

ピコ秒パルスラジオリシス法による励起状態の生成機構の研究

(東大工・原子カ工学研究施設)

○ 田川精一、勝村庸介、田畑米穂

ピコ秒の強力は単発の電子線パルスを用いて、放射線化学や放射線生物学の初期の過程で起っていることを直接分光学的に測定することは、放射線化学者や放射線生物学者の長年の夢であった。強力は単発のピコ秒電子線パルスの取り出しは、米国のEG&G (Santa Barbara) とアルゴン国立研究所でLバンドライナックを用いて既に行われている。

ピコ秒パルスラジオリシス法が従来のマイクロ秒やナノ秒と全く異なる方式で始められ、それぞれの手法の技術的・実験的な特徴・制約について記す。電子線パルスとしては通常のライナックからのピコ秒パルス列と、特殊設計のライナックからのピコ秒単パルスを用いるものがある。測定手段としては、通常の割合遅い時定数をもつ測定系と、電子線パルスに同期したČerenkov 光との組み合わせによる巧妙な測定手段を用いる場合がある。電子線パルスと測定系の組み合わせにより4種類に大別できる。表1に世界の5ヶ所のピコ秒パルスラジオリシスシステムをもつ研究所のパルスの種類、測定系についてまとめておく。

表1. 世界のピコ秒パルスラジオリシスシステム

研究所	国名	年度	型	電子線パルス	測定法	測定時間 (ps)	測定系	測定方式	特徴	特徴
U. Toronto	カナダ	1968	S	パルス列	吸収	20~350	スチー式	ガンマリック	初めてのピコ秒パルスラジオリシス	
U. Notre Dame	米国	1972	L	パルス列	吸収・発光	60~770	遅い測定系	ガンマリック	初めての遅い測定系によるもの	
Argonne N.L.	米国	(1973)			吸収	(10 <sup>0</sup> ~∞)	遅い測定系	ガンマリック	初めてピコ秒単パルスを用いたピコ秒パルスラジオリシス	
		1975 1979	L	単パルス	吸収 発光	(100~3000) (10 <sup>0</sup> ~∞)	スチー式 遅い測定系	ガンマリック ガンマリック		
Hahn Meitner Institut (e)	西独	1976	L	パルス列	吸収・発光	60~770	遅い測定系	ガンマリック	初めての電気伝導度のピコ秒パルスラジオリシス	
		1979			電気伝導度	80~770	遅い測定系	ガンマリック		
東京大学	日本	1977	S	単パルス	発光(吸収)	13~∞	遅い測定系	one shot	初めてのone shotの測定	

液体炭化水素(有機物の代表例として用いている)中に放射線を照射したときに、どのようにして励起状態が生成するのかという基本的な問題は、実はいまだに解決されていないのが現状である。我々は少量の発光物質<sup>\*</sup>を液体炭化水素に添加し、その発光の生成・減衰を調べることにより、溶質の励起状態の生成機構をピコ秒の時間領域で直接追跡している。これらの溶質の励起状態の生成には10ピコ秒の電子線パルス中にほぼ終了している非

\* (例之は、2,5-ジフェニルオキソニール; PPO, 110<sup>o</sup>-9-フェニル; PTP 等)

常に速い過程 (faster process) とそれに続く拡散律速より速い過程 (slower process) が存在する。

この非常に速い溶質の励起状態の生成過程は我々の手で初めて実測されたものでこの過程が励起状態の生成過程全体に占める割合は炭化水素の種類によって大幅に異なる。図1に5 mM PPOのシクロヘキサンとトルエン中でのパルス照射後の発光挙動を示す。この濃度領域ではパルス中に対応する速い生成は明確に区別できないが、両溶媒中で発光の挙動が随分異なることわらう。この濃度では slower process が優勢である。この slower process は溶質の励起状態から溶質へのエネルギー移動過程で説明できる。それでもエネルギー移動速度は拡散律速で期待されるよりも1桁大きく、溶媒の高い励起状態からの移動、あるいは反応径が大きいことと説明はできるが現在のところ明確ではない。シクロヘキサン溶媒で0.1 mM PPO濃度で発光を調べたものを図2に示す。図1に対し縦軸は約5倍に拡大してある。溶質を含ませ溶媒のパルス照射により出てくるチェレンコフ光をa)に、b)にはチェレンコフ光とPPOの発光が重なって出て来ているが、チェレンコフ光の終了即ちパルス終了直後には励起状態が生成完了していることわらう。この濃度では faster process が大部分を占めている。この時、電子捕捉剤である  $\text{CCl}_4$  を入れてゆくと収率は減少するが  $\text{CCl}_4$  を多量に添加しても抑制されずに残る部分があり、それは種々の捕捉剤により異なる。この速い励起状態生成にはイオン種が重要な役割を果たしていることは間違いない。詳細なメカニズムについては現在検討中である。

