

# 博士論文

イオンビームパルスラジオリシスによる

トラック内水分解ラジカルの挙動解析

**(Intra-track Behaviors of Water Decomposition Radicals**

**Studied by Ion Beam Pulse Radiolysis)**

岩松 和宏



## 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 はじめに.....	2
1.1.1 イオンビームの利用状況	
1.1.2 放射線と物質との相互作用, 物理的エネルギー付与	
1.2 水の放射線分解 .....	6
1.2.1 水の放射線分解の概要	
1.2.2 ヒドロキシル( $\bullet$ OH)ラジカル	
1.2.3 イオンビームによる水の放射線分解	
1.3 イオンビームによる水の放射線分解の研究.....	9
1.3.1 イオンビームの放射線化学研究.	
1.3.2 加速器技術の発達による高エネルギーイオンの水分解研究	
1.3.3 パルスラジオリシス法を用いた研究	
1.4 シミュレーションを用いた研究.....	20
1.4.1 拡散モデルシミュレーション	
1.4.2 モンテカルロシミュレーション	
1.5 本研究の目的.....	22
第 1 章 参考文献	
<b>第 2 章 実験</b> .....	<b>31</b>
2.1 照射施設.....	32
2.1.1 LINAC	
2.1.2 TIARA	
2.2 パルスラジオリシス法.....	35
2.2.1 測定原理	
2.2.2 LINAC	
a) 測定装置体系	
b) 信号測定	
2.2.3 TIARA	
a) イオンビーム	
b) 照射セル	
c) 測定装置体系	
d) ビーム調整	
2.2.4 瞬時吸収スペクトル取得	
a) 測定装置体系	
2.3 線量評価.....	47

2.3.1	LINAC	
2.3.2	TIARA	
2.4	試料	50
第2章 参考文献		
<b>第3章 拡散モデルシミュレーション</b>		<b>53</b>
3.1	拡散モデルの概要	54
3.2	FACSIMILE を用いたシミュレーション	55
3.2.1	スパー拡散モデルとトラック拡散モデル	
3.2.2	線量率効果	
3.2.3	計算手法	
3.3	入力条件	60
3.3.1	初期 g 値	
3.3.2	拡散定数	
3.3.3	反応セット	
3.3.4	イオン強度の影響	
第3章 参考文献		
<b>第4章 電子線とスパー拡散モデルシミュレーションを用いたNaBr水溶液中の反応セットの最適化</b>		<b>69</b>
4.1	NaBr 水溶液中における $\cdot\text{OH}$ と $\text{Br}^-$ の反応	70
4.2	$\text{BrOH}^{\cdot-}$ および $\text{Br}_2^{\cdot-}$ の過渡吸収スペクトル測定	73
4.3	反応中間体の生成および減衰挙動	75
4.4	スパー拡散モデルを用いた解析	78
4.4.1	モル吸光係数の最適化	
4.4.2	減衰挙動の速度定数	
4.4.3	反応速度定数の最適化	
4.4.4	幅広い濃度条件における解析	
4.4.5	追加反応の実験的観測	
4.5	反応追加による収率変化と一次収量	86
第4章 参考文献		
<b>第5章 イオンビームパルスラジオリシスとトラック拡散モデルシミュレーションを用いたトラック内反応の検討</b>		<b>91</b>
5.1	パルスラジオリシス実験条件の設定	92
5.1.1	反応中間体観測	

5.1.2	パルス幅による収率変化	
5.2	パルスラジオリシス実験による反応中間体挙動	95
5.2.1	入射エネルギーによる吸光度変化と減衰挙動解析	
5.2.2	減衰挙動から求まる実効的な光路長	
5.2.3	反応中間体収率の LET による評価	
5.2.4	入射エネルギー・イオン種による反応中間体収率変化	
5.2.5	捕捉剤濃度変化に伴う水溶液のイオン強度依存性	
5.2.6	捕捉剤濃度による反応中間体収率変化	
5.2.7	イオン種の変化による活性種分布と減衰挙動	
5.3	拡散モデルシミュレーションを用いたトラック内活性種反応の検討	105
5.3.1	計算条件の設定	
	a) 活性種初期分布の選定	
	b) シングルトラックによる計算	
	c) 既報の実験結果との比較	
5.3.2	反応中間体拡散と複数イオン入射による効果	
5.3.3	トラックモデルシミュレーションのパルス照射模擬と実験の比較	
5.3.4	$\cdot\text{OH}$ ラジカル分布の時間変化と NaBr 水溶液中の反応中間体分布	
5.3.5	反応中間体分布と主要反応	
5.3.6	トラック拡散モデルを用いたトラック内 $\cdot\text{OH}$ の時間挙動	
5.3.7	トラック拡散モデルによるトラック内反応量の推定	
第 5 章	参考文献	

## 第 6 章 マルチチャンネル検出器を用いたイオンビームパルスラジオリシスにおける過渡 吸収スペクトルその場観測

6.1	スペクトル測定体系の構築	128
6.1.1	光源の選定	
6.1.2	検出器の選定	
6.1.3	光学系の構築	
6.2	KSCN 水溶液によるスペクトル観測	134
6.3	NaBr 水溶液によるスペクトル観測	136
6.4	スペクトル測定体系を用いた活性種観測の可能性	139
第 6 章	参考文献	

## 第 7 章 結論

7.1	まとめ	146
7.2	今後の課題と展望	147

謝辭..... 150

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 はじめに

本研究で用いたイオンビームとは、原子や分子から電子をはがすことで正の電荷を有するイオンを作り、加速器を用いて一定エネルギーに加速し、電場や磁場によって制御した、同一あるいは混合イオン種からなる線束を指す。一般的には、nA から mA オーダーの電流値で使用される[水野博之ら, 1929].

イオンビームは、同じイオン種であってもエネルギーが異なる、または同じエネルギーでもイオン種が異なる場合には照射効果が大きく異なるため、それぞれの特徴に応じて利用されており、照射効果の違いは現在でもさかんに研究されている。

### 1.1.1 イオンビームの利用状況

イオンビームは、そのイオン種やエネルギーにより物質中での飛程やエネルギー付与構造が異なるため、その特徴を利用して様々な分野での応用利用がなされている。その利用方法を簡単に紹介する。

放射線治療はこれまで X 線や $\gamma$ 線、電子線を用いて行われてきたが、近年加速した荷電粒子、いわゆるイオンビームを用いた治療が盛んに行われてきている。イオンビームは高い直進性や、飛程末端において一気に線量を付与する性質、いわゆるブラッグピークを持つなど、X 線や $\gamma$ 線、電子線などにはない利点を有しているため、これまで制御困難とされてきた難治性の癌に対しても治療が可能である[辻井博彦, 2005].

放射線の照射効果の特徴づけるパラメータの一つとして LET (Linear Energy Transfer) が挙げられる[Wyckoff, 1970]. 放射線の LET が高くなると種々の生物効果が増大するという現象があるが、この現象は 1950 年代にすでに知られており、その後植物の生育阻害や突然変異が LET とともに増加することが明らかになった。これらの効果は LET が数 100 eV/nm においてが最大となることがわかり、これまでに様々なイオン種とエネルギーを用いて研究がなされており、イオンの特徴を生かした新しい育種技術の開発が盛んに行われている[Tanaka et al., 1997].

イオン注入は不純物をイオン化し、材料表面に照射して、表面の材料特性を制御、改質する技術である。この技術を用いた代表的な例が半導体集積回路における素子分離や動作層の形成である[Yamada et al., 2007].

微細加工技術は素材にイオン照射を行うことで、nm,  $\mu\text{m}$  オーダーでの加工を行う技術であり、人間の体内に送り込むことで、治療を行ったり、人間が入れない小さな世界での作業を行ったりするマイクロマシンなどの素子や、特定の大きさの物質を通す膜の形成などへの応用が考えられており、現在でも盛んに研究が行われている。数 10 から 100 keV 程度のイオンビームを 0.1  $\mu\text{m}$  あるいはそれよりも細く絞って材料に衝突させて、物理的に材料を削り出す手法、または照射後に化学処理をすることで微細な構造を作り出す手法が有

り、それぞれ前者は物理エッチング、後者は化学エッチングと言われる。また、数 MeV, GeV オーダーの高エネルギーイオンを用い、イオンが通過した領域を化学処理することで素材に微細な穴をあけるイオン穿孔膜などの技術もあり、穴の大きさがイオン種やエネルギーによって変化することも分かっている[Nuryanthi et al., 2013].

イオンビームを材料に照射した際に飛び出す光や X 線、2 次イオンを分析することで材料の組成を分析する技術も開発されている[Mokuno et al., 1993]. この技術では  $\mu\text{m}$  オーダーに収束させたイオンビームを用いることで、サンプル内に微量に存在する物質などを調べることが可能であり、従来の方法では測れない物質も図ることが可能である。

このように様々な分野に応用されているイオンビームを用いた技術ではあるが、その基本的な現象は、物質との衝突などの相互作用やエネルギー付与や、それによって系内に不均一に生成する放射線誘起活性種による反応に由来するものである。次にこれらについて簡単に説明する。

### 1.1.2 放射線と物質との相互作用，物理的エネルギー付与

上述の LET は線エネルギー付与と呼び、単位長さあたりに物質が与えられるエネルギーとして定義されており、単位は  $\text{eV/nm}$  である。これに対して、放射線が飛程の単位長さあたりに放射線が失うエネルギーをあらわす量として阻止能がある。阻止能は放射線が失う全エネルギーであるのに対して、LET は 2 次電子などの高エネルギー  $\delta$  線となって原子や分子からたたき出されたものが含まれない[近藤正孝, 篠崎善治, 1980]. そのため、厳密には LET と阻止能は異なるが、実質的には差異がないものとしてほぼ同じ意味で使用されている。つまり LET はイオンビームなどの荷電粒子が物質に入射してから、物質中の原子を電離したりすることによって失う平均エネルギー損失として考えることができ、以下の Bethe-Bloch の式で表される[丑田公規, 河内宣之, 2006].

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NZ \left[ \ln \frac{2m_0 v^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right] \quad (1-1)$$

$E$ :入射粒子の運動エネルギー       $x$ :入射粒子の進行距離  
 $e$ :電気素量       $z$ :入射粒子の価数       $m_0$ :電子の静止質量  
 $v$ :入射粒子の速度       $N$ :吸収物質の電子数密度  
 $Z$ :吸収物質の原子番号       $\beta$ : $v/c$   
 $I$ :吸収物質の平均励起ポテンシャル       $c$ :光速

この式から見積もられるように、物質内へ入射した直後の荷電粒子はエネルギーが高く、

すなわち速度が高いため、LET は小さい。その後、物質中を通過していくにつれ、徐々にエネルギーを失うことでその速度が遅くなっていく。速度が遅くなったことにより物質との相互作用が大きくなり、LET は大きくなるためブラッグピークと呼ばれる深部での高エネルギー付加領域が現れる。これまでに放射線の物質に対する影響の研究は、生体構成成分であり、基本的な物質の一つである水分子を用いて多く研究されてきており、本研究においても用いた。一般的な放射線である X 線、 $\gamma$ 線や電子線は低 LET 放射線に分類され、値としては本研究で用いた水中では  $0.2 \text{ eV/nm}$  である[Buxton, 2003]。一方イオンビームや中性子線などは高 LET 放射線に分類され、低 LET 放射線とは異なる特徴を持つことがこれまでの研究で明らかになっている[小泉均, 2006]。

図 1-1 に、 $11.4 \text{ MeV/u}$  の He イオンが水に入射した場合の深度とエネルギーの減少及びエネルギー付与の関係を示す。計算には荷電粒子のエネルギーに伴うエネルギー付与の変化をモンテカルロ計算する TRIM コード[Ziegler et al., 1985]を用いた。さらに、電子線・ $\gamma$ 線と重イオンビーム照射による水分解活性種の初期分布の違いの概念図を図 1-2 に示す。

電子線や $\gamma$ 線などの低 LET 放射線は、水中でその飛跡にそって数  $100 \text{ nm}$  おきにエネルギーを付与しながら進んでいく。エネルギー付与が起こった場所で水分解が起こり、およそ数  $\text{nm}$  の範囲に水分解活性種が生成する。この放射線分解により生じた活性種初期分布をスパークと呼ぶ。低 LET 放射線の場合、スパーク半径が数  $\text{nm}$  に対してスパーク間が数  $100 \text{ nm}$  であることからスパークが孤立しているとみなせるため、1つのスパーク内での不均一な反応を議論することで、照射効果の由来となっている活性種の反応を議論することができる。一方イオンビームなどの高 LET 放射線は飛程上に高密度にエネルギーを付与しながら進んでいく。このエネルギー付与のパラメータとして現在 LET が用いられているわけであるが、実際には図 1-2 のようにイオンビームの飛跡に沿って起こる電離や励起に由来する活性種の分布に加え、イオンビームによってはじき出された 2 次電子によって起こる電離や励起による活性種分布も存在する。よって図 1-2 のようにイオンの飛跡方向に対して垂直な方向に広がる活性種分布が想定され、この構造を『トラック構造』と呼ぶ。トラック内のエネルギー付与量はイオンの価数や原子番号に比例し、2 次電子の飛程、つまりトラックの径方向の広さは、電子がはじき出される時のイオンのエネルギーに依存する。この現象による系方向のラジカル分布がイオンビームの特異的な照射効果の所以であると考えられている。LET は 1 次元のエネルギー付与量しか表現しきれず、上記のようにイオンビームの種類やエネルギーに依存する 3 次元エネルギー付与構造が重要であり、それに由来する活性種反応の解明などが急がれている。次に本研究で用いた水の放射線分解について簡単に説明する。

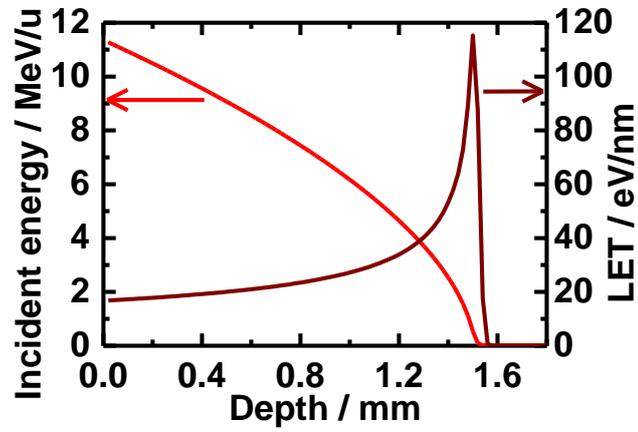


図 1-1 11.4 MeV/u の He イオンの水中におけるエネルギー減衰(赤)と LET 値(茶)

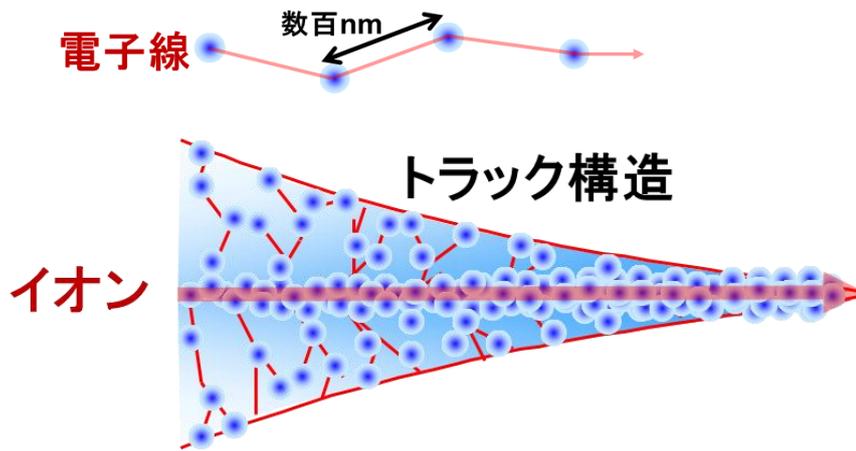


図 1-2 高 LET 放射線と低 LET 放射線における活性種の初期分布概略図

## 1.2 水の放射線分解

### 1.2.1 水の放射線分解の概要

物質に放射線を照射すると、励起や電離が起これ、その結果活性化学種が生成する。これらの化学種の生成や反応を扱うものが放射線化学である。水は放射線化学の研究において最もよく扱われてきた物質である。この理由としては

- ・ 水は生物体の主成分であり、生体への放射線影響を考える上で水の放射線分解生成物の反応が重要である。
- ・ 水は原子炉の冷却材・減速材として用いられており、原子炉内での水の挙動を知る上で水の放射線化学が重要である。また、放射線を利用する施設での水質管理においても重要である。
- ・ 使用済み燃料の地層処分技術開発における地下水の放射線による影響評価が重要である。

などが挙げられる[近藤正孝, 篠崎善治, 1980].

水と放射線の相互作用による現象は時間スケールによって大きく変化する。図 1-3 に水分子における放射線分解の一般的な解釈を示す。エネルギー付与から始まる一連の相互作用は時間にともない、

(1)物理過程(Physical stage) [ $\sim 10^{-16}$  秒]

(2)物理化学過程(Physicochemical stage) [ $\sim 10^{-12}$  秒]

(3)化学過程(Cheical stage) [ $\sim 10^{-7}$  秒]

(4)生物過程(Biological stage) [～日, 月, 年]

と分類される[勝村庸介, 2006]。これらの過程について簡単に説明する。

物理過程は放射線からのエネルギー付与からおよそ  $10^{-16}$  秒(0.1fs)後までに起こるとされており、放射線からエネルギーを付与された水分子は励起とイオン化し、 $\text{H}_2\text{O}^*$ と  $\text{H}_2\text{O}^+$ 、 $e^-$ を生じる。このイオン化や励起は物質内でランダムに起これりスパー(Spur)と呼ばれる領域が放射線の飛跡上に形成される。1つのスパーを形成するためには 62.5 eV 程度のエネルギーが必要とされており、低 LET である $\gamma$ 線や電子線の場合はそれぞれのスパー同士の間隔は数 100 nm 離れており、お互いに孤立しているとみなされ、互いの影響は無視できると考えられる。一方上述のようにイオンビームなどの高 LET 放射線の場合はその飛程に沿ってスパーが密集して形成されるため、互いに影響を及ぼしあう。このことも低 LET 放射線と高 LET 放射線の異なった線質効果の原因の一つとされている。

物理化学過程は励起とイオン化の後から  $10^{-12}$  秒(1ps)後までの現象である。イオン化した

一部の  $\text{H}_2\text{O}^+$  と  $e^-$  は対再結合を起こし、 $\text{H}_2\text{O}^*$  が生じる。対再結合を免れた  $\text{H}_2\text{O}^+$  は周囲の水分子との間でプロトン移動(Proton Transfer)を起こしヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )とオキソニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )を生成する。一方  $e^-$  は徐々に運動エネルギーを失い熱化(Thermalization)し、水分子の形成するポテンシャルの井戸に入り込み、周囲の水分子を配向させることによりさらに安定な構造をとる。この状態の電子を水和電子( $e_{\text{aq}}^-$ )という。一方励起された水分子( $\text{H}_2\text{O}^*$ )は基底状態に緩和(Relaxation)するか、解離することにより水素原子( $\text{H}$ )と $\cdot\text{OH}$ 、または水素分子( $\text{H}_2$ )と酸素原子( $\text{O}$ )を生成する。一般的にこの時間において生成している化学種のことを初期生成物(Initial products)とよび、その収量のことを初期収量(Initial yield)という[工藤久明, 2011]。

化学過程は物理化学過程後から  $10^{-7}$  秒( $0.1 \mu\text{s}$ )後までに起こる過程である。物理化学過程での初期生成物は、スパーやトラックを形成し局所的に密集して系全体としては不均一に分布している。これらの初期生成物は密集して存在していること、および生成物自体がラジカルであるので反応性が高いことから、時間とともに近隣の化学種同士で反応する。その反応をスパー内/トラック内反応(intra-spur/track reaction)と呼ぶ。またそれと同時に拡散を起こす。これらの反応・拡散は時間とともに次第に穏やかになっていき、 $10^{-7}$  秒頃にはほぼ落ち着いた状態であり、生成物も均一に分布した状態になっている。この状態での水分解生成物のことを一次収量(Primary yield)とよぶ。化学過程における現象は系内における水分解生成物の不均一な分布およびその高い反応性によるものであるため、トラック構造により大きく左右される。LET が高くなるほどトラック構造内の水分解生成物が高密度になるため、化学過程における反応も大きく変わる。ここにイオンビームの特異的な照射効果の所以があると考えられており、現在も盛んに研究されている[LaVerne, 2000]。

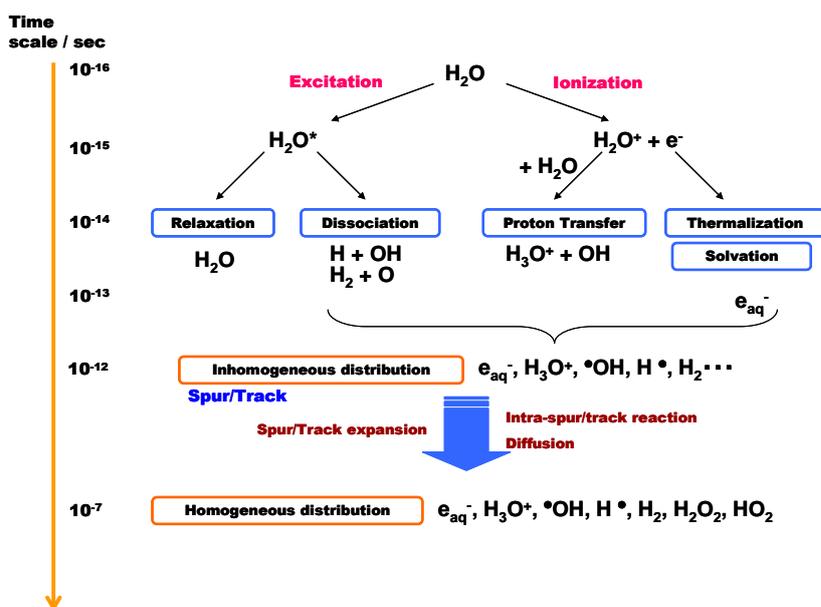


図 1-3 水の放射線分解

## 1.2.2 ヒドロキシル( $\bullet$ OH)ラジカル

本研究で注目した  $\bullet$ OH は活性酸素と呼ばれる酸化性活性種に分類される化学種の1つであり、強い酸化剤として知られている。 $\bullet$ OH の生成経路としては、放射線によりイオン化された水分子  $\text{H}_2\text{O}^+$  から周囲の水分子へのプロトン移動だけでなく、励起された水分子の解離によっても生成すると考えられている。そのため、物理化学過程が終了する初期生成物の中で最も多く生成していると考えられている。 $\bullet$ OH はその反応性の高さから生体細胞内において、生体内物質を酸化することで酸化損傷を生じさせる。そのため、放射線の生体影響などを考える上で最も重要な物質である。

## 1.2.3 イオンビームによる水の放射線分解

水の放射線分解による生成物の収量は放射線の種類によって異なることがわかっている。低 LET である電子線の場合、エネルギー付与の起こった直後でそれぞれのスパーは相互に広い間隔で離れて分布している。その後拡散していきサブ  $\mu\text{s}$  後には、水分解活性種は均一に分布する。しかし高 LET 放射線の場合はスパー同士の間隔が狭くなり、十分に近くなるともはや孤立しているとはみなせず、図 1-2 のように飛跡を中心として径方向に分布していると考えられる[岡壽崇, 2006]。LET が高くなる、つまり重なり度合いは大きくなるにつれ、トラック構造内の活性種の密度が増加する。表 1-1 に LET の違いにおける放射線分解生成物の G 値を示す。G 値とは付与されたエネルギー単位として 100 eV とし、そのときに生成する化学種の個数を定義したものであり、単位は「個/100 eV」高 LET 放射線では、低 LET 放射線では生成量が少ない分子生成物の水素や過酸化水素の収量が増加したり、最終的に均一に分布するラジカルの量が減少したりする。特に  $\bullet$ OH は、強い酸化剤であり、その酸化電位は 2.72 V と高いため反応性が高く、初期生成量も多いと考えられているため、放射線の影響を考える上で重要である[工藤久明, 2011]。

表 1-1 水の放射線分解生成物の LET 依存性[工藤久明, 2011]

LET / eV/nm	G値						
	$-\text{H}_2\text{O}$	$e_{\text{aq}}^-$	$\bullet\text{OH}$	$\bullet\text{H}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2$
0.23	4.08	2.63	2.72	0.55	0.45	0.68	0.008
12.3	3.46	1.48	1.78	0.62	0.68	0.84	
61	3.01	0.72	0.91	0.42	0.96	1.00	0.05
108	2.84	0.42	0.54	0.27	1.11	1.08	0.07

### 1.3 イオンビームによる水の放射線分解の研究

#### 1.3.1 イオンビームの放射線化学研究.

第二次世界大戦中にマンハッタン計画により放射線に関する研究が大きく進化したことは非常に有名であり、原子爆弾の材料として必要なウラン濃縮技術が研究された。重水の発見でノーベル化学賞を受賞したコロンビア大学の H. Urey らがガス拡散法や遠心分離法についての研究を開始しており、またカリフォルニア大学の E. Lawrence は、サイクロトロン の原理を応用した電磁分離法の研究を進めていた。世界大戦が終了した後にこれらのサイクロトロンが科学研究に利用可能となり、加速器を用いて生成したエネルギーの高いイオンビームが放射性核種から生成する  $\alpha$  線に代わり、飛躍的に研究数が増加した。1950 年以降も X 線や  $\gamma$  線、または加速器による高エネルギー電子線などを用いた研究が継続されたが、イオンビームに関する研究も同時に進められた。

#### 1.3.2 加速器技術の発達による高エネルギーイオンの水分解研究

イオンビームを利用するためには一般に加速器が必要となる。イオンビームによる照射効果の研究は加速器技術とともに発展してきたといっても過言でないため、それらの歴史について簡単に述べる。

加速器の発展の転機ともいえる事象としてはイギリスの Cavendish 研究所の J. Cockcroft と E. Walton による実験である。彼らは 1932 年に多段倍電圧整流型高電圧発生装置を開発することで陽子を 800 keV にまで加速することに成功し、 ${}^7\text{Li} + \text{p} \rightarrow 2\text{}^4\text{He}$  という原子核反応を、加速器を用いて始めて成功させた。この研究の成功は当時すでに開発されていた R. Van de Graaff のベルト起電機型静電高圧発生装置や E. Lawrence の Cyclotron(サイクロトロン)などの更なる性能向上に火をつけた[木村嘉孝, 2008]。

本研究で使用されているサイクロトロンは、1929 年に E. Lawrence によってその基本原理である『等時性の原理』を見出し、1932 年に M. Livingston により 1.2 MeV のビーム加速に成功した。しかし、M. Livingston のその後の解析により、粒子のエネルギーが増加して行くにつれてこの等時性やビーム自体の集束性に問題が生じ、加速できるエネルギーに限界があることが分かった。この問題に対し、1938 年に L. Thomas はその加速限界を超えるためには、周回軌道に沿って磁場に強弱の変化を与えることを提案した。この原理を用いたサイクロトロンは Azimuthally Varying Field(または Isochronous, Sector Focus)サイクロトロンと呼ばれ、本研究で用いたものを含み、現在各地で稼働中のサイクロトロンはこの原理を用いている[平尾泰男 他, 2000; 真田順平, 1981]。

