

論文の内容の要旨

【論文題目】 超高時間分解能パルスラジオリシス装置の構築と利用 ～ 水およびアルコール中溶媒和電子の研究 ～

【氏名】 室屋 裕佐

1. 序論

パルスラジオリシス法は、放射線誘起反応で生成・消滅する多種多様の短寿命化学種の測定に非常に有効であり、物理化学だけでなく生物、医学等の幅広い分野にも活用されている。1960年に開発されて以来、50ps程度の時間分解能が達成されてきた。しかし、ピコ秒・サブピコ秒における初期過程（電子・カチオン等の生成や溶媒和、ジェミネートイオン再結合、励起状態形成や移動等）は、時間分解能が十分でないため良く分かっていない。

近年、レーザフォトカソードRF電子銃や磁気パルス圧縮器を用いた極短電子パルス発生や、フェムト秒レーザ等の超短パルス光発生技術が進歩し、これらを用いた新しいパルスラジオリシス装置の開発と利用が期待されるようになった。そこで本研究では以下の2点を目的とする。(1)フォトカソードおよびフェムト秒レーザを用いた新しい超高時間分解能パルスラジオリシス装置を構築する。(2)構築した装置を未だ解決していない放射線化学反応初期過程の問題に活用する。尚、類似のプロジェクトはアメリカ、日本、フランスをはじめ世界各国でも開始されている。

2. Pulse&probe 法パルスラジオリシス

電子パルス照射により瞬間的に試料中に化学種を生成させ、Lambert-Beer 則に従う吸光度測定からその濃度や時間挙動を追跡する。高時間分解能化には、分析光に連続光を用いる Kinetic 法よりも、短パルス光を用いる Pulse&probe 法が適する（図1）。分析光パルスのタイミングをずらしながら吸光度測定を繰り返し、時間プロファイルを得る。時間分解能の主な決定要因は以下の4点である：(1)電子パルス幅、(2)分析光パルス幅、(3)同期精度、(4)試料（屈折率 $n \neq 1$ ）における電子ビームと光の速度差で生じる通過時間差。要因(4)を低減するには薄い試料を用いる必要があるが、Lambert-Beer 則により吸光度が低下するため、高電荷のビームが要求される。

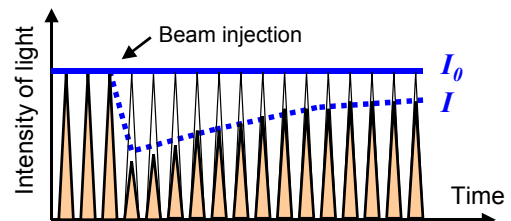


Fig. 1. Pulse-and-probe method for ultra-fast pulse radiolysis study

3. 超高時間分解能パルスラジオリシス装置の構築

3.1. 装置の概要

東大・原子力専攻の 22MeV S-band ライナックにおいて構築を行った。装置全体図を図 2 に示す。(1)Mg レーザフォトカソード RF 電子銃(BNL/KEK/SHI type : GUN IV)およびシケイン型磁気パルス圧縮器を含むライナック、(2)0.3TW, 100fs Ti:Sapp レーザ、(3)ライナック・レーザ高精度同期システム、(4)測定光学系からなる。fs レーザは 2 つに分岐し、一つは 3 倍高調波 (265nm) 生成後フォトカソードに入射する。発生した電子は加速管で 22MeV まで加速・エネルギー変調し、シケインでパルス圧縮して照射に用いる。残りは、白色光や OPA (光パラメトリック増幅器) で波長変換してから分析光に用いる。

3.2. システム構築

電子ビーム発生、fs レーザとの高安定同期、測定光学系の構築を行った後、性能評価のための予備的パルスラジオリシスを行った。

フォトカソードにおいて 100 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度の 3 倍高調波で発生する 2.5nC/pulse、7ps (FWHM) 程度の電子ビームを用いて加速・パルス圧縮を行った結果、2-3ps(FWHM)、1.5-2.0nC/pulse、 $D=3\text{mm}$ (full size) のビームが得られた。線量は 30-47Gy/pulse と従来の約 3 倍の線量が得られた。

fs レーザとの同期については、長時間安定性が問題であった。加速管冷却水の温度変動やレーザ室温変動が原因であることがわかり、それぞれ $0.2^\circ\text{C} \rightarrow <0.01^\circ\text{C}$ 、 $0.5^\circ\text{C} \rightarrow <0.1^\circ\text{C}$ に制御した。また、レーザの真空伝送ライン (50m) の歪みも原因であることがわかり窒素置換を行った結果、長時間ドリフトは大幅に低減し、約 2 時間にわたる同期精度も従来の 3.5ps(rms) から $<1.6\text{ps}(\text{rms})$ に向上した (短時間ジッターは $<500\text{fs}(\text{rms})$)。

