

Yosuke Katsumura, Seiichi Tagawa\* and Yoneho Tabata

Nuclear Engineering Research Lab., Fac. of Eng., Univ. of Tokyo

\*Research Center for Nuclear Science and Engineering, Univ. of Tokyo

## ABSTRACT

Fluorescence from excited cycloalkanes produced electron irradiation has been observed. Lifetimes, relative yields and emission spectra of the excited states were obtained. Based on above results, formation process of the excited cycloalkanes is discussed.

序 炭化水素の励起状態は光化学、放射線化学反応において重要な役割を果していることが知られている。芳香族炭化水素の最低励起状態、エキシマーについては従来から多くの報告がなされており、最近では短パルスのレーザーの発達によりますます情報は増している。一方、飽和炭化水素のそれは、吸収が真空紫外領域にあることなどから、長い間よくわからなかった。飽和炭化水素の最低励起状態からの発光は1968年 Lipsky らにより報告され、その発光は200nm付近の領域にある。芳香族炭化水素の最低励起状態に比べると、短波長でしかも発光の量子収率は $10^{-3}$ の程度で約1桁小さい、短波長であることなどから励起源が制約され、その上寿命はナノ秒のオーダーであることからいくつかの報告はなされているものの最終的に精度よく決定できていないのが現状であった。寿命測定のための実験はパルス化水素ランプやX線パルスと光子カウンティングの手法や、最近では $N_2$ レーザーの2光子吸収による励起や3MeV電子線パルスを用いての測定が行われている。励起源のパルス幅と寿命が同程度であることから色々問題があった。

我々は35MeVのピコ秒電子パルスを用いて高時間分解能の測定を行い寿命の決定とともに、放射線照射で生成するシクロアルカンの励起状態の生成プロセスの検討を行った。飽和炭化水素中のイオン化やそれに引き続く再結合の収量や時間スケールについては溶媒の発光やイオンの生成・消滅を観測することにより直接的に調べられてきたが、溶媒そのものの直接の実験は行われていない。ここでは励起状態の蛍光の生成と測定することによりイオン再結合のプロセスについて検討した。

実験 シクロアルカンとしてはシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、システカリンとバイシクロヘキシルを用い、東京化成から入荷した。試料は $H_2SO_4$ で処理し、水洗いし乾燥後、精密蒸留を行い、シリカゲル、活性アルミナのカラムを通し、 $Na$ で脱水を行った。試料は $10^{-5}$  Torr以下に脱気して用いた。蛍光測定はストリークカメラ(HTV, C979)システムと、フォトマル(HTV, 1194UX(UV))とサンプリングオシロ(S-6ヘット、テフトロ)の系で行った。分光器と干渉フィルターで波長は設定し、較正はチエレンコフ光の発光強度の波長依存性( $1/\lambda^2$ )を用いた。測定系は波長が短くなるに従い感度は下がり、200nm付近では300nmの $1/100$ 程度になる。照射は東大35MeVピコ秒電子パルス( $\sim 10$ ps中)で行った。ライフタイムの性能については他の報告を参照された。

結果と議論 パルス照射後250psの各々の発光スペクトルを図1に示す。短波長にゆくほど測定エラーは大きくなるが、Lipskyらの報告の蛍光スペクトルと一致することから、

発光は各々の最低励起状態からのけい光であることがわかる。フォトマルを使って 227nm の発光の時間挙動を調べた結果を図 2 に示す。フォトマルの立ち上りは 250ps であるが時間分解能自身は 600ps であるので実験結果は直接寿命を示さない。さらに溶媒からのチェレンコフ光も重なっている。そこで装置関数(フォトマルの時間分解能)はチェレンコフ光の測定から求め、けい光とチェレンコフ光の寄与を考慮し、次式を用いてシミュレーションした。 $f(t) = \int_0^t g(t') A \cdot d(t-t') dt' + g(t)$

