

審査の結果の要旨

氏名 室屋 裕佐

パルスラジオリシス法は、1960年初頭に開発されて以来、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広く活用されてきた。しかし、ピコ秒・サブピコ秒における初期過程、代表的には電子・カチオン等の生成や溶媒和過程、ジェミネートイオン再結合、励起状態形成や移動等は、これまで開発されてきた 100ps 前後の時間分解能では十分でなく、さらに高時間分解能のシステムの開発が必要とされてきた。近年、極短電子パルス発生やフェムト秒レーザー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り、フォトカソードおよびフェムト秒レーザー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の開発のプロジェクトがアメリカ、日本、フランスをはじめ世界各国でも開始されてきた。

本研究は東大の東海村にある東京大学大学院工学系研究科原子力専攻のライナックにフォトカソード電子銃とフェムト秒レーザーを組み合わせた超高時間分解能パルスラジオリシス装置の構築を進めるとともに、構築したシステムが十分な性能を有する事を水やアルコールの放射線分解で生成する電子の生成挙動と収量を観測、測定する事で確認し、現在世界で最も高性能のシステムの一つを構築したことをまとめたものである。

本論文は四章からなり、第一章は、上に述べた背景と本研究の位置づけと目的をまとめている。

第二章は超高時間分解能パルスラジオリシス装置の構築について述べている。まず、パルスラジオリシスには分析光に連続光を用いる Kinetic 法と、短パルス光を用いる Pulse&probe 法があり、高時間分解能化には後者が適切であり、時間分解能の主な決定要因が、(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、の4点であることを述べている。さらに、22MeV S-band ライナックにおいて構築した装置が、(1)Mg レーザフォトカソード RF 電子銃、およびシケ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)高精度同期システム、(4)測定光学系の、四つから構成されていることを紹介している。

同期精度については長時間安定性が問題であったが、加速管冷却水の温度変動やレーザー室温変動が原因であることがわかり、各々0.01℃、0.1℃に制御し、さらに、レーザーの真空伝送ライン(50m)の歪みも原因であることを突き止め、窒素置換を行った結果、長時間ドリフトは大幅に低減し、<1.6ps (rms)に到達した。次にノイズ除去、安定性向上を達成するための 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測定光学系の構築についても詳細に述べている。

性能と信頼性チェックのため試料に純水を用いて700nmにおける水和電子生成の立ち上がり時間の測定実験を行った。試料セル長を 10, 5, 2, 1mm と変えて行った結果、時間分解能を示す立ち上がり時間は、12-13ps, 6-7ps, 4-5ps, <4ps となり、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ことを示した。最終的には、パルス幅 2-3ps(FWHM)、電荷量 1.5-2.0nC、径 3mm で、30-47Gy/pulse の線量が得られた。

第三章は、構築したシステムが信頼性高く稼働する事を実際の実験で確認するとともに、その有効性を、新しい実験結果を取得する事により示している。

水和電子の初期収量を測定した。ピコ秒領域測定とナノ秒領域測定を同条件下で行い、100nsにおけるG値2.7を基にピコ秒収量を算出した。その結果、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により報告されたG=4.0 (time zero)に近い値が得られた。さらに、モンテカルロ計算を行い、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を行った結果、水和電子の初期収量が4.4 (20psでは4.3)となり、実験結果をほぼ再現する事を示した。

同様に、種々アルコール中での溶媒和電子の生成過程とピコ秒収量を測定した。1価アルコールについては、側鎖が長くなるに従い収量は減少傾向することを見出した。誘電率低下に伴い、電子が溶媒和するまでにカチオンとの再結合確率が高くなるためであると説明している。エチレングリコールや1,2-および1,3-プロパンジオールなどのジオール類は、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について各々のモル吸光係数を決定し、その結果からジオール類はメタノールやエタノールと同程度のG値を示すことを明らかにしている。さらに、可視から赤外領域(600-1600nm)においてパルスラジオリシス実験を行い、赤外領域では電子先駆体の生成および減衰の観測と、可視領域では溶媒和電子生成を測定し、溶媒和過程の検討も行った。

第四章は、本研究の結論と今後の展望についてまとめたものである。構築したシステムが世界で現在稼働中のシステムで最も高い総合性能を持つ装置の一つである事を結論し、水やアルコール中の電子の挙動測定が十分出来る事から、さらに炭化水素系のイオン再結合や超臨界流体中での高速反応の研究に欠かせない武器になるであろうと展望している。

以上を要約すれば、本研究の成果は、世界で最も高性能の一つである超高時間分解能パルスラジオリシスシステムの構築を行い、これを用いてピコ秒時間領域の放射線誘起超高速現象を追跡できる事を示したものである。

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。