サイクロトロンの等時性に関する問題の解決方法として、1944 年に V. Veksler が、1945 年に E. McMillan がそれぞれ独立で、『位相安定性の原理』というまったく別の原理を提唱した。この原理をもとにまずシンクロサイクロトロンが開発され、1946 年にはアメリカの

Lawrence Radiation 研究所 (LRL), 1967 年に旧ソ連邦の Leningrad, 1984 年に Dubna 連合原子核研究所 (JINR) に相次いで建設された。しかし高エネルギーを目指すことで磁石重量が大きくなるという問題があるために経済面や工作技術的にも限界があった。そこで円周上に磁石を配置しエネルギー増加とともに磁場を強くして軌道半径を一定に保ち、速度増加に合わせて加速周波数を増加させる方式を用いたシンクロトロンが開発された。1952 年にアメリカの Brookhaven 国立研究所 (BNL) で陽子 3 GeV のものが建設され、その後 1954 年に LRL で、1957 年に JINR で建設されたが、再び集束性を解決する磁石の大きさの問題が生じた。1952 年に E. Courant, M. Livingston, H.Snyder 達が『強集束の原理』を発見し、この原理を用いた強集束シンクロトロンが、1959 年にスイス Genève の欧州合同原子核研究所 (CERN) で、1960 年に BNL で、1961 年に東京大学原子核研究所 (INS) に建設され稼働した。その後も世界各地で建設され、現在ではイオンを様々なエネルギーに加速することが可能となっており、これら加速器の発展と共にイオンビームと物質の相互作用の研究も大きく進歩してきた。

1952 年に Zirkle らが LET (Linear Energy Transfer) という専門用語の提唱し、媒体に吸収されたエネルギーと入射粒子のエネルギー損失の重要性を示唆している[Zirkle, 1952]。1953 年に Samuel and Magee により低 LET 放射線における拡散モデルを提唱している[Samuel and Magee, 1953]。1957 年から Allen, Schuler らはサイクロトロンにより加速された比較的軽いイオン( $^1\text{H}^+$ ,  $^2\text{D}^+$ ,  $^4\text{He}^{2+}$ など)を用いた放射線化学研究を行なった[Schuler and Allen, 1957]。その中で彼らは、フリッケ線量計を用い収率測定を行なった。その際、照射中のサンプルの攪拌速度の収率への影響を調べ、照射中の試料の鮮度が重要であることを明らかにした。また、ビーム電流値が高くなると、電子線などと同様に収率が減少することを明らかにし、これはビーム末端での高いエネルギー付与が起こった領域での酸素の枯渇によるものであることを明らかにし、攪拌速度を高くしても酸素を供給できないほどエネルギー付与量が多いことを明らかにした。また、提唱されたばかりの LET を用い、その逆数をプロットすることで、収率がイオン種によってもエネルギーによっても異なることを報告した。1959 年には Schwarz らにより  $\text{D}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ を用いて純水を基本的な対象とし、エネルギーを変化させた場合の  $\text{H}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}_2$  などの分子生成物の収量測定が行なわれた[Schwarz, 1959]。そのなかで彼らはラジカルと分子生成物の関係性に着目し、KBr 添加による  $\text{H}_2\text{O}_2$  収量への影響や、酸添加による  $\text{H}_2$  収量への影響について議論している。1961 年に Allen により「The radiation chemistry of water and aqueous solution」が編纂され[Allen, 1961]、その中で彼らは入射粒子の飛程上の活性種に由来する時間挙動を定性的に述べている。1969 年に A. Appleby らは  $\text{D}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ を用いたラジカル生成物と分子生成物収量の比較を行なっている[Appleby and Schwarz, 1969]。その中でラジカル生成物と分子生成物の LET 依存性を示しつつ、H ラジカルと水和電子の収量の関係性から、スパー内での水和電子と水素イオンの反応による H ラジカル生成反応量について議論している。また同年に Mozumder らは平均的なエネルギー損失量は数 10 eV 程度であることから、ラジカルの不均一分布を主張している[Mozumder et al.,

1968]. 1974年から86年にかけて、Appleby, Christmanによって、Bevatron(Billions of eV Synchrotron, LBNL, USA)やPrinceton particle acceleratorを用いて加速されたGeV級のC, N, Ne, Arなどの重いイオンについて、硫酸鉄水溶液を用いた収量測定を行い[Appleby and Christman, 1974; Schimmerling, 1976; Christman and Appleby, 1981; Appleby et al., 1985, 1986, 1989], イオン種による収量の違いをLETではなく $Z^2/\beta^2$ が統一的なパラメータであると実験的に述べている. また中性のNaBr水溶液とNaCOOH水溶液を用い、脱気条件と空気飽和条件での $H_2O_2$ の収量測定から $\bullet OH$ 収量を推定している. また $NaNO_3$ とエタノールを含む水溶液を用い、 $NO_2$ の収量から水和電子の収量を求め、 $\bullet OH$ と同様に $Z^2/\beta^2$ の増加に伴い収率が減少することを実験的に述べている. また、1977年にイオンビームを用いたパルスラジオリシスとしては初めて、Burns, May, Buxton, Toughにより、Van de Graaff加速器を用いて加速した3 MeVの $H^+$ を用いたイオンビームパルスラジオリシスによる水和電子の直接観測が行われている[Burns et al., 1977, 1981; Rice et al., 1982]. 後に詳しく述べるが、その中で彼らは直径0.2 mmの穴の空いた管に水を通過させ、それと同時にレーザーも通過させ、管に直交してイオンビームをパルス照射することで、短い飛程のイオンビームを用いたパルスラジオリシスを行なった. 同年にSauerらによりサイクロトロンを用いて加速した $D^+, He^{2+}$ を用いたパルスラジオリシス法によるラジカル生成物のLET依存性(Argonne, USA)が報告されている[Sauer et al., 1977, 1978a, 1978b, 1983]. Van de Graaffにくらべて長い飛程が得られるが、1-2 mm程度であるため、彼らは照射専用セルを作成し、雲母をビーム窓に用い、それに直交するレーザーを用いた光学系を構築した. レーザーが通過する位置を調整することで、ビームの飛程深さ方向について測定することで、ビームのLETによる水和電子挙動を観測した. 1970年代後半から80年にかけて、Magee, Chatterjeeらは、低LET放射線で提唱されていた拡散モデル[Mozumder and Magee, 1966]を重粒子線による放射線水分解シミュレーションに適用し、フリッケ線量計による実験結果の説明を行なっている[Magee and Chatterjee, 1980; Chatterjee and Magee, 1980]. 1981年にBurnsらは $D^+, He^{2+}$ に加えNやNeなどの異なるイオン種を用いて、ラジカル生成物、分子生成物収量を評価した(AERE, UK)[Burns, 1981]. 1983年にTurner, Magee, ChatterjeeによりMonte-Carlo法を初めて重粒子線による放射線分解シミュレーションに適用するなど非常に多くの進展があった[Turner, 1983].

1983年からLaVerneとSchulerらにより、フリッケ線量計への様々なイオン種を用いた報告を行っている. フリッケ線量計の化学反応系は、当時の時点で既に低LET放射線を用いて良く理解されており、フリッケ線量計へのイオンビーム照射により生成する化学種収率の低LET放射線の場合との違いからイオンビームの特徴を明らかにしようと試みた. 彼らは水以外についてもベンゼンなどの有機溶剤を用いて同時並行で報告しており、両者の比較から、イオンの飛跡近傍またはトラック全体での反応をサンプル条件の設定により明らかにしている. フリッケ線量計を用いた系について、空気溶存系と脱気系のサンプルへの照射により得られる鉄イオンの酸化量の差からH原子収量が得られることを利用し、照射

イオンの原子番号増加，または LET の増加によりトラック内反応を免れた H 原子収量が 0 に近づく，つまり H 原子がトラック内で消滅することを実験的に示している[LaVerne and Schuler, 1983]. また，電子線での生成量は 0.02 程度と少ないが，初期のラジカル分布密度が大きくなるにつれて生成量が増加する  $\text{HO}_2^\bullet$  がトラック内での  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\bullet\text{OH}$  の反応で生成することから，トラック内反応のプロブとして有用であるという主張のもと，硫酸鉄水溶液への硫酸銅を添加した系にて，生成する  $\text{O}_2$  が銅イオンによる  $\text{HO}_2^\bullet$  の酸化反応に由来することを利用し，その収量が入射エネルギー減少，また入射粒子の原子量が大きくなるにつれて増加することを実験的に明らかにした. 6.25 MeV/u の He および 2.82 MeV/u の C イオンを用いて，入射エネルギーに対する  $\text{HO}_2^\bullet$  生成 G 値の変化を測定した. G 値は入射エネルギー減少とともに増加しており，重い C イオンの方の収率が全体的に高いことと，その結果とベンゼンで報告した結果[LaVerne and Schuler, 1984]を比較し，入射エネルギーのトラック内反応への影響を議論している. その中でトラックコア，つまりイオンによる直接的な電離や励起が起こる範囲を 3 Å と仮定し，その中へのエネルギー付与密度が 2.92 MeV/u の C イオンと 0.4 MeV/u の He イオンの場合は等しく  $\text{HO}_2^\bullet$  収率も等しいが，C イオンのエネルギーが大きくなることで実験値との差が大きくなるため，コア外，つまり 2 次電子の寄与が関係しているとしている. さらに  $\text{HO}_2^\bullet$  の生成についても反応に不明瞭な点があるため，さらなる研究が必要だとしている[LaVerne et al., 1985]. その後 8.3 MeV/u の C イオンを用いてさらに LET と  $\text{HO}_2^\bullet$  収率の関係性を報告した. イオンの LET が等しい場合はイオンが重い C イオンの方が  $\text{HO}_2^\bullet$  収率が低いことを示しつつ，LET を 2 次電子によるエネルギーを除外することで，純水にトラックコア内でのエネルギー損失で補正すると，同一 LET の He と C イオンで  $\text{HO}_2^\bullet$  の収率が等しくなることを報告し， $\text{HO}_2^\bullet$  収率はコア内の初期濃度に依存するのではなく，トラック外への拡散が重要となり，反応が起こるトラックコアを超えた体積について注目する必要があるとしている[LaVerne and Schuler, 1985]. さらに上記に加え，H, Li, Be, B, C, Ne などの様々なイオン種を用いて報告を行い，コアのみのエネルギー損失で補正した LET に対する  $\text{HO}_2^\bullet$  収率の依存性がイオン種によらずほぼ一定であることや，同一 LET の場合は  $\text{HO}_2^\bullet$  収率がイオンの原子番号に大きく依存し，重いイオンの方が収率が高くなるという関係性も示している[LaVerne and Schuler, 1986]. 上記に加え LET が数 1000 eV/nm である Ni イオンを用いて  $\text{HO}_2^\bullet$  収率を求めており，LET 依存性はそれまでに得られている収率と同じ傾向が得られているものの，収率自体は全体的に非常に大きく，電子線で得られているもののおよそ 15 倍の 0.35 程度という結果を得ており，トラック内ラジカル密度増加による収率増加についてより広い範囲の LET での報告を行った[LaVerne and Schuler, 1987a]. そしてさらにエネルギーの高い C イオン，つまり LET が数 10 eV/nm の条件でも報告を行っており，LET が低くなるにつれて  $\text{HO}_2^\bullet$  収率が電子線で得られている収率に近づいていくが，値としては電子線における収率より大きい結果を得ている[LaVerne and Schuler, 1992]. 水分解生成物との反応がよく理解されているフリッケ線量計を用いて，H イオンから C イオンに至る幅広いイオン種での鉄イオンの G 値の変化と，脱気系と空気

溶存系の差から得られる H 原子の G 値が、イオンにより生成されるトラック径と LET との関係性をしらべ、LET とともに鉄イオン収率がイオンのエネルギー減少、つまり LET 増加とともに減少し、イオン種によっても異なることを示し、鉄イオン G 値の電子線による結果で得られる値が実質的な上限値や下限値になることについても実験的に明らかにした [LaVerne and Schuler, 1987a, 1994]. さらに Ni や U などの重いイオン照射におけるイオン種依存性についても報告しており、それまでの結果と合わせてイオン種とエネルギーによる収率の変化と LET による収率の変化について幅広いイオン種で報告し、重いイオンになればなるほど  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの収率が減少することを報告している. また重いイオン種によるトラック近傍のエネルギー付与と高密度ラジカル生成によるトラック内反応による実質的な水分解量の低下について報告している. さらに重いイオン種の照射において検討すべきクーロン爆発やサーマルスパイク、フラグメンテーションなどについても言及し、それらの効果が実験値の誤差として認められているとも指摘している [LaVerne and Schuler, 1996]. LaVerne はギ酸と臭化物イオンを用いたシステムで  $\cdot\text{OH}$  収率についても報告しており、 $\cdot\text{OH}$  収率が入射エネルギーの減少により減少することを報告し、さらにギ酸の濃度を変化させることで  $\cdot\text{OH}$  の捕捉時間スケールを変化させて  $\cdot\text{OH}$  の時間挙動についても調べ、時間とともに変化する  $\cdot\text{OH}$  収率について報告している [LaVerne, 1989a]. さらにイオン照射での生成量が特異的である  $\text{H}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}_2$  などの分子生成物について C イオンを用い、ガス分析により  $\text{H}_2$  は 10 mM の硫酸鉄を含む 0.4 M の硫酸水溶液を用いて直接、 $\cdot\text{OH}$  はギ酸水溶液を用いて  $\text{CO}_2$  に変換、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は 1 mM のセリウムを含む 0.4 M の硫酸水溶液により  $\text{O}_2$  に換算して測定を実施した. それらの収率の入射エネルギーとイオン種との関係性を示し、トラックコア内での反応について、報告されていない  $\text{H}_2\text{O}^*$  同士の反応や  $\text{O}_2$  の反応および O 原子の反応などについて提案している [LaVerne, 1989b]. その後もシミュレーションモデルについて電子線を用いた検証や [LaVerne and Pimblott, 1991, 1993], 水和電子収率なども測定し, [LaVerne and Yoshida, 1993] イオンビームの水分解に関する報告について多くの報告をしている.

近年では日本でも重イオンビームに関する研究が盛んに行われている. Taguchi らは日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency: JAEA), 高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設 (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application: TIARA) において、フェノールやアルコール類を捕捉剤として用い、20 MeV/u 近辺のエネルギーを持つ H, He, C, Ne イオンの  $\cdot\text{OH}$  の収量の時間変化を間接的に見積もった [Taguchi et al., 2005, 2009]. Yamashita らは放射線医学総合研究所の重粒子ガン治療装置 HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) において、数 100 MeV/u のエネルギーを持つ He, C, Ne, Si, Ar, Fe イオンを用い、放射線化学的手法を用いて  $\cdot\text{OH}$ , 水和電子, H ラジカルの収量を評価した [Yamashita et al., 2008a, b, c]. Maeyama らは coumarin-3-carboxylic acid を蛍光プローブとして用い、幅広い様々なエネルギー、様々なイオンについてその  $\cdot\text{OH}$  のブラッグピーク付近での収率を高感度に測定し、高感度な線量計としての有用性だけでなく、核破砕の影響による収率変化なども報告している [Maeyama et al., 2011a, b]. これらすべての報告は捕捉剤を用いたシス

テムを用いている。これらのシステムは捕捉剤自体が単一のラジカルのみと反応するシンプルな系である。捕捉剤とラジカルとの反応速度定数  $k(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$  と捕捉剤濃度の積は捕捉反応の時間スケールの逆数を表し、捕捉能(SC: Scavenging Capacity)と呼ばれる。捕捉剤濃度を変化させることで捕捉能、つまり反応時間スケールが変化するため、ある時間における水分解ラジカルの収量を見積もることができる。またその生成物も安定であることから、収量評価について有力な手法である。しかし捕捉剤の反応システムなどを細かく解明する必要性もあり、使用できる捕捉剤も限られている。そこでラジカルの時間挙動を直接観測することでトラック内の反応を議論することが以前から求められており、電子線を用いて盛んに行われていたパルスラジオリシス法がイオンビームを用いても行われてきている。それらについて次に述べる。

### 1.3.3 パルスラジオリシス法を用いた研究

放射線の物質との相互作用は上述のように早い時間スケールの化学種の収量やその反応過程がその後の現象を左右すると理解されている。これまで、低 LET 放射線である電子線を用いて、その現象をオンラインで直接観測することが可能なパルスラジオリシス(Pulse radiolysis)法により研究されてきた[吉田陽一, 2006]。

パルスラジオリシス法とはパルス化された放射線を測定対象としている試料に照射することで瞬間的に反応を開始させ、それと同時にその試料に起こる現象を時間分解で観測する方法である。その現象を観測する方法としては、分光学的手法、電気伝導度法、ESR(Electron Spin Resonance)法などが用いられてきた。パルスラジオリシス法は、歴史的には 1940 年代末に Norrish と Porter によって開発されたフラッシュフォトリシス法の原理と全く同じである。パルスラジオリシス法は 1960 年に米国では Argonne 国立研究所の Dorfman, Matheson, ならびに Du Pont 研究所の MaCarthy, MacLachlen, また英国では Christie Hospital and Holt Radium Institute の Keene らによって前後して開発し始められ、1962 年には Hart と Boag, 同時に Keene がこの手法を用いて水和電子の直接観測に成功した。このことによりパルスラジオリシス法の有用性が注目され、現在に至るまで放射線化学の分析手法として広く定着することとなった[Muroya, et al., 2006; Kumagai, et al., 2006]。1960 年の開発段階では電子線のエネルギーは 6 MeV であり、パルス幅も 10  $\mu\text{s}$  であったが、加速技術、測定技術などの科学技術の発展により現在では、電子線のエネルギーは 38 MeV, パルス幅は数 fs までに高められている。現在も高時間分解能化が行われており、最終目標として  $10^{-18}$ (アト)秒のパルス幅をもつ電子線パルス生成による高時間分解能化を掲げ、研究がさかんに行われている[Yang, 2011]。

イオンビームパルスラジオリシスの歴史について紹介する。イオンビームを用いた場合、線量率の低さ、活性種収率の低さなどの技術的困難さから電子線にくらべると進展が遅いが、1977 年ごろから報告されており、これまでに世界の 5 か所ではあるが行われてきてい

る。表 1-2 にこれまでに実施された施設ごとに年代と加速器の種類、イオン種とエネルギーについてまとめてある。

表 1-2. これまでに実施されたイオンビームパルスラジオリシス

施設	国	報告者	年代	加速器	エネルギー	イオン種
Harwell	UK	Burns & Buxton	1977~81	バンデグラーフ	3 MeV	H <sup>+</sup>
ANL	USA	Sauer et al.	1977~83	サイクロトロン	10 MeV/u	D <sup>+</sup> , He <sup>2+</sup>
HIMAC	Japan	Chitose et al.	1997~2001	RFQ ライナック	6 MeV/u	He <sup>2+</sup>
GANIL	France	Baldacchino et al.	1998~2006	サイクロトロン	95 MeV/u	C <sup>6+</sup> , Ar <sup>18+</sup> etc.
TIARA	Japan	Taguchi et al.	2009	サイクロトロン	10-20 MeV/u	H <sup>+</sup> , He <sup>2+</sup> ,
		Iwamatsu et al.	2011			C <sup>5+</sup> , Ne <sup>8+</sup>

1977 年~82 年にかけて、W.G. Burns, G.V. Buxton のグループは、イギリスの Atomic Energy Research Establishment において van de Graff 加速器によって加速された 3 MeV の H イオン(水中飛程は 0.15 mm)を用いて初めてパルスラジオリシスを行った[Burns et al., 1977, 1981; Rice et al., 1982]. Van de Graff の繰り返し周波数は 0.01-1 MHz であり、最大電流値は 5 mA と非常に大きく、当時の S/N 比でも水和電子の観測しやすい条件であった。彼らは短い飛程を克服するため、サンプル水溶液を細い管にジェット噴射すると同時に同軸でレーザーを通し、ジェットに対し垂直方向にイオンビームを照射することで 1 ns のパルスイオン照射による水和電子の生成と減衰を初めて観測した。彼らは実験的に観測された水和電子の ns~μs の時間挙動を、Schwarz ら、Kupperman らが提唱したモデルを用い検証を行い、低 LET である電子線で得られた実験結果で Schwarz らのモデルのスパーの大きさを拡張したモデルで再現できることを示し、この手法で高 LET での再現を試みている。高 LET では Schwarz らの提唱したスパーの大きさをを用いた解析の方が実験結果に近い値が得られたが、彼らの実験系の応答時間は 5 ns であり、そのことを考慮すれば Schwarz モデルのスパー拡張型に近づくと断言している。また他の可能性として、初期の水和電子の分布を、中心部を下げ、範囲を広くすることで、スパー反応が減少し、より実験値に近づくと可能性があると結論づけている。その後、信号処理システムを改良し、イオン照射のみの効果を観測するためのバックグラウンド信号の差分取得、および信号積算測定を可能にすることによって時間分解能、S/N 比を向上させて測定を行った。測定によって得られた信号をイオンパルス内の電荷の時間変化、および石英セルの発光の時間変化をもとにして、Schwarz らの提唱したモデル計算の結果をパルスに近似することにより、パルス照射による吸光度の立ち上がりを再現することに成功している。

Sauer らのグループは、アメリカ合衆国イリノイ州にあるアルゴンヌ国立研究所に存在した 60 インチのサイクロトロンからの 21.3 MeV の <sup>2</sup>H<sup>+</sup>, 10.75 MeV/u の <sup>4</sup>He<sup>2+</sup>を用いてイオンビームパルスラジオリシスの可能な体系を構築し、LET やイオン種の違いによる水和電子

の時間挙動を観測した[Sauer, 1977, 1978a, b, 1983]. アルゴンヌのサイクロトロンは1秒あたり  $10^7$  個のパルス, つまり 10 MHz の周波数で稼働しており, 1 個のパルス幅は約 10 ns である. ビーム電流値は約 1  $\mu$ A である. 電氣的に 10-30  $\mu$ s のセグメントに切り出すことによってパルスラジオリシスを可能にしており, 本研究で用いた手法と同様な手法である. 彼らは Burns, Buxton らのエネルギーより高いイオンを利用しており, それらの飛程は  $^2\text{H}^+$  で 2.4 mm,  $^4\text{He}^{2+}$  で 1.2 mm である. これらを生かし, 観測する幅を 0.3 mm 以下にスリットで区切り, その位置をビームと垂直方向に移動することで, ビーム入射直後から飛程末端まで位置を変化させることにより, LET 依存性を測定した. その中でサンプル条件も①中性, ②1 mM の NaOH を含むアルカリ性, ③0.1 mM のベンゾフェノン, 100 mM の t-BtOH(ターシャリー - ブチルアルコール)および 1 mM の NaOH を含むアルカリ性の三つの条件について行っている. それぞれの条件にてパルス照射で得られた水和電子の生成 G 値について LET に対してプロットし, LET 増加とともに減少するが, 同一 LET の場合は重いイオンの場合の G 値の方が大きいことを示している. また同じデータを用い, Katz が LET の代わりにパラメータとして提唱した  $z^2/\beta^2$  に対してプロットし, G 値が  $z^2/\beta^2$  が増加するにつれてイオン種に関係なく連続的に減少することを示した. その後, パルス幅を 200  $\mu$ s に設定し, pH7 と pH11 の条件でパルスラジオリシスを行い,  $\text{O}_2^-$  と  $\text{O}_2$  の観測を試み, pH の違いによる反応スキームの変化を利用し, トラック内の酸素生成について議論している. それぞれの条件で測定を行い, 観測波長として 252 nm の光を用いている. 252 nm で観測されるものとしては  $\text{O}_2^-$  と  $\text{O}_2$  の他に  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $e_{\text{aq}}^-$  水和電子が挙げられる. これらの影響を考慮し, パルス照射後は均一に活性種が分布しているとして均一系の計算を行い, 想定される化学種を差し引くことで減衰挙動について議論し G 値を求めている. 計算と実験の比較では, 低 LET より高 LET の方がマッチングが良く, 酸素の生成はおおよそ 25 eV/nm 以上の LET で起こると結論づけている. また,  $\cdot\text{OH}$  についても測定を行っており, 信号処理回路を改良して S/N 比を向上させ, 直接観測が困難な  $\cdot\text{OH}$  を  $\text{SCN}^-$  イオンを用いて捕捉し, 比較的寿命の長く観測が容易な  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  を観測している. 8  $\mu$ s のパルス幅を用いており, 10 mM の  $\text{SCN}^-$  濃度ではおおよそ 10 ns の時間スケールで  $\cdot\text{OH}$  と反応する, 生成する  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の寿命が長いことを利用し, パルス照射直後ではあるが, パルス当たりの線量と観測される吸光度から得られる G 値は, 捕捉反応が起こる 10 ns の収率であるとし, LET 増加とともに G 値が減少し, イオンの質量数増加によって G 値が増加することを実験的に明らかにした. 水和電子の解析に用いた計算と同じ手法を用いて解析を行い, LET が 5 eV/nm 以下の場合では計算の方が実験より大きくなるが, それより大きい LET の場合には実験と計算のフィットは良いことから, 連続的なトラックモデル計算による見積もりは, 5 eV/nm 以下では適用できないと結論づけている.