次に測定光学系の構築を行った。分析光は参照光、セル透過光の 2 つに分け、それぞれ PIN フォトダイオードおよびオシロスコープで測定した。チェレンコフ光や電磁ノイズ除去のため、吸光度は、電子ビームと分析光 On/Off の計 4 通りの測定から演算で求めた。それに加え、オシロスコープ計測、光学遅延等一連の操作は、LabVIEW で作成したプログラムにより GPIB で一括して自動制御した。

3.3. 予備的パルスラジオリシス実験

性能や信頼性チェックのための予備的パルスラジオリシス実験を行った。試料に純水を用い、700nm における水和電子を、光路長 10, 5, 2, 1mm と変えて行った結果を図 3 に示す。1cm 試料を用いた場合、吸光度 0.32 であり線量は約 40Gy であった。吸収立ち上がり時間は時間

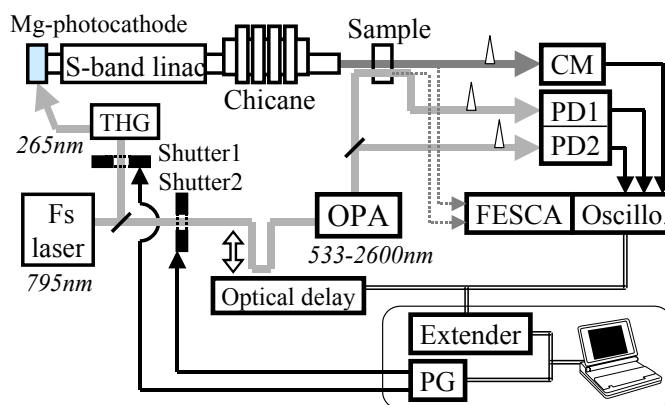


Fig.2. Ultra-fast pulse radiolysis system based on pulse-and-probe method, using the Mg laser photocathode RF-gun and the fs Ti:Sapphire laser

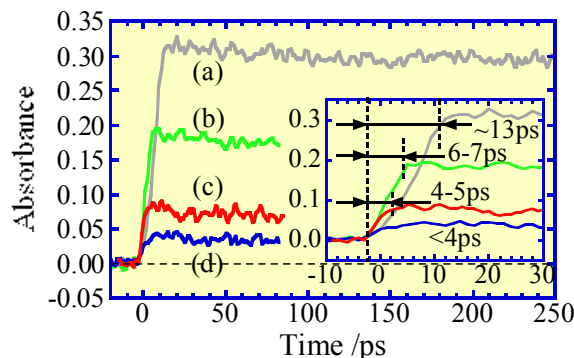


Fig. 3. Preliminary pulse radiolysis experiment; time behaviors of the hydrated electron measured at 700nm. Inset; enlarged part of the figure within 30ps. Optical path length of the cells are (a)10mm, (b)5mm, (c)2mm, (d)1mm.

分解能を示すが、短い試料ほど速い立ち上がりが見られ、それぞれ 12-13ps, 6-7ps, 4-5ps, <4ps まで向上した。水の屈折率($n=1.33$)によるビーム・光の通過時間差が時間分解能の支配要因であると言える。

4. 超高時間分解能パルスラジオリシス装置の利用

4.1. 水和電子の初期収量とピコ秒時間挙動: ピコ秒～ナノ秒併用パルスラジオリシス実験とそのモンテカルロ計算

水和電子の初期収量を測定した。ピコ秒領域を Pulse&probe 法で、ナノ秒領域を従来の Kinetic 法でそれぞれ測定し、よく知られたプライマリ G 値 2.7 を基にピコ秒収量を算出した。結果を図 4 に示す。照射後 20ps および 100ns における吸光度は、それぞれ 0.196、0.127 であり、プライマリ G 値 2.7 を用いると照射後 20ps の G 値は 4.1 と求められた。従来の報告値 $G=4.8$ よりも約 20%低い値であり、近年 ANL (Argonne National Laboratory)により報告された $G=4.0$ (time zero)に近い値が得られた。