右辺の第一項はけい光の部分で第二項はチェレンコフ光を示す。 $f(t)$ は発光プロフィールの観測値、 $g(t)$ は応答関数; チェレンコフ光測定値、 $A \cdot d(t)$ は  $A \cdot e^{-t/\tau}$  で ( $\tau$ : 寿命) 発光の減衰を示す。シミュレーション結果は図中の点線を示すが実験をよく再現していることがわかる。ここでチェレンコフ光はイソオクタン照射で待てることか出来るが、イソオクタンは既によく知られているように発光の量子収率は  $10^{-5}$  以下でほとんど発光しない。事実我々の測定でもチェレンコフ光以外の発光はみとめられない。これを利用して各溶媒中のチェレンコフ光の基準を定めた。これらの実験結果と今までの種々の手法での寿命の報告を一覧表にしたものが表 1 である。これからわかるように最近になってやっと寿命の値が一致しはじめている。古い報告は試料の精製、測定手法からくる誤差が相当大きかったように思える。寿命、スペクトルを考慮して各々の液体中の励起状態の生成量を検討した結果、生成閾値は、シクロヘキサン < メチルシクロヘキサン < ミステカリン ≒ バイシクロヘキシルの順にあることがわかる。β線定常照射実験の報告も同様の結果が得られておる。しかしながら、アルカンの種類により生成閾値が数倍も異なることについては十分な説明をすることは現在なおできていない。

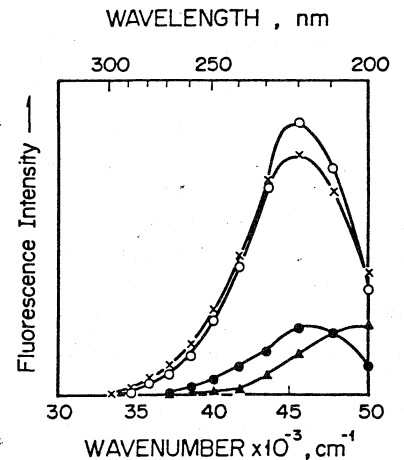


Fig.1 Fluorescence spectra measured by the streak camera 250ps after the electron pulse. cyclohexane methylcyclohexane bi-cyclohexyl cis-decalin

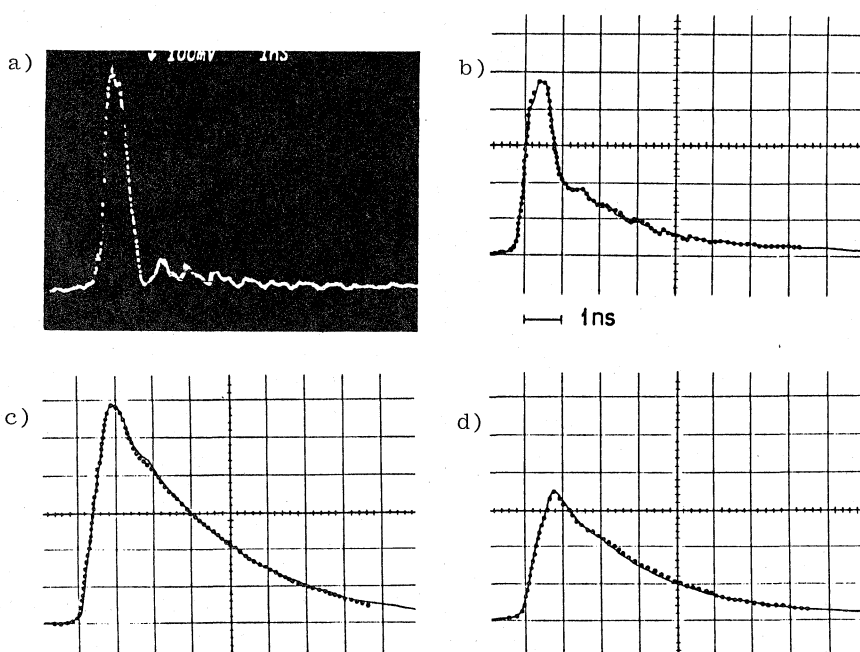


Fig.2 Sampling traces of Cerenkov light; (a) in isooctane and cyclohexane; (b), cis-decaline; (c) and bi-cyclohexyl; (d) at 227nm. Sensitivity of vertical scale; 200mV/div-(a) 500mV/div-(b) 1V/div----(c) 2V/div----(d)

Solid curves are observed traces. Dotted lines in (b)-(d) are simulated ones. Used lifetimes are 1.2ns, 2.1ns, 1.9ns, respectively.

