

[13P-47]

Primary Process of Scintillation Mechanism Studied with Femtosecond Laser Synchronized Pulse Radiolysis

Kouji KASEDA^{*)}, Akinori SAEKI, 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

In order to investigate primary processes of scintillation mechanism, dynamics of solute-solvent system studied with femtosecond laser synchronized pulse radiolysis developed at the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University. The time-dependent behavior of short-lived intermediates was analyzed by the Smoluchowski equation based on the diffusion theory.

レーザー同期ピコ秒パルスラジオリシス法による シンチレーションメカニズムの初期課程の研究

1. はじめに

放射線が物質に入射した際におこる発光（シンチレーション）はビーム診断に非常に有効であり、AF995R(Desmarquest 社)のようなセラミック等のシンチレータもしくはスクリーンモニタとして多くの加速器で用いられている。シンチレーションメカニズムの理解は正確なビーム診断やあらたなモニターの開発にとって非常に重要である。我々はこれらの過程の詳細を明らかにするために溶質-溶媒系を用い、シンチレーションメカニズムの研究を開始した。

放射線化学初期過程を解明するうえで有力な手段の一つにパルスラジオリシス法がある。パルスラジオリシス法とはパルス状の電子線を物質に照射することによって生成した短寿命中間活性種（ラジカル、イオン種、励起状態等）の吸収、発光を測定することにより分析する方法である。ナノ秒パルスラジオリシスとレーザー同期ピコ秒パルスラジオリシスを用いて、ナノ秒、ピコ秒領域の反応過程の解明を試みた。

^{*)} Kouji KASEDA, 06-6879-8511

kaseda03@sanken.osaka-u.ac.jp

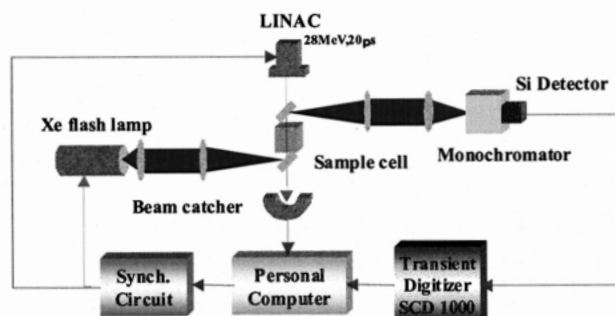


図1. ナノ秒パルスラジオリシス装置

2. パルスラジオリシス装置

2. 1 ナノ秒パルスラジオリシス装置

図1にナノ秒パルスラジオリシスシステムを示す。励起源として阪大産研L-band ライナックからの電子線（パルス幅約8 ns、エネルギー28MeV）を用い、分析光としてXeフラッシュランプを使用しており、ナノ秒時間領域の放射線誘起反応を簡易に測定することができる。このシステムは他に、Monochromator、Si pin-photo detector、Transient Digitizer、コンピューターから構成されている。分析光にXeフラッシュランプからのマイクロ秒のパ

ルス幅を持つ光パルスを用い、パルスの平坦部で分光を行う。サンプルセルを通過した光は Monochromator で分光した後、Si detector で測定される。ライナックと Xe フラッシュランプは同期回路によって同期化されている。測定可能波長領域は約 300nm~1600nm である。また、ビームの変動の影響を補うために、Beamcatcher で電荷の測定を行っている。これらの機器はすべてコンピューターで制御を行っている。

2. 2 ピコ秒パルスラジオリシス装置

図2にピコ秒白色光パルスラジオリシスシステムを示す。励起源として阪大産研L-band ライナックからの単パルス電子線（パルス幅約 20ps、エネルギー28MeV）を用い、分析光としてチタンサファイアレーザーからの基本波（パルス幅 60fs）を水セルに集光させることによって得られる白色光（パルス幅 200fs、測定可能波長領域 350nm~1000nm）を用い、ストロボスコピック法により高時間分解能を得ている。ストロボスコピック法とはパルス状の電子線でサンプルを励起し、パルス状の分析光で吸収分光を行う方法である。両者の時間差を変化させ、測定を繰り返すことにより中間活性種の濃度の時間変化を測定することができる。この方法の特徴として時間分解能が測定機器の時間分解能に依存せず、励起源と分析光のパルス幅、励起源と分析光の時間ジッターのみで決まるので高時間分解能を得ることができる。

