

紫外-可視-近赤外フェムト秒パルスラジオリシスによる 放射線化学初期過程の研究

STUDY OF INITIAL PROCESS OF RADIATION CHEMISTRY USING UV-VIS-NIR FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS

近藤孝文^{#,A)}, 西井聡志^{A)}, 山嵜優^{A)}, 樋川智洋^{A)}, 神戸正雄^{A)},
菅晃一^{A)}, 楊金峰^{A)}, 法澤公寛^{A)}, 田川精一^{A)}, 吉田陽一^{A)},
Takafumi Kondoh^{#,A)}, Satoshi Nishii^{A)}, Suguru Yamaso^{A)} Tomohiro Toigawa^{A)}, Masao Gohdo^{A)}
Koichi Kan^{A)}, Jinfeng Yang^{A)}, Kimihiro Norizawa^{A)} Seiichi Tagawa^{A)}, Yoichi Yoshida^{A)},
^{A)} The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Abstract

Measureable wavelength of femtosecond pulse radiolysis system was expanded 2000 nm in near infrared region to 240 nm in ultra violet region. By stabilization of measurement system, signal to noise ration in absorbance measurement was improved and 1 mOD can be measured. In various material such as water, alkanes, and polymers. spectral change and time profile of active species on radiation induced initial process can be measured in femtosecond time region. Especially in dodecane, time profile on progressing of geminate ion recombination. In this paper, derivative effect for in application of ultra short electron beam which was generated by a photocathode rf gun linac.

1. 加速器と放射線化学初期過程

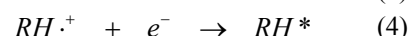
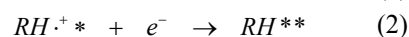
加速器が発生した電子ビームは、工業、医療、農業、エネルギー産業など様々な分野で活用されているが、様々な種類の放射線が種々の材料中で引き起こす現象は完全に理解されているわけではない。応用技術を進展させていくためには、放射線が物質中で引き起こす現象を根本から解明する必要がある。それ故に、加速器技術の更なる発展と、より高品質かつ極限条件の電子ビームが必要となっている。

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の高品質の電子ビームを発生する。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。[1]フォトカソード高周波電子銃の特徴の一つは、ピコ秒より短い超短パルス電子ビームが発生できることである。

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発点から解明する事を目指して、パルスラジオリシスシステムを進展させている[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。パルスラジオリシスの時間分解能は、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]。

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

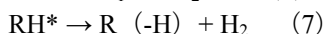
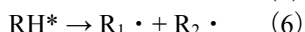
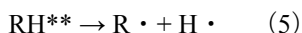
化学過程を解明する必要がある、これまでもよく研究されている。[2, 3] また、最も単純な高分子のモデル化合物としても重要である。これまでに我々は、ドデカン中のラジカルカチオンの時間挙動を波長 800 nm で測定した結果から、ラジカルカチオンの前駆体として励起ラジカルカチオンを提案した。[4, 5] 提案した放射線化学初期過程は、励起ラジカルカチオン(RH^{+*})、ラジカルカチオン(RH⁺)、電子(e⁻)、励起状態(RH*)のようなアルカン(RH)中の初期活性種を用いて、以下の様に記述できる。



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ニート対が、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ニート再結合する(2)。励起ラジカルカチオンは 3 ps の寿命でラジカルカチオンへと緩和(3)する。緩和により生成したラジカルカチオンと電子は従来通りにジェミニートイオン再結合する(4)。しかし、現在までに励起ラジカルカチオンは直接観測されていない。

上記の放射線化学反応に加えて、これまでに考えられてきたドデカンの放射線分解は、ジェミニートイオン再結合による高励起状態からの水素原子放出(5)、炭素鎖切断(6)、励起状態からの水素分子放出とアルケンの生成(7)が考えられてきたが、電子線照射の場合に、ジェミニートイオン再結合に対応する数 100 ps からナノ秒に至る長時間領域でのアルキルラジカル生成挙動は観測されていない。[6]

