

フォトカソード RF 電子銃加速器を用いた紫外フェムト秒パルスラジオリシスシステムの開発

Development of ultra-violet femtosecond pulse radiolysis system based on a photocathode rf electron-gun linac

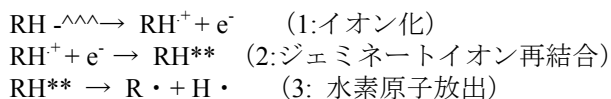
近藤孝文^{#A)}, 室屋裕佐^{A)}, 井河原大樹^{A)}, 樋川智洋^{A)}, 法澤公寛^{A)}, 神戸正雄^{A)},
菅晃一^{A)}, 楊金峰^{A)}, 小林仁^{A)}, 小方厚^{A)}, 田川精一^{A)}, 吉田陽一^{A)},
Takafumi Kondoh^{#A)}, Yusa Muroya^{A)}, Taiki Igahara^{A)}, Tomohiro Toigawa^{A)}, Kimihiro Norizawa^{A)}, Masao Gohdo^{A)},
Koichi Kan^{A)}, Jinfeng Yang^{A)}, Hitoshi Kobayashi^{A)}, Atsushi Ogata^{A)}, Seiichi Tagawa^{A)}, and Yoichi Yoshida^{A)}
^{A)}The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Abstract

Two important radical species of alkyl radical (R·) and hydroxyl radicals (OH·) in nuclear fuel reprocessing or radiation cancer therapy have absorption bands around the 250 nm in Ultra-violet region. Despite the OH· and R· are important active species in the radiation chemistry, since those absorption coefficients are small and lack of time resolution of pulse radiolysis, a direct study of the reaction dynamics has been difficult until now. In order to elucidate the formation and reaction with solutes, measurable wavelength was extended to ultraviolet of the femtosecond pulse radiolysis system using a photocathode RF gun accelerator. Problems of ultraviolet femtosecond pulse radiolysis measurement, the time dependent behaviors of R· and OH· are reported.

1. はじめに

放射線化学は、原子力産業、次世代リソグラフィや放射線治療でますます重要となっている。原子力産業における使用済核燃料のPUREX法再処理では様々な化学プロセスが行われ、トリブチリン酸化合物 (TBP) 抽出剤およびその溶媒であるドデカンは強い放射線にさらされ、放射線分解を引き起こす[1]。ドデカンの放射線分解の主要な反応を以下に示した。ドデカンはイオン化によりラジカルカチオンと電子を生成し (1)、それらのジェミネート再結合により励起状態となり (2)、励起状態が水素原子を放出 (3) することにより、ドデカンの放射線分解と水素発生に関連するドデカンアルキルラジカル (R·) も生成すると考えられており[2]、それらの生成および反応挙動を解明する必要がある。



また、半導体リソグラフィでは、これまで紫外レーザー光源によりレジスト材料中にパターン形成を行ってきたが、次世代半導体リソグラフィでは加工の微細化のために露光源が短波長化することによりレジスト材料のイオン化を引き起こすので、反応機構がこれまでとは異なって[3]、放射線によるレジスト材料の炭素鎖切断につながる放射線化学初期過程、つまりアルキルラジカル生成 (R·) 過程

(4) などが重要である。



そして、人体に対する放射線影響や、近年発展してきた放射線がん治療では、生体内の水の放射線分解によって生成されたヒドロキシラジカル (OH·) の寄与が大きいので、OH·の放射線化学初期過程を解明することが重要である。イオン化された電子の熱化、解離性電子付着、ジェミネートイオン再結合などの放射線化学初期過程は、原子や分子を高エネルギー電子が通過するアト秒領域から始まると考えられている。これらの放射線が試料中に誘起した活性種の高速度現象を直接観測できる強力なツールとして、パルスラジオリシスがある[4]。