モンテカルロ計算も従来は初期 G 値 4.8 を再現するものであったため、改良を行った。カナダの Sherbrooke 大で開発された TRACPRO, TRACELE, TRACIRT を用いた。熱化距離(r_{th})、ジェミネートイオン再結合断面積(σ_{rec})、物理化学過程における励起水分子の解離性反応の割合などの物理・物理化学過程におけるパラメータを変化させ、本実験結果の再現を試みた。その際、水和電子だけでなくその他の放射線分解生成物の収量も報告値と良く一致するよう、グローバルなフィッティングに配慮した。結果を図 4 に合わせて示す。実線が従来の、破線が今回の最適なパラメータを用いた結果である。 σ_{rec} や r_{th} は従来用いてきた値よりも大きな値となった。水和電子の初期収量は 4.4 (20ps では 4.3) であり、ANL の報告値よりも本実験結果を良く再現する結果が得られた。

4.2. アルコール中溶媒和電子の初期収量と生成過程

【溶媒和電子の初期 G 値】各種アルコール ($C_nH_{2n+1}OH$; $n=1-10$, ジオール、トリオール)中の溶媒和電子の初期収量評価を行った。初期 G 値は、水和電子の初期 G 値($\sim 4.1@20ps$)とモル吸光係数の報告値を用いて算出した。結果は表 1 にまとめた。1 価アルコールについては、長い側鎖のものほど収量は減少傾向にあった。誘電率低下に伴い、電子が溶媒和するまでに

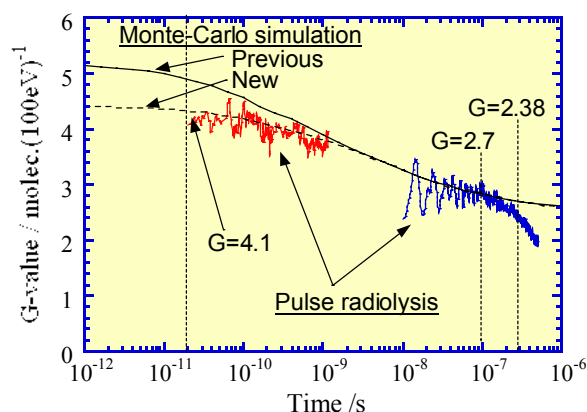


Fig. 4. Time behavior of the hydrated electron measured by combination of ps and ns pulse radiolysis, and its Monte-Carlo simulation.

Table.1. Experimental results of the initial yields of the solvated electrons in water and variety kinds of alcohols.

Solvent (ρ / cm^3)	$G_\epsilon (\propto OD)$ at ps	$\epsilon / M^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{max} / \text{nm}$)	G (ps) (estimated time)
H ₂ O (1.00)	76800	18300 (700nm)	4.1 (20ps)
Methanol (0.79)	41000	10000 (600nm)	4.1 (50ps)
Ethanol (0.79)	35640	9900 (700nm)	3.6 (50ps)
1-propanol (0.80)	34300	10500 (700nm)	3.3 (100ps)
2-propanol (0.79)	27600	10100 (700nm)	2.7 (200ps)
1-butanol (0.81)	29000	11500 (700nm)	2.5 (100ps)
1-decanol (0.84)	33750	13500 (600nm)	2.1 (100ps) 2.5 (300ps)
EG (1.1)	39200	8800 (600nm)	4.2 (50ps)
Propylene Gly. (1.04)(1,2-PrD)	31500	9300 (600nm)	3.4 (50ps)
1,3-Propanediol (1.05) (1,3-PrD)	35100	9600 (600nm)	3.7 (50ps)
Glycerol (1.26)(1,2,3-PrTri)	33000	8250 (600nm)	4.0 (50ps)