レーザーシステムは Ar-Ion レーザー、チタンサファイアレーザー、Nd:YAG レーザー、再生増幅器から構成されている。再生増幅された基本波は Optical delay を通過し、水セルに集光される。そこで白色光に変換され、サンプルセル中を通過した後、Monochromator, Si detector に導かれ検出される。

レーザーとライナックは共通のマスターオシレーターを使用することにより、RF レベルでの同期を行っている。これらのシステムは GPIB に接続され、

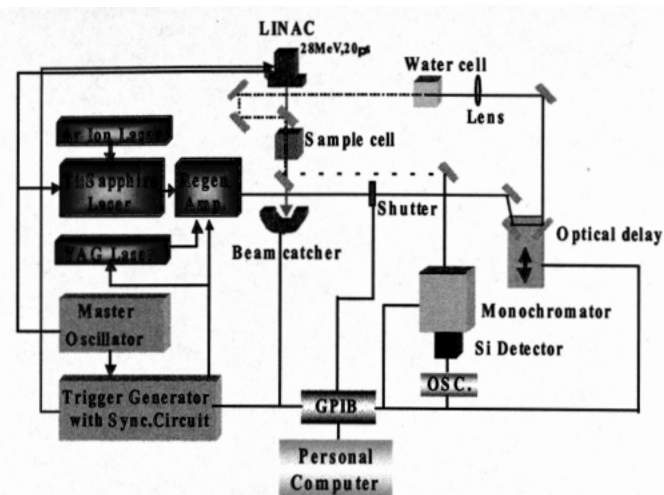


図2. ピコ秒パルスラジオリシス装置

コンピューター制御されている。このシステムの時間分解能は約 30ps である。

3. 実験と測定結果

3. 1 ナノ秒領域における測定結果

図3にナノ秒パルスラジオリシス法で得られた 100mM ビフェニルシクロヘキサン溶液中での過渡吸収スペクトルを示す。360nm、380nm、410nm にそれぞれビフェニル三重項状態、ビフェニルカチオンラジカル、ビフェニルアニオンラジカルの吸収が観測された。360nm では立ち上がり、380nm、410nm では減衰が見られ、特に 360nm のビフェニル励起三重項状態が立ち上がるにつれて、410nm のビフェニルアニオンラジカルの減衰が見られた。す

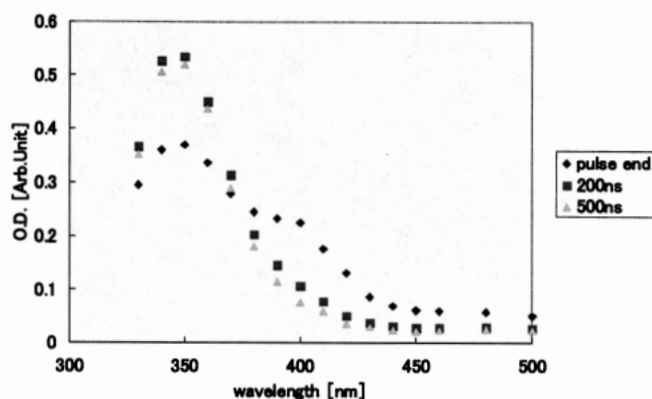


図3. ナノ秒パルスラジオリシス法を用いたビフェニルシクロヘキサン溶液中での過渡吸収スペクトル ◆、■、▲等はパルス照射後、200ns、500ns 後

なわちピフェニルカチオンラジカルとピフェニルアニオンラジカルの再結合によってピフェニル励起三重項状態が生成していることが推測される。さらに速い時間領域における現象を行うためにピコ秒パルスラジオリシス法を用いた。