パルスラジオリシス過渡吸収分光法では、パルス化した放射線を試料に照射し、試料中に誘起された活性種による光吸収を分光器またはバンドパスフィルターで分光し、光検出器で検出しオシロスコープで記録する。検出器やオシロスコープの時間分解能を超える高い時間分解能が要求される場合は、ストロボスコピック法 (ポンププローブ法) を用いる。ストロボスコピック法では、パルス分析光を用いて、電子線パルスに対する分析光パルスのタイミングを掃引し、分析光パルスの全光量を積分測定する。この手法により、フォトダイオードやオシロスコープの応答速度に依存しない高い時間分解能の測定が可能となる。ストロボスコピック法パルスラジオリシスの時間分解能を決める要因は、電子線のパルス幅、分析光のパルス幅、電子線パルスと分析光パルスの時間ジッター、試料中の電子線と光の速度差に起因

t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

した時間分解能劣化である。これら高時間分解能のパルスラジオリシス装置開発の困難から、放射線化学初期過程は未だ完全に解明されたわけではない。近年、阪大産研ではフォトカソード RF 電子銃加速器を用いることによりフェムト秒電子線パルスを発生し、最高で 240fs の時間分解能のパルスラジオリシスシステムを開発した。[5] 電子線のパルス幅は、フォトカソード RF 電子銃加速器と磁気パルス圧縮器を用いることにより、最短で 98 fs である。分析光のパルス幅は、フェムト秒レーザーと再生増幅器および波長可変レーザー TOPAS を用いることにより、約 150 fs である。電子線パルスと分析光パルスの時間ジッターは約 60 fs である。本研究の目的は、直鎖ドデカンの放射線分解と水素発生に関与する R・や、水の放射線分解で重要な OH・の放射線化学初期過程を解明するために、フォトカソード RF 電子銃加速器を用いて、フェムト秒パルスラジオリシスシステムの測定波長を紫外領域に拡大し、ドデカンおよび水の過渡光吸収を測定した結果と問題点を報告することである。

2. 実験装置

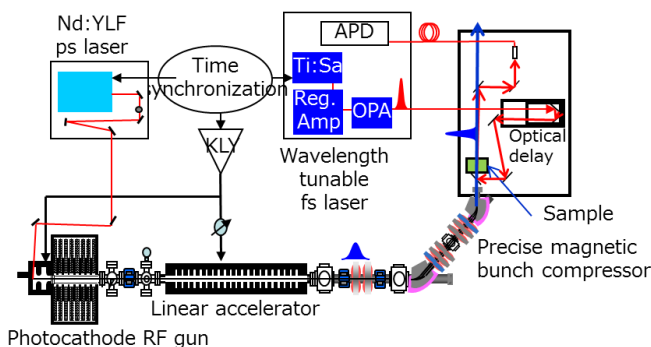


Fig.1 Femtosecond pulse radiolysis system for Ultra-violet

紫外フェムト秒パルスラジオリシスシステムは、Fig.1 に示したように、フォトカソード RF 電子銃加速器、磁気パルス圧縮器、分析光レーザーシステム、時間同期装置、過渡光吸収測定光学系から構成される。ピコ秒 Nd:YLF レーザー (Timebandwidth 社製) の 4 倍高調波 262 nm、パルス幅 5 ps のレーザー光を銅カソードに照射することにより 1 nC、5 ps のパルス電子線を発生した。1.6 cell の BNL-type フォトカソード RF 電子銃が用いられ、電子銃で 5 MeV に加速された。発生した電子線パルスは、2 m 進行波型加速管により 32 MeV まで加速された。加速管では、電子ビームを加速し、更にパルス幅を圧縮するためにエネルギーを変調した。磁気パルス圧縮器は、2 極電磁石 2 台、4 極電磁石 4 台、6 極電磁石 2 台から構成されている。加速管で与えられたエネルギー変調と磁気パルス圧縮器による電子軌道