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



本研究の目的は、フェムト秒パルスラジオリシスシステムを近赤外から紫外領域まで拡張し、電子、ラジカルカチオン、励起状態、アルキルラジカルの過渡吸収時間挙動を観測し、ドデカンの放射線化学初期過程とアルキルラジカル生成過程の関係を解明することである。

2. フェムト秒パルスラジオリシスとモンテカルロシミュレーション

2.2 フェムト秒パルスラジオリシス

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、分析光用のスペクトラフィジックス社製波長可変フェムト秒レーザーシステム、時間同期システム、光吸収測定システムから構成される。パルスラジオリシスに使用した典型的な電子ビーム、1 nC/pulse の電荷、10 Hz 繰り返し、パルス 500 fs (r.m.s.) の 32 MeV を発生し、試料に照射した。[1] 様々な種類の活性種を測定するために、Optical Parametric Amplifier (OPA) TOPAS を用いることにより分析光源の波長を 200 - 2000 nm に拡張した。分析光は、光学遅延路を通して試料中に電子線と同軸に入射し、バンドパスフィルターにより分光され、Si-APD および InGaAs-APD で検出した。振動とドリフトのような長周期変動が影響する場合、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ることにより、周期よりも低周波の変動成分を低減した。[1,4,5] 一方、波長によって速い強度変動が出現したので、この影響を低減するために、ダブルビーム法を用いた。ダブルビーム法では同一の分析光パルスを分岐して、シグナルとリファレンスに用いた。光吸収測定には、分析光の強度と位置の安定性が重要であるので、フィードバック制御であるレーザービームアライナを導入した。しかし、分析光源の TOPAS の波長域に対してフィードバック機器は対応しきれないので、TOPAS に入射する 1 kHz 800 nm 光をフィードバック制御することにより、広帯域での分析光の安定化を図った。

アルドリッチ製 *n*-ドデカン(*n*-C₁₂H₂₆)と、電子捕捉剤として和光純薬製四塩化炭素(CCl₄)、両捕捉剤として東京化成製のビフェニルを使用した。全ての溶液は、アルゴンガスでバブリングにより脱酸素し、石英セルに準備した。

2.2 ジェミネートイオン再結合シミュレーション

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ールコフスキー方程式

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\nabla^2 w + \frac{1}{k_B T} \nabla w \nabla V(r) \right) \quad (8)$$

で記述される。ここで w , D , k_B , T , $V(r)$ は、ジェミ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。(8) 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 (9) に示した。

$$\Delta r = \sqrt{6D\Delta t n} + \mu E \Delta t \quad (9)$$

ここで、 r , Δt , n , μ , 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。本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. 結果と考察

3.1 ラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合と初期イオン化 G 値

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 Fig. 1 中に点で示し、励起ラジカルカチオンを考慮したジェミ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。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よく一致しており、これはラジカルカチオンと電子がジェミネートペアであり、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。一方 20 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、電子線照射により時間分解能以内に生成され、その後シミュレーションと同じジェミネート減衰した。一方のラジカルカチオンは、生成挙動が電子よりも遅く、20 ps 以内の時間領域では電子の時間挙動と一致せず、先駆体を考慮したシミュレーションでよく説明できた。これまで初期ジェミ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が不一致であることから、励起ラジカルカチオンが強く支持された。

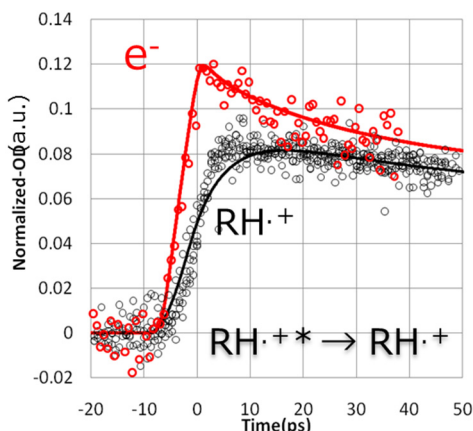


Figure 1: Missing absorption of positive ion in initial geminate pair: electron and radical cation observed at 1200 nm and 800 nm respectively.

