

パルスラジオリシスとプローブ分子を用いた放射線化学初期過程の研究

Study of early stage of radiation chemistry in alkane by pulseradiolysis and probe molecule

*近藤 孝文¹, 神戸 正雄¹, 法澤公寛¹, 菅 晃一¹, 楊 金峰¹, 田川 精一¹, 吉田 陽一¹

¹ 阪大産研

電子線照射によるアルカン中のイオン化収量を求めるために、種々の捕捉剤をプローブ分子として導入し溶液をフェムト秒パルスラジオリシス測定した。アルカンラジカルカチオンはプローブ分子ラジカルカチオンに、電子はプローブ分子ラジカルアニオンへと転換していく。そのダイナミクスのモンテカルロシミュレーションを行って、特定波長における、電荷移動ダイナミクスとモル吸光係数比を求め、シミュレーションとの比較により、初期イオン化 G 値を推定する。

キーワード：放射線化学、パルスラジオリシス、アルカン

1. 緒言

ドデカンは、使用済み核燃料再処理の抽出剤溶媒として用いられており、放射線照射効果および放射線分解の観点から、放射線化学過程を解明することが重要である。ドデカンに放射線が照射されると、イオン化により電子とラジカルカチオンが生成する。ドデカンは比誘電率が小さく、クーロン相互作用が比較的遠距離まで到達するので、これらはクーロン引力場中で拡散運動してジェミネートイオン再結合する。溶質がある場合、電子とラジカルカチオンは、それぞれ溶質ラジカルアニオン、溶質ラジカルカチオンを生成する。パルスラジオリシス法は、パルス放射線を試料に照射して活性種を生成し、これら各種活性種の濃度変化を時々刻々と測定する手法である。ドデカンは放射線場で用いられる重要な溶媒にも関わらず、初期イオン化収量 (G_{ii} 値) が決定されていない。本研究では、プローブ分子を含んだ溶液の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から、ドデカンの初期イオン化 G 値を求める。

2. 実験手法

フェムト秒パルスラジオリシス実験は、典型的には 0.4 nC, 500 fs, 35 MeV のパルス電子線を試料に照射し、フェムト秒レーザー光を波長変換して時間遅延路を経て分析光パルスとして試料を透過し、バンドパスフィルターで分光し、可視域は Si-アバランシェフォトダイオード (APD)、近赤外域は InGaAs-APD により検出して吸光度を計算した。試料は、ドデカンを溶媒としたビフェニル他各種溶液を調整し、石英セル中で Ar バブリングで脱酸素した。ジェミネートイオン再結合や溶質への電荷移動には、モンテカルロシミュレーションを用いた。密度、誘電率、拡散速度定数、熱化分布距離、関数等は既報値を用いた。

3. 結果と考察

ビフェニル-ドデカン溶液のフェムト秒パルスラジオリシスの測定結果と、励起ラジカルカチオンを考慮したモンテカルロシミュレーションにより、800 nm におけるドデカンラジカルカチオンとビフェニルラジカルカチオンのモル吸光係数比 $\epsilon_{RH,+} / \epsilon_{\phi,+} = 4$ を得た。その他既報のモル吸光係数値とビフェニルラジカルカチオンスペクトルから 800nm でのドデカンラジカルカチオンのモル吸光係数を $13950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と求めた。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考慮した場合のモンテカルロシミュレーションと比較することにより、ドデカンの初期イオン化 G 値 (G_{ii}) を 4.7 (/100 eV) と推定した。しかしながら使用したビフェニルラジカルカチオンのスペクトルは、77K における s-BuCl のものであったので、今回より精度を高めるべく、室温でのジクロロメタン溶液中でのビフェニルラジカルカチオンのスペクトル、ドデカン中のビフェニルラジカルカチオンのスペクトルを測定した。その結果スペクトル形状が大きく異なることとなり、モル吸光係数についてはイオン化 G 値を再検討する。

*Takafumi Kondoh¹, Masao Gohdo¹, Kimihiro Norizawa¹, Kan Koichi¹, Jinfeng Yang¹, Seiichi Tagawa¹ and Yoichi Yoshida¹

¹ISIR, Osaka Univ.