態を持たず、吸収分光で観測できないような中間生成物であったとしても、それらのキネティクスは観測可能な活性種の時間変化にも反映されるので、それらに関与する反応を詳細に調べることができる。本研究では、フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスにより、RH<sup>+</sup>の過渡吸収時間変化を観測し、励起光照射に対する過渡吸収の変化を確認した。

## 2. 実験方法

まず、従来のフェムト秒パルスラジオリシスの測定システムについて述べる。フェムト秒パルスラジオリシスシステムの概略図を図 2 に示す<sup>[4]</sup>。本システムは、フォトカソード RF 電子銃、S バンドライナック、磁気パルス圧縮器、分析光用フェムト秒レーザーシステム、測定光学系から構成される。フォトカソード RF 電子銃では、電子ビームを発生するため Nd: YLF ピコ秒レーザーの第 4 高調波を用いて銅カソードを励起した。発生した電子ビームを RF 電子銃とライナックで 32 MeV まで加速し、磁気パルス圧縮器により約 500 fs の電子ビームまでパルス圧縮を行い、サンプルに入射した。電子ビーム照射の繰り返しは 10 Hz である。また、分析光は Ti: Sapphire フェムト秒レーザーをスペクトラフィジックス社製の光パラメトリックアンプ (OPA) TOPAS を用いて目的の波長に変換したものを用いた。さらに、レーザーの位置の安定化のために、TEM Messtechnik 社製のビームアライナを用いた。ビームアライナとは、主光路から分岐した光線を 2 つの位置検出器 (PSD) で測定し、位置情報と角度情報をフィードバックしてレーザーの位置調整を行うものである。これにより過渡吸収測定のス/N 比の向上に成功した。本システムでは、検出器やオシロスコープの応答時間以内の高速反応を観測するために、電子ビームに対して分析光の入射タイミングを少しずつ変化させて過渡吸収の時間変化を得るストロボスコピック法を用いた。

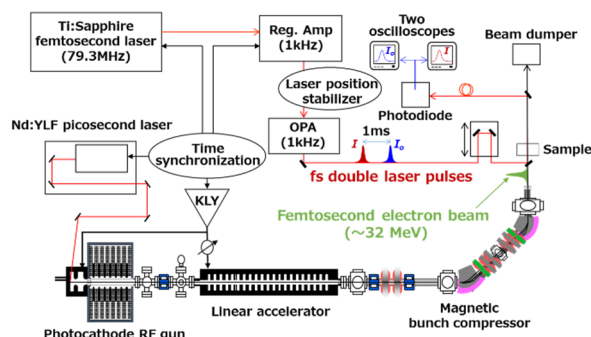


Figure 2: Schematic diagram of a femtosecond pulse radiolysis system.

上記のフェムト秒パルスラジオリシスの測定システムにポンプ用のレーザーラインを導入し、フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスを構築した。本システムでは、電子線照射によって生成した RH<sup>+</sup>を励起光照射により RH<sup>•+</sup>へと励起する。この手法を用いて、RH<sup>+</sup>の過渡吸収時間変化を測定し、励起光照射に対する応答を観測した。図 1 に示すように、RH<sup>+</sup>は 850 nm 付近に吸収帯をもつため、Ti: Sapphire フェムト秒レーザーの基本波 (800 nm) を用いて励起、観測を行った。図 3 にフェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスの光学系の概略図を示す。800 nm のレーザーをビームスプリッターで二つに分け、一方を励起光、他方を分析光として試料に入射した。ビームスプリッターによって分割された反射光 (励起光) と透過光 (分析光) の強度比は 3:1 であった。また、励起光と分析光はそれぞれ独立の光学遅延装置によってサンプルへの入射時刻を調整した。励起光やその散乱光が光吸収測定に影響を及ぼさないように、遮蔽体や ND フィルターを用いて光強度を調節した。

サンプルには Aldrich 製の無水ドデカンを用い、サンプルセルには光路長が 10 mm の石英セルを用いた。また、測定を行う前にアルゴンバブリングにより脱酸素した。

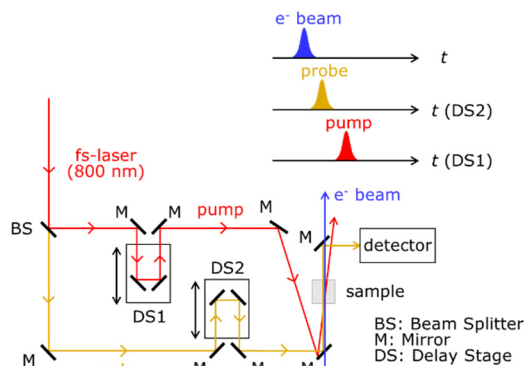


Figure 3: Schematic diagram of an optical system of a femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis.