今回、ビフェニル-ドデカン溶液の 800 nm 過渡吸収のビフェニル濃度依存性を測定した結果[5] を再考察した。定量的な議論をするために、モンテカルロシミュレーションと、ドデカンラジカルカチオン、励起状態、ビフェニルラジカルカチオン、ビフェニルラジカルアニオンの吸収帯の重なりを考慮した。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{RH^{+*}800nm} \\ = \varepsilon_{\phi_2^{+*}670nm} \times R \left(\frac{\varepsilon_{\phi_2^{+*}800nm}}{\varepsilon_{\phi_2^{+*}670nm}} \right) \times R \left(\frac{\varepsilon_{RH^{+*}800nm}}{\varepsilon_{\phi_2^{+*}800nm}} \right) \quad (10) \\ = 13950 M^{-1} cm^{-1} \end{aligned}$$

ビフェニルラジカルカチオンのスペクトルとモル吸光係数が既知であることから[7]、ドデカンラジカルカチオンの 800 nm におけるモル吸光係数を $13950 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$ と求めた。モル吸光係数が得られれば、ラジカルカチオンの生成 G 値が以下の式で得られる。

$$G(t) = \frac{OD(t)}{\varepsilon_{RH^{+*}800nm} \cdot Gy \rho l} \quad (11)$$

ここで、 $G(t)$ はラジカルカチオンの時刻 t における G 値、 ε はラジカルカチオンの 800 nm におけるモル吸光係数、 Gy は吸収線量、 ρ は密度、 l は光路長をそれぞれ表す。モル吸光係数と線量測定、モンテカルロシミュレーションから、ラジカルカチオンのダイナミクスを明らかにし、ドデカンの初期イオン化 G 値を 4.7 と見積もった。

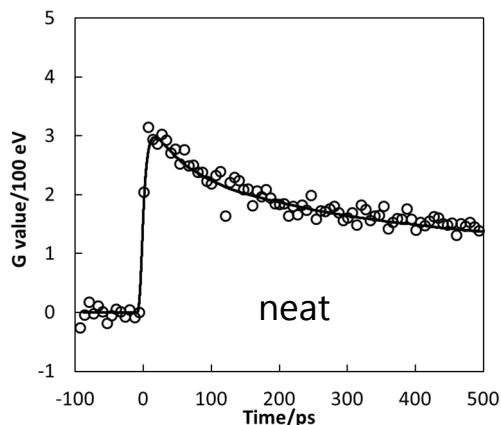


Figure 2: Time dependent G-value of radical cation in n-dodecan.

3.2 超高速電子移動

電子の放射線化学初期過程とダイナミクスを解明するために電子捕捉剤である四塩化炭素(CCl_4)と両捕捉剤であるビフェニルを用いて、ドデカン溶液中の電子の過渡吸収を近赤外フェムト秒パルスラジオリスを用いて 1380 nm と 1200 nm でそれぞれ四塩化炭素とビフェニルの濃度を変えて測定した。Fig3 に 0 mM、10 mM、50 mM、100 mM のビフェニル-ドデカン溶液中で波長 1200 nm で測定した電子の時間挙動をドットで示した。その結果、ドデカン中の電

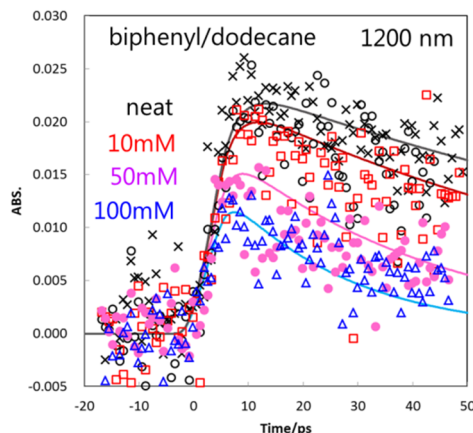
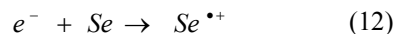


Figure 3: Biphenyl concentration dependence of time profiles of electron observed at 1200 nm.

