

B - 25 A Stroboscopic Pulse Radiolysis System with a Time Resolution
of Picoseconds

Takashi SUMIYOSHI*, Sadashi SAWAMURA*, Kaichi TAKAHASHI*, Keiji KURIYAMA**
Yoshikazu KONDO***, and Meiseki KATAYAMA*

* Department of Atomic Science and Nuclear Engineering.

** Hokkaido Electric Power Company. *** Hitachi Ltd.

Abstract

For the investigation of fast reactions, a stroboscopic pulse radiolysis system has been constructed and tested successfully. The radiation source is a train of fine structure pulses from the 45 MeV S-band linear accelerator at Hokkaido University. The Čerenkov light flashes produced in the air by these fine structure pulses are suitably delayed and thus can be used to detect the absorption of transient species in the time region 35-350 psec. The averaging of the light signals and the movement of the movable mirrors of the optical delay system are carried out by an on-line minicomputer. Some preliminary results obtained in tests on aqueous systems by the use of this stroboscopic pulse radiolysis system are reported.

序

放射線照射により引き起こされる化学反応の初期過程を研究するためには時間分解能のよりすぐれたパルスラジオリシス装置が有用であり、最近10年間におけるピコ秒領域の研究により溶媒和電子の先駆体および溶媒和の機構、さらに励起状態の生成過程などに関する重要な知見が得られている。Huntら¹⁾によるストロボスコープ法を用いた20-350 psecの時間領域の研究が行われた後、BeckとThomas²⁾による60-770 psecの時間領域の研究、Jonahら³⁾による100 psec-3.5 nsecの研究が行われている。発光の研究では田川ら⁴⁾によりピコ秒単パルスを用いた時間応答13 psecのパルスラジオリシス装置が用いられている。我々は北大45 MeV LINACを利用したストロボスコープ法パルスラジオリシス装置の開発を行ってきたが精度の良いデータが得られるようになったので装置の概要と予備的実験の結果について報告する。

実験

放射線源は45 MeV Sバンド LINACからの半値幅17 nsecの電子線パルスでありこのパルスはFig.1に見られるように半値幅約39 psec, 時間間隔350 psecの微細構造パルスを約48個含んでいる。マクロパルス当りの吸収線量をLINACのビーム出口窓からの距離を変化させて測

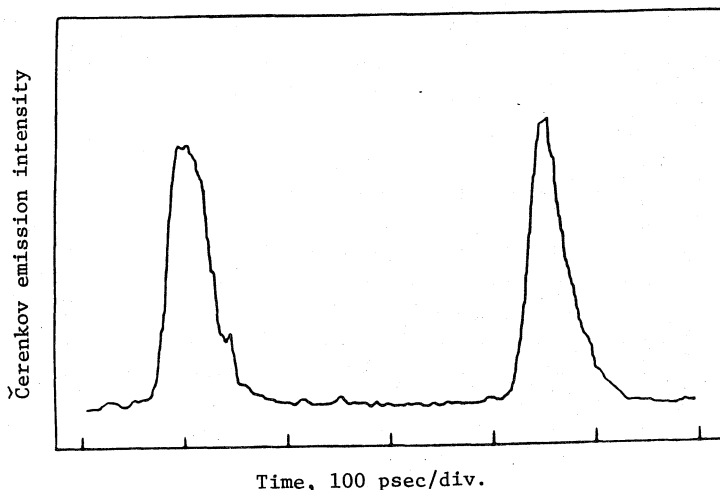


Figure 1. Fine structure pulses from the 45 MeV S-band LINAC. The Čerenkov light produced in air as observed with a streak camera system.

定した結果を Fig. 2 に示す。測定には KCNS 線量計を用いた通常のナノ秒パルスラジオリス装置を使用した。吸収線量は空気中の散乱のため LINAC から距離にほぼ反比例して減少するので LINAC と試料セルの間を可能な限り短縮したが、分析光としてのチエレンコフ光発生のために 10 cm、さらに鉛のビームストッパーと 2 枚の薄板ミラーのために 7.5 cm 必要であり合わせて 17.5 cm となり、線量は約 6 krad である。光学系は Hunt らのものと同じで、10 cm の空気中で発生したチエレンコフ光はまず「アキシコンレンズ」で平行化され可動ミラーにより任意の時間 (200-930 psec) 遅延されレンズにより集光され試料セルの電子線照射部を通過する。γ線による照射を防ぐため光電子増倍管は厚さ 3.5 m のコンクリート壁でしゃへいされた別室に置いた。制御室では隣接するクライストロン室からの雑音が無視出来ないほど大きいため、プリアンプ、アンプ (Ortec 451)、A/D 変換器 (Naig D161)、ミニコンピュータ (TACC 1200M) は制御室より 30 m 離れた光電子増倍管の近くに設置した。電子線パルス強度のばらつきは ±2.5% であり吸収信号の観測のためには積算による S/N 比の向上を必要とした。可動ミラーの移動はミニコンピュータにより制御されており、LINAC は電源と同期され 50 Hz で運転された。試料は特級試薬を三回蒸留水に加えて調製し、150 ml/分の流速で循環させた。