Chitose らは千葉の放射線医学総合研究所にある重粒子加速器の HIMAC(Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba)を用い, 日本国内では初めてイオンビームパルスラジオリシスを行っている[Chitose et al., 1997, 1999a, b, 2001]. HIMAC からの 6 MeV/u の He イオンを用

いており、エネルギーロスを最小限に防ぐため、ビーム取り出し膜とサンプルを接触させ、直接サンプルに入射させている。この際、医療用の加速器である HIMAC の破損を防止するために、本来のビームポートに独自の真空チャンバーを設置し、それに設置したハーバー箱からビームを取り出している。これら装置によりエネルギーは 5.25 MeV/u まで減少し、その水中飛程は 400  $\mu\text{m}$  程度である。短い飛程に対して分析光を直行させ、入射直後から飛程末端までの吸光度を観測するが、チャンバーを真空に引くことによりハーバー箱がチャンバー内側に凹んでしまい、照射領域に分析光が通らなくなってしまうため、ビームが通過できる穴をあけたステンレスを内側に土台として設置し、ハーバー箱の平行性を保っている。光路長はこのステンレスの土台に空いてある穴の幅から決定することが可能である。また、分析光としてレーザーを用いており、レーザーからの光は平行光であることを利用し、照射領域通過後に凸面鏡を設置することで光を広げ、スリットと検出器を移動させることによって入射直後から飛程末端までを位置分解で観測し、飛程とともに変化するエネルギーと LET による収率への影響を観測している。この実験システムを用いて得られた結果と電子線による結果を用いて $\cdot\text{OH}$  と水和電子収率について議論している。まず  $\text{SCN}^-$  イオンと $\cdot\text{OH}$  の反応によって生成する $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の収率について実験と拡散モデルを用いたシミュレーションにより議論している。 $\text{SCN}^-$  の濃度が増加するに従って $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の収率が増加するが、高い濃度では収率が横ばいになることを示している。これは高濃度では $\cdot\text{OH}$  との反応による生成物が、スーパー内での $\cdot\text{OH}$  と同じような振舞い、つまり水和電子と反応したりすることで減少し、実際に捕捉された量より低い収率が得られてしまうことに由来するとしている、また電子線で得られている収率にくらべ、He イオンの方が小さい値が得られており、ラジカルの分布割合が He イオンのトラック内の方が多く、 $\cdot\text{OH}$  が捕捉される前にトラック内で消滅することによるものとしている。また水和電子についても  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  イオンとの反応により生成する  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  イオンにより評価しており、 $\cdot\text{OH}$  と同様に電子線に比べて低い値が実験的に得られている。しかしその値は $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  にくらべて低い値になっている。これは  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  イオンによる測定の場合は $\cdot\text{OH}$  同士の反応によって生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  が水和電子と反応することによって収率を減少させているとしている。

Baldacchino らはフランスの GANIL(Grand Accélérateur National d'Ions Lourds)にあるサイクロトロンを用いてパルスラジオリシス実験を行っている[Baldacchino et al. 1998, 2004, 2006, 2008]。彼らが使用したサイクロトロンはエネルギーをかなり高いところまで加速できることを生かし、セルの幅を 2.5 mm と狭めることでセル内の LET になるべく均一になるようにし、イオンビームに対して分析光を直行させ、実際の光路長は 2.5 cm とすることで大きな吸光度を得られるようにしている。まず  $\text{C}^{6+}$  イオンを用い水和電子、 $\text{Ar}^{18+}$  イオンと  $\text{Si}^{16+}$  イオンを用いてスーパーオキシドラジカル( $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ )についてパルスラジオリシスを行った。水和電子観測には  $\text{C}^{6+}$  イオンの入射エネルギーとして 92.4 MeV/u のものを使用し、サンプル内の LET は 26 eV/nm 程度である。パルス照射により観測された吸光度のピーク値から収率が 0.26 個/100eV と求め、Saure らが求めた値と一致していると言っている。しかしパルス

内で decay が起こっていると指摘しており、補正の結果 0.31 eV/nm とし、報告されているシミュレーションの結果と一致しているとしている。またスーパーオキシドラジカル ( $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ ) について、 $\text{Ar}^{18+}$  イオンの 70 MeV/u と  $\text{Si}^{16+}$  イオンの 77 MeV/u を用いており、それぞれの LET は 290, 250 eV/nm である。中性条件では平衡条件よりほとんど  $\text{O}_2^-$  側であり  $\text{HO}_2$  は 1% 以下、また  $\text{O}_2^-$  のモル吸光係数も  $\text{HO}_2$  に比べて 2 倍ほど大きいいため、実験的には  $\text{O}_2^-$  が観測されるとしている。それぞれのイオンによってえられた収率は 0.05 個/100 eV, 0.06 個/100 eV である。これらの収率はトラック内酸素仮説の議論に非常に有効であり、更なる議論が必要である。その後さらに測定系を改良することで高感度化を行い、 $\text{C}^{6+}$  イオンを用い 1 ns のパルス照射での吸光度を観測することに成功している。その吸光度から収率を 4.3 個/100 eV と求めている。これは Chitose らの He イオン 35 eV/nm での結果より大きく、LaVerne らの報告よりも大きな値を示している。また照射直後から 5 ns までにピークに比べ 2/3 まで大きく減少している。その後の減少は生き残った水和電子が拡散、反応することで減少しているが、均一系の反応とは一致しない。モンテカルロシミュレーションによる結果との比較では、減少傾向は一致しているものの、実験データの方が 30% ほど大きく得られている。これはモンテカルロシミュレーション自体が少ない実験結果から検証されており、用いた結果も LET の低い H イオンであるため、上記の誤差が生じているとしている。また、 $\beta$  が等しい、つまりイオンの速度を等しくした場合の  $\text{C}^{6+}$  イオン、 $\text{O}^{8+}$  イオン、 $\text{Ar}^{18+}$  イオンにより実験を行っている。それぞれの LET は、27, 50, 271 eV/nm である。それぞれの ns オーダーでの水和電子の収率について、イオンが重くなるにつれて  $G_{10 \text{ ns}}$  (10 ns での G 値) の値で、3.0~0.03 個/100 eV 程度まで減少することを明らかにした。この結果をモンテカルロシミュレーションによる計算結果と比較しており、水和電子の 1 ps でのトラックコア濃度が  $\text{C}^{6+}$  イオンで 0.02 M 程度であるのに対し、 $\text{Ar}^{18+}$  イオンでは 0.16 M ほどまで増加したため、早い時間、特に  $10^{-15}$ ~ $10^{-12}$  での Recombination 反応による影響が大きくでているとしている。

Taguchi らは JAEA 高崎の TIARA 内のサイクロトロンを用いてパルスラジオリシスを行っている [Taguchi et al., 2009]。彼らが用いたパルスは、サイクロトロンからのマイクロパルスが連続して照射されている。その様子をプラスチックシンチレータの発光により観測しており、非常にきれいなパルスが得られており、数  $\mu\text{s}$  のパルス幅で制御できるとしている。しかし実際に与えたパルス幅よりかは数 100 ns 短いパルスが得られており、これはイオン源からの直流ビームをチョッパーによりパルス化した後にサイクロトロンに入射することで、加速機構により短くなっているためとしている。また彼らが用いているイオンのエネルギーはおよそ 10 MeV/u であり、飛程は数 mm 以下であるが、これまで行われてきたパルスラジオリシス実験とは異なり、イオンビームに対して分析光を斜めに入射させている。これにより観測される収率はトラック平均の値であるが、イオンビームの飛程に沿った活性種反応をデータとして得ることを可能にしている。彼らは  $\text{SCN}^-$  イオンを用い、400~600 nm の波長を用いてパルス照射直後の吸光度を観測し、 $(\text{SCN})_2^*$  のスペクトル形状と一致するこ

とから、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{SCN}^-$  イオンが反応して  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  が生成しているとしており、 $\text{SCN}^-$  の濃度が減少するとともに 100 mM までは吸光度のピーク値が増加するが 1 M では減少している。これは  $\text{SCN}^-$  の濃度が増加することで  $\cdot\text{OH}$  捕捉量が増加し、 $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の濃度が増加したため、パルス内での減少反応の影響が大きく出たことに由来するとしている。

本研究は Taguchi らのシステムを用い、測定系の改良を加えて行った研究である。現状でイオンビームのパルスラジオリシスは世界的に見ても本研究のみしか行われておらず、非常に重要な研究である。

これまでに紹介したものが現在までに行われてきたパルスラジオリシスによる直接観測の報告であるが、5 か所でしか行われていないため非常に少ないこともあげられるが、イオンビームで観測される信号強度が非常に小さいということもあり、すべての測定において単一波長レーザーを用いた報告が主であるという点が挙げられる。イオンビームでは、イオンビームの電流値の小ささに加え、透過率の悪さや照射野に由来する大きな制限があるためレーザーが用いられている。レーザーによる測定は、分析光の安定度が上がることから S/N 比が上がるため非常に高感度な測定が可能となる。しかし一度に測定できるのは一つの波長であるため、電子線とは異なるイオンビーム由来の反応全体像を把握することは困難である。電子線によるパルスラジオリシスでは、イオンビームに比べてパルス当たりの線量が高く吸光度も大きいため、レーザーに比べれば安定度が低い、幅広い波長を含む白色光源を用いた波長分解によるスペクトル測定が行われて来っており、時間経過に伴うスペクトル形状の変化から、反応挙動全体の解析が多く行われている [Kumagai et al., 2008; Lin et al., 2011; Mostafavi et al., 2010]。紹介した報告の中でも、イオンビームパルスラジオリシスによるスペクトル測定が試みられている。Chitose らは分析光に用いた Ar レーザーの 9 つの光強度のピークを用いて、それらの波長における  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の吸光度の違いから報告されているスペクトル形状との比較を行い、観測されたものが  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  であることを示している。また Taguchi らは白色光源を用い  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  の吸収スペクトルを 400 から 570 nm の光学フィルターにより分光することで、波長分解で吸光度変化を測定している [Taguchi et al., 2009]。このようにスペクトル測定自体は実施されているものの、各波長の測定を順番に行うという作業には非常に時間がかかってしまう。イオンビームを用いた実験では加速器を使用するため、マシンタイムの制限などもあり短時間で多くのデータを効率的に取得することが望ましい。また、各波長を順番に測定する手法では試料の数も多く必要となり、高価な試料や照射回数や線量に制限のある試料などの測定を行うことも困難となる。そのため、白色光源とマルチチャンネルの検出器を用いた化学種の連続吸収スペクトル測定が可能な手法が期待されている。

## 1.4 シミュレーションを用いた研究

水の放射線分解の研究において、ラジカル挙動を直接観測可能なパルスラジオリシス法は非常にパワフルなツールであり、実験的に観測可能な時間領域として電子線の場合は、初めは $\mu\text{s}$ オーダーであったものが今では fsの域に進入してきている。イオンビームの時間分解能は、現状として $\mu\text{s}$ から $\text{ns}$ の時間スケールであるが、これまで進化してきた電子線同様、今後も高時間分解能化は続いていくと考えられる。しかし、トラック内反応が激しく起こる $\text{ps}$ から $\mu\text{s}$ の挙動はイオンビームにおいて非常に重要であり、実験における制約のために現状では観測が困難な時間領域である。これらの現象は、理論モデルに基づくシミュレーションにより検討することができる。電子線でもイオンビームの場合でも、多くのシミュレーションを用いた研究が水の放射線分解研究において非常に重要なツールであった。シミュレーション研究は大きくわけて、拡散モデルとモンテカルロ法という2つあり、これまで両者が効率的に用いられて来ている。以下にこれまでの研究を含め、概要を簡単に説明する。

### 1.4.1 拡散モデルシミュレーション

拡散モデルは Samuel と Magee によって単一ラジカルについて提唱された。彼らは水分解生成物の拡散に伴う分布が非常に重要であることを示し、水分解に関する反応を用い、 $\bullet\text{OH}$  や水和電子などの単一ラジカルの挙動について計算を行い、拡散モデルシミュレーションを水分解反応解析に用いた。その後 Kuppermann や Schwarz らにより複数のラジカルに拡張され、スーパー拡散モデルが用いられるようになり、水溶液系の放射線化学反応解析に大いに影響を与えた。それまでは数式計算による解析であったが、Burns らは本研究でも利用した FACSIMILE により、空間分割の手法を提案して各空間内での反応と空間同士の流出入を拡散として計算を実施し、スーパー内のラジカル分布の時間依存性などを一通り計算するなど、スーパー拡散モデルを数値計算により報告している。Burns らの報告以降、LaVerne や Pimblott などの多くの研究者により行われ、フリッケ線量計を始めとする様々な系での報告を行っており、信頼性の高いモデルの一つである。

イオンビームについても拡散モデルを用いた研究がおこなわれており、Chatterjee と Magee らはイオンのトラック構造を直接的なエネルギー付与が主であるコアと 2 次電子によるエネルギー付与が主であるペナンプラ領域に分けることにより、ラジカル初期分布を定義し、フリッケ線量計を用いた実験結果を説明することが可能であると報告している。その後も Naleway らにより Sauer らのパルスラジオリシスの水和電子の測定結果を用いて LET による収率の時間依存性を検討しており、Chitose らも HIMAC で実施したパルスラジオリシスによるメチルビオローゲン水溶液を用いた水和電子収率や、KSCN 水溶液を用いた  $\bullet\text{OH}$  収率などについて検討が行われている。

拡散モデルシミュレーションではトラックやスパー内が熱平衡に至るとされる 1 ps を計算開始点としており、それより前の物理過程および物理化学過程における議論を行うことは不可能であり、ラジカルの初期分布には自由度が出てきてしまうというところもある。そこで近年の計算機の飛躍的な能力の向上に後押しされる形で、物理過程のエネルギー付与の一つ一つを計算することで、より自然界に近い条件でシミュレーションをする手法が行われて来ている。これについて簡単に紹介する。

#### 1.4.2 モンテカルロシミュレーション

拡散モデルでの初期分布は連続関数で与えられるが、これはあくまで平均的なラジカルの分布としてとらえられており、実際の放射線によるエネルギー付与は離散的である。このようなランダム性を再現し、エネルギー付与を確率的に乱数により扱う手法をモンテカルロ(Monte Carlo)法と言う。モンテカルロという名称はカジノで有名なモナコのモンテカルロに由来することは有名である。この手法は特に離散的な現象の取扱いに優れた能力を発揮しており、本研究が注目している水の放射線分解のみならず、本研究でも使用したイオンの飛程や散乱、およびエネルギー付与を見積もることが可能なTRIMコードにも用いられている。モンテカルロ法は Turner らによっではじめて水の放射線分解のシミュレーションに適用された。その中でエネルギー付与後から電子や $\text{H}_2\text{O}^+$ および $\text{H}_2\text{O}^*$ の時間経過に伴う分布や、その後に生成する $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{H}^\cdot$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}$ および $\text{e}_{\text{aq}}^-$ などの詳細な挙動を時間経過とともに扱うことに成功している。その後計算機の急速な発展もあり、イオンビームでの計算や高温条件での計算についても実施されてきている。また、Nikjoo, Watanabe, Yamaguchi, Jay-Gerinらにより、 $\cdot\text{OH}$ 挙動や生体分子を想定した環境での計算などの様々な条件でのモンテカルロ計算が行われて来ている。

モンテカルロ計算は上述したように、放射線による個々の減少を確率的に取り扱うことができるため、より自然に近い状態を模擬できるが、近年の計算機能力の発展があったとはいえ、計算領域の設定範囲も限界があり、使用できる場所も限られている。

## 1.5 本研究の目的

これまでに紹介してきたように、イオンビームを用いた研究は半世紀以上にわたって多く行われてきている。イオンビームはそのイオン種やエネルギーにより照射効果が大きく異なるため、系統的に評価することが重要である。イオンビームによる水分解の研究は低 LET 放射線で反応機構が良く理解されているフリック線量計などを中心に、数種類の捕捉剤により研究がされてきており、水分解生成物のうち、生成量も多く強力な酸化剤である $\cdot\text{OH}$ についても捕捉剤を用いた報告がされている。しかし捕捉剤を用いたラジカル挙動解析ではほぼ酸性条件での実験結果が多く、シンプルな系や生物学的にも重要な中性条件での報告は十分とはいえない。ビーム条件が等しい報告についても捕捉剤の違いにより見積もられている $\cdot\text{OH}$  収率が異なっているということもあり、直接観測による実験的な評価が求められており、パルスラジオリシスによる報告も実施されているが、上述のように使用可能な加速器が限られている点、飛程の短さや照射野に由来する技術的な課題などもあり、観測しやすい水と電子についての報告が多く、 $\cdot\text{OH}$  についての報告はあまり行われていない上に、イオン種やエネルギーもまばらである。測定も単一波長レーザーも用いているため、反応全体を把握できる過渡吸収スペクトル測定も望まれている。パルス照射では信号強度を得るためにイオンビームの強度自体が非常に強くなり、単位面積当たりの入射粒子数が増加し、時間とともにトラック内反応に加えトラック間の反応も重要となってくる。用いているパルス幅も  $\mu\text{s}$  オーダーであるため、パルス照射にともなう時間差によるイオンビームの打ち込みによって生成するトラック内での反応やトラック間での反応を説明可能なモデルも存在しておらず、系統的な解析も困難であり、 $\cdot\text{OH}$  のトラック内での分布や反応も明らかではない。そこで本研究では、水分解生成物のうち、主要なラジカルである $\cdot\text{OH}$  に注目し、イオン種やエネルギーによる系統的な評価を行った。

本研究ではイオンビームにより生成するトラック構造内の反応挙動解明を目的とし、

- (1) 電子線とスパー拡散モデルシミュレーションを用いた NaBr 水溶液中の反応セットの最適化
- (2) イオンビームパルスラジオリシスとトラック拡散モデルシミュレーションを用いたトラック内反応の検討
- (3) イオンビーム照射によるスペクトルその場測定体系の構築と過渡生成物の同定

を行った。 $\cdot\text{OH}$  のトラック内の情報を抽出するには、プローブ濃度を高くし、トラック内での反応と競合させる必要があるが、高濃度になるとイオン強度や直接効果などの問題が生じる。しかしこれまでの報告は希薄水溶液に関するものが多く、トラック内での反応を忠実に再現できる反応セットとはいえない。

そこで本研究ではまず、(1)で蓄積の多い電子線とスパー拡散モデルを用いた検証により、イオンビームトラック内反応解析にむけて、シミュレーション解析の土台となる  $\text{Br}^-$  水溶液

系の精度の高い反応セットを整備した。

(2)ではイオン種やエネルギーを変化させてパルスラジオリシス実験を実施し、 $\cdot\text{OH}$  由来の反応中間体の直接観測を実施し、生成収率や時間挙動のイオン種やエネルギーによる効果を議論し、(1)で得られた反応セットを用いたシミュレーションにより、エネルギーやイオン種に伴って変化する活性種の空間的な反応挙動について議論した。

(3)では技術的に困難であるためこれまで行われていないイオンビームによる光過渡吸収連続スペクトルのその場測定を構築し、照射により生成する過渡生成物を同定し、その挙動を評価した。本研究ではイオンビームを用いたパルスラジオリシスを異なるイオンやエネルギーを用いて系統的な実験を行っているだけでなく、シミュレーションも補完的に用いることでトラック内でのイオンビーム特有の反応について議論している。1つのイオンビームが入射することで起こる水分解は飛跡から数 ns から  $\mu\text{m}$  の半径の非常に狭い領域で起こるため、それらの個々の領域での反応が実験的に観測されているためである。本論文の構成としては、2章および3章において本研究で用いた実験手法とシミュレーション手法の解説を行い、4-6章は上記の実施項目に対応しており、7章では本研究によって得られた知見のまとめと今後の展望について述べる。

## 第1章 参考文献

- 丑田公規, 河内宣之, 2006. 放射線と物質の相互作用. In: 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, pp 217-224
- 岡壽崇, 2006. 化学トラックの構造と照射効果. In: 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, pp 130-131.
- 勝村庸介, 2006. 水の放射線化学のダイナミクス. In: 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, pp 57-58
- 木村嘉孝, 2008. 高エネルギー加速器, 実験物理科学シリーズ, pp. 1-22.
- 工藤久明, 2011. 放射線利用, オーム社.
- 小泉均, 2006. イオンビームと線質効果. In: 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, pp 217-224.
- 近藤正孝, 篠崎善治, 1980. 放射線化学, コロナ社.
- 真田順平, 1981. 加速器とその応用, 日本物理学会, pp. 2-23.
- 辻井博彦, 2005. 切らずに治す がん重粒子線治療がよくわかる本. コモンズ.
- 平尾泰男 他, 2000. 加速器工学ハンドブック, 日本原子力産業会議, 東京, pp. 9-25.
- 水野博之, 平尾孝, 2004. イオンビーム. In: イオン工学ハンドブック. 日刊工業新聞社, 東京, pp. 79-132.
- 吉田陽一, 2006. パルスラジオリシス. In: 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, pp197-199.
- Appleby, A., Christman, E. A., Jayko, M., 1985. Radiation Chemistry of High-Energy Carbon, Neon, and Argon Ions: Hydroxyl Radical Yields. *Radiation Research* **104**, 263-271.
- Appleby, A., Christman, E. A., Jayko, M., 1986. Radiation Chemistry of High-Energy Carbon, Neon, and Argon Ions: Hydrated Electron Yields. *Radiation Research* **106**, 300-306.
- Appleby, A., Christman, E. A., Jayko, M., 1989. Radiation Chemistry of High-Energy Carbon, Neon, and Argon Ions: Molecular Hydrogen Yields. *Radiation Research* **118**, 401-408.
- Baldacchino, G., Bouffard, S., Balanzat, E., Gardès-Albert, M., Abedinzadeh, Z., Jore, D., Deycard, S., Hickel, B., 1998. Direct Time-Resolved Measurement of Radical Species Formed in Water by Heavy Ions Irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **146**, 528-532.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.P., Pin, S., Abedinzadeh, Z., Deycard, S., Balanzat, E., Bouffard, S., Gardes-Albert, M., Hickel, B., Mialocq, J.C., 2004. A Nanosecond Pulse Radiolysis Study of the Hydrated Electron with High-Energy Ions with a Narrow Velocity Distribution. *Chemical Physics Letters* **385**, 66-71.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.P., Le Caer, S., Pin, S., Mialocq, J.C., Balanzat, E., Bouffard, S., 2006. Hydroxyl Radical Yields in the Tracks of High Energy  $^{13}\text{C}^{6+}$  and  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  Ions in Liquid Water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **245**, 288-291.

- Baldacchino, G., 2008. Pulse Radiolysis in Water with Heavy-Ion Beams. A Short Review. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1218–1223.
- Burns, W. G., May, R., Buxton, G. V., Tough, G. S., 1977. Yield and Decay of the Hydrated Electron in Proton Tracks-A Pulse Radiolysis Study. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **63**, 47-54.
- Burns, W. G., May, R., Buxton, G. V., Wilkinson-Tough, G. S., 1981. Nanosecond Proton Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions Part 2. - Improved Measurements and Isotope Effects. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **77**, 1543-1551.
- Burns, W. G. and Sims, H. E., 1981. Effect of Radiation Type in Water Radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **77**, 2803-2813.
- Buxton, G. V., 2003. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In: Mozumder, A., Hatano, Y. (Eds.), Charged-Particle and Photon Interactions with Matters, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 331–363.
- Chatterjee, A. and Magee, J. L., 1980. Radiation Chemistry of Heavy-Particle Tracks. 2. Fricke Dosimeter System. *Journal of Physical Chemistry* **84**, 3537-3543.
- Chitose, N., LaVerne, J. A., Katsumura, Y., 1998. Effect of Formate Concentration on Radical Formation in the Radiolysis of Aqueous Methyl Viologen Solutions. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 2087-2090.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Zuo, Z., Murakami, T., LaVerne, J. A., 1999a. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Helium Ion Beams. 3. Yields of OH Radicals and the Sum of  $e^-_{aq}$  and H Atom Yields Determined in Methyl Viologen Solutions Containing Formate. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 4769-4774.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Zuo, Z., Murakami, T., 1999b. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Helium Ion Beams 2-Yield of  $SO_4^-$  Formed by Scavenging Hydrated Electron as a Function of  $S_2O_8^{2-}$  Concentration. *Radiation Physics and Chemistry* **54**, 385-391.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Cai, Z., Muroya, Y., Murakami, T., LaVerne, J. A., 2001. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Ion Beams. 4. Product Yields for Proton Beams in Solutions of Thiocyanate and Methyl Viologen/Formate. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 4902-4907.
- Christman, E.A., Appleby, A., Jayko, M., Radiation Chemistry of High-Energy Carbon, Neon, and Argon Ions: Integral Yields from Ferrous Sulfate Solutions. *Radiation Research* **85**, 443-457.
- Iwamatsu, K., Taguchi, M., Sugo, Y., Kurashima, S., Katsumura, Y., 2011. Concentration and Incident Energy Dependences of Transient Species in Water by  $H^+$  Ion Irradiation. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **36**, 329–332.
- Janata, E., 2010. Instrumental in Pulse Radiolysis. In: Wishart, J.F., Rao, B.S.M. (Eds.), Recent

- Trends In Radiation Chemistry, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, pp 97-120.
- Kitamura, A., Kobayashi, T., Meguro, T., Suzuki, A., Terai, T., 2009. The Mechanism of Protrusion Formation on PTFE Surface by Ion-Beam Irradiation. *Surface and Coatings Technology* **203**, 2406-2409.
- Kumagai, Y., Lin, M., Lampre, I., Mostafavi, M., Muroya, Y., Katsumura, Y., 2008. Temperature Effect on the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with a Metallic Cation in Deuterated Water. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1198–1202.
- LaVerne, J. A., 2000. Track Effects of Heavy Ions in Liquid Water. *Radiation Research* **153**, 487-496.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1983, Decomposition of Water by Very High Linear Energy-Transfer Radiations, *Journal of Physical Chemistry* **87**, 4564-4565.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1984. Track Effects in Radiation-Chemistry - Core Processes in Heavy-Particle Tracks as Manifest by the H<sub>2</sub> Yield in Benzene Radiolysis, *Journal of Physical Chemistry* **88**, 1200-1205.
- LaVerne, J. A., Burns, W. G., Schuler, R. H., 1985. Production of HO<sub>2</sub> within the Track Core in the Heavy Particle Radiolysis of Water, *Journal of Physical Chemistry* **89**, 242-243.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1985. Production of HO<sub>2</sub> in the Track of High-Energy Carbon-Ions, *Journal of Physical Chemistry* **89**, 4171-4173.
- LaVerne, J. A., Schuler, R. H., Burns, W. G., 1986. Track Effects in Radiation-Chemistry - Production of HO<sub>2</sub> within the Track Core in the Heavy-Particle Radiolysis of Water, *Journal of Physical Chemistry* **90**, 3238-3242.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1987a. Track Effects in Radiation-Chemistry - Production of HO<sub>2</sub> in the Radiolysis of Water by High-LET Ni<sup>58</sup> Ions, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 6560-6563.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1987b. Radiation Chemical Studies with Heavy-Ions - Oxidation of Ferrous Ion in the Fricke Dosimeter, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 5770-5776.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1992. Track Effects in the Radiolysis of Water - HO<sub>2</sub>. Production by 200-800-MeV Carbon-Ions, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 7376-7378.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1994. Track Effects in Water Radiolysis - Yields of the Fricke Dosimeter for Carbon-Ions with Energies up to 1700 MeV, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 4043-4049.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1996. Radiolysis of the Fricke Dosimeter with Ni<sup>58</sup> and U<sup>238</sup> Ions: Response for Particles of High Linear Energy Transfer, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 16034-16040.
- LaVerne, J. A., 1989a. The Production of OH Radicals in the Radiolysis of Water with <sup>4</sup>He Ions,

- Radiation Research* **118**, 201-210.
- LaVerne, J. A., 1989b. Radical and Molecular Yields in the Radiolysis of Water with Carbon-Ions, *Radiation Physics and Chemistry* **b**, 135-143.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., 1991. Scavenger and Time Dependences of Radicals and Molecular Products in the Electron Radiolysis of Water - Examination of Experiments and Models, *Journal of Physical Chemistry* **95**, 3196-3206.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., 1993. Diffusion-Kinetic Modeling of the Cooperative Effect of Scavengers on the Scavenged Yield of the Hydroxyl Radical, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89**, 3527-3532.
- LaVerne, J. A., and Yoshida, H., 1993. Production of the Hydrated Electron in the Radiolysis of Water with Helium-Ions, *Journal of Physical Chemistry* **97**, 10720-10724.
- Maeyama, T., Yamashita, S., Baldacchino, G., Taguchi, M., Kimura, A., Murakami, T., Katsumura, Y., 2011a. Production of a Fluorescent Probe in Ion-Beam Radiolysis of Aqueous Coumarin-3-Carboxylic Acid Solution. 1: Beam Quality and Concentration Dependences. *Radiation Physics and Chemistry* **80**, 535-539.
- Maeyama, T., Yamashita, S., Taguchi, M., Baldacchino, G., Sihver, L., Murakami, T., Katsumura, Y., 2011b. Production of a Fluorescent Probe in Ion-Beam Radiolysis of Aqueous Coumarin-3-Carboxylic Acid Solution. 2: Effects of Nuclear Fragmentation and its Simulation with PHITS. *Radiation Physics and Chemistry* **80**, 1352 – 1357.
- Magee, J. L. and Chatterjee, A., 1980. Radiation Chemistry of Heavy-Particle Tracks. 1. General Considerations. *Journal of Physical Chemistry* **84**, 3529-3536.
- Mokuno, Y., Horino, Y., Chayahara, A., Kiuchi, M., Fujii, K., Satou, M., Takai, M., 1993. Application of MeV Heavy Ion Microprobes for PIXE Measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **77**, 128-131.
- Mozumder, A. and Magee, J. L., 1966. Model of Tracks of Ionizing Radiations for Radical Reaction Mechanisms. *Radiation Research* **28**, 203-214.
- Muroya, Y., Lin, M., Han, Z., Kumagai, Y., Sakumi, A., Ueda, T., Katsumura, Y., 2008. Ultra-fast Pulse Radiolysis: A Review of the Recent System Progress and its Application to Study on Initial Yields and Solvation Processes of Solvated Electrons in Various Kinds of Alcohols. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1176- 1182.
- Nuryanthi, N., Yamaki, T., Koshikawa, H., Asano, M., Sawada, S., Hasegawa, S., Maekawa, Y., Katsumura, Y., 2013. Ion-Track Membranes of Poly(vinylidene fluoride): Etching Characteristics during Conductometric Analysis. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **38**, 105–108.
- Okubo, S., Takahashi, T., Gowa, T., Sasaki, T., Nagasawa, N., Tamada, M., Oshima, A., Tagawa, S., Washio, M., 2010. Micro-fabrication of Biodegradable Polymers using Focused Ion Beam.