子のジェミネート減衰と比較して、電子捕捉剤がある場合、捕捉剤濃度の増大につれて電子の減衰は速くなり、また初期収量も減少した。電子捕捉剤 (Se) がドデカン中に存在する場合、次の電子捕捉反応 (12) が加わる。



この反応により、電子は四塩化炭素やビフェニルに捕捉され、速やかに Cl⁻やビフェニルラジカルアニオンに転換される。Cl⁻は観測できないが、ビフェニルラジカルアニオンは、415 nm に大きな吸収ピークを持つことがよく知られている。ビフェニル-ドデカン溶液の 415 nm 過渡吸収のビフェニル濃度依存性を測定した結果を Fig.4 に示した。415 nm 過渡吸収

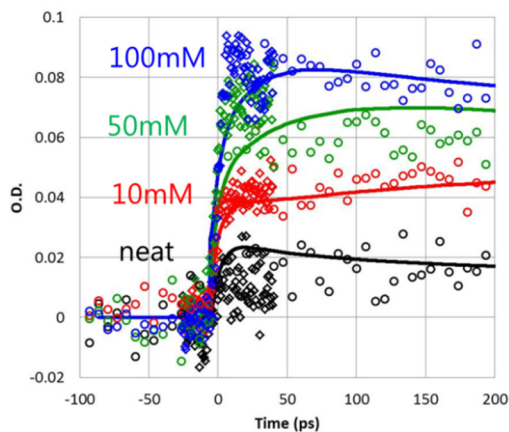


Figure 4: Formation behaviors of biphenyl radical anion observed at 415 nm in n-dodecane.

にはドデカンラジカルカチオンの重なるの寄与があると考えられるが、主要な活性種はビフェニルラジカルアニオンであり、非常に高速なビフェニルへの電子移動が観測された。低濃度領域では拡散による捕捉剤との反応による減衰の増大が主要であり、高濃度の捕捉剤による初期収量の減少は、明らかに前駆体もしくは光吸収を示さない異なった状態の電子との反応を示している。反応式 (12) における電子は、通常は熱化電子を意味しているが、熱化電子の溶媒中でのダイナミクスはまだ解明されていない。今回までに得られた種々の実験結果を説明するために、Fig.5 に示したような熱化した電子は非常に短い時間、非極性溶媒中の浅いポテンシャルに散乱され、その後トラップされ光吸収を示すと同時に、拡散して捕捉剤と反応して減衰するというモデルを提案する。ビフェニルラジカルアニオンの生成挙動と電子挙動のビフェニル濃度依存性から、観測している捕捉電子捕捉剤の反応速度定数は $3.5 \times 10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、初

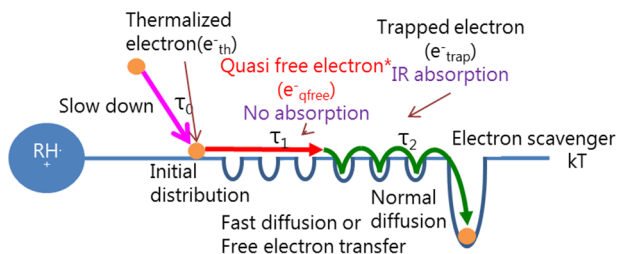


Figure 5: Proposed new model of ionized electron to transfer scavenger.

