

審査の結果の要旨

氏名 韓 鎮輝

本研究は、各種アルコールの液相から臨界点をこえた超臨界流体状態を対象として、室温から 300°C の広い温度範囲での放射線効果、とくに放射線分解で生ずる溶媒和電子の吸収スペクトル、収量、減衰に着目し、その特性を実験的に検討したものである。

論文全体は六章からなっており、第一章は一般的な超臨界流体とその特性について説明するとともに、近年、新しい反応溶媒と新材料の創製、改質、廃棄物処理、バイオマス変換、抽出などの分野での技術開発、利用が展開されている背景を紹介している。これを踏まえ、研究の対象としてのアルコール中の溶媒和電子の現在までの研究状況を概観し、高温での実験、超臨界状態での研究はほとんどされていないこと、理論的な検討も足りないことなどが述べられ、本研究の目的を述べている。

第二章は、本研究で採用した実験手法の紹介である。時間分解吸収測定であるパルスラジオリシス、レーザーフォトリシスの概要とともに、超臨界アルコールを測定するための超臨界流体流通システムを述べている。時間分解吸収測定の原理、加速器やレーザーとの同期法についても説明を加え、使用した試料についてもまとめている。

第三章からは実験結果と議論である。第三章はメタノールを対象としており、実験結果を整理するために圧力-温度-密度の関係を算出している。収量と減衰挙動を詳細に測定した。9MPa 下で、収量は 200 まではほぼ一定であるが、臨界点 (239.4) 直下の亜臨界領域でいったん減少するが、臨界点を過ぎて大きく収量が増加し、250 を過ぎて減少する。温度、圧力を変化させて広範囲の条件下で測定した。この変化は水中の水和電子収量の特徴とよく一致する。さらに、減衰の圧力、温度依存性を測定した。高温ほど減衰は速くなり、複雑な挙動を示す。室温、亜臨界、臨界状態での減衰速度定数を測定し、その挙動の整理と定性的な説明をするとともに、水和電子の反応との比較をおこなっている。

第四章ではエタノール中で行った実験結果をまとめている。吸収スペクトルの高温による長波長シフト、圧力依存性を明らかにしている。収量についても

メタノー中の結果によく対応するが、収量の絶対値自体は小さい。減衰の圧力、温度依存性も詳細に測定している。

第五章は、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどを対象に吸収スペクトルの温度依存性をアルコールの化学構造との相関を検討している。いずれのアルコール中でも温度上昇に伴う溶媒和電子の長波長シフトが観測される。その吸収ピークエネルギーは温度と線形であること、その傾きは第一アルコールと第二アルコール、ジオール中の溶媒和電子、さらに水和電子とは異なることから、化学構造と強い相関があることを見だし、これらは量子化学的な計算による理論的なアプローチで説明すべきものとしている。

第六章は結論であり、広い温度範囲で各種アルコール中の溶媒和電子の吸収スペクトル、収量、減衰挙動を詳細な実験を実施したことをまとめている。これらの挙動は、細部はともかくアルコールの種類には依存しないと結論している。さらに水中の溶媒和電子である水和電子の挙動との類似点と相違についても議論し、今後の研究の展開についても考察している。

以上、要すれば本研究は溶媒和電子、さらには溶媒中の電子の挙動の理解に関する新たな展開をもたらした。これらは基礎研究から重要であるばかりでなく、将来の超臨界水冷却原子炉開発に係る超臨界水の放射線効果研究にも有益である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。