### 3. 実験結果

フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスにより測定したドデカン<sup>n</sup>の 800 nm における過渡吸収時間変化を図 4 に示す。図 4 (a) は電子線照射後 60 ps に励起光を照射した場合の過渡吸収時間変化、図 4 (b) は電子線照射後 150 ps に励起光を照射した場合の過渡吸収時間変化を示している。また、比較のために励起光を照射しない場合の過渡吸収時間変化を併せて示した。いずれの場合も、励起光照射の時刻で  $\text{RH}^+$  による過渡吸収が一時的に減少する挙動を観測した。これは、励起光照射により  $\text{RH}^+$  が励起されたためである。 $\text{RH}^+$  が  $\text{RH}^{++}$  に励起され、 $\text{RH}^{++}$  から  $\text{R}^{\cdot}$  に分解が起こるならば、 $\text{RH}^{++}$  から  $\text{RH}^+$  に脱励起する分の一部が分解し、 $\text{R}^{\cdot}$  となる。

そのため、 $\text{RH}^+$  による過渡吸収は励起光を照射しない場合の過渡吸収までは回復しないと考えられる。本実験では、測定のス/N 比が十分でなく、この過渡吸収の回復に関しては議論できなかった。今後、S/N 比の向上や、励起光の強度を上げることにより、過渡吸収の回復について確認したい。

また、分析光の波長を 240 nm にして  $\text{R}^{\cdot}$  の過渡吸収時間変化の観測をしたいと考えている。分析光の波長を 240 nm にした場合に得られると考えられる過渡吸収時間変化を  $\text{RH}^+$  による過渡吸収時間変化と併せて図 5 に示す。 $\text{R}^{\cdot}$  を観測した場合、励起光照射によって生成した  $\text{RH}^{++}$  からの分解により、収量が増加することが予想される。この  $\text{R}^{\cdot}$  の励起光に対するキネティクスから、 $\text{RH}^{++}$  の分解過程への寄与の解明が期待できる。

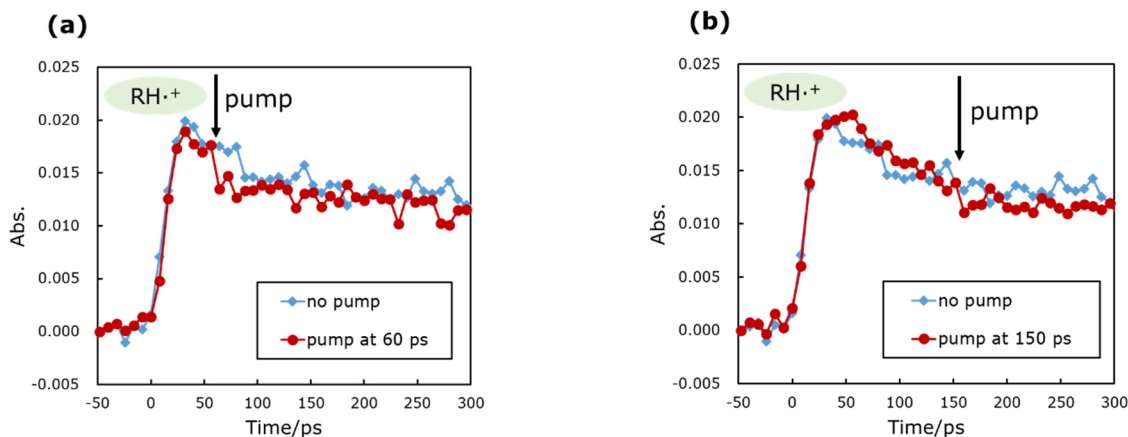


Figure 4: Time profiles of the transient absorption of *n*-dodecane observed at 800 nm by the femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis without and with pump laser irradiation in (a) 60 ps and (b) 150 ps after electron beam irradiation. (Experimental conditions:  $\lambda_{\text{pump}}$ : 800 nm;  $\lambda_{\text{probe}}$ : 800 nm; Optical path length: 10 mm;  $\text{PW}_{\text{pump}}$ : 34-44  $\mu\text{W}/\text{pulse}$ ).

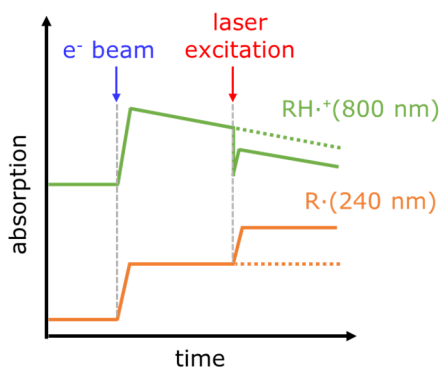


Figure 5: Time profile of the transient absorption due to  $\text{RH}^+$  and  $\text{R}^{\cdot}$  observed by a femtosecond electron beam-laser pulse radiolysis.

### 4. 結論

従来のフェムト秒パルスラジオリシスにレーザーによるポンプ手法を導入し、フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスの測定システムを構築した。フェムト秒電子線・レーザー複合照射パルスラジオリシスにより  $\text{RH}^+$  の過渡吸収時間変化を測定した結果、励起光照射により  $\text{RH}^+$  が励起され、 $\text{RH}^+$  による過渡吸収が一時的に減少する挙動を観測した。今後は分析光の波長を 240 nm とし、 $\text{R}^{\cdot}$  の過渡吸収時間変化の観測を行いたい。

### 参考文献

- [1] S. Tagawa et al., Radiat. Phys. Chem., 34, 503, 1989.
- [2] Y. Tabata et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 163, 1986.
- [3] T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem., 80, 286, 2011.
- [4] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A, 629, 6, 2011.