の調整により、5 ps のパルス幅の入射電子線は、最短で 98 fs の電子線パルスに圧縮され[6]、30 μm のチタンフォイルを通過して、大気中に取り出されて試料に照射した。試料には、光路長 2 - 10 mm の光学研磨した薄板スプラジル製キュベット (英光社製) と Ar 置換した無水ドデカン (Aldrich) および水 (Millipore Milli-Q) を用いた。分析光は、外部同期装置を組み込んだ波長可変チタンサファイアフェムト秒レーザーシステム (Spectra Physics: Tsunami-Spitfire-TOPAS system) を用いて 240 - 260 nm のレーザー光を使用した。分析光は光学遅延路 (Sigma Koki: KST-100X) を通り、試料中に電子線と同軸に入射した。試料を通った光は、バンドパスフィルターにより分光され、光ファイバー (Thorlabs: UM22-600) を通り Si アバランシェフォトダイオード (Hamamatsu: S5345) で検出された。検出された信号は、2 台のオシロスコープ (Lecroy: WaveRunner 6100A) で記録された。電子線と重なる分析光パルスの光強度を I とし、その 1 周期 (1 ms) 前の分析光パルスの光強度を I₀ とする、ダブルパルス法を使用した。光吸収強度は、O.D. = log₁₀(I₀/I) で計算した。ダブルパルス法を用いることにより、ドリフト、振動、気流など 1 kHz 以下の低周波の変動や、検出器の個体差による影響を低減することができた[7]。

3. 結果と考察

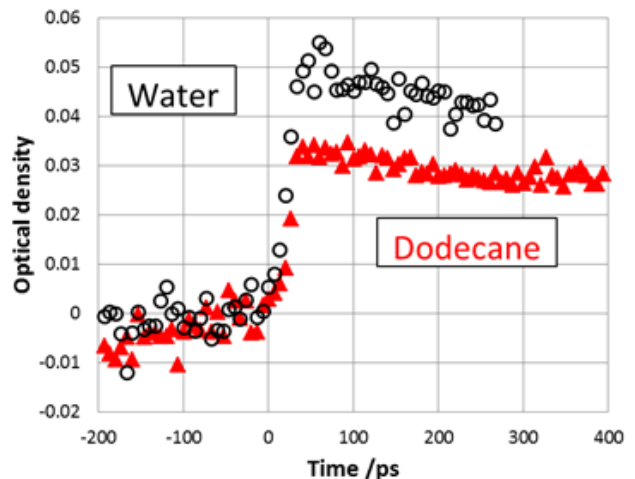


Fig.2 Time dependent behaviors of transient absorption of dodecane(▲)and water(○) at 260 nm

阪大産研フェムト秒パルスラジオリシスシステムにおいて、波長 260 nm で測定した過渡吸収時間挙動の測定結果を Fig. 2 に示した。ドデカンは光路長 1 cm で▲で示し、水は光路長 2 cm で○で示した。R・と OH・共にモル吸光係数は 1000 M⁻¹cm⁻¹ 以下と非常に小さいが、紫外領域で過渡吸収信号の観測に成功した。まず、小さい光吸収を測定するために、時間分解能を犠牲にしてセル長を長くすることによ

り光吸収信号の増大を図って観測することを優先した。フォトカソードが発生する電子パルスは、1 nC/pulse 程度とそれほど高くはないが、エミッタンスは 1 mm-mrad 程度と小さく [5]、これを加速することによりサンプルセルでの電子ビームの収束性が非常に良く高輝度であると考えられ、このことから活性種密度を高く誘起でき、光吸収強度の増大へつなげることができる。フォトカソードが発生する高輝度高エネルギー電子線パルスは、パルスラジオリシス測定に極めて適している。

次に、得られた 260 nm におけるドデカンの過渡光吸収の時間挙動は、ほぼサンプルセル内での電子線と分析光の速度差による時間分解能劣化に起因した 20 ps で急激に生成し、それ以降は生成せずにゆるやかに減衰した。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 (1) ~ (4) では、この急激な生成挙動を説明できず、また、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。これらの実験結果は、新たな活性種[8]や放射線分解機構の存在を示唆している。