期収量減少から求めた光吸収しない前駆状態の電子と捕捉剤の反応速度定数は、 $2 \times 10^{12} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ と見積もられた。

3.3 アルキルラジカルの生成過程

フェムト秒パルスラジオリシスにより波長 240 nm で測定した過渡吸収の測定結果を Fig.6 に示した。

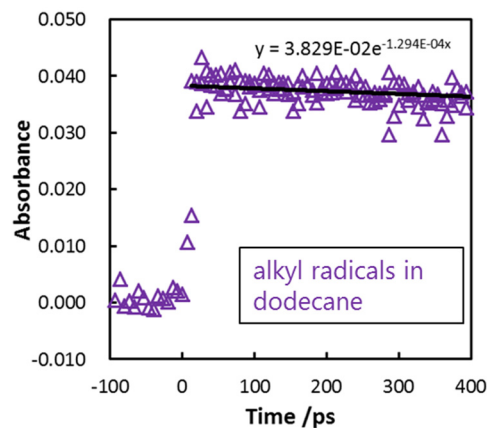


Figure 6: Time profile of alkyl radicals in n-dodecane in sub-nanosecond time region.

この波長では石英セルの過渡吸収が相対的に大きかったが、S/N よく測定することにより、石英セルの過渡吸収の差分を取り、アルキルラジカルのモル吸光係数は $480 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ と小さいが、時間挙動を得ることができた。アルキルラジカルは、時間分解能である 20 ps 以内に急激に生成し、それ以降は生成が見られなかった。これまでの放射線化学初期過程のアルキルラジカル生成モデル (4) ~ (7) では、この急激な生成挙動を説明できず、また、ピコ秒からナノ秒にわたる再結合によるゆっくりとした生成挙動も観測されなかった。

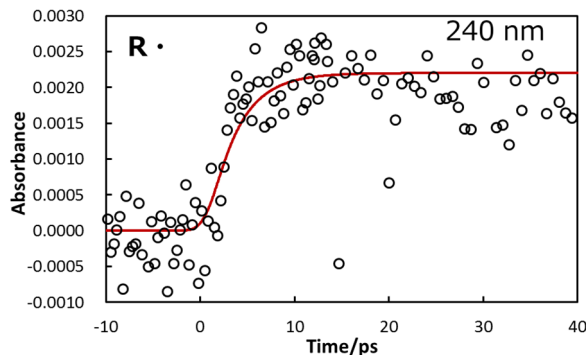


Figure 7: Formation behavior of alkyl radicals observed at 240 nm.

アルキルラジカルの生成過程を解明するために、1 mm セルを用いて時間分解能を向上し測定を行った。石英セルの過渡吸収を差分したアルキルラジカルの時間挙動を Fig.7 に示した。アルキルラジカル

の生成挙動は、ラジカルカチオンの生成挙動とよく一致した。また、1 次の指数関数的生成を仮定したところ 3 ps の生成時定数を得た。この生成時定数は、励起ラジカルカチオンの寿命とほぼ一致した。これらの実験結果は、近年提案している励起ラジカルカチオンからの直接分解が主要過程であることを示している。

4. まとめ

フェムト秒パルスラジオリシスの測定波長を 240 - 2000 nm に拡張した。加えて過渡吸収の測定精度を向上し、1 mOD が観測可能となった。拡張したフェムト秒パルスラジオリシスシステムを用いて、ドデカン中の電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合およびアルキルラジカルの生成過程を研究した。ドデカンの初期イオン化 G 値を 4.7 と求めた。またドデカン中の放射線化学初期過程と放射線分解過程をつなげる重要な知見を得た。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多くの重要な成果を得ることができた。

謝辞

本研究は文部科学省科研費 24710094, 21226022 により助成されました。また、産業科学研究所量子ビーム科学研究施設の加速器を利用しました。

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. P. Holland et.al., Nucl. Instrum. Meth. 153(1978)7589-593.
- [3] A. Shkrob et.al., Elsevier, Amsterdam (2001)175.
- [4] T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida, Radiat. Phys. Chem., 80, 286-290 (2011).
- [5] T. Kondoh, et.al., Radiat. Phys. Chem., 84, 30-34, (2013).
- [6] Tagawa, et.al., Radiat. Phys. Chem. Vol. 34, No.4, pp.503-511, 1989.
- [7] Hara, et. al., J. Phys. Chem. A , 109, 9831-9835, 2005.