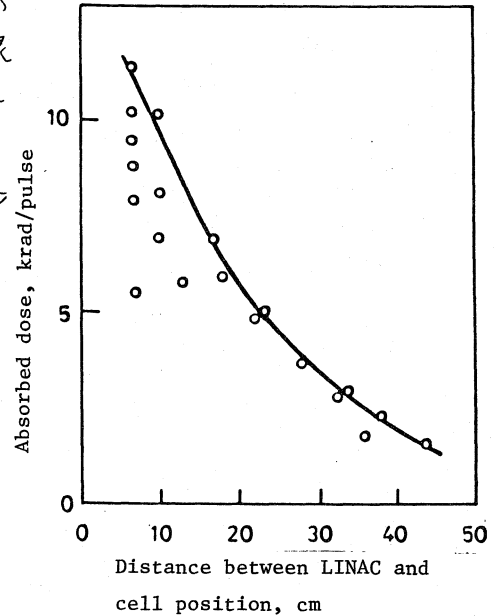


Figure 2. Absorbed dose of the 45 MeV electron pulse as a function of distance between the LINAC and the sample cell.

結果と考察

水和電子 — Fig. 3 は 0.5-2 M HClO₄ 水溶液で観測された e_{aq}⁻ の生成と減衰のトレースである。0.5 M 溶液では減衰は 350 psec 以内にベースラインにもどらない。点線はシミュレーションの結果であり E_{625nm} = 1.36 × 10⁴ M⁻¹cm⁻¹ とし、パルス内における減衰を考慮した。τ_{1/2} は 0.5 M で 110 psec, 1 M で 57.5 psec, 1.5 M で 40 psec, 2 M で 29 psec のときに実験データと良く合致した。これらより求められる (1) 式の反応速度定数は (1.2 ± 0.06) × 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ となり Hunt らが 0.5-5.0 M H_{aq}⁺ の範囲で報告した (1.2 ± 0.2) × 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ と一致した。

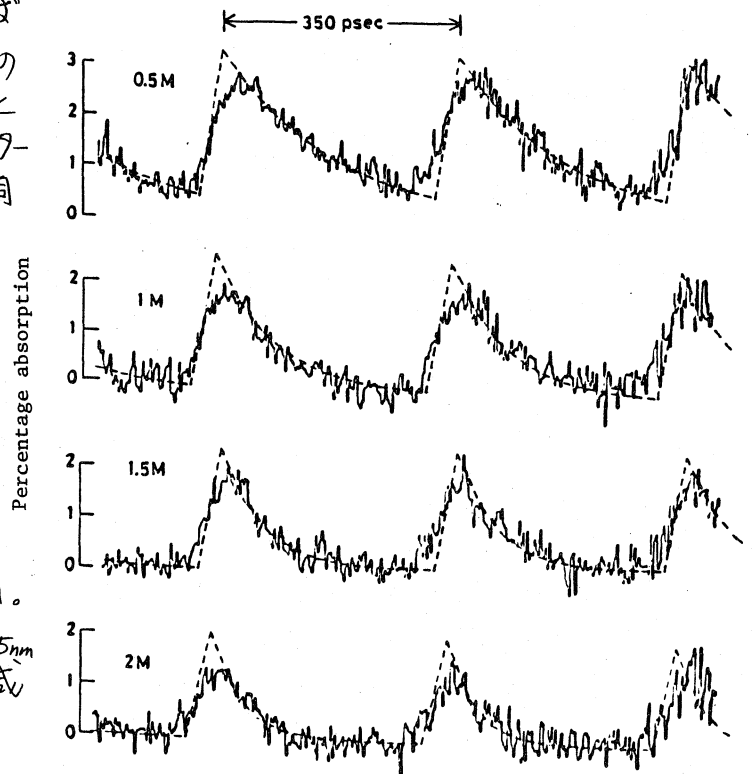
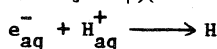


Figure 3. Formation and decay of e_{aq}⁻ in 0.5-2 M HClO₄ solutions as observed at 625 nm. The dashed lines are simulated traces.