3. 2 ピコ秒領域における測定結果

ナノ秒の結果より、他の中間活性種（カチオンラジカル、励起状態）の影響の少ない 420nm においてピフェニルアニオンラジカルの時間挙動を測定した。また、電子捕捉剤である系においても測定を行った。その結果を図4に示す。◆はピフェニルシクロヘキサン溶液系での時間挙動、▲は四塩化炭素を添加した系の時間挙動を示す。四塩化炭素を添加した系は吸光度が小さくなっている。したがって、電子の捕捉によりピフェニルアニオンの生成が妨げられていることがわかる。

3. 3 Smoluchowski 方程式による解析

先に示したピフェニルアニオンの時間挙動は Smoluchowski 方程式による解析が可能である。一般に、溶媒中に電子線が入射するとイオン化によってカチオンラジカルと電子が生成される。この電子はカチオンラジカルによるクーロン相互作用によって再結合し、励起状態が形成される。この再結合をジェミネートイオン再結合と呼び、放射線化学初期

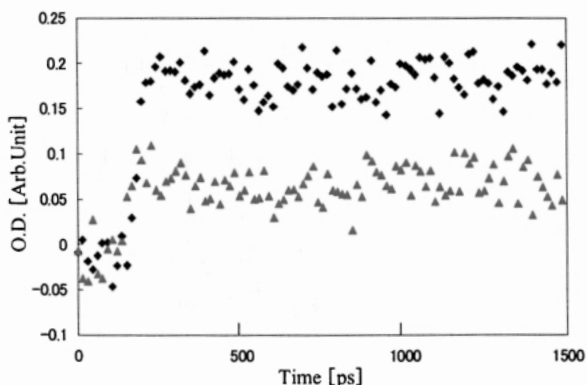


図4. ピコ秒パルスラジオリシス法を用いたピフェニルアニオンラジカルの時間挙動 ◆はピフェニルシクロヘキサン溶液系での時間挙動、▲は四塩化炭素を添加した系の時間挙動

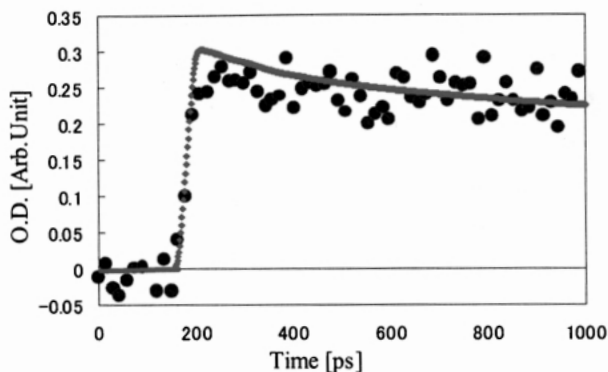


図5. ピコ秒パルスラジオリシス法を用いたピフェニルアニオンラジカルの時間挙動 (●) とシミュレーション結果 (◆)

課程を説明する上で重要である。ジェミネートイオン再結合は拡散理論に基づく Smoluchowski 方程式によって解析した。

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\nabla \left(\nabla W + W \frac{1}{kT} \nabla V \right)$$

W、D、k、V、Tはそれぞれジェミネートイオン対の確率密度関数、イオンの拡散係数の和、ボルツマン定数、クーロンポテンシャル、絶対温度である。溶質を添加することによって形成する、溶媒カチオンと電子、溶質カチオンと電子、溶質アニオンと溶媒カチオン、溶質カチオンと溶質アニオンの4つのペアを考慮し、シミュレーションによる解析を行った。その結果を図5に示す。シミュレーションによる解析結果とピコ秒領域の実験結果を比較すると初期時間領域において不一致な点が見られた。

4. 参考文献

- [1] J.K. Thomas et al., *J. Chem. Phys.* (1968) **48**, 1608
- [2] S. Tagawa et al., *Radiat. Phys. Chem.* (1982) **19**, 125
- [3] M. Tachiya et al., *Radiat. Phys.* (1987) **70**, 4701