Table 1. Lifetime of excited state of cycloalkanes

	Lifetimes of the lowest excited states						
	0.3 ns	0.68 ± 0.05 ns	0.9 ± 0.1 ns	1.1 ns (2.5 ns*)	0.8 ± 0.1 ns	1.1 ± 0.1 ns	1.2 ± 0.1 ns
cyclohexane	0.3 ns	0.68 ± 0.05 ns	0.9 ± 0.1 ns	1.1 ns (2.5 ns*)	0.8 ± 0.1 ns	1.1 ± 0.1 ns	1.2 ± 0.1 ns
methyl-cyclohexane	—	0.65 ± 0.05 ns	—	—	1.2 ± 0.1 ns	—	1.2 ± 0.2 ns
bicyclohexyl	1.6 ns	1.58 ± 0.03 ns	—	—	1.6 ± 0.1 ns	—	1.9 ± 0.1 ns
cis-decalin	—	2.18 ± 0.05 ns	—	—	2.1 ± 0.1 ns	—	2.1 ± 0.1 ns
Excitation Source	X-ray	H <sub>2</sub> lamp (156 nm)	N <sub>2</sub> laser two photon (337.1 nm)	H <sub>2</sub> laser two photon	3 MeV electron	35 MeV electron	35 MeV electron
references	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	This work

- (1) M.S. Henry and W.P. Helman; J. Chem. Phys. **56**, 5734 (1972)  
 (2) W.R. Ware and R.L. Lyke; Chem. Phys. Lett. **24**, 195 (1974)  
 (3) S. Dellonte, E. Gardini, F. Barigelleti and G. Orlandi; Chem. Phys. Lett. **49**, 596 (1977)  
 (4) F. Barigelleti, S. Dellonte, G. Mancini and G. Orlandi; Chem. Phys. Lett. **65**, 176 (1979)  
 (5) H.D.K. Codée; INIS 11-495431 (1979)  
 (6) S. Tagawa, Y. Katsumura and Y. Tabata; Rad. Phys. Chem. in press.

高時間分解能をもつストリークカメラでの測定を行うと励起状態生成プロセスについて情報が得られることが期待できる。発光強度が低いのでストリークカメラを 50 pps で動作させることにより感度を上げて測定した。しかし、これによって得られた減衰は少し速くみえる傾向を示すが定性的には問題はない。図3にメチルシクロヘキサンとバイシクロヘキシルの強い光挙動を 240nm で測定したものを示す。この二つの発光挙動の間には、特にパルス照射直後の挙動に大きな差がある。即ちバイシクロヘキシルでは予エレンコフ光が終了したと思われる所でプラトー部分を形成し、単調に減衰し始めるまでに少し時間がかかっている。一方メチルシクロヘキサンの発光はやや弱いものの速やかに減衰がはじまる。シクロヘキサンもメチルシクロヘキサンと同様の傾向を示す。これらはバイシクロヘキシルがメチルシクロヘキサンよりも励起状態生成の時間スケールが大きく遅いことを示してより、このような結果は初めて見いだされた。純粋溶媒中での励起状態生成が大部分 Geminate ion recombination に基づくという仮定を行い、empirical なラプラス変換された Schuler 式が適用できるとすればこれら液体中での recombination を経て形成される励起状態の時間挙動を計算することが可能で、これに基づく議論が行える。これらの細かい点については講演時に述べる。

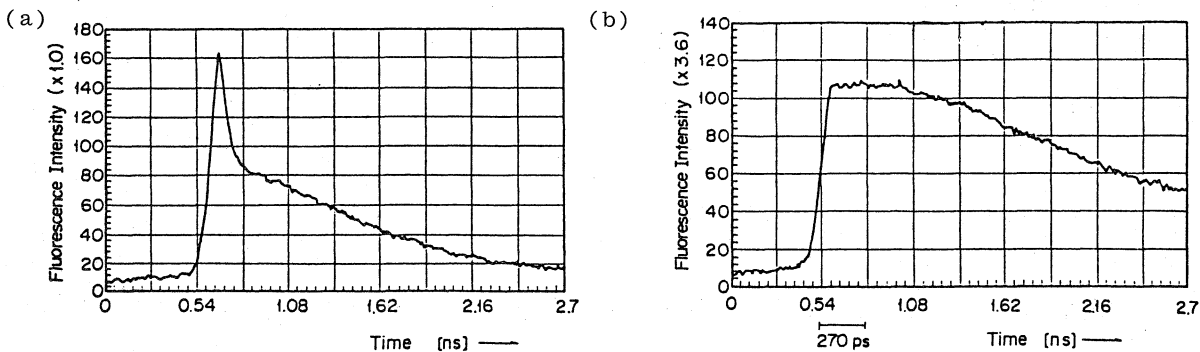


Fig.3 Streak traces of methylcyclohexane;(a) and bi-cyclohexyl;(b) at 240nm.