(1)

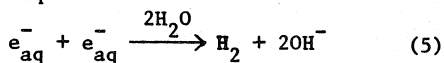
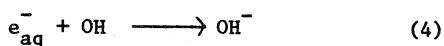
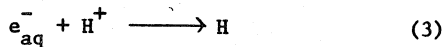
観測された水和電子の立ち上り(10-90%)は35 psecであったが水和電子の生成は10 psec以下⁵⁾であるので、この立ち上りは微細構造電子線パルスの中と試料中における電子線と光の速度の差に起因する。ストリークカメラで観測された微細構造パルス中は39 psecであるが実際には30 psec以下と考えられる。光と電子線の速度の差による試料中の時間的ずれは(2)式で与えられる。

$$\Delta t = (n-1) \frac{l}{c} \quad (2)$$

ここで l は光路長、 c は真空中の光速、 n は水の屈折率である。使用した2 cmセルの場合 Δt は21 psecとなる。光路長を短くすると Δt は小さくなるが吸収信号も小さくなる。

信号強度はG値と線量の積に比例することから知られているが水和電子の場合には30 psecで $G=4.0$ ⁶⁾ という Hunt らの報告と100 psecで $G=4.6$ ³⁾ という Jonah らの異なる報告がある。前者の結果を用いると線量は6.6 kradとなり、Fig.2 より予想される線量より高い。

Fig.4 は水酸化ナトリウムおよびエタノールを加えてそれぞれ(3),(4)式の反応を阻害して水和電子の寿命を長くした場合の信号のビルドアップを示している。この場合には添



加物によるG値および吸収係数の変化、さらに(5)式による減衰の効果などを考慮しなければならずシミュレーションによる微細構造パルス当りのkinetic traceの推定には困難を伴う。

Br_2^- - Fig.5 は0.5-2M NaBr水溶液で観測された Br_2^- の生成のトレースである。測定は吸収極大の360 nmで行った。 Br_2^- の生成には速い成分と遅い成分が観測され、速い成分はNaBr濃度が増大するにつれて増加した。これらの結果は Hunt ら⁷⁾ の結果と同じであり、彼らは速い成分は H_2O^+ との反応が関与しており(6)式とそれにつづく(7)式によるものとして示唆している。

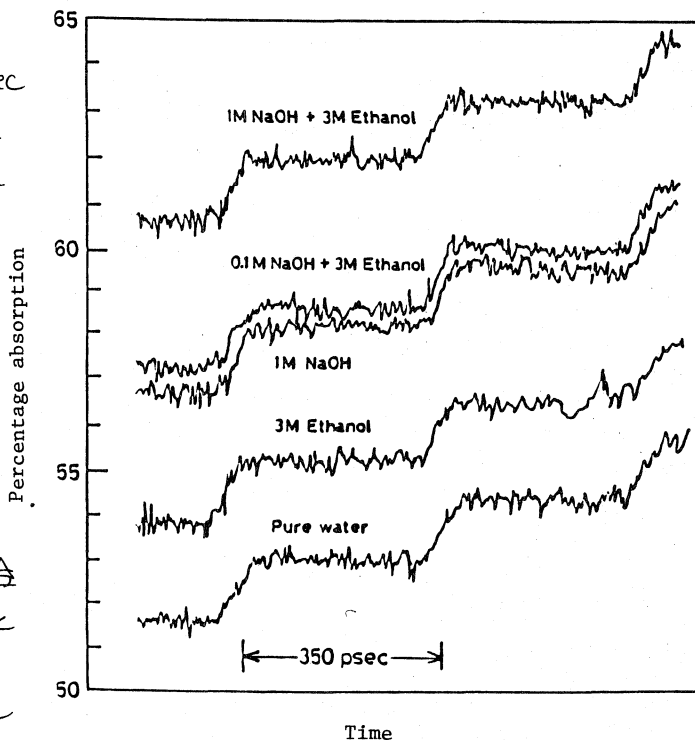


Figure 4. Formation and decay of e_{aq}^- in water, 3M ethanol, 1M NaOH, 0.1 M NaOH + 3 M ethanol and 1 M NaOH + 3 M ethanol as observed at 625 nm.