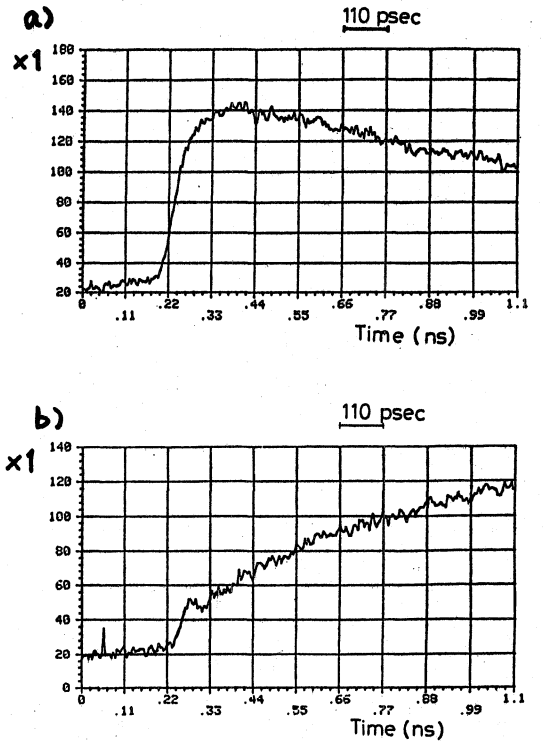


図1 5mM PPO in *c*-cyclohexane (a), toluene (b)

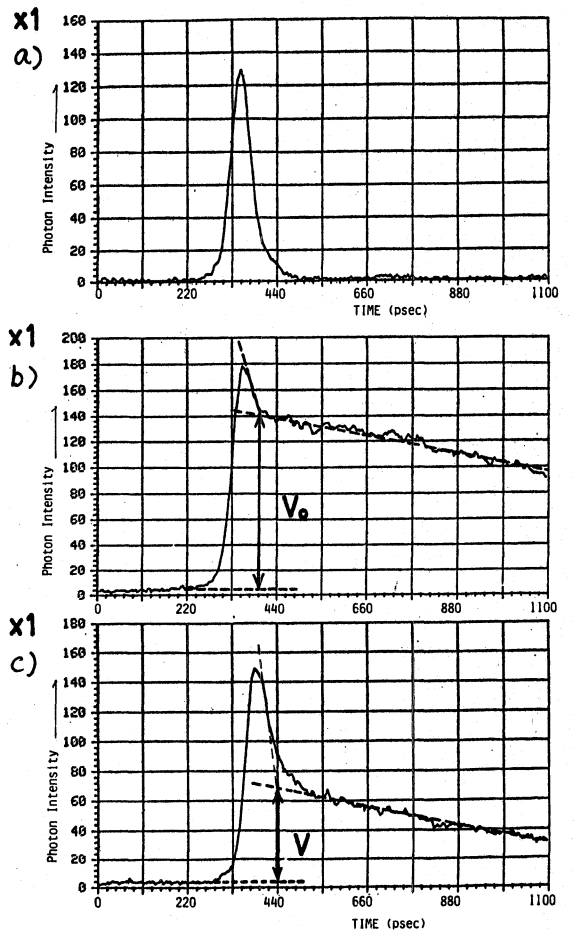


図2 a) シクロヘキサンからのチェレンコフ光  
b) 0.1mM PPO in シクロヘキサン  
c) " " + 400mM  $\text{CCl}_4$

以上のように液体炭化水素系の放射線化学初期過程の解明に非常に重要な直接的な知見が得られた。今後、このピコ秒パルスラジオリシス法が放射線化学や放射線生物学の分野でますます重要な手段になることは疑う余地のない所である。