また、260 nm での水の過渡光吸収時間挙動は、時間分解能である 30 ps で急激に生成し、100 ps 以内の速い減衰と、数 100 ps 領域の減衰が観測された。OH・のモル吸光係数は小さいが 2 cm の光路長を用いることにより過渡光吸収の観測に成功した。しかし今回は、2 cm の光路長を得るために、光路長 1 cm のセルを 2 本直列で用いた。このためセルの窓材を 4 枚透過しているという問題がある。

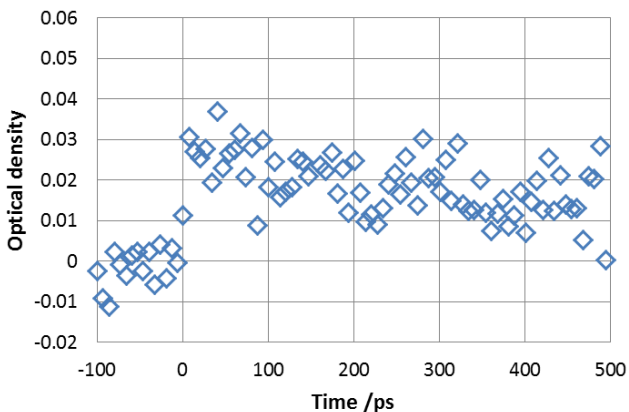


Fig.3 transient absorption of sample cell windows (◇) at 260 nm

図 3 に石英セル窓材の波長 260 nm での過渡光吸収時間挙動を示した。紫外領域では石英セル自身の過渡吸収が生じて問題となる。さらに加えて、ドデカンの場合では、放射線分解で生じる炭素間 2 重結合を持つアルケンなどが定常光吸収を持つので、これらの繰り返し照射による蓄積が問題となる。

4. 結論

フォトカソード RF 電子銃加速器と波長可変フェムト秒レーザーによる 260 nm 光を用いることにより、観測波長 260 nm でドデカンおよび水の過渡光吸収の観測に成功した。水の場合、260 nm では OH ラジカルと水和電子の両方が観測された。R・と OH・共にモル吸光係数は $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下と非常に小さいが、紫外領域で過渡吸収信号の観測に成功した。フォトカソードが発生する電子パルスは、1 nC/pulse 程度とそれほど高くはないが、エミッタンスは 1 mm-mrad 程度と小さく、これを加速することによりサンプル位置での電子ビームの収束性が非常に良く高輝度であると考えられ、このことから活性種密度を高く誘起でき、光吸収強度の増大へつながり観測できたと考えられる。フォトカソードが発生する高輝度高エネルギー電子線パルスは、パルスラジオリシス測定に極めて適している。

しかし、同時にサンプルセル石英ガラスの過渡吸収も観測され無視できなかつた。透過面の石英ガラスを光学研磨して 0.3 mm 厚のセルを用いたが、完全に除外することはできなく問題が残った。

5. 謝辞

この研究は、文部科学省の科学研究費補助金 (24710094, 21226022) により補助されました。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、同施設の山本保さん、末峰昌二さんの協力をうけました。また、放射線化学初期過程について、勝村庸介教授、鷲尾方一教授から多くの助言を頂きました。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. P. Holland et al., Nucle. Instrum. Meth. 153(1978)7589-593.
- [2] I. A. Shkrob et al., Elsevier, Amsterdam (2001)175.
- [3] K. Okamoto et al., Radiat. Phys. Chem. 76, (2007)818-826.
- [4] Y. Yoshida et al., Nucle. Instrum. Meth. A, 327(1993)41-43.
- [5] J. Yang et al., Nucle. Instrum. Meth. A629(2011)6-10.
- [6] J. Yang, et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 556. (2006) 52-56.
- [7] J. Yang et al., Radiat. Phys. Chem. 78, (2009)1164-1168.
- [8] T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem.80(2011)286-290.