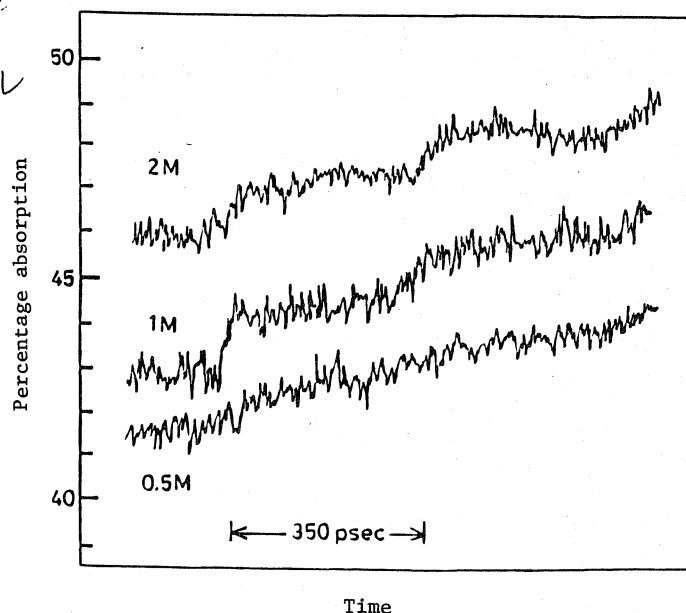
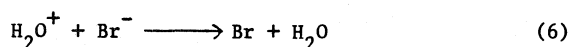
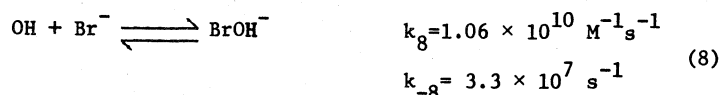


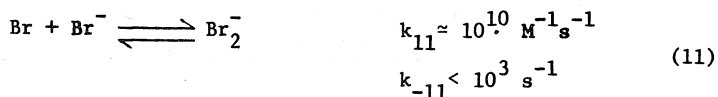
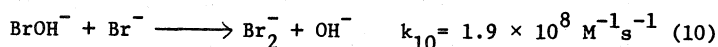
Figure 5. Formation of the absorption signal of Br_2^- in 0.5-2 M NaBr at 360 nm.



一方遅い成分は Zehavi と Rabani⁸⁾ により提案された反応機構で説明される。



$$k_{-8} = 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{-11} < 10^3 \text{ s}^{-1}$$

まとめ

45 MeV Sバンド LINAC を利用したストロボスコープ法パルスラジオリシス装置により 35-350 psec の時間領域における光吸収信号の観測が可能になった。水溶液系における予備的実験の結果、水和電子と H_{aq}^+ の速い反応、減衰が薄い場合の信号のビルドアップおよび Br_2^- の生成における2つの成分の観測に成功した。

謝辞

ストロボスコープ法パルスラジオリシス装置の製作に当り、Hunt 博士の有益な助言に対し謝意を表します。また実験の遂行に当って榎戸博士、谷田技官、佐藤技官らの LINAC の運転と安定化に対する寄与が大きいののでこちらの方に対して謝意を表します。

文献

- 1) M.J. Bronskill, W.B. Taylor, R.K. Wolff and J.W. Hunt, Rev. Sci. Instr., 41, 333 (1970).
- 2) G. Beck and J.K. Thomas, J. Phys. Chem., 76, 3856 (1972).
- 3) C.D. Jonah, M.S. Matheson, J.R. Miller and E.J. Hart, J. Phys. Chem., 80, 1267 (1976).
C.D. Jonah, J.R. Miller and M.S. Matheson, 81, 1618 (1977).
- 4) S. Tagawa and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 64, 255 (1979).
S. Tagawa, Y. Katsumura and Y. Tabata, Chem. Phys. Lett., 64, 258 (1979).
- 5) M.J. Bronskill, R.K. Wolff and J.W. Hunt, J. Chem. Phys., 53, 4201 (1970).
- 6) R.K. Wolff, M.J. Bronskill, J.E. Aldrich and J.W. Hunt, J. Phys. Chem., 77, 1350 (1973).
- 7) J.W. Hunt, R.K. Wolff and S.G. Chenery, "Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology", G.E. Adams, E.M. Fielden and B.D. Michael, ed., Wiley and Institute of Physics, London (1975) p109.
- 8) D. Zehavi and J. Rabani, J. Phys. Chem., 76, 312 (1972).