- Journal of Photopolymer Science and Technology* **23**, 393-397.
- Rice, S. A., Playford, V. J., Burns, W. G., Buxton, G.V., 1982. Nanosecond Proton Pulse Radiolysis, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 1240-1243.
- Samuel, A.H. and Magee, J. L., 1953. Theory of Radiation Chemistry. II. Track Effects in Radiolysis of Water. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1080-1087.
- Sauer, M. C., Schmidt, K. H., Hart, E. J., Naleway, C. A., Jonah, C. D., 1977. LET Dependence of Transient Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with Deuterons and  $\alpha$  Particles, *Radiation Research* **70**, 91-106.
- Sauer, M. C., Schmidt, K. H., Jonah, C. D., Naleway, C. A., Hart, E. J., 1978a. High-LET Pulse Radiolysis  $O_2^-$  and Oxygen Production in Tracks. *Radiation Research* **75**, 519-528.
- Sauer, M. C., Hart, E. J., Naleway, C. A., Jonah, C. D., Schmidt, K. H., 1978b. Pulse Radiolysis with  $^2H^+$  and  $^4He^{2+}$ . Fast and Slow Formation of  $Fe^{3+}$  in Acidic  $Fe^{2+}$  Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **82**, 2246-2248.
- Sauer, M. C., Jonah, C. D., Schmidt, K. H., Naleway, C. A., 1983. LET Dependences of Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with  $^2H^+$  and  $^4He^{2+}$ . *Radiation Research* **93**, 40-50.
- Schimmerling, W., Vosburgh, K.G., Todd, P.W., Appleby, A. 1976. Apparatus and Dosimetry for High-Energy Heavy-Ion-Beam Irradiations. *Radiation Research* **65**, 389-413.
- Schuler, R. H. and Allen, A.O., 1957. Radiation Chemistry Studies with Cyclotron Beams of Variable Energy: Yields in Aerated Ferrous Sulfate Solution. *Journal of American Chemical Society* **79**, 1565-1572.
- Schwarz, H. A., Caffrey Jr., J. M. Scholes, G., 1959. Radiolysis of Neutral Water by Cyclotron Produced Deuterons and Helium Ions. *Journal of American Chemical Society* **81**, 1801-1809.
- Taguchi, M., and Kojima, T., 2005. Yield of OH Radicals in Water under High-Density Energy Deposition by Heavy-Ion Irradiation. *Radiation Research* **163**, 455-461.
- Taguchi, M., Kimura, A., Watanabe, R., Hirota, K., 2009a. Estimation of Yields of Hydroxyl Radicals in Water under Various Energy Heavy Ions. *Radiation Research* **171**, 254-263.
- Taguchi, M., Baldacchino, G., Kurashima, S., Kimura, A., Sugo, Y., Katsumura, Y., Hirota, K., 2009b. Transient Absorption Measurement System using Pulsed Energetic Ion. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 1169-1174.
- Tanaka, A., Shikazono, N., Yokota, Y., Watanabe, H., Tano, S., 1997. Effects of Heavy Ions on the Germination and Survival of Arabidopsis Thaliana. *International Journal of Radiation Biology* **72**, 121-128.
- Turner, J. E., Magee, J. L., Wright, H. A., Chatterjee, A., Hamm, R. N., Ritchie, R. H., 1983. Physical and Chemical Development of Electron Tracks in Liquid Water. *Radiation Research* **96**, 437-449.
- Wyckoff, H. O., 1970. Linear Energy Transfer. *ICRU Report* **16**, 6-8.

- Yamada, I., and Toyoda, N., 2007. Nano-Scale Surface Modification Using Gas Cluster Ion Beams - A Development History and Review of the Japanese Nano-Technology Program. *Surface and Coatings Technology* **201**, 8579-8587.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Miyazaki, T., Murakami, T., 2008a. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 1. Measurements of Primary g Values as Track Segment Yields. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 439-446.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Maeyama, T., Murakami, T., 2008b. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 2. Extension of Primary Yield Measurements to Very High LET Values. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1224-1229.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Miyazaki, T., Murakami, T., Meesungnoen, J. and Jay-Gerin, J-P., 2008c. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 3. Measurement of  $G(MV^+)$  in Deaerated Methyl Viologen Solutions Containing Various Concentrations of Sodium Formate and Monte Carlo Simulation. *Radiation Research* **171**, 521-533.
- Yang, J., Kondoh, T., Kan, K., Yoshida, Y., 2011. Ultrafast Pulse Radiolysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **629**, 6-10.
- Ziegler, J. F. and Biersack, J. P., 1985. The Stopping Power and Range of Ions In Solids, vol. 1, Pergamon Press, New York.
- Zirkle, R. E., Marchbank, D. F., Kuck, K. D., 1952. Exponential and Sigmoid Survival Curves Resulting from Alpha and X Irradiation of Aspergillus Spores. *Journal of Cellular and Comparative Physiology* **39**, 75-85.



## 第 2 章 実験

## 2.1 照射施設

### 2.1.1 LINAC

本研究の電子線のパルスラジオリシスは、東京大学工学系研究科、原子力専攻にある 35 MeV の S バンド(2.856 GHz)線形加速器(LINAC)からの電子線を用いて行った。線形加速器の基本的な構造は多数の導体筒を並べたものである。隣り合った導体筒同士が異符号に帯電するように高周波電圧を印加する。それぞれの筒の間では電場が存在するので荷電粒子が加速される。筒の長さで印加する高周波の周波数を調整することにより、筒の中を通る粒子が導体の間を通過するたびに加速され、多段階で加速されて高エネルギー電子線が得られる。東大の LINAC は 1973 年から建設計画が開始され、1974 年から 3 年かけて建設され 1977 年に完成し、ファーストビームを取り出した。ビーム発生方式は、1 ns 以下の短パルス電子銃と 476 MHz サブハーモニックバンチャーの組み合わせにより行われ、当時としてはかなり短い 18 ps の長さであった[上田 徹, 2006]。パルスラジオリシス手法を用いて、いち早く放射線化学の分野で放射線誘起反応の観測に使用され始め、ファーストビーム取り出し以降もビーム安定度向上、電荷増強、ビームバンチングシステムの改良、フォトカソード RF-電子銃導入などの多くの改良が加えられており、短パルス高安定なビームが提供可能な加速器の維持管理がなされている。現在では 100 fs のフェムト秒レーザーパルスを用いたストロボスコピックパルスラジオリシスシステムを用い、水和電子の吸収の立ち上がり時間で 4 ps の時間分解能が得られている[Muroya et al., 2005]。実験に用いるパルス幅としては ps- $\mu$ s オーダーまで変化させることが可能であるが、今回の実験には 10 ns のパルス幅を用いて実験を行った。

### 2.1.2 TIARA

本実験は、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所（以降高崎研）のイオン照射研究施設 TIARA (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application) 内の AVF サイクロトロンからのイオンビームを用いて行った。図 2-1 に TIARA 施設の概要を示す。高崎研は、我が国における放射線化学の研究開発拠点として 1963 年に設置され、コバルトガンマ線の大型照射施設と大出力の電子加速器を用い、高分子の合成や改質などの放射線化学工業利用、原子力関連技術、環境保全、食品照射など広く放射線利用技術の研究開発を進めてきている[荒川 和夫ら, 2008]。1987 年から、それまでに培った電子線、ガンマ線を用いた放射線利用技術における研究開発をベースに、イオンビームを利用した研究開発へと展開を図った。特に、高速イオンビームがもつ高密度の電離・励起、粒子の制御・操作性、物質との相互作用の多様性、透過能力などの放射線としての特質を活かし、宇宙環境材料の開発、核融合炉材料の開発、バイオ技術の開発、新機能性材料の開発、及びラジオ・アイソトープ(RI)の製造・利用技術の開発を柱とした放射線高度利用研究を開始した。放射線

高度利用研究を推進するため、高エネルギーイオン照射装置として K110AVF サイクロトロン、中エネルギー重イオン照射装置として 3 MV タンデム加速器、中エネルギー軽イオン照射装置として 3 MV シングルエンド加速器、低エネルギーイオン照射装置として 400 kV イオン注入装置を導入した。これらの加速器群は、材料・バイオ技術研究専用のイオン照射施設として世界で始めて建設された。TIARA は 1988 年に建設を開始し、1991 年 3 月のファーストビーム引き出し以来、現在に至るまでのおよそ 25 年間に様々な研究機関に利用され、現在も幅広い分野で利用されている[Nara et al., 2004].

バイオ・材料科学分野におけるイオンビーム利用では、様々な試料に合わせてイオン種・エネルギーが幅広く選択できるとともに、照射条件に応じてビーム強度・サイズ・照射面積、ビームパルス幅・間隔などが多様に変えられ、かつ高安定・高品位ビームの提供が要求される。しかし、従来の AVF サイクロトロンは、原子核・素粒子などの基礎科学の研究の手段として開発・発展してきたため、高頻度かつ短時間でのイオン種・エネルギーの変更が難しく、バイオ・材料科学分野の実験には使いやすいものではなかった。そこで、TIARA では、多目的の研究に利用するための種々の性能向上と新たな機能を付加した AVF サイクロトロンシステムが構築されている。本研究で用いた TIARA のサイクロトロンには、主に  $H^+$ ,  $D^+$  生成用の Multi-Cusp 型イオン源、重イオン生成用の ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン源、および金属イオン生成用の HECR(Hypermanogan-ECR)イオン源の 3 台のイオン源が設置されており、それらを使い分けることで、様々なイオン種が加速可能となっている(図 2-2)。実験では主に HECR を利用しており、 $H^+$  の場合のみ Multi-Cusp イオン源を利用している。さらに、ターゲットポートについては、水平照射、垂直照射の様々なビームポートがあり、サイクロトロンでは 17 個、静電加速器には 11 個が利用可能である。これは、利用者側の実験条件に応じた体系を、それぞれのポートに事前に設置することが可能であり、利用者の交代と同時にビームを誘送することで時間ロスを少なくすることができるなど、研究開発に特化した施設となっている。これら様々な設備により、TIARA 施設では H イオンから Au イオンなどの様々なイオン種を 0.02 MeV から 1 GeV の幅広いエネルギーで有効的に利用することが可能である[Yamada et al., 2008].

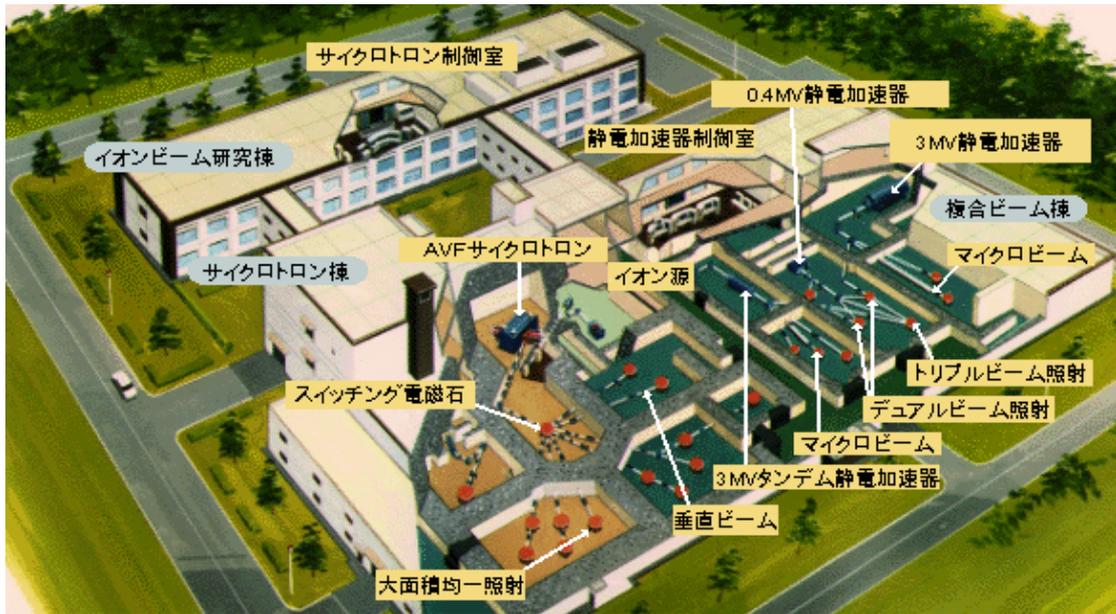


図 2-1 TIARA 施設の概要[Nara et al., 2004]

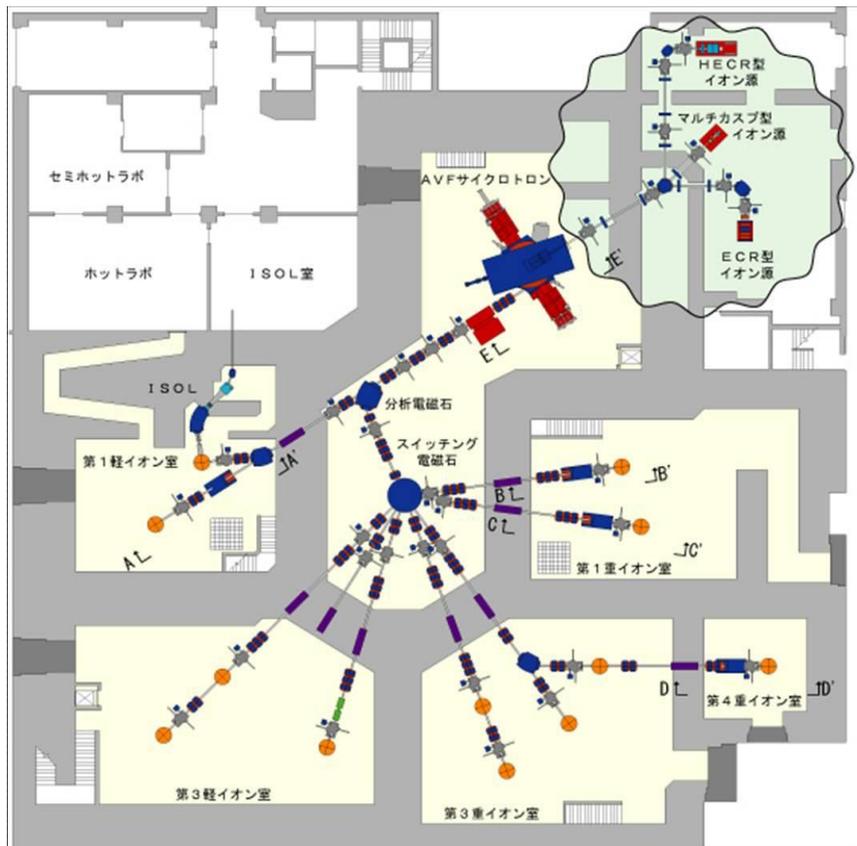


図 2-2 サイクロトロンビームラインの構成[Nara et al., 2004]

## 2.2 パルスラジオリシス法

### 2.2.1 測定原理

前述の通り、パルスラジオリシス法では観測手法として分光測定が用いられる。パルス放射線照射のタイミングを取り、照射とともに変化する光強度を PD(フォトダイオード)などで観測する。観測された光強度は、以下の式(2-1)で表される Lambert-Beer 則に基づいて吸光度(Absorbance)に変換される。

$$\text{Absorbance} = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon c \ell \quad (2-1)$$

*Absorbance*: 吸光度  $I_0$ : 初期光強度

$I$ : 透過光強度  $\epsilon$ : 標的物質のモル吸光係数 /  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$c$ : 標的物質の濃度 / M  $\ell$ : 光路長 / cm

吸光度はモル吸光係数と光路長を用いることで濃度に変換されるため、照射とともに変化する化学種濃度の時間変化が観測可能である。一般的には白色光源が用いられ、本研究でも電子線パルスラジオリシスにおいては白色光源を用いた。イオンビームパルスラジオリシスでは光吸収信号自体が非常に小さく、S/N 比を上げるためには分析光強度が強く、かつ高安定である必要があることから、光源として半導体レーザーを用いていく。本研究でも半導体レーザーを利用したが、白色光源を利用することによる吸収スペクトルの瞬時測定にも挑戦した。

測定原理としては上述の通り波長ごとの光吸収を測定するという点で、電子線、イオンビームとも同じである。しかし、それぞれの実験体系は大きく異なるため、それぞれについて簡潔に説明する。

### 2.2.2 LINAC

#### a) 測定装置体系

LINAC を用いたパルスラジオリシスの実験体系の概略図を図 2-3 に示す。LINAC からの電子線(図中の赤い矢印)はサンプルを通過し、奥の吸収体(炭素ブロックおよび鉛ブロック)により吸収される。サンプルとビーム取り出しポートの間に金属板を設置することで電子線を散乱させ、サンプルに入射する電子線密度を減少させることによってパルス照射当たりの線量率を変化させて実験を行った。一方キセノン(Xe)フラッシュランプ(日進電子工業, SA-200F)から発せられた白色平行光はレンズによって集光され、ミラーによって反射され、サンプルを通過し、もう一度ミラーで反射される。このとき、焦点がサンプル中心になるように光学系をセットアップしている。ここで、電子線と光が逆平行となっているのは、光エネルギー電子線が水中を通過することによるチェレンコフ放射により生じる光(いわゆるチェレンコフ光)が検出されないようにするためである。サンプルを通過し

て反射された光は，一度平行光に戻され，その後レンズによりモノクロメーター (SHIMADZU, SPG-120S) に集められる．モノクロメーターにより波長を選択された光は，PIN フォトダイオードで光強度から電圧に変換され，オシロスコープ (Tektronix DPO7104) により観測される．光吸収測定に用いる光強度は大きいほど S/N 比および感度が良いため，信号制御の起点となるパルスジェネレーターの信号にそれぞれディレイをかけることで，数 ms の間発光するフラッシュランプの強度が最大となるタイミングと電子線照射のタイミング，およびオシロスコープの読み取りのタイミングを同期することで，電子線照射により変化する光強度の時間変化を計測する [Hata et al., 2011].

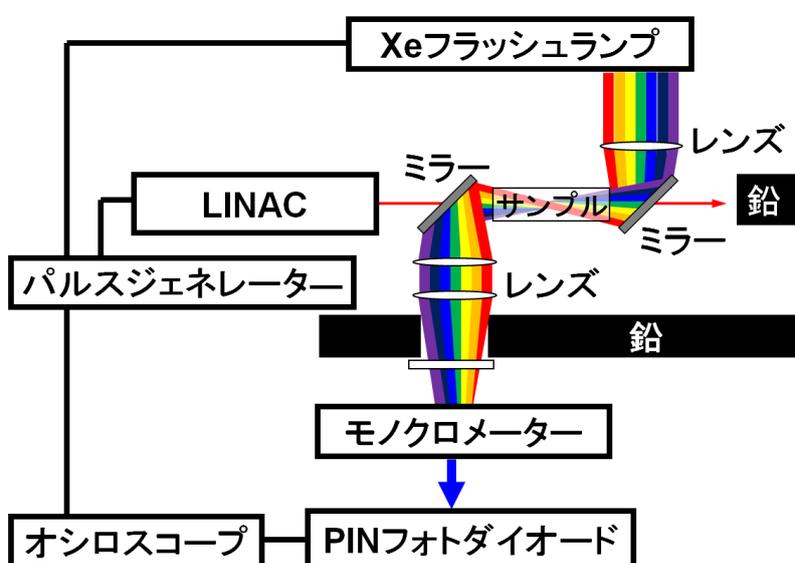


図 2-3 ライナックパルスラジオリシスシステム

#### b) 信号測定

実際の測定では，1つの時間挙動データの取得には4回の測定を行っている．その概要について図 2-4 に示す．Beam および light はそれぞれ，電子線と分析光を示している．それらの信号を以下のように差し引きし，真の光強度変化を求めている．

$$I_0 = I_{\text{light}} - I_{\text{Background}} \quad (2-2)$$

$$I = I_{\text{Beam \& light}} - I_{\text{Beam only}} \quad (2-3)$$

具体的には，各条件の測定において観測される光強度として，Background の測定では PIN フォトダイオードの暗電流など，何も行っていない場合に観測されるノイズ (Background ノイズ) の光強度が測定される．Beam only では Background に加え，電子線を照射する場合にのみ生じるノイズを観測する．Light only では Background に加え，分析光の光強度が測定される．そして Beam & Light では Background，電子線由来のノイズ，光強度，吸収信号が観測される．以上の成分を式(2-2, 2-3)のように差し引きすることで，真の吸光度が求められる．

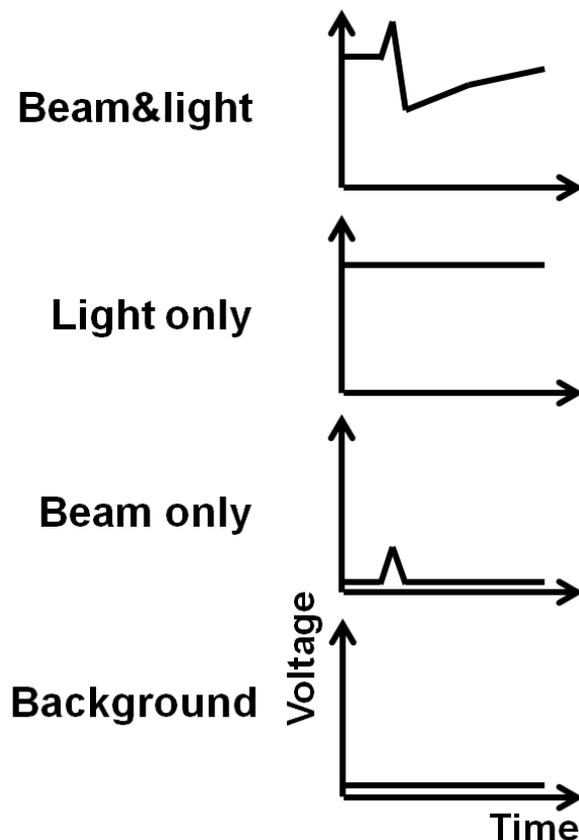


図 2-4 信号測定の概要

### 2.2.3 TIARA

#### a) イオンビーム

本研究では TIARA 施設に設置されている AVF サイクロトロンからの 20 MeV の  $H^+$  イオン, 15.75 MeV/u の  $He^{2+}$  イオン, 18.3 MeV/u の  $C^{5+}$  イオン, 17.5 MeV/u の  $Ne^{8+}$  イオンの 4 種類のイオン種を利用した。  $H^+$  イオンのみ Multi-Cusp 型イオン源, それ以外の重イオンは金属イオン生成用の HECR(Hypernanogan-ECR)イオン源により生成される。生成された低エネルギーイオンはチョッパーと呼ばれる, 高電圧印加によりイオンビームの軌道を変化させ, その印加時間幅を制御する装置によってパルス化される。パルス幅を 1~50  $\mu s$  で変化させて実験を行った。パルスイオンはサイクロトロン中心部に鉛直下方から入射し螺旋状のインフレクター電極の間隙にそって水平面内に導かれ, 入射エネルギーで決まるラーマ半径で回転を始める。図 2-5 のように, サイクロトロン内部には中心から外側にかけて交流電場を発生させるための電極(ディー電極)が設置してあり, そこにイオンに応じた周波数の電圧を印加し, タイミングを合わせることで加速される。ラーマ半径は速度に比例するため, イオンは回転半径を増しながら加速される。引き出し半径に到達したイオンはデフレクタ

一やマグネチックチャンネルなどの引き出し機器を通過してビーム輸送ラインに取りだされる[荒川 和夫ら, 2008].

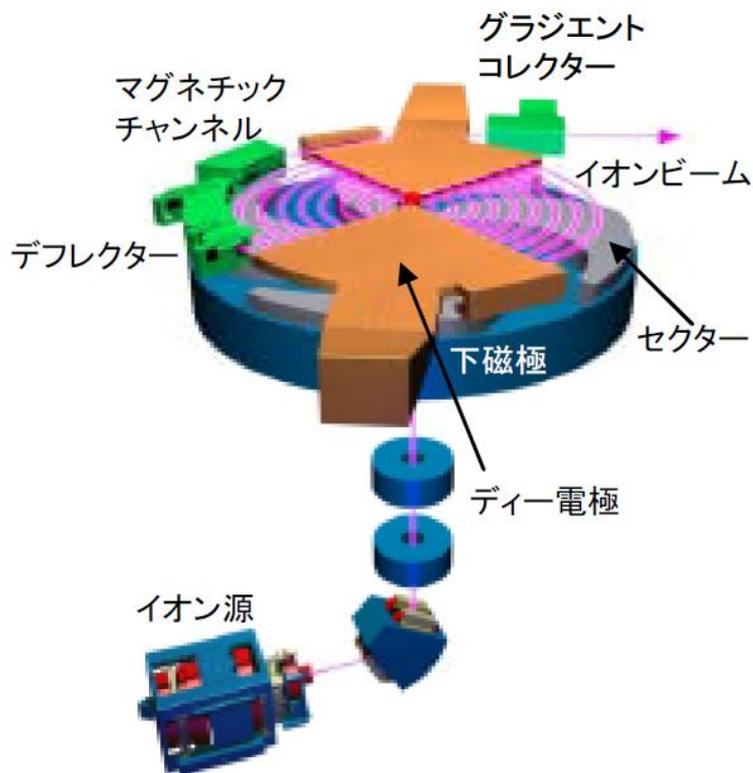


図 2-5 サイクロトロン入射系と本体内の構成物 [荒川 和夫ら, 2008]より

イオンはそれぞれビーム輸送系により照射ポート(ビーム出口)まで誘送される。ビーム輸送系は高真空であるため、イオンビームのエネルギー減衰が起こらず、ビーム出口直前までは加速されたエネルギーを維持している。ビームは厚さ  $30\ \mu\text{m}$  の Ti 薄膜により大気中に取りだされ、大気中を  $10\ \text{cm}$  通過した後、厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の高純度石英ガラス窓を通過してサンプルに入射する。そのため実際にサンプルに入射する時には、エネルギーが減少している。また、異なる厚さのアルミニウム膜をビーム出口に設置することにより、イオンビームの入射エネルギーを変化させて照射を行っている。サンプル入射時のイオンのエネルギーについて、アルミニウム膜の厚さに応じたエネルギーをそれぞれ、モンテカルロ法によりイオン入射過程のシミュレーションを行うことのできる TRIM コード[Ziegler et al., 1985]を用いて見積もった。各イオンのエネルギー変化に伴う飛程の変化、および平均 LET の変化を表 2-1 に示す。

表 2-1 本研究に用いたイオン種とそのエネルギーや水中飛程と平均 LET

イオン種	Al 膜厚さ / $\mu\text{m}$	入射エネルギー / MeV	水中飛程 / $\mu\text{m}$	平均 LET / eV/nm
$\text{H}^+$	0	19.3	4200	4.57
	500	16.3	3160	5.16
	1000	12.9	2160	5.97
	1500	8.51	1140	7.46
$\text{He}^{2+}$	0	45.4	1580	28.7
	200	38.2	1180	32.4
	400	30	780	38.5
	600	19.4	385	50.4
$\text{C}^{5+}$	0	189	930	205
	100	165	712	226
	200	138	510	256
	300	105	328	304
	400	60.2	138	396
$\text{Ne}^{8+}$	0	256	410	624
	50	216	315	686
	100	169	220	768
	150	111	122	910
	200	25.1	28	896

b) 照射セル

今回用いた専用照射セルの概略図と写真を図 2-6 に示す。イオンビームは飛程が短いため、通常の光吸収測定に用いられている石英ガラス分光セルでは入射した 1 mm 厚程度の石英ガラスの壁面内で止まる、あるいは大部分のエネルギーを失ってしまい、内部の水溶液試料に照射されない。そこで本研究では専用照射セルを作製した。専用セルはステンレスの枠の両面に 50  $\mu\text{m}$  の厚さのガラスを、エポキシ系接着剤（ニチバン，AR-R30）を用いて取り付け、分析光が通過するのに十分な面積を確保した。ステンレス枠の厚さは、用いるイオン種の飛程によって  $\text{H}^+$  イオンの場合は 4 mm， $\text{He}^{2+}$ ， $\text{C}^{5+}$ ， $\text{Ne}^{8+}$  イオンの場合は 2 mm と使い分けた。初期段階では 50  $\mu\text{m}$  の厚さのカバーガラス（マツナミカバーガラス）を用いて照射セルを作成した。しかしイオンビームの線量が多い  $\text{Ne}^{8+}$  イオンの場合、O.D.換算で 0.001 程度の光吸収が生じることが明らかになった。これはイオンビーム照射によってカバーガラス内に含まれる金属などの不純物欠陥に電子（または正孔）が捕獲され特定のエネ

ルギー準位をもつ（色中心，カラーセンターという）ことにより光吸収が生じてしまった結果と考えられる．この現象は  $\text{Ne}^{8+}$  イオン以外のイオンについても考慮すべき事項である．そこでカバーガラスを石英ガラス(ジャパンセル)に改良することで，このセル由来の吸収は観測されなくなった．本論文で用いられているデータはすべて石英ガラスに改良した照射セルを用いて行われた実験である．

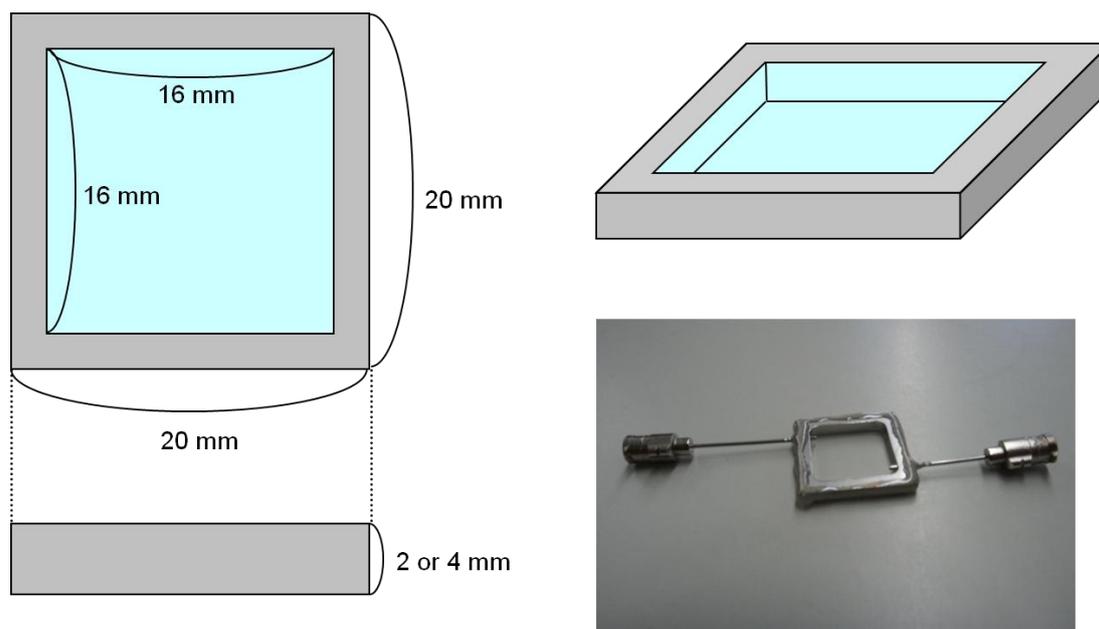


図 2-6 専用照射セル

### c) 測定装置体系

本研究において，光源としてレーザーを用いた単波長での時間挙動測定体系と，白色光源を用いた吸収スペクトル測定体系を実施した．吸収スペクトル測定体系については後述する．図 2-7 に実験体系の概略図をしめす．TIARA のサイクロトロン加速器は周波数約 15-20 MHz で運転しており，この周波数を変えるあるいは，タイミングを調整することは不可能なため，チョッパーなどの周辺装置はサイクロトロンの周波数に合わせて制御をおこなった．具体的には，周波数をプリスケラー(STANFORD RESEARCH SYSTEMS, DG645)により，1.5~2 Hz の信号に分周して出力する．その信号をトリガー信号としパルスジェネレーター(Hewlett-Packard, hp8112A)によりパルス幅を制御した信号に変換し，高速チョッパーの時間幅とタイミングを制御しイオンビームのパルス化を行っている．パルス化された低エネルギーのイオンビームはサイクロトロン内で加速され，数 10 m のビームラインを經由して照射ポートまで誘送される．その間に 33.53  $\mu\text{s}$  の時間を要するため，ディレイジェネレーター(TOKYO INSTRUMENTS, INC, DG535)を用いてビーム輸送の遅延分を調整しオシロスコープに送られる．光強度の変化は検出器により電圧の変化に変換されオシロスコープで

観測される。オシロスコープはトリガー信号として用いることで、光強度を観測するタイミングとイオンビームが入射したタイミングを同期している。

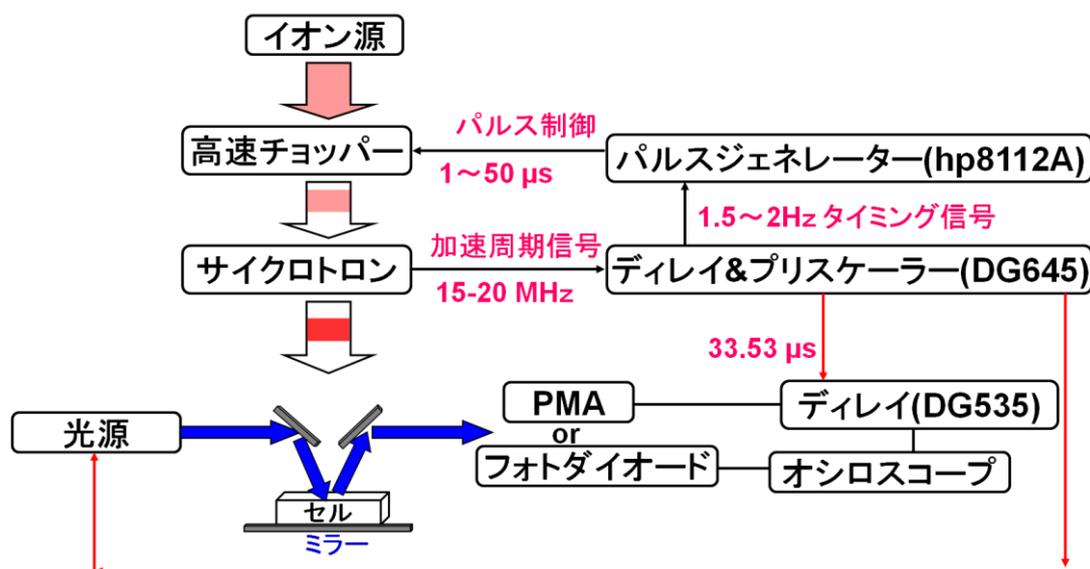


図 2-7 イオンビームパルスラジオリシスの実験体系概略図

ビーム出口に設置した光過渡吸収測定装置の概観を図 2-8 に示す[Taguchi et al., 2009; Iwamatsu et al., 2011]. 観測光源として、375 nm の波長の半導体レーザー (ネオアーク製, TC35-37150-4.5/15) を用いた. 図 2-8 のように、半導体レーザーからの光はサンプル設置場所の手前で、鏡を用いて水平方向に対して 70 度の角度で曲げられ照射セルに入射する. その後照射セルの下に設置されている鏡で反射され、もう一度照射セルを通過した後、鏡で水平方向に曲げられる. 最終的に観測光はフォトダイオード (PD: 浜松ホトニクス, S1722-02) によって光強度を電圧値として検出され、オシロスコープ (Tektronix, DPO7104) 上に記録される. 分析光はレーザー本体に付いているレンズによって、イオンビームのビームスポットの中心で 1 mm×1 mm の大きさになるように調整し、光軸もその位置を基準に調整した. 得られた電圧値を用い、式 2-1 から吸光度を求める. モル吸光係数  $\epsilon$  と光路長  $l_{\text{abs}}$  を用いて、吸光度から濃度に変換することができる. この場合の光路長は電子線の場合とは異なり、セル長ではなくイオンが入射した飛程に依存する. これは表 2-1 の通りイオンはサンプルセル内で止まること、および過渡的な化学種の濃度変化を議論するためには、セル長を用いてしまうと、濃度が過小評価されてしまうためである. 実際には上述の通りサンプルに対して斜めに分析光を入射させているため、光路長  $l_{\text{abs}}$  は以下の式 2-4 から得られる値を用いた.

$$l_{\text{abs}} = 2 \times l_{\text{ion}} \div \cos 2\theta \quad (2-4)$$

ここで  $l_{\text{ion}}$  はイオンの飛程であり、 $\cos 2\theta$  で割るのは、斜めに入射している点を補正し、実際の光路長を得るためである.

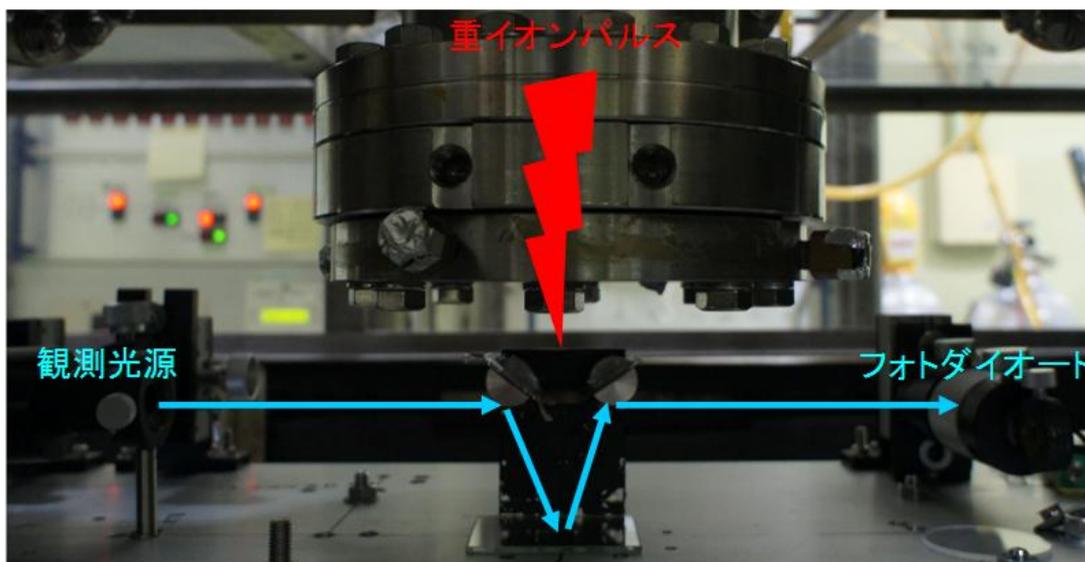


図 2-8 TIARA 施設のビームポートに設置された光学系(時間分解分光測定)

#### d) ビーム調整

今回使用したビームポートでは、約 1 cmφ のイオンビームをスキャンすることで比較的な均一な線量分布として、生物試料や有機物質への照射実験が行われている。本実験では、電場と磁場を用いて、イオンビームをスポット状に絞ることで観測光の通過位置での線量が高くなるように調整した。ビームスポット形状の調整はまず、アルミナ蛍光体（図 2-9, DESMARQUEST 社, AF995R）を用いて大まかな形状と位置の調整を行った。その際の電流値は数 nA のオーダーで行った。その後さらに高感度な線量計であるガドリニウム蛍光板（図 2-10, 三菱化学, DRZ-HIGH）を用いて微調整を行った。アルミナ蛍光板と比べ、ガドリニウム蛍光板は発光効率が高いため、ビームライン上にアテネータを挿入してビーム電流値を数 pA オーダーまで落として照射した。さらにフィルム線量計（International Specialty Products, Gaf chromic film, HID-810）を用いて形状と位置を、実験で使用する強度の線量を用いて確認した。イオン種や加速器の調整条件によってビームスポットの大きさも違えば（図 2-11）、スポット内のフルエンス分布にもバラつきがあり、またアルミニウム膜によるエネルギー制御ではイオンビームの散乱も起こることで線量分布が異なるため（図 2-12）、各々の条件についてフィルム線量計により照射を行って分布を確認した。

フィルム線量計を用いて形状確認を行う際に、時間挙動測定の場合は着色度合いの最も濃い部分、つまり線量が大きい部分が、観測光が通過する中心になるように調整を行い、スペクトル測定ではフラッシュランプの光が焦点を結んだ場合の光の形状に沿って分布するようにビーム調整を行った。

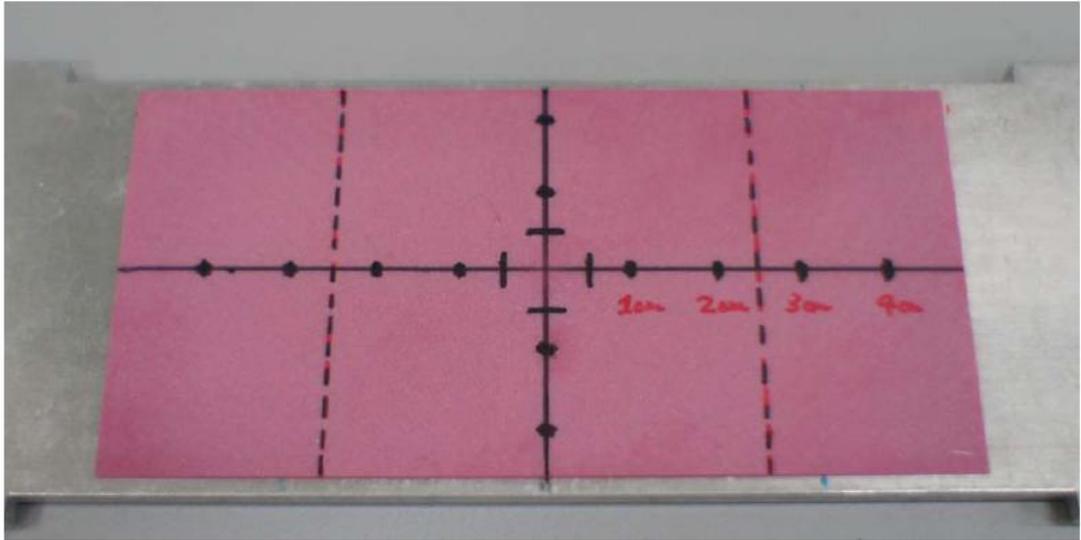


図 2-9 アルミナ蛍光板

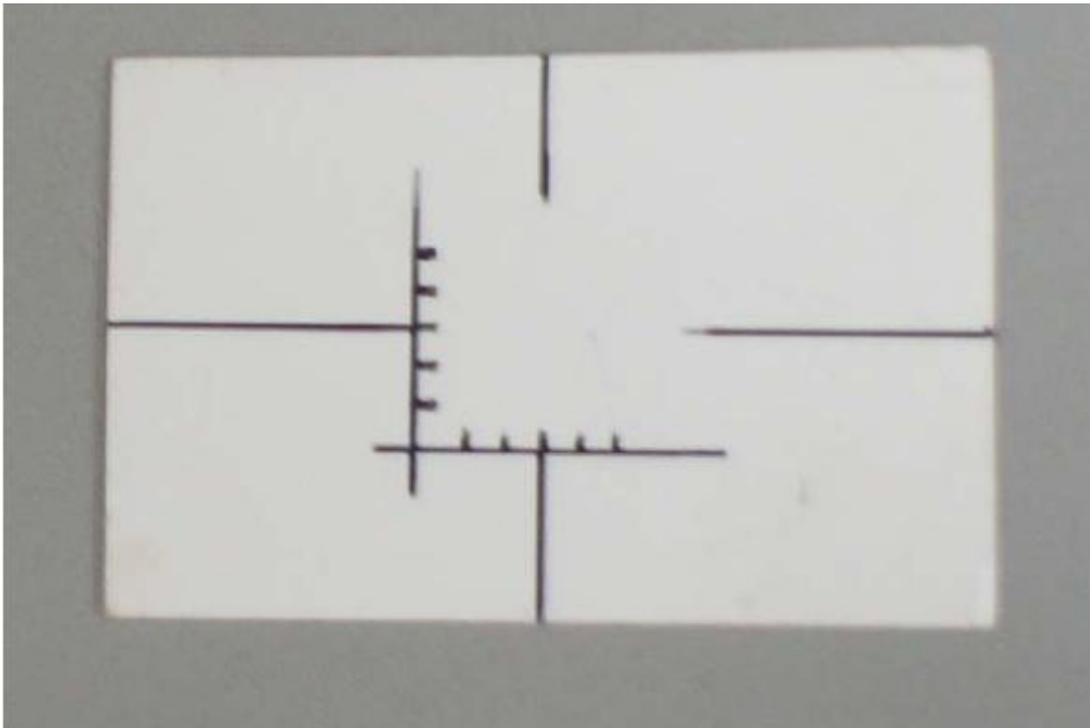


図 2-10 ガドリニウム蛍光版

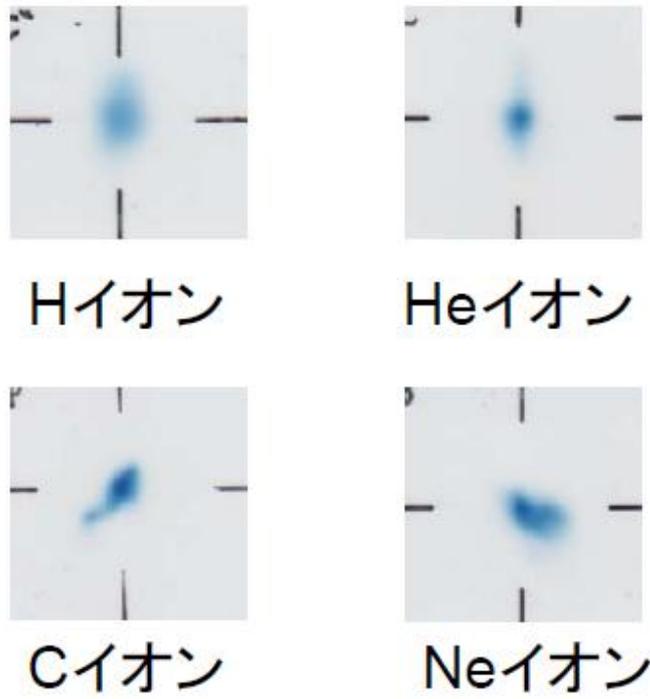
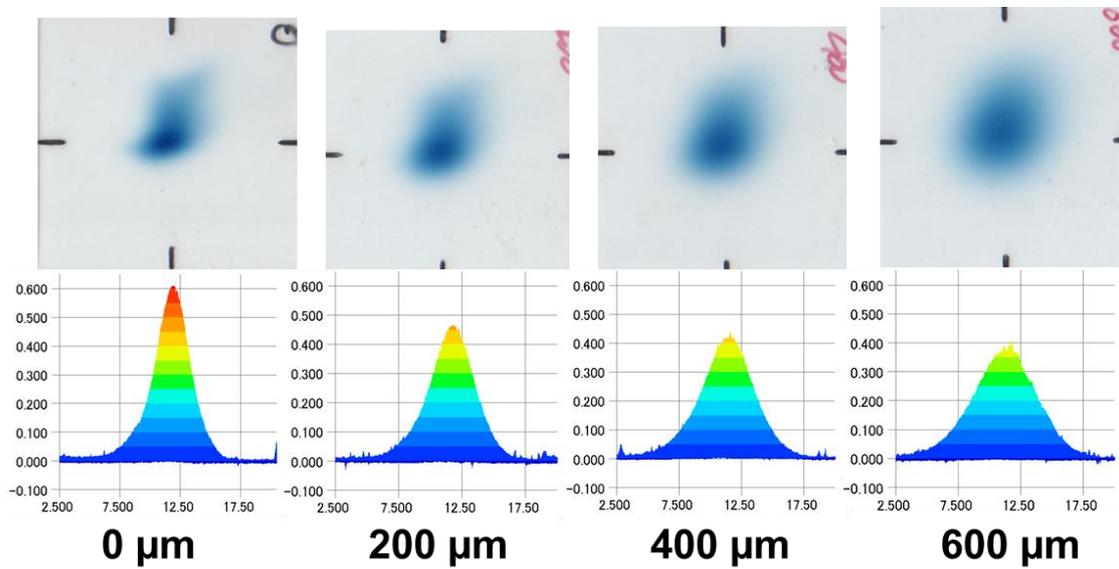


図 2-11 各種イオンを照射したときのスポット例



## 2.2.4 瞬時吸収スペクトル取得

### a) 測定装置体系

白色光源を用いた吸収スペクトル測定体系を図 2-7 に既に示した。ビーム側の信号制御は時間挙動測定と同じである。異なる点は、プリスケラー(STANFORD RESEARCH SYSTEMS, DG645)により出力したトリガー信号を、フラッシュランプ(浜松ホトニクス製)の発光タイミング制御、およびPMA(Photonic Multichannel Analyzer, 浜松ホトニクス製)による測定タイミング制御に利用している点である。フラッシュランプは外部トリガー入力から  $9 \mu\text{s}$  程度で発光を開始し、発光開始から  $3.5 \mu\text{s}$ 、つまり外部トリガー発信から  $12.5 \mu\text{s}$  でピーク値に達する。光吸収測定において、上述の通り初期光強度は大きければ大きいほど良いため、発光ピーク付近のタイミングで測定を実施した。イオンビーム側については時間挙動測定の設定から、パルス照射のトリガー信号発信から  $33.53 \mu\text{s}$  でパルス照射が開始される。つまり、プリスケラーから出力する 2 つのトリガー信号にディレイをかけることで、パルスイオン照射、発光のタイミングを合わせ、PMA による測定を行った。PMA は測定する時間幅とタイミングを制御する必要があり、本研究では、測定時間幅は  $50 \text{ ns}$ 、タイミングはディレイによって変化させた。

ビーム出口に設置した光過渡吸収測定装置の概観を図 2-13 に示す。観測光源として Xe フラッシュランプからの白色光源を使用した。フラッシュランプからの光は発散光であるため、一度レンズにより平行光にした。サンプル設置場所の手前で、鏡を用いて水平方向に対して  $70$  度の角度で曲げられサンプルに入射するが、その手前にレンズを設置して集光させ、照射セルの下に設置してある鏡で焦点を結ぶようにした。照射セルの下に設置されている鏡で反射された光はもう一度サンプルを通過した後、鏡で水平方向に曲げられ、もう一度平行光に戻される。



図 2-13 TIARA 施設のビームポートに設置された光学系(スペクトル測定)

図 2-14 のように平行光に戻された光は何枚かのミラーによって誘送され、最終的にもう一度レンズによって検出部で焦点を結ぶように集光され、PMA(Photonic Multichannel Analyzer, 浜松ホトニクス製)により波長分解で測定される。このように検出器をビームポートからコンクリートを挟んで遠くに設置する理由は、照射により生成する中性子やガンマ線が検出器に入射した場合に測定されるノイズを低減するためである。

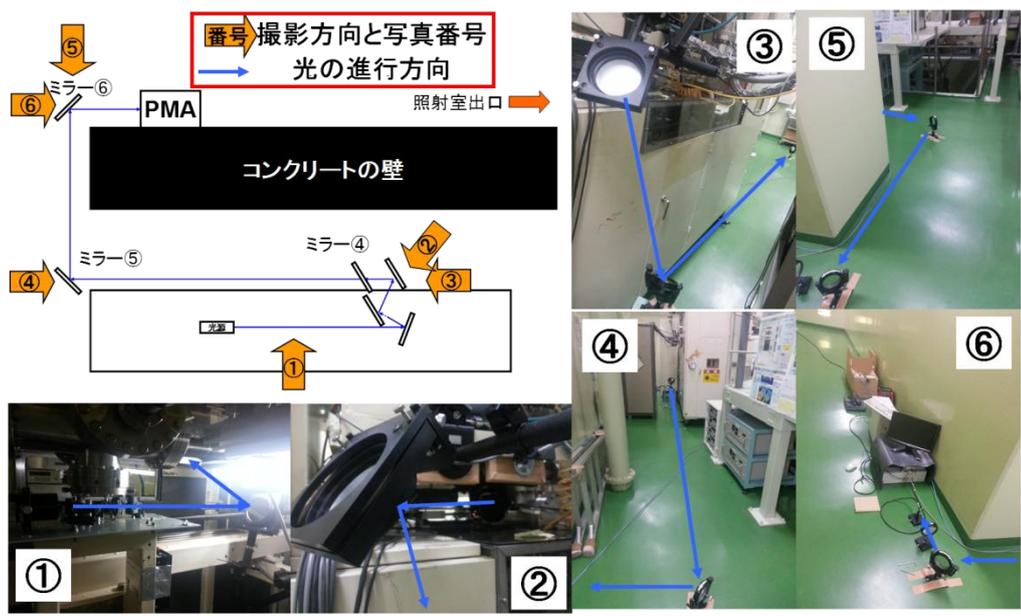


図 2-14 照射室内での光学系セットアップ

## 2.3 線量評価

### 2.3.1 LINAC

パルス当たりの線量評価には  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 10 mM KSCN 水溶液を用いて行った.  $\text{SCN}^-$  は  $\cdot\text{OH}$  と以下のように反応し, 比較的長寿命な活性種  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  を生成する.  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  は 2 分子反応により減少していく.



$(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  は 472 nm に吸収ピークを持ち, 図 2-15 のように電子線の照射と同時に生成し, およそ数 100 ns でピーク値を取りその後減少する. ピーク値はサンプルとビームポートの間に設置した金属板が厚くなると共に減少した. ピーク値から以下の式(2-5)を用いてパルス当たりの吸収線量を求めた. [Buxton et al., 1995]

$$\text{Dose} = \frac{100 \times e \times N_A \times \text{Absorbance}}{\rho \times \epsilon \times G \times \ell} \quad (2-5)$$

*Dose*: 吸収線量 / J/kg,      *e*: 電荷素量 =  $1.602 \times 10^{-19}$  / C (J/eV)

$N_A$ : アボガドロ数 =  $6.022 \times 10^{23}$  個/mol,      *Absorbance*: 吸光度

$\rho$ : 水溶液密度 / g/cm<sup>3</sup>,       $\epsilon$ : モル吸光係数 / M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>

*G*: 収率 / (100 eV)<sup>-1</sup>,       $\ell$ : 光路長 /cm

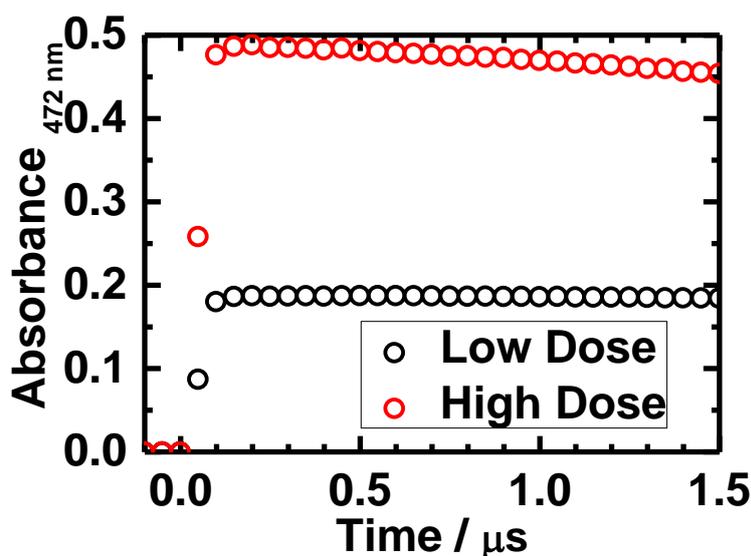


図 2-15  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 10 mM の KSCN 水溶液への電子線パルス照射により観測される吸光度の時間変化

### 2.3.2 TIARA

ビームスポット内の観測光が通過する領域の線量は、フィルム線量計とイメージスキャナー(Canon, Lide50)の組み合わせと、イオンビームのエネルギーと電流値により評価した。GAFフィルム線量計にイオンを照射すると図 2-11, 12, 16(左)のようにフィルムが照射領域、線量に応じて着色した。GAFフィルム線量計はX線やガンマ線の線量測定に開発されたもので、今回用いたHD-810は400 Gyまでの範囲で着色量に一次の線量応答がある。しかし、イオンビームの場合、照射するイオンの種類やエネルギーによって着色の度合いが異なる。上松らは市販のカラーズキャナーを用い、着色の分布を評価した[上松ら, 2008]。ここで、着色の赤、緑、青成分がそれぞれ異なる線量応答カーブを示すことから、適切な着色範囲内の色成分を選択して相対的な線量分布を見積もった。具体的な計算方法を以下に述べる。

照射後のGAFフィルムをイメージスキャナーで2次元分解能254 dpi(約100 μm)でビットマップ形式の画像データとして取り込み、BMP2CSV(フリーソフト)を用いて、赤、緑、青の三色(RGB)について8 bitのデータに数値化する。着色度合いは0-255の数値で表されることとなり、着色の無いところは255、着色度合いが大きくなるにつれて数字が小さくなる。以下の式(2-6)を用いて吸光度換算を行う。

$$Absorbance = \log \frac{I_0}{I} \quad (2-6)$$

ここで $I_0$ はいわゆる初期光強度であり255とし、 $I$ は100 μm区画でのそれぞれの着色度合いの数値である。吸光度換算した結果を図 2-16 右に示す。次に以下の式(2-7)を用いることで全体の吸光度に対する分析光通過領域の吸光度の割合が求まる。

$$Ratio = \frac{Abs_{Field}}{Abs_{All}} \quad (2-7)$$

ここで、 $Abs_{Field}$ は分析光(1 mm×1 mm)の通過する領域の吸光度の積分値、 $Abs_{All}$ は照射領域全体の吸光度の積分値である。イオンビームの場合、イオン種やエネルギーにより着色の度合いは異なるが、フルエンス(ions/cm<sup>2</sup>)、つまり線量には比例する[Yuri et al., 2013]ため、以下の式(2-8)を満たすことになる。

$$Ratio = \frac{N_{Field}}{N_{All}} = \frac{D_{Field}}{D_{All}} = \frac{E_{Field}}{E_{All}} \quad (2-8)$$

ここで、添え字に関係なく $N$ はイオン数、 $D$ は線量、 $E$ はエネルギーである。本研究で用いたイオンビームは数10 MeV/u程度であり、表 2-1 から数 mm 程度の水中飛程である。用いたサンプルセルの厚みより十分短いため、イオンビームはサンプル中にすべてのエネルギーを付与することになる。イオン一つがサンプルに与えるエネルギーは、表 2-1 の入射エネルギー(サンプル入射直前の値)である。照射領域全体のイオン数は以下の式(2-9)で与えられる。

$$N_{All} = \frac{I \times t}{n \times e} \quad (2-9)$$

ここで、 $I$ は電流値(A=C/s)、 $\tau$ はパルス幅(s)、 $n$ はイオンの価数、 $e$ は電荷素量である。式(2-6) - (2-9)から、パルス幅 $\tau$ の $n$ 価のイオンビーム照射において、分析光が通過する領域に付与される全エネルギー量が得られる。パルス照射当たりの線量(J/kg)を求めるためには、エネルギーが与えられた体積を求める必要がある。この場合、注意すべき点は、イオンビームはサンプルセルの厚みではなく、その飛程までにしかエネルギーを与えておらず、用いる体積 $V(\text{dm}^3)$ は

$$V = \frac{1 \times 1 \times \ell_{\text{ion}}}{10^6} \quad (2-10)$$

となる。式(2-6) - (2-10)から、エネルギー $E(\text{eV})$ を用い、以下のような計算を行うことで、分析領域の線量率(Gy/pulse)が求まる。例えば今回用いたHイオン19.4 MeV、パルス幅50  $\mu\text{s}$ の場合には3.28 Gy/pulseであった。

$$\text{Dose/pulse} = \frac{E \times 1.6 \times 10^{-19} \times N_{\text{All}} \times \text{Ratio}}{V} \quad (2-11)$$

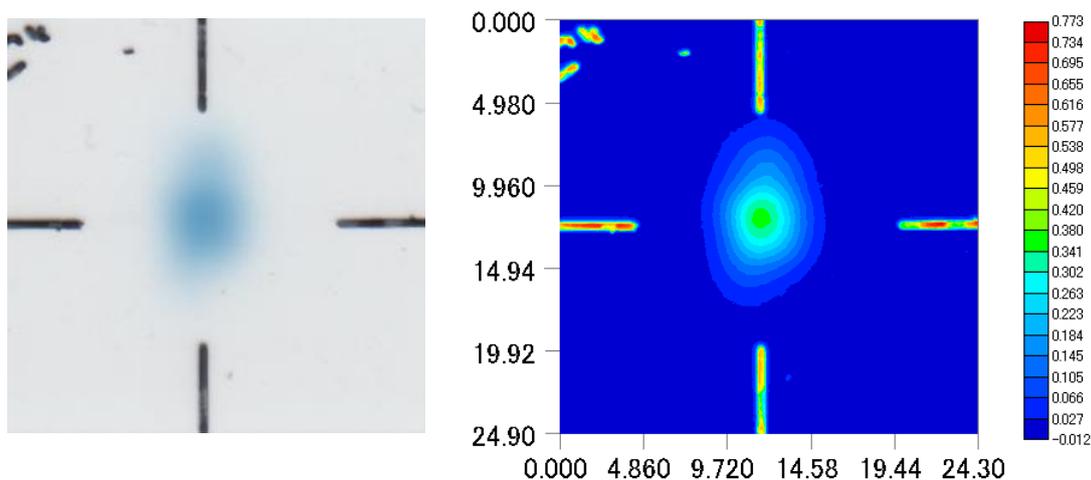


図 2-16 フィルム線量計(左)と赤色成分の吸光度分布図(右)

## 2.4 試料

本研究では試料水溶液として NaBr 水溶液を使用した。試料作成には Millipore 社 (Billerica, Massachusetts) の Milli-Q システムによって精製された超純水 (水の抵抗値 : 18.2 M $\Omega$  · cm 以上) を使用した。NaBr (和光純薬工業, 純度 99.9%以上) は精製せず, 0.09 から 900 mM まで作製した。これらの水溶液は照射直前に N<sub>2</sub>O および Ar によりバブリングを行った。N<sub>2</sub>O の場合は 20 分間, Ar の場合は 30 分以上行い, それぞれ飽和条件とした。電子線の場合はバブリングをサンプルサーバーにて行い, バブリングした水溶液試料をサンプルフローシステムにより照射毎にリフレッシュを行った。イオンビームではサンプルフローシステムを使用できないため, 一旦 Pyrex ガラス製の試験管に入れ, 注射針を用いてバブリングを行い, バブリングしながら注射針を用い, 1 回使用のシリンジを用いて専用照射セルに注入した。この際に, セル内が飽和した水溶液で完全に置換されるように十分量を用いて注入した。注入後は照射セル専用の蓋を用いて密閉した。

## 第2章の参考文献

- 上松 敬, 花屋 博秋, 小嶋 拓治, 2008. Gaf フィルム線量計とイメージスキャナを組合せた簡便なイオンビームの2次元線量相対分布計測システム, *Radioisotopes* **57**, 87-98.
- 荒川 和夫, 横田 渉, 上松 敬, 中村 義輝, 石堀 郁夫, 倉島 俊, 宮脇 信正, 奥村 進, 神谷 富裕, 奈良 孝幸, 福田 光宏, 2008. K110 AVF サイクロトロン建設総合報告書. *JAEA-Technology*, 2008-024.
- 上田 徹, 2006. 東大 35MeV ライナックと28年間関わって. *Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan And the 31th Linear Accelerator Meeting in Japan* (August, 2006, Sendai Japan).
- 山田 圭介, 大越 清紀, 齋藤 勇一, 織茂 貴雄, 大前 昭臣, 山田 尚人, 水橋 清, 2008. TIARA イオン注入装置におけるイオン生成法の開発. *JAEA-Technology* 2008-090.
- Buxton, G. V. and Stuart, C. R., 1995. Re-evaluation of the Thiocyanate Dosimeter for Pulse Radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**, 279-281.
- Hata, K., Lin, M., Katsumura, Y., Muroya, Y., Fu, H., Yamashita, S., Nakagawa, H., 2011. Pulse Radiolysis Study on Free Radical Scavenger Edaravone (3-Methyl-1-Phenyl-2-Pyrazolin-5-One). 2: A Comparative Study on Edaravone Derivatives. *Journal of Radiation Research* **52**, 15-23.
- Iwamatsu, K., Taguchi, M., Sugo, Y., Kurashima, S., Katsumura, Y., 2011. Concentration and Incident Energy Dependences of Transient Species in Water by H<sup>+</sup> Ion Irradiation. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **36**, 329-332.
- Muroya, Y., Lin, M., Wu, G., Iijima, H., Yoshii, K., Ueda, T., Kudo, H., Katsumura, Y., 2005. A Re-evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiation Physics and Chemistry* **72**, 169-172.
- Nara, T., Agematsu, T., Ishibori, I., Kurashima, S., Yoshida, K., Fukuda, M., Okumura, S., Miyawaki, N., Nakamura, Y., Akaiwa, K., Yoshida, T., Ishiro, S., Arakawa, Y., Yoshida, T., Kano, S., Ihara, A., Takano, K., 2004. Status Report on JAERI-AVF Cyclotron System. *Proceedings of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan*, (August, 2004, Funabashi, Japan).
- Taguchi, M., Baldacchino, G., Kurashima, S., Kimura, A., Sugo, Y., Katsumura, Y., Hirota, K., 2009. Transient Absorption Measurement System using Pulsed Energetic Ion. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 1169-1174.
- Yuri, Y., Ishizaka, T., Yuyama, T., Ishibori, I., Okumura, S., 2013. Study on Ion Irradiation Response of Gafchromic Films for the Intensity Distribution Measurement of a Large-Area Beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **727**, 40-45.
- Ziegler, J. F. and Biersack, J. P., 1985. The Stopping Power and Range of Ions In Solids, vol. 1, Pergamon Press, New York.



## 第3章

### 拡散モデルシミュレーション

### 3.1 拡散モデルの概要

拡散モデルとは、巨視的な視点に立ち、不均一に分布した物質の局所的な反応と、空間全体に広がっていく拡散という 2 つの変化を数値モデル化したものであり、初期の理論研究で多く用いられた手法である。拡散モデルは Samuel と Magee によって提唱され [Samuel and Magee, 1953]、当初は 1 つのラジカルのみを考慮しただけであったが、後に Kuppermann [Kuppermann and Belford, 1962 a,b] や Schwarz [Schwarz, 1969] が多くのラジカルによって報告した。本研究で用いた FACSIMILE による拡散モデルシミュレーションは 1984 年に Burns らによって報告されている [Burns et al., 1984]。その後も LaVerne や Pimblott らにより、フリッケ線量計を始めとする様々な系での報告を行っており [LaVerne, 2000, Pimblott et al., 1992, LaVerne and Pimblott, 1993 a,b, LaVerne et al. 1997]、信頼性の高いモデルである。当初は計算機が高性能なものがなかったため、計算機を用いなくても計算が可能なガウス分布が空間分布として用いられたという面もあるが、低 LET 放射線を用いた実験をよく説明できたため、このガウス分布が慣習的に用いられてきた。

拡散モデルは、五つの仮定に基づいて行われている [Draganić and Draganić, 1971]。1 つ目は、放射線と水分子の相互作用により生成した初期生成物 ( $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) が系内に不均一に分布し、周囲と熱平衡に至っていることである。2 つ目は、スパー内の初期生成物の拡散は Fick の法則に従うということである。3 つ目は、各化学種の濃度の取り扱いは、放射線照射からの時間とスパー中心からの距離の連続関数として表されるということである。4 つ目は、スパー・トラック内での反応速度論は、均一系でのものと同様に扱えることである。5 つ目は、線量率は十分低く、放射線照射による化学種の挙動は、個々の粒子または量子の挙動の合計としてみなせるということである。

拡散モデルの計算手法は、系が周囲と熱平衡に至る 1 ps を計算の開始時点とし、水溶液の放射線分解の化学過程 (1 ps 以降) のみを取り扱っている。物理過程におけるイオン化・励起、物理化学過程における熱化・解離・溶媒和などの現象の変化は初期分布の与え方を変えることで対応する。計算の大枠は山下らの報告 [Yamashita et al., 2012] を参照されたい。本研究における具体的な計算の内容について次の項目にて述べる。

## 3.2 FACSIMILE を用いたシミュレーション

本研究では、シミュレーションソフトとして、複合化学物質反応の動的モデリングソフトウェアである FACSIMILE(MCPA Software Ltd, UK)を用いた。このソフトの特徴は特別な言語形式になっており、化学反応などを視覚的に分かりやすい形で入力できる所である。このソフトを使用することで微分方程式を非常に効率的に解くことが可能であるため、当該分野では非常に多く利用されている。本研究での電子線・イオンビームによる不均一反応、拡散により得られる微分方程式を与え、それらを同時に解くことでシミュレーションを実施した。

### 3.2.1 スパー拡散モデルとトラック拡散モデル

拡散モデルでは上述の通り、計算開始点(1 ps)での水分解生成物の分布、つまり本研究の電子線ではスパー、イオンビームではトラックの初期構造を任意に設定することになる。また、シミュレーションを行うにあたり、計算領域の設定を行う必要があるが、スパーモデルでは 3 次元対称の球状の空間を定義し、イオンの場合は飛跡を中心とした円柱状の空間を定義した。これらについて、以下に説明する。

電子線などの低 LET 放射線の場合、図 3-1 のように飛跡にそって離散的にエネルギー付与が起こる。

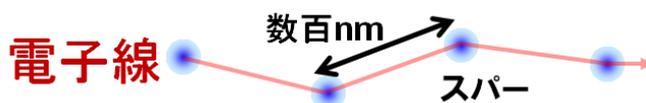


図 3-1 電子線照射によるスパー形成のイメージ

その結果エネルギー付与が起こった場所付近の数 nm の範囲に水分解初期生成物が分布しスパーを形成する[勝村庸介, 2006]。その分布内の平均的な確率密度を初期分布として以下の式で表される 3 次元ガウス分布を用いた。

$$C_i = C_{i,0} \exp\left(-\frac{R'^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-1)$$

ここで、 $R'$  はスパー中心からの距離、 $C_i$  は中心からの距離  $R'$  での化学種  $i$  の濃度、 $C_{i,0}$  はスパー中心における化学種  $i$  の濃度、 $\sigma$  は化学種  $i$  の広がり係数である。スパー中心の濃度  $C_{i,0}$  は以下の式で表される。

$$C_{i,0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3 \sigma^3} \times \frac{N_i}{N_A} \times 10^{24} \quad (3-2)$$

ここで  $N_i$  はスパー内に生成した粒子数、 $N_A$  はアボガドロ数を表している。1 つのスパー形成に必要な平均エネルギーは 62.5 eV 程度と報告されている[LaVerne and Pimblott, 1991]。よ

って  $N_i$  は後述の初期  $g$  値(100 eV あたりの生成個数)を用い,

$$N_i = \frac{62.5g_i}{100} \quad (3-3)$$

と表される. また, 電子線の LET は 0.2 eV/nm 程度であるため, 平均的なスパー間距離は 300 nm 程度と概算される. スパーの大きさ, つまり初期分布の半径は数 nm であるため, 低 LET 放射線の場合はスパーが孤立していると考えられる. そのため一つのスパーについての拡散と反応を議論すればよく, 初期分布に対して十分広い 3 次元対称の球状空間を計算領域として定義すればよいと言える.

イオンビームのように LET が大きくなると, 平均的なスパー間隔が短くなると考えられ, スパー裾野同士がオーバーラップしてしまい, 1つのスパーでの議論が困難になる. イオンビームなどの高 LET 条件では図 3-2 のようにイオンの飛跡に沿ってスパーが生成し, スパー同士の重なりあいが非常に大きい. さらにイオンによってはじき出された 2 次電子の飛跡上にもスパーが生成する. そのため, 図 3-2 のように, ガウス分布より中心部が高密度, かつ裾野の広い分布になると予想され, ガウス分布を用いた議論では困難になる.

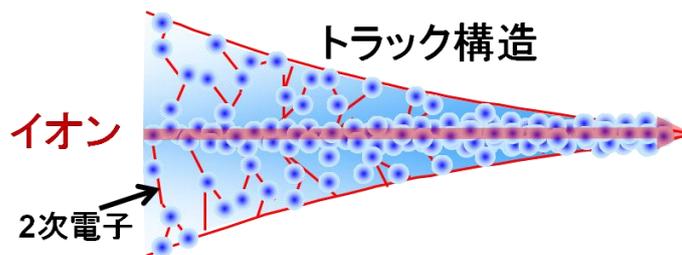


図 3-2 イオンビーム照射によるトラック構造のイメージ

そこで, 本研究では以下の式で表される, 高 LET 放射線のエネルギー付与分布モデルとして代表的な報告である Magee と Chatterjee のモデル[Magee and Chatterjee, 1980]を初期分布として用いた.

$$\rho(r) \begin{cases} \left( \frac{LET}{2\pi r_c^2} + \frac{LET}{4\pi r_c^2 \ln\left(\sqrt{e^{-r_p}}\right)} \right) & (0 < r < r_c) \\ \frac{LET}{4\pi r^2 \ln\left(\sqrt{e^{-r_p}}\right)} & (r_c < r < r_p) \end{cases} \quad (3-4)$$

ここで  $r_c$  および  $r_p$  はそれぞれコア径, ペナンブラ径であり, 以下のように表される.

$$r_c = \frac{\beta c}{\Omega_p} \quad (3-5)$$

$$r_p = 396v^{2.7} \quad (3-6)$$

ここで,  $v$  はイオンの速度,  $c$  は光速,  $\beta$  は光速に対するイオンの速度の割合( $\beta/c$ ),  $\Omega_p$  はプラズマ周波数であり, 電子密度  $n$ , 電荷素量  $e$ , 電子質量  $m_e$  を用いて以下の式で表される.

$$\Omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_e}} \quad (3-7)$$

上記の線量分布  $\rho(r)$  を用いることで、トラックの中心からの距離  $r$  での濃度  $C_i(r)$  が以下のよう  
に表すことができる。

$$C_i(r) = \frac{\rho \times g}{100 \times N_A} \quad (3-8)$$

この分布を利用し、イオンのトラック内のラジカルの確率密度を与え、イオンの進路を中心軸とした円筒状の分布に対して十分広い円筒状の空間を計算領域として定義することにより議論が可能であると言える。参考までに両者の分布を図 3-3 に示す。上述の通り、ガウス分布に対してトラック内の分布は中心部が濃く、裾野の広い分布になっていることが分かる。

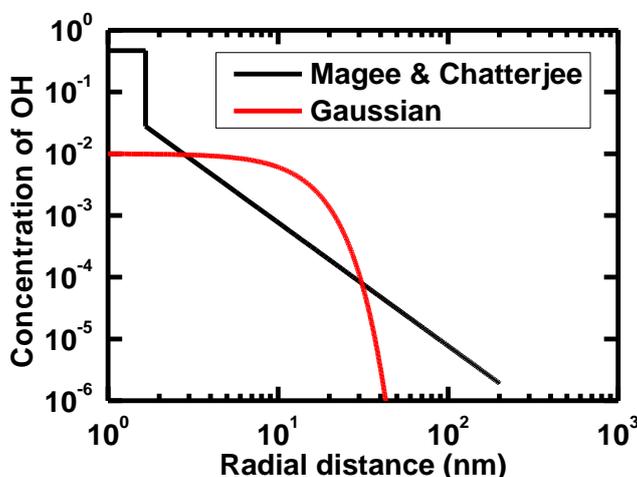


図 3-3 ガウス分布と Magee&Chatterjee モデルの比較

1 ps 以降の計算は、上記のそれぞれ水分解生成物の初期分布に対して十分に広い空間を定義し、1つのスパー・トラック内での拡散・反応の計算を行った。定義した空間を細かいセルに分割し、セル内の反応を反応速度論に基づく微分方程式、濃度勾配による拡散を隣り合うセル間の移動ととらえ、Fick の法則に基づく微分方程式をそれぞれ与える。空間分割を定義するにあたり、計算を行う 1 ps からの化学過程においては、スパー・トラック中心付近の水分解生成物の濃度やその勾配が外側の領域にくらべ非常に大きいことに留意する必要がある。そこで空間分割は Burns らの報告[Burns et al., 1984]にならい、以下の式を用いることで中心部の刻み幅を小さくすることでシミュレーションによる精度を高めている。

$$R_m = R_{\max} \left( \sqrt{1.5}^m - 1 \right) \left( \sqrt{1.5}^M - 1 \right) \quad (3-9)$$

ここで、 $R_m$ : 中心から  $m$  番目の領域の半径、 $M$ : 分割する領域の個数、 $R_{\max}$ : 定義する領域の最大半径である。分割個数は、小さいとシミュレーション計算の時間は短くできるが計算自体が荒くなり、大きければ大きいほど時間は長くなるが、計算はより真実に近くなると考えられる。分割個数は実際のシミュレーションにより検討し、様々な条件でも影響を

受けない条件として 100 個とした。例えば、計算領域の半径が 1  $\mu\text{m}$  のとき、この場合の分割幅は一番内側では  $0.35 \times 10^{-16} \text{ m}$  であり、1 nm までの空間が 65 個に分割される。

初期分布以外の条件、つまり反応セットや拡散係数などはスパーと同じ値を利用する。入力したパラメータ毎の値は後述する。

### 3.2.2 線量率効果

パルスラジオリシス実験では短いパルス照射により観測される微弱信号を観測するため、使用する放射線源は一般的に強度の高い物を使用する。放射線の強度が高い場合、電子線パルスラジオリシスにおいて観測される化学種の挙動に、早い時間から線量率の効果がみられることが分かっている。定性的にはあるが、シミュレーションで考慮計算領域のサイズ、つまりスパー半径を変化させることによって線量率効果を模擬されている [Short et al., 1981]。本研究で用いた手法は山下らの報告 [Yamashita et al., 2012] も参照されたい。具体的には、電子線の場合は線量率増加によりスパーの生成密度が増加し、スパー内での反応が均一系で議論できる時間スケールより前に、近隣のスパーとのオーバーラップによる反応挙動の変化がみられる。つまり線量率効果とは、近隣のスパーとどのくらい早い段階で近隣のスパーとオーバーラップするのか、と見なすことができる。スパーは照射と同時に生成すると見なすことができ、線量率から求まる単位体積当たりの吸収エネルギーとスパー生成に必要なエネルギーがおおよそ 62.5 eV であることを用いて、単位体積当たりのスパーの生成個数が求まる。スパーを球状と見なし、線量率が X Gy/pulse の時のスパー1つ当たりの体積から球の半径  $r_0 \text{ nm}$  を以下の式 3-10 から見積もった。

$$r_0^3 = \frac{3 \times 10^{24} eEX}{4\pi\rho} \quad (3-10)$$

ここで、 $e$ : 電荷素量 =  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\rho$ : 密度 =  $1 \text{ kg/dm}^3$ ,  $E$ : 1つのスパー生成に必要なエネルギー = 62.5 eV である。計算自体は半径  $r_0$  の中で閉じた条件で行っており、計算領域の端に達した活性種濃度ははね返って計算されることとなり、計算半径を小さくすることで隣のスパーとの重なりあいを模擬することが可能となる。

イオンビームの場合には線量率は入射イオン数と対応しており、一つのイオンが形成するトラックと近隣のイオンのトラックとのオーバーラップと考えられる。そこで電子線と同様にトラックモデルシミュレーションの計算半径を変化させることで、イオンの入射個数と対応させて計算を行った。

### 3.2.3 計算手法

上述の通り 1 ps 以降の計算は、1つのスパー・トラック内での拡散・反応の計算を行っている。それらの微分方程式について簡単に説明する。定義した空間を分割した細かいセル

内の反応は、反応速度論に基づく以下の微分方程式で表される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\sum_n (n k_n C_i^n) - \sum_j (k_{ij} C_i C_j) - \sum_j (n_j k_j C_j) - \sum_{jk} (n_{jk} k_{jk} C_j C_k) \quad (3-11)$$

ここで添え字に関係なく、 $C$ は濃度、 $k$ は速度定数、 $n$ は各反応における化学種  $i$  の生成または消滅分子数を示している。

また、濃度勾配による拡散は、Fick の法則に基づく以下の微分方程式で表される。

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{diffusion} = -D_i \nabla^2 C_i \quad (3-12)$$

ここで  $C_i$  および  $D_i$  はそれぞれ化学種  $i$  の濃度と拡散定数を表す。式 3-11 と 3-12 で表されるスパー・トラック内反応と拡散の影響を組み合わせることで、以下のような拡散モデルの基礎方程式 3-13 が得られる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \nabla^2 C_i - \sum_n (n k_n C_i^n) - \sum_j (k_{ij} C_i C_j) - \sum_j (n_j k_j C_j) - \sum_{jk} (n_{jk} k_{jk} C_j C_k) \quad (3-13)$$

この微分方程式を解くことで、時間とともに変化する活性種濃度やその分布をシミュレーションによって再現することが可能となる。

### 3.3 入力条件

#### 3.3.1 初期 g 値

シミュレーションに与えた時間 1 ps での初期 g 値(定義)を表 3-1 にまとめた。これらの値は水和電子の直接観測による時間挙動[Muroya et al., 2002, 2005], および $\bullet\text{OH}$ の最新の報告[El Omar et al., 2011], 純水系でのスパー拡散モデルシミュレーションによる検討により, 実験値を最もよく説明できる値に最適化した。具体的には, 水和電子,  $\bullet\text{OH}$ , 水素分子, については上述の最新のデータを使用し, 水分子, 過酸化水素, 水素原子や水素イオンは以下の物質収支と電荷保存の関係から求めた。

Material balance

$$\text{H atm: } 2g(-\text{H}_2\text{O}) = 2g(\text{H}_2) + g(\text{e}^-_{\text{aq}}) + g(\text{H}^\bullet) + g(\text{HO}_2^\bullet) + 2g(\text{H}_2\text{O}_2) + g(\bullet\text{OH})$$

$$\text{O atm: } g(-\text{H}_2\text{O}) = 2g(\text{H}_2\text{O}_2) + g(\bullet\text{OH}) + 2g(\text{HO}_2^\bullet) + 2g(\text{O}_2)$$

Charge balance

$$g(\text{e}^-_{\text{aq}}) + g(\bullet\text{OH}) = g(\text{H}^+)$$

表 3-1 初期 g 値

g 値 / (100 eV) <sup>-1</sup>	
$\text{e}^-_{\text{aq}}$	4.09
$\bullet\text{OH}$	4.68
$\text{H}_2$	0.30
$\text{H}_2\text{O}_2$	0.19
$\text{H}^\bullet$	0.37
$\text{H}^+$	4.05

#### 3.3.2 拡散定数

活性種の拡散係数もこれまで多く報告されている。使用した拡散定数は表 3-2 にまとめている[Yamashita et al., 2012]。Br 系のもはほとんど報告が存在しておらず, 未知のものは水分子の拡散係数を用いた。

表 3-2 主な化学種の拡散定数

Species	D / (10 <sup>9</sup> nm/s)	Species	D	Species	D
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	4.5	H <sup>•</sup>	7.00	H <sup>+</sup>	9.00
•OH	2.20	OH <sup>-</sup>	5.00	H <sub>2</sub> O	2.30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.20	H <sub>2</sub>	2.20	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1.70
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.00	O <sub>2</sub>	2.10	O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	1.90
O <sup>•-</sup>	2.10	O <sub>3</sub> <sup>•-</sup>	2.00	Na <sup>+</sup>	1.33
N <sub>2</sub> O	2.30	N <sub>2</sub>	2.30		

### 3.3.3 反応セット

純水の放射線分解に関する化学反応および反応速度定数については 2009 年に Elliot and Bartels によって報告されている最新データ [Elliot and Bartels, 2009] を使用した。Br 系についてもこれまで多くの報告があり、それらを一通り網羅している Kelm and Bohnert の報告 [Kelm and Bohnert, 2004] を使用した。表 3-3, 3-4 に利用した反応セットを示す。

表 3-3 考慮した反応セット

Reactants		Products	$k / \text{s}^{-1}$ または $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2$	$\rightarrow$	$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	3.74E+07
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^-$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	5.00E+09
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	3.80E+07
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{OH}^-$	9.96E+09
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.10E+09
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2$	5.30E+09
$\cdot\text{OH} + \text{e}^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{OH}^-$	3.00E+10
$\text{H}\cdot + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2\cdot$	2.00E+10
$\text{H}\cdot + \text{O}_2^-$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2^-$	2.00E+10
$\text{H}\cdot + \text{HO}_2$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2$	2.00E+10
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.44E+07
$\text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$	7.00E+09
$\text{H}\cdot + \text{H}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2$	7.90E+09
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	1.94E+10
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	2.34E+08
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2^-$	2.00E+10
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2 + \text{OH}^-$	4.50E+08
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	1.14E+10
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{H}\cdot$	2.30E+10
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$	1.81E+06
$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	9.50E+07
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	8.10E+05
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.7
$\text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	7.00E+05
$\text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\rightarrow$	$\text{HO}_2\cdot$	4.50E+10
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	3.56E-02
$\text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2$	2.00E+10
$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$	1.40E+11
$\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	2.50E-05
$\text{H}\cdot + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	1.80E+07
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	5.40E-03
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	1.60E+01

表 3-4 臭化物イオンと水分解生成物の反応

Reactants		Products	$k / \text{s}^{-1}$ または $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{Br}^- + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrOH}^{\bullet-}$	1.10E+10
$\text{Br}^- + \cdot\text{Br}$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2^{\bullet-}$	1.00E+10
$\text{Br}^- + \text{H}^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{HBr}^-$	0.00E+00
$\text{Br}^- + \text{O}^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\cdot\text{Br} + \text{OH}^-$	2.20E+08
$\cdot\text{Br} + \text{BrO}^-$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{BrO}$	4.10E+09
$\cdot\text{Br}$	$\rightarrow$	$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{H}^+$	1.40E+00
$\cdot\text{Br} + \text{HO}_2^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{O}_2$	1.60E+08
$\cdot\text{Br} + \text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{BrOH}^{\bullet-}$	1.30E+10
$\cdot\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}^+$	2.50E+09
$\text{Br}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\cdot\text{Br} + \text{Br}^-$	1.90E+04
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{Br}_3^-$	3.40E+09
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{BrO}_2^-$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{Br}^- + \text{Br}^-$	8.00E+07
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{BrO}^-$	$\rightarrow$	$\text{BrO} + \text{Br}^- + \text{Br}^-$	6.20E+07
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{H}^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{Br}^-$	1.40E+10
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{Br}^- + \text{O}_2$	1.00E+08
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{Br}^- + \text{O}_2$	1.70E+08
$\text{Br}_2^{\bullet-} + e^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{Br}^-$	1.10E+10
$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{Br}^- + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	1.90E+06
$\text{BrO}^- + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrO} + \text{OH}^-$	4.20E+09
$\text{BrO}^- + \text{O}^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{BrO} + \text{OH}^-$	3.50E+09
$\text{BrO}^- + e^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{O}^{\bullet-}$	1.50E+10
$\text{BrO}_2^- + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	2.30E+09
$\text{BrO}_2^- + \text{BrO}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}^- + \text{BrO}_2$	4.00E+08
$\text{BrO}_2^- + \text{O}^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	1.60E+09
$\text{BrO}_2^- + e^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$	1.10E+10
$\text{BrO}_3^- + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_3 + \text{OH}^-$	0.00E+00
$\text{BrO}_3^- + \text{H}^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	2.00E+07
$\text{BrO}_3^- + \text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_3 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$	0.00E+00
$\text{BrO}_3^- + e^-_{\text{aq}} + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	3.40E+09
$\text{Br}_2 + \text{H}^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	1.00E+10
$\text{Br}_2 + \text{HO}_2^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{Br}_2^{\bullet-}$	1.30E+08

Reactants		Products	$k / \text{s}^{-1}$ または $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{Br}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Br}_2^{\bullet-}$	5.00E+09
$\text{Br}_2 + \text{Br}^-$	$\rightarrow$	$\text{Br}_3^-$	9.60E+08
$\text{Br}_2 + \text{e}^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2^{\bullet-}$	5.30E+10
$\text{HOBr} + \bullet\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+09
$\text{HOBr} + \text{O}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Br} + \text{OH}^-$	3.60E+09
$\text{BrO}_2 + \bullet\text{OH}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	2.00E+09
$\text{BrO}_2 + \text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_3^- + \text{BrO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$	4.00E+07
$\text{Br}_3^- + \text{H}^\bullet$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}^-$	1.20E+10
$\text{Br}_3^- + \text{O}_2^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}^-$	1.50E+09
$\text{Br}_3^-$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2 + \text{Br}^-$	5.50E+07
$\text{Br}_3^- + \text{e}^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{Br}^-$	2.70E+10
$\text{BrOH}^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \bullet\text{OH}$	3.00E+09
$\text{BrOH}^{\bullet-}$	$\rightarrow$	$\bullet\text{Br} + \text{OH}^-$	4.20E+06
$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\bullet\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	1.30E+10
$\text{BrOH}^{\bullet-} + \text{Br}^-$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2^{\bullet-} + \text{OH}^-$	1.90E+08
$\text{BrO} + \text{BrO}$	$\rightarrow$	$\text{BrO}^- + \text{BrO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$	2.80E+09
$\text{BrO} + \text{BrO}_2^-$	$\rightarrow$	$\text{BrO}^- + \text{BrO}_2$	4.00E+08
$\text{HOBr}$	$\rightarrow$	$\text{H}^+ + \text{BrO}^-$	1.58E+01
$\text{BrO}^- + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HOBr}$	1.00E+10
$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+09
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	2.00E+00
$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HOBr} + \text{HOBr}$	3.00E+06
$\text{HOBr} + \text{HOBr}$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+$	2.00E-05
$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HOBr} + \text{BrO}_2^-$	2.50E-07
$\text{HOBr} + \text{HBrO}_2$	$\rightarrow$	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$	3.20E+00
$\text{HBrO}_2 + \text{HBrO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	3.00E+03
$\text{HOBr} + \text{BrO}_3^-$	$\rightarrow$	$\text{HBrO}_2 + \text{HBrO}_2$	1.00E-08
$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^-$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2 + \text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.20E+01
$\text{BrO}_2 + \text{BrO}_2$	$\rightarrow$	$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	4.20E+07
$\text{HBrO}_2$	$\rightarrow$	$\text{BrO}_2^- + \text{H}^+$	5.00E+05
$\text{BrO}_2^- + \text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{HBrO}_2$	1.35E+09

### 3.3.4 イオン強度の影響

電解水溶液の場合、溶質は水溶液中においてイオンとして存在している。イオン間のクーロン相互作用は強く、溶液中で反応速度にも影響を与えることが知られている。この影響は以下の式で表されるイオン強度  $I$  (M) を用いて説明されている。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 C_i) \quad (3-14)$$

ここで、 $z_i$  は化学種  $i$  の電荷、 $C_i$  は化学種  $i$  のモル濃度である。

電荷を持つ化学種同士の反応速度への影響は、電解質溶液に関わる研究で広く用いられているデバイ-ヒュッケル理論を用い、それを拡張した形で以下のように表される [Czapski and Schwarz, 1966] .

$$\log \left( \frac{k}{k_0} \right) = 1.018 z_a z_b \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3I \quad (3-15)$$

ここで、 $k$ ,  $k_0$  はそれぞれイオン強度が  $I$  のとき、 $0$  のとき (無限希釈溶液) の速度定数、 $z_a$ ,  $z_b$  はそれぞれ化学種  $a$ ,  $b$  の電荷である。図 3-4 にイオン強度の変化に対する速度定数への影響を示す。ここでの速度定数の影響とは、無限希釈時の速度定数に対して何倍の速さになるかを示しており、図中の値は電荷が  $z_a \times z_b = \pm 1$  の場合を示している。つまり数 100 mM の条件では、同符号の化学種間では反応速度が約 2 倍、異符号では約 1/2 倍になることがわかる。速度定数を求める実験などでは、希薄溶液にすることでクーロン相互作用の影響力を極力小さくし、速度定数に注目できる実験条件にしている。しかし本研究では比較的高濃度条件でプローブを利用しており、ラジカルの初期分布条件からも、このような影響はスパー・トラック内の活性種の高密度分布による反応、およびラジカルとプローブの競争反応において大きく影響することが考えられる。

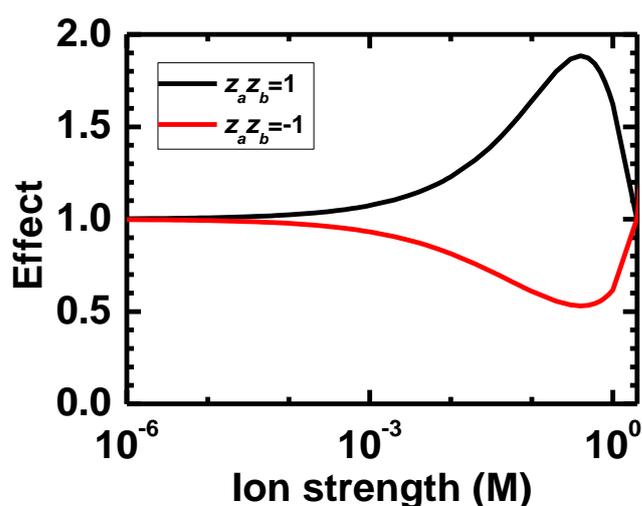


図 3-4 イオン強度の変化による速度定数への影響

### 第3章の参考文献

- 勝村庸介, 2006. 水の放射線化学のダイナミクス. In :日本放射線化学会, (Eds.),放射線化学のすすめ - 電子、イオン、光のビームが暮らしを変える、産業をつくる -. 学会出版センター, 東京, pp. 57-58.
- Burns, W. G., Sims, H. E., Goodall, J. A. B., 1984. Radiation Chemical Diffusion Kinetic Calculations with Prescribed and Non-prescribed Diffusion—I: Spherical and Cylindrical Cases. *Radiation Physics and Chemistry* **23**, 143–180.
- Czapski, G. and Schwarz, A., 1966. The Nature of the Reducing Radical in Water Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry* **66**, 471-474.
- Draganić, I.G. and Draganić, Z.D., 1971. Historical Survey of the Radiation Chemistry of Water. In: Draganić, I.G. and Draganić, Z.D. (Eds.), Radiation chemistry of water. Academic Press Inc., London, pp. 1-15.
- El Omar, A.K., Schmidhammer, U., Jeunesse, P., Larbre, J. P., Lin, M., Muroya, Y., Katsumura, Y., Pernot, P., Mostafavi, M., 2011. Time-dependent Radiolytic Yield of OH Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 12212 – 12216.
- Elliot, A. J. and Bartels, D.M., 2009. The Reaction Set, Rate Constants and g-values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20°C to 350°C Based on Information Available in 2008. *AECL report*. 153-127160-450-0 01.
- Kuppermann, A. and Belford, G.G., 1962a. Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry. I. Generalized Formulation and Criticism of Diffusion Model. *Journal of Chemical Physics* **36**, 1412-1426.
- Kelm, M. and Bohnert, E., 2004. A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, its Sensitivity against Model Parameters and a Comparison with Experiments, *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe*.
- Kuppermann, A. and Belford, G.G., 1962b. Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry. II. One - Radical - One - Solute Model; Calculations. *Journal of Chemical Physics* **36**, 1427-1441.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., 1991. Scavenger and Time Dependences of Radicals and Molecular Products in the Electron Radiolysis of Water - Examination of Experiments and Models, *Journal of Physical Chemistry* **95**, 3196-3206.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., 1993a. Diffusion-Kinetic Modeling of the Cooperative Effect of Scavengers on the Scavenged Yield of the Hydroxyl Radical. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89**, 3527-3532.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., 1993b. Diffusion-Kinetic Modeling of the Electron Radiolysis of Water at Elevated-Temperatures. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 3291-3297.
- LaVerne, J. A., and Pimblott, S. M., Wojnarovits, L., 1997. Diffusion-Kinetic Modeling of the Gamma-Radiolysis of Liquid Cycloalkanes. *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 1628-1634.

- LaVerne, J. A., 2000. Track Effects of Heavy Ions in Liquid Water. *Journal of Radiation Research* **153**, 487-496.
- Magee, J. L. and Chatterjee, A., 1980. Radiation Chemistry of Heavy-particle Tracks. 1. General Considerations. *Journal of Physical Chemistry* **84**, 3529-3536.
- Muroya, Y., Lin, M., Wu, G., Iijima, H., Yoshii, K., Ueda, T., Kudo, H., Katsumura, Y., 2005. A Re-evaluation of the Initial Yield of the Hydrated Electron in the Picosecond Time Range. *Radiation Physics and Chemistry* **72**, 169-172.
- Muroya, Y., Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J-P., Filali-Mouhim, A., Goulet, T., Katsumura, Y., Mankhetkorn, S., 2002. Radiolysis of Liquid Water: An Attempt to Reconcile Monte-Carlo Calculations with New Experimental Hydrated Electron Yield Data at Early Times. *Canadian Journal of Chemistry* **80**, 1367-1374.
- Pimblott, S. M., Schuler, R. H., LaVerne, J. A., 1992. Diffusion Kinetic Calculations of the Effect of Nitrous-Oxide on the Yields of Ionic Species in the Radiation-Chemistry of Water. *Journal of Physical Chemistry* **96**, 7839-7841.
- Samuel, A.H. and Magee, J. L., 1953. Theory of Radiation Chemistry. II. Track Effects in Radiolysis of Water. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1080-1087.
- Schwarz, H.A., 1969. Applications of the Spur Diffusion Model to the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **73** (6), 1928-1937.
- Short, D. R., Trumbore, C. N., Olson, J. H., 1981. Extension of a Spur Overlap Model for the Radiolysis of Water to Include High Linear Energy Transfer Regions. *Journal of Physical Chemistry* **85**, 2328-2335.
- Yamashita, S., Baldacchino, G., Maeyama, T., Taguchi, M., Muroya, Y., Lin, M., Kimura, A., Murakami, T., Katsumura, Y., 2012. Mechanism of Radiation-induced Reactions in Aqueous Solution of Coumarin-3-carboxylic Acid: Effects of Concentration, Gas and Additive on Fluorescent Product Yield. *Free radical research* **46**, 861-871.



## 第 4 章

電子線とスパー拡散モデルシミュレーションを  
用いた NaBr 水溶液中の反応セットの最適化

本章では  $\cdot\text{OH}$  を中心とする水分解生成物と  $\text{Br}^-$  の反応について議論する. イオンビームでのトラック内反応を議論するためには, 反応挙動がよくわかっている電子線などの照射によるスパー内反応を精度よく再現する反応セットを用いることが必要である.  $\text{Br}^-$  と水分解生成物の反応の研究は古くから行われており, 現在に至っても盛んに行われているが [Zehavi and Rabani, 1972; Rabani and Beher, 1977; Sunder, and Christensen, 1993; Kelm and Bohnert, 2004; Kelm, et al., 2011; Lin et al, 2011; Mirdamadi-Esfahani et al., 2009; Balcerzyk et al., 2011; Lampre et al., 2013; El Omar et al., 2013] , スパー内での挙動についてはかならずしも精査されているとは言い難い. そのため 0.9 mM から 4 M の幅広い濃度と,  $\text{N}_2\text{O}$  飽和と Ar 脱気の 2 つのガス条件で電子線パルスラジオリシス実験とスパー拡散モデルシミュレーションによる検討を行い, 精度の高い反応セットの構築を行った.

#### 4.1 NaBr 水溶液中における $\cdot\text{OH}$ と $\text{Br}^-$ の反応

NaBr 水溶液中の水分解生成物と  $\text{Br}^-$  の反応の報告は 3 章の表 3-4 に既に示してある. まず始めに本研究で注目した  $\cdot\text{OH}$  のみの反応を精査するため,  $\text{N}_2\text{O}$  飽和条件での検証を行った.  $\text{N}_2\text{O}$  は既出の通り数 ns の時間スケールで水和電子を  $\cdot\text{OH}$  に変換する [Buxton, 2003].  $\text{N}_2\text{O}$  飽和条件での  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の主要な反応は表 4-1 に示してあり, 反応スキームは図 4-1 のようにまとめられる.

表 4-1  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の主要な反応

Index	Reaction	Rate consts. / $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
		Index	Kelm and Bohnert	This work
R1	$\cdot\text{OH} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrOH}^{\cdot-}$	$k_{1f}$	11	7.0
		$k_{1b}^*$	0.03	0.03
R2	$\text{BrOH}^{\cdot-} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$k_2$	0.19	0.19
R3	$\text{BrOH}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{Br}^{\cdot} + \text{OH}^-$	$k_{3f}^*$	$4.2 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$
		$k_{3b}$	13	13
R4	$\text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^{\cdot-}$	$k_{4f}$	10	10
		$k_{4b}^*$	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$
R5	$\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{Br}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	$k_5$	3.4	1.4
R6	$\text{BrOH}^{\cdot-} + \text{BrOH}^{\cdot-} \rightarrow \text{products}$	$k_6$	-	8.8

\* Note that unit for  $k_{1b}$ ,  $k_{3f}$  and  $k_{4b}$  is not  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  but  $\text{s}^{-1}$  and that the subscripts indicate direction of the reaction (f: forward, b: back ward)

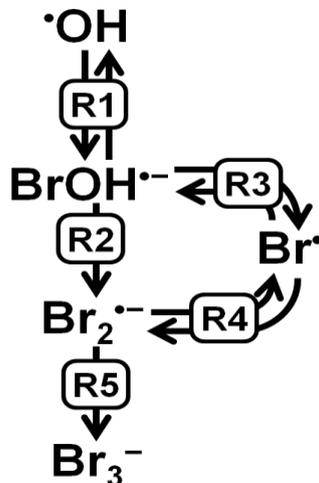
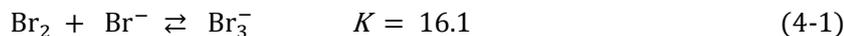


図 4-1  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応スキーム

$\text{Br}^-$  は  $\cdot\text{OH}$  により酸化され、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  や  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成する。図4-2のように、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  や  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  は350および360 nmに吸収ピークが存在することが知られている[Hug, 1981; Lampre et al., 2013]. 具体的な反応としては、まず  $\text{Br}^-$  は  $\cdot\text{OH}$  により酸化され  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が生成する(R1f).  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  から  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  への反応は、 $\text{Br}^-$  の濃度に依存する2つの経路が存在する。一つは $\text{Br}^-$  の濃度が高い場合であり、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  は  $\text{Br}^-$  と直接反応し  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成する(R2f). もう一つは  $\text{Br}^-$  の濃度が低い場合であり、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が  $\text{Br}^{\cdot}$  と  $\text{OH}^-$  に解離し(R3f), 生成した  $\text{Br}^{\cdot}$  が  $\text{Br}^-$  と反応し  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成する(R4f)パスである. R3f の反応速度定数の逆数を取れば反応時間スケールとなり、R3f は240 nsの時間スケールで解離することが分かる. R2f の反応は  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  の量が  $\text{Br}^-$  に対して非常に小さいため擬一次反応と見なすことができ、速度定数と $\text{Br}^-$  の濃度の積をとることでおおよその反応時間スケールが求まる. 以上の見積もりから、R2とR3の反応量は  $\text{Br}^-$  の濃度が22.1 mMのときに等しくなり、濃度が濃くなるにつれR2の方に偏り、濃度が薄くなるにつれR3の方向に偏る. また生成した  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  は不均化反応で減少し、 $\text{Br}_3^-$  が生成する(R5). 図4-2のように、生成した  $\text{Br}_3^-$  は260 nmに $\epsilon = 40600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  の大きな吸収ピークを持ち[Mirdamadi-Esfahani et al., 2009], さらに以下の式(4-1)の平衡反応を有している[Wang et al., 1994].



$\text{Br}_3^-$  は360 nmで数%ほどではあるが、吸収の寄与が考えられ、シミュレーション計算にはこの反応を考慮しているが、 $\text{Br}_3^-$  自体は本研究が注目した時間スケールでは吸光度にほとんど影響がないことは確認している. そのため、本研究では360 nm付近を中心に、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  と  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の挙動について議論した.

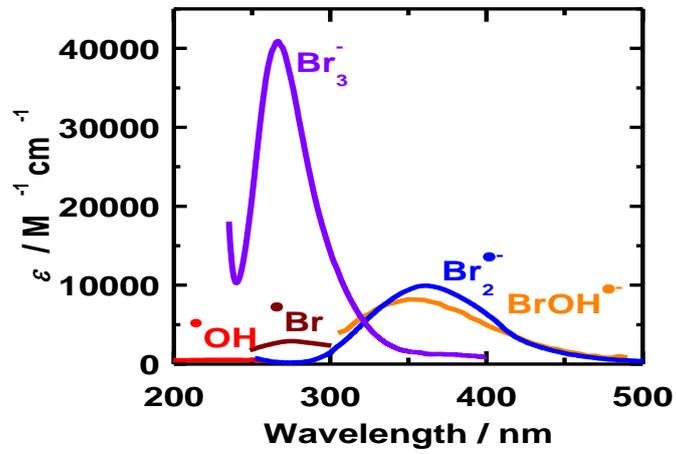


図 4-2  $\cdot OH$  と  $Br^-$  に由来する過渡生成物の吸収スペクトル

## 4.2 BrOH<sup>-</sup> および Br<sub>2</sub><sup>-</sup> の過渡吸収スペクトル測定

N<sub>2</sub>O 飽和した 0.9~900 mM の NaBr 水溶液を試料として用い、電子線パルスラジオリシスにより 250~850 nm の波長で光吸収を観測した。図 4-3 にそれぞれの濃度での照射直後から 30, 50, 100, 500, 1000 ns で観測された結果を示す。照射直後から 360 nm 付近の吸収の増加が観測された。これは純水では観測されず、Br<sup>-</sup> と <sup>•</sup>OH の反応によって生成する BrOH<sup>-</sup> や Br<sub>2</sub><sup>-</sup> の報告値のピーク位置および形状と一致することから、これらに由来する吸収であると考えられる。

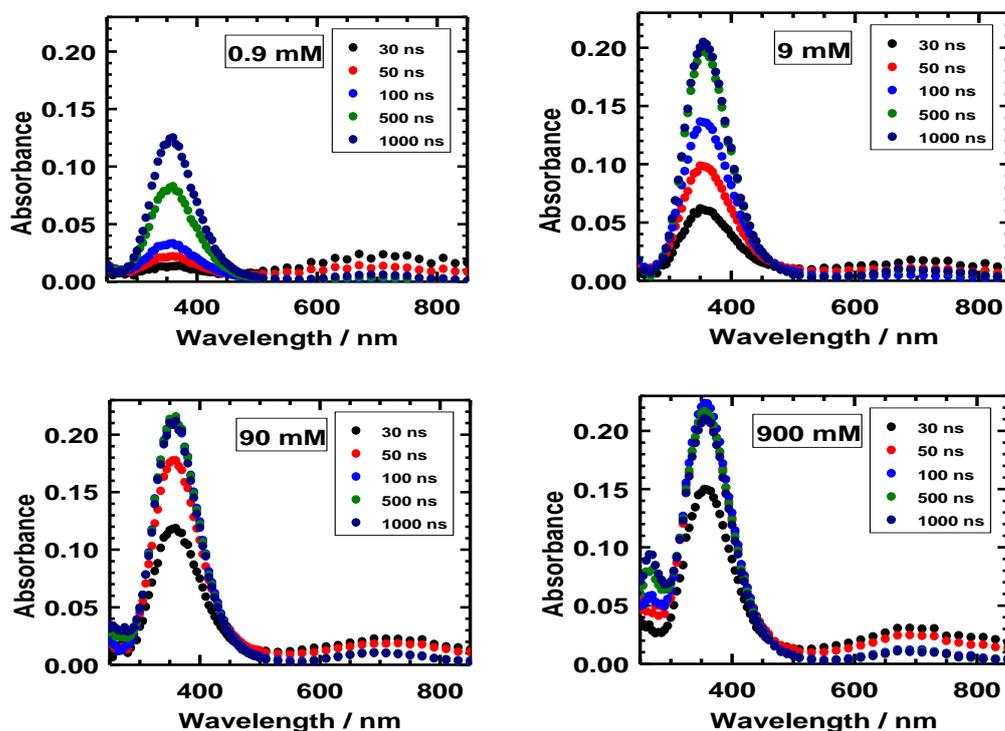


図 4-3 N<sub>2</sub>O 飽和した NaBr 水溶液を用いて観測された過渡吸収スペクトル

また図 4-3 より、特に 900 mM の高い濃度条件では 260 nm の付近の吸収が時間とともに増加している。これは、R5 によって生成した Br<sub>3</sub><sup>-</sup> と考えられるが、低濃度では観測されていない。このことについては式(4-1)の平衡が関係しており、以下のように理解できる。Br<sup>-</sup> が低濃度の場合は平衡が左側に傾くため、生成した Br<sub>3</sub><sup>-</sup> は Br<sub>2</sub> と Br<sup>-</sup> に解離し、高濃度の場合は右側に傾くことで Br<sub>3</sub><sup>-</sup> として存在することが可能となる。

さらに図 4-3 から、全濃度に渡って 700 nm 付近の吸収が時間とともに減少していることがわかる。これは N<sub>2</sub>O により変換されつつある水和電子由来の吸収( $\epsilon_{720\text{ nm}} = 19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )[Hug, 1981] であると考えられる。

0.9 mM と 90 mM の NaBr 水溶液で観測された吸収スペクトルを 360 nm のピーク値で規格化したスペクトル形状を図 4-4 にシンボルで示した。照射直後から 100 および 500 ns で観測

されたスペクトル形状は 90 mM の条件では等しく、その形状は  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の報告値[Hug, 1981]と一致した。一方 0.9 mM の条件で僅かに異なり、100 ns で観測されたものは 500 ns で観測されたものにくらべて僅かにブロードな形状であり、100 ns での測定結果は  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  [Lampre et al., 2013], 500 ns で測定結果は  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の報告値とそれぞれ良く一致している。したがって、NaBr 水溶液への電子線照射により観測される反応中間体は  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  と  $\text{Br}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{Br}_3^-$  であり、濃度増加とともに  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  が  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  へ変化する時間スケールが早くなり、 $\text{Br}_3^-$  の生成も確認できるようになった。

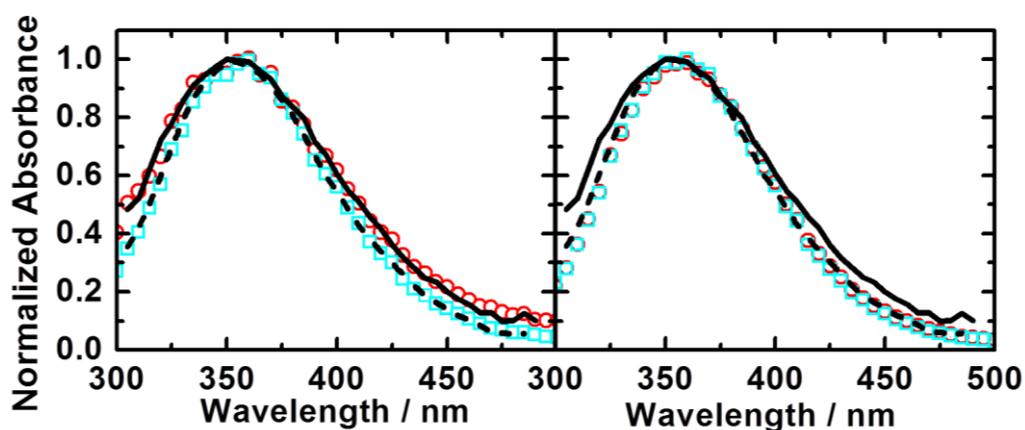


図 4-4 360 nm で規格化した過渡吸収スペクトル  
 ( $\text{N}_2\text{O}$  飽和した NaBr 水溶液;左: 0.9 mM, 右: 90 mM)  
 (○,□): 照射後 100 および 500 ns 後に観測された実験値  
 (実線, 破線):  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  と  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の報告値 [Lampre et al., 2013]

### 4.3 反応中間体の生成および減衰挙動

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.9 - 900 mM の NaBr 水溶液を用い、360 nm の波長における吸光度の時間変化を測定した。図 4-5 のように吸光度はパルス照射直後から増加し、時間とともに減少した。減少挙動の逆数プロットが直線であることから(図 4-5 上)、減少反応は  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の不均化反応のみが起きていると考えられる。また  $\text{Br}^-$  の濃度と共に逆数プロットの傾きが増加し(図 4-5 上)、吸光度のピーク値も増加し、吸光度の増加速度および減少速度も増加した(図 4-5 下)。

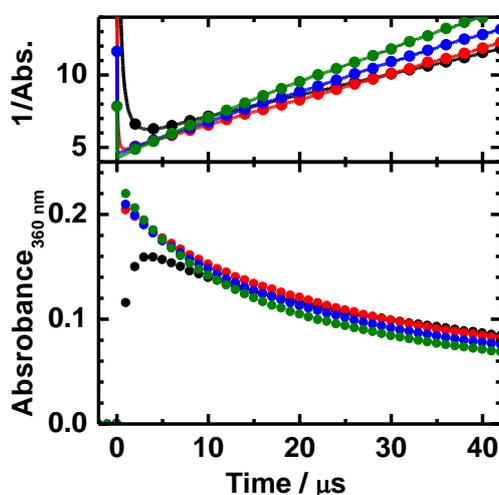


図 4-5 360 nm で観測された吸光度の立ち上がりと減衰挙動

(黒, 赤, 青, 緑):  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.9, 9, 90 および 900 mM の NaBr 水溶液の実験結果

※上パネルでは下の結果の逆数プロットを示してある。

吸光度の増加速度は  $\text{Br}^-$  の濃度増加に伴い  $\bullet\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応速度が加速したことを反映している。 $\text{Br}^-$  の濃度が高い場合、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成反応(R1f および R2f) の速度が加速される。これは R1f と R2f の両方に  $\text{Br}^-$  が直接かかわっており、濃度増加により反応速度が加速されるためである。また濃度増加に伴う吸光度のピーク値の増大については、スパー内での  $\text{Br}^-$  による  $\bullet\text{OH}$  の捕捉反応とスパー反応による  $\bullet\text{OH}$  の減少反応の競争が濃度増加と共に捕捉反応寄りになり、捕捉される  $\bullet\text{OH}$  量が増加したことで  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成量が増加することで説明可能である。

$\text{Br}^-$  濃度増加による  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  減少反応速度の加速は  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の 2 分子反応の他に、イオン強度の速度定数への影響[Czapski and Schwarz, 1966]で説明される。イオン強度は前章の式 3-15 で示しているように濃度と共に増加する。実験において、NaBr 水溶液の濃度を単に増加させた場合と、NaBr の濃度は 9 mM で固定し、過塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_4$ )を用い、水分解生成物との反応性が低い過塩素酸イオンとナトリウムイオンにより水溶液全体のイオ

ン強度を変化させて減少反応速度の変化を観測した。図 4-6 に NaBr/NaClO<sub>4</sub> 混合水溶液の濃度変化にともなう減少反応速度の変化を示す。NaBr 濃度を 9 mM に固定して NaClO<sub>4</sub> を用いて全体のイオン強度を増加させた場合、吸光度のピーク値は変化せず、減少速度のみが加速された。観測された減少挙動の逆数プロットは直線であった。Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> 同士の減衰反応は不均化反応であるため、その反応速度は Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の濃度に比例する。観測された吸光度のピーク値は全体の濃度によらず等しいため、照射により生成した Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の濃度は等しい。Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の生成濃度が等しいにもかかわらず減少速度が加速したということは、イオン強度の増加が R5 の減少速度に影響を与えたと考えるのが妥当である。

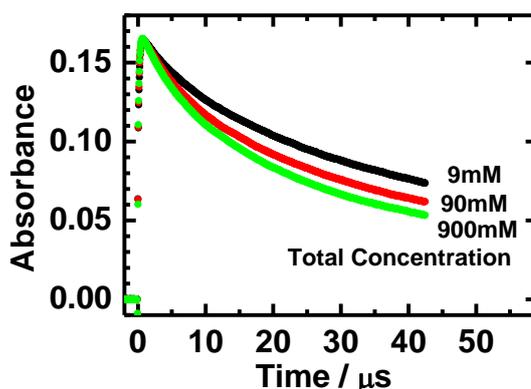


図 4-6 N<sub>2</sub>O 飽和した NaBr, NaClO<sub>4</sub> 水溶液で観測された 360 nm での吸光度の減衰挙動 (黒, 赤, 緑): NaBr, NaClO<sub>4</sub> の濃度の和が 9, 90 および 900 mM, NaBr の濃度はすべて 9 mM

減少反応が Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の不均化反応である場合、速度論から得られる微分方程式から吸光度の逆数プロットの時間に関する式が得られ、その傾きは以下の式(4-2)で表される。

$$\text{Slope} = 2k_5/\varepsilon l \quad (4-2)$$

ここで  $k_5$  は R5 の速度定数,  $\varepsilon$  は Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> のモル吸光係数,  $l$  は実験体系の光路長である。光路長は一定 (2 cm) であるため,  $\varepsilon$  を用いて反応速度を以下の式(4-3)のように表すことができる。

$$\text{Reaction speed} = k_5/\varepsilon \quad (4-3)$$

それぞれの濃度条件の実験から得られる傾きの値から、それぞれの濃度、つまりイオン強度での見かけの反応速度を求め、イオン強度が 0 の場合の反応速度に対する割合を求めて各濃度条件に対してプロットしたものを図 4-7 に示す。図中にはイオン強度に関する報告値 [D'Angelantonio et al., 1988; Czapski and Schwarz, 1966] も合わせて線で記入してある。NaBr 水溶液が 1 M 以下の濃度ではイオン強度による反応速度への効果が報告値の傾向と一致しているが、それ以上の濃度では大きく異なっている。これは高濃度条件ではデバイヒュッケル理論自体が適用限界を超えていることが自明であることより説明が可能である。本研究では、Czapski らのイオン強度モデルをシミュレーションに組み込み議論を行っているため、彼らの報告に従う範囲の 1 M 以下の濃度条件で主に議論を行った。

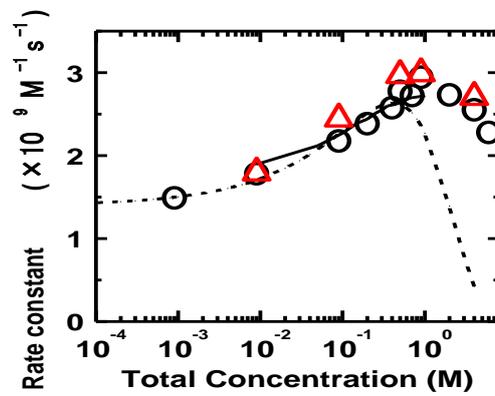


図 4-7 濃度を変化させた場合のそれぞれの条件での R5 の速度定数.  
 (o, Δ): それぞれ NaBr 水溶液, NaBr, NaClO<sub>4</sub> 混合水溶液  
 (実線, 破線): 報告値 [D'Angelantonio et al., 1988; Czapski et al., 1966]

#### 4.4 スーパー拡散モデルを用いた解析

##### 4.4.1 モル吸光係数の最適化

式(4-2)から分かるように、不均化反応の場合、逆数プロットの傾きと、モル吸光係数 $\epsilon$ 、光路長  $l$  から速度定数  $k$  を求めることができる。  $l$  は実験系で不変の定数であるため、  $k$  か  $\epsilon$  のどちらかが決まれば、もう片方を求めることができる。そこでまず  $\epsilon$  の最適化を行った。

$\text{Br}_2^{\bullet-}$  の吸収ピークである 360 nm でのモル吸光係数の報告には以下のように幅がある; 9600±800 [Cercek et al., 1964], 7800±2000 [Matheson et al., 1966], 8200 [Sutton et al., 1965], 9900±600  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [Hug, 1981]. 減衰挙動から R5 の速度定数を議論するには、観測される化学種が  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のみである必要がある。そのため、減衰挙動が観測される時間スケールで  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のみが存在し、その不均化反応のみが減衰挙動あることが必要であり、さらに直接効果による影響[Balcerzyk et al., 2011]が無視できることが必要である。これらを満たす条件として  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液を用いた。モル吸光係数を報告値の幅で変化させることで、それぞれの値で速度定数が見積もられる。得られた値を用いてシミュレーションを実施し、実験値との比較を行うことでモル吸光係数の最適化を行った。

最適化の結果、図 4-8 のように  $\epsilon = 8600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  のときに最も実験値を再現できた。この値のとき、R5 の無限希釈条件での速度定数は  $k=1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度と見積もられる。この値を用いてシミュレーションを実施し、0.9-900 mM の結果と比較検討を行った。図 4-9 のように、全体としては良い傾向を示しているものの、9 mM の条件で再現されておらず、シミュレーションを用いて実験を精度よく再現することができていないと言える。つまりモル吸光係数の最適化のみでは実験を再現することは困難である。

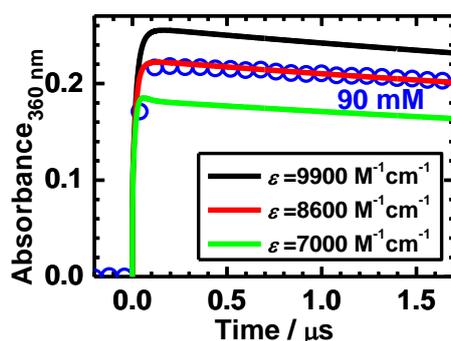


図 4-8  $\epsilon$  最適化による実験とシミュレーション結果

(○):  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液

(実線: 黒, 赤, 緑):  $\epsilon = 9900, 8600, 7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  によるフィッティング

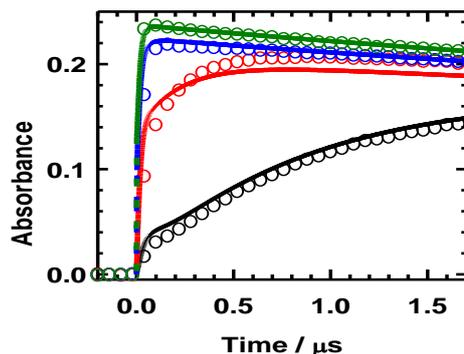


図 4-9 N<sub>2</sub>O 飽和における実験結果と最適化により得られたシミュレーション結果

(○): 実験値, (実線):シミュレーション結果

※黒, 赤, 青, 緑はそれぞれ 0.9, 9, 90, 900 mM の NaBr 水溶液

#### 4.4.2 減衰挙動の速度定数

モル吸光係数の最適化のみでは実験を再現することが困難であると考え、主要な速度定数の最適化を実行した。ここでモル吸光係数は先ほどの最適化による結果ではなくひとまずそれぞれ最新の報告値を用い、 $\epsilon(\text{BrOH}^{\bullet-}) = 8000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [Lampre et al., 2013],  $\epsilon(\text{Br}_2^{\bullet-}) = 9900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [Hag et al., 1981]であり、どちらも報告されている値のバラつきの間の値である。

R5 の速度定数は減衰挙動の逆数プロットと  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のモル吸光係数を用いることで得られ、0.9, 9, 90 および 900 mM におけるそれぞれの速度定数は  $1.5 \times 10^9$ ,  $1.75 \times 10^9$ ,  $2.25 \times 10^9$ ,  $2.75 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  であり、イオン強度による影響を除いた速度定数は  $(1.4 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められる。この値は報告されている値より小さいが、報告値はそれぞれの実験条件においてイオン強度の影響を含んでいることから許容される値と考えられる。

#### 4.4.3 反応速度定数の最適化

図 4-10 は N<sub>2</sub>O 飽和した 0.9 mM の NaBr 水溶液試料で 360 nm の波長において観測された吸光度の時間変化とシミュレーションによる計算結果である。図中の右軸は吸光度を線量と光路長を用いて換算した  $G$  値と  $\epsilon$  の積である。図中の 100 ns 付近に変曲点がある。図 4-1 の反応スキームと表 4-1 の反応速度およびサンプル濃度条件から、0.9 mM の場合 R1, R3, R4 の順に反応が進行する。したがってこの変曲点は、吸収の寄与が  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  から  $\text{Br}^{\bullet}$  を経由し  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  に変化することに対応すると考えられる。 $\text{Br}^-$  の濃度が高くなると、R1 と R2 の反応速度が加速することで、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成スピードが加速する。360 nm で観測された変曲点が濃度増加と共に見えなくなり、図 4-4 の 90 mM でのスペクトル形状の観測も早い時間から  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の形状となっていることから、濃度変化による反応速度の加速が実験的に観測さ

れていると言える。

シミュレーション結果と比較すると、 $\text{BrOH}^{\bullet-}$  または  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のみのシミュレーション結果では実験結果を再現できず、以下の式(4-4)のように、両者の寄与の和を用いることで実験結果と同じ傾向が得られている。

$$\text{Abs}_{\text{all}} = \text{Abs}_{\text{Br}_2^{\bullet-}} + \text{Abs}_{\text{BrOH}^{\bullet-}} + \text{Abs}_{\text{Br}_3^-} \quad (4-4)$$

ここで  $\text{Br}_3^-$  の吸収の寄与を加えることによる差異はほとんど認められないが、シミュレーションと実験値の比較においては常に和を取っているためここで明記しておく。しかしながら報告値を用いた計算では実験よりシミュレーションの方が大きくなっており、Kelmらの報告値[Kelm and Bohnert, 2004]を用いたシミュレーションでは実験値を再現できないことが分かる。

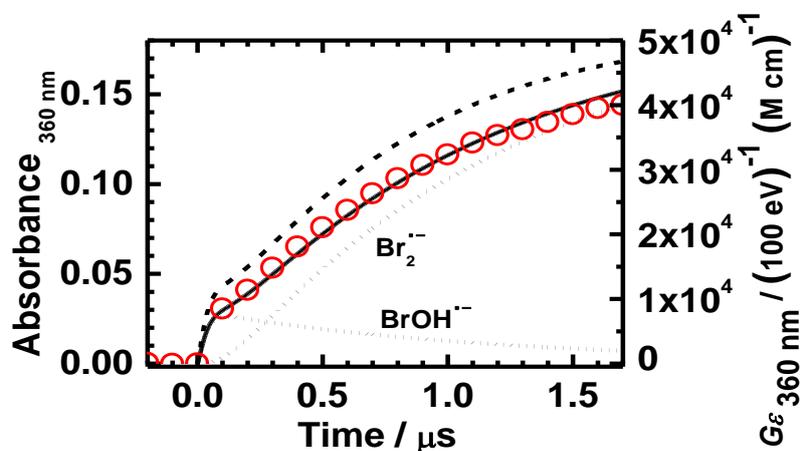


図 4-10  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.9mM の NaBr 水溶液で観測された吸光度の時間変化

(○): 実験値, (点線, 破線, 実線):シミュレーション結果

※点線は報告値[Kelm and Bohnert, 2004]を用いた  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  または  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のみ, 破線はそれらと  $\text{Br}_3^-$  の和, 実線は最適化後の  $\text{BrOH}^{\bullet-}$ ,  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  と  $\text{Br}_3^-$  の和

R4 と R5 の速度定数はいくつかの報告があり、報告値の幅の間で信頼度が高いと考えられる； $k_{4f} = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_5 = (2.2 \pm 0.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。一方 R1, R2 および R3 は1つの報告しか存在しておらず[Zehavi and Rabani, 1972], R4 と R5 に比べると信頼度は低い。R5 については既に実験値より見積もったため、R1 から R4 について最適化を行った。R4 と R5 の速度定数の報告値には±30%の幅がある。R4 については±30%の幅で最適化を行い、R1, R2 および R3 についても±30%程度が誤差範囲と考え、その間で速度定数を調整することで最適化を行った。最適化によって得られた表 4-1 の This work の値を用いることで、0.9 mM で観測された実験結果をシミュレーションにより再現することができた(図 4-10, 実線)。R6 の最適化については後述するが、0.9 mM においてはシミュレーション結果に影響を与えないことに留意されたい。

#### 4.4.4 幅広い濃度条件における解析

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.9–900 mM の NaBr 水溶液を用いて 360 nm で観測された吸光度の時間変化を図 4-11 に示す. 最適化した速度定数をもちいて同条件でシミュレーションを行い比較したが, 濃度が増加するにつれてシミュレーション結果が実験値に対して大きくなり, 高濃度条件ではシミュレーションが過大評価となってしまった. 3.5 において詳細に述べるが, 例えば 900 mM の条件では  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のみが観測されていることから  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の  $\epsilon$  を用いて計算すると, ピーク値における G 値は  $6 (100 \text{ eV})^{-1}$  強と見積もられるが, シミュレーション結果は  $7.5(100 \text{ eV})^{-1}$  程度であった. シミュレーション結果の詳細については後述の図 4-14 を参照されたい.

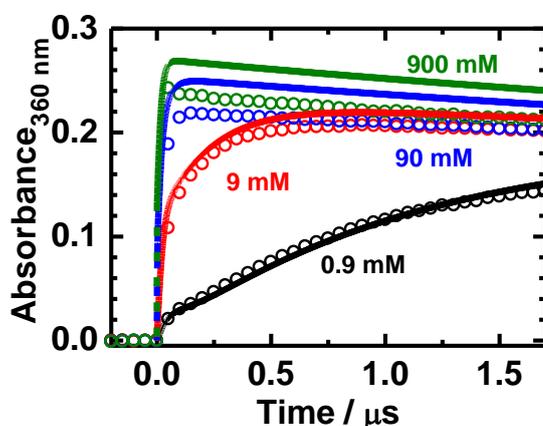


図 4-11  $\text{N}_2\text{O}$  飽和における実験結果と速度定数最適化後のシミュレーション結果

(○): 実験値, (実線): シミュレーション結果

※黒, 赤, 青, 緑はそれぞれ 0.9, 9, 90, 900 mM の NaBr 水溶液

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.9mM の NaBr 水溶液で観測された吸光度の時間変化

9 および 90 mM の NaBr 水溶液における実験結果に注目すると,  $1 \mu\text{s}$  以降の吸光度がほとんど等しい. 吸光度が等しいということは  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の濃度が等しいことであり,  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成量は捕捉された  $\bullet\text{OH}$  の量に依存する.  $\text{Br}^-$  の濃度と R1 の速度定数から見積もられる反応時間スケールはそれぞれ, 10 および 1 ns である. これらの時間スケールはスパー反応が激しく起こり,  $\bullet\text{OH}$  が多く減少する時間であり,  $\bullet\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の捕捉反応と以下の示すスパー反応の競合割合が大きく変化するため, 捕捉された  $\bullet\text{OH}$  量が等しいとは考えにくい. 以下は  $\bullet\text{OH}$  の減少に大きく寄与するスパー内での反応である.



これらの反応の頻度は  $\bullet\text{OH}$  が  $\text{Br}^-$  に捕捉された後は少なくなる. 高濃度条件ではスパー

内で捕捉反応が起こり，それによって生成する  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  や  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の分布はスパーの形状を維持し，お互いに近い距離に存在しており，式 4-7 から 4-10 に示したようなスパー反応に類似した反応により減少することが予想される． $\text{Br}_2^{\bullet-}$  収率を減少させる反応についてはいくつかの報告があるが， $\text{BrOH}^{\bullet-}$  については  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  へ変化する反応以外の報告がない．つまり  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  に関するスパー内での反応が考慮されていないため，シミュレーション結果が実験値に対して過大評価となった可能性が考えられ，以下の反応が候補として挙げられる．



上述したように  $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$  や  $\cdot\text{OH} + e_{\text{aq}}^-$  などの反応が純水中のスパー反応では起こる． $\text{NaBr}$  水溶液中で  $\cdot\text{OH}$  は  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  や  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  に変換される． $\text{Br}^-$  の濃度が 0.9 mM 以上の場合，捕捉反応 R1 は 100 ns 以内に起こる．以下の式(4-11)から，その時間スケールで水分解生成物は数 10 nm 程度しか拡散しない．

$$r = (6Dt)^{1/2} \quad (4-11)$$

ここで， $r$ : 拡散距離， $D$ : 拡散定数  $2.3 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ， $t$ : 時間である．よって  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  と  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  は局所的に生成し，上述の反応はより起こりやすいと考えられる．このような現象はイオンビームによる水分解でも既に報告されている[Yamashita et al., 2008]．シミュレーションによる検証を行ったところ，上述の反応のうち，図 4-12 のように  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  同士の不均化反応(R6)のみが収率に大きく影響した．

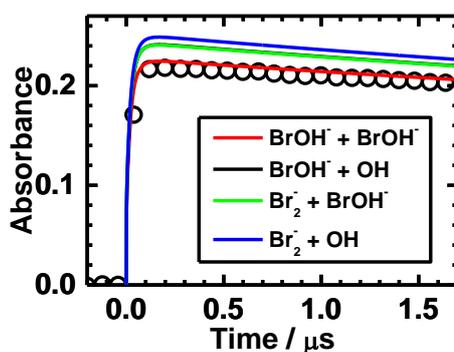


図 4-12 実験とシミュレーションを用いた追加反応の影響評価

(○):  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の  $\text{NaBr}$  水溶液

(実線): 追加反応を入れた場合のそれぞれの吸光度変化

R6 の速度定数をパラメータとし，上述の最適化した速度定数を用いて，実験とシミュレーションによる検証を実施したところ，R6 の速度定数は  $k_6 = 8.8 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり，この値を用いることで，図 4-13 のようにすべての濃度条件においてシミュレーションによって実験結果を再現可能となった．Ar 脱気の条件においてもシミュレーションと実験値の比較を行

ったところ, N<sub>2</sub>O 飽和と同様に 900 mM 以下の条件において実験値を再現することが可能となった. ここで, Ar 脱気条件では数 μs でも水和電子が存在し, 360 nm の波長において吸収の影響がある. 360 nm における水和電子のモル吸光係数をスペクトルの報告値[Hug, 1981]から算出し, 以下の式(4-12)を用いて吸光度の和として実験とシミュレーションの比較を行っている.

$$\text{Abs}_{\text{all}} = \text{Abs}_{\text{Br}_2^-} + \text{Abs}_{\text{BrOH}^-} + \text{Abs}_{\text{Br}_3^-} + \text{Abs}_{\text{e}_{\text{aq}}^-} \quad (4-12)$$

Ar 脱気条件では水和電子の反応も重要となる. Ar 脱気での Br<sub>2</sub><sup>-</sup> の減衰反応は, Br<sub>2</sub><sup>-</sup> 同士の不均化反応のみではなく, 以下の反応 R7 も存在する[Kelm and Bohnert, 2004]. 事実, 実験結果を逆数プロットしても N<sub>2</sub>O 飽和とは異なり, 直線にはなっていない.



Ar 脱気条件においてシミュレーションを用いた反応感度解析を実施したところ, 上記の反応は他の Br<sub>2</sub><sup>-</sup> の減衰反応の中で最も効果的な反応であった. ここでの反応感度解析は, 対象となる反応速度定数を桁で変化させ, 複数の濃度条件で収率および反応量が 1% 以上変化したかどうかを確認した. もちろんではあるが, この反応は Kelm らの報告[Kelm and Bohnert, 2004]にも含まれており, 本研究で用いたシミュレーションにも考慮されている.

両方のガス条件において, 図 4-13 のように 900 mM の NaBr 水溶液を用いた数 100 ns 以下のスケールでの実験結果はシミュレーション結果より僅かに大きかった. 900 mM の NaBr 水溶液中の Br<sup>-</sup> の電子密度の割合は 7% 程度となるため, 放射線による溶質への直接効果により中間体収量が変化する. Br<sup>-</sup> の場合, 直接効果により Br<sup>•</sup> が生成し, R4 により Br<sub>2</sub><sup>-</sup> が微増すると考えられる. シミュレーションには直接効果の影響を考慮していないため, これらの違いは直接効果に由来すると考えられる.

900 mM 以上の条件では実験結果をシミュレーションで再現することはできなかった. 図 4-13 の 4 M での結果より, 直接効果の影響を加味するしないにかかわらず, シミュレーション結果のピーク値は実験値より大きく, 減衰速度も実験結果よりシミュレーションの方が遅かった. 900 mM より高濃度条件では, 実験結果の減衰カーブから得られる R5 のみかけの反応速度定数は, シミュレーションで用いたイオン強度モデルから得