カチオンとの再結合確率が高くなるためであると考えられる。ジオール類(エチレングリコール(12ED)、1,2-および1,3-プロパンジオール(12PD、13PD))については、モル吸光係数の報告値が極めて少ないため、ナノ秒パルスラジオリシスを用いて再評価を行った。電子捕捉剤である4,4'-Bpyを用いて、生成するラジカル(4,4'-BpyH[•])の測定から求め、EG、12PD、13PDについてそれぞれ9000、9700、10000 [M⁻¹cm⁻¹]が得られた。その結果、ジオール類はメタノールやエタノールと同程度のG値を示した。

【溶媒和過程】可視～赤外(600-1600nm)においてパルスラジオリシス実験を行った。1価アルコールの中でもメタノール・エタノールについての結果を図5に示す。赤外領域では電子先駆体の生成および減衰が、可視領域では溶媒和電子生成が見られた。電子先駆体の吸収は赤外領域まで幅広く存在していたが、一般に先駆体は赤外に広い吸収を持つことが知られており、これと良く一致する。ところがジオール類では赤外吸収が著しく小さかった(図6)。先駆体の時間減衰や溶媒分子の回転緩和時間はメタノール・エタノールと同程度であることから考えて、時間分解能の不足ではなく、先駆体そのものの生成量が少ないと思われる。先駆体の状態を経ず直接溶媒和へ至る過程が存在することが、水や1価アルコールで報告されているが、ジオール類ではその割合が大きく、一般に考えられている電子周辺の溶媒の回転に連動した溶媒和とは様相が大きく異なると結論した。4.1節で得られたジオール類溶媒和電子の初期G値が高いことは、その影響が非常に大きいことを反映していると考えられる。

5. 結論

フォトカソードおよびフェムト秒レーザを用いたPulse&probe法による超高時間分解能パルスラジオリシス装置を構築し、サブ10psの時間分解能を達成した。また、構築した装置を用いて、水和電子やアルコール中に生成する溶媒和電子の初期収量と溶媒和過程を調べた。その結果、水和電子については従来より低い初期収量G=4.1(20ps)が得られ、モンテカルロ計算でも再現することができた。また、系統的なアルコールを用いて溶媒和電子の初期収量を評価した。赤外領域における電子先駆体の測定から、多価アルコールの溶媒和過程は1価アルコールと比較して特異な溶媒和過程を取ることが分かった。

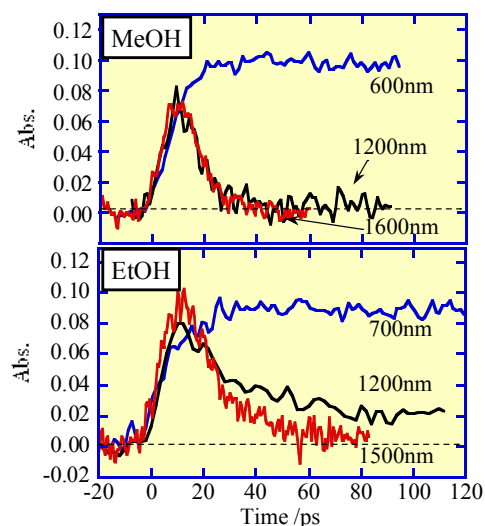


Fig. 5. Time behaviors of the pre-solvated and solvated electrons in MeOH and EtOH measured from 600 nm to 1600 nm.

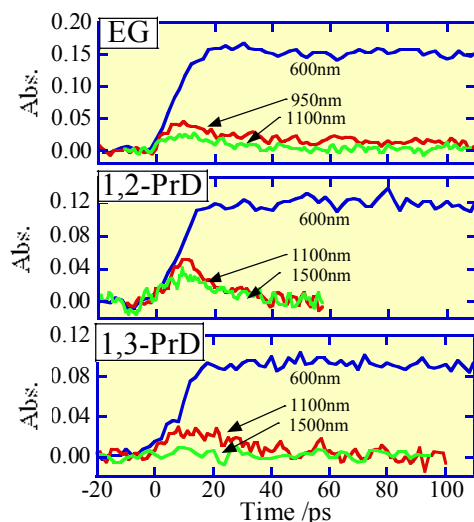


Fig. 6. Time behaviors of the pre-solvated and solvated electrons in diols measured from 600 nm to 1500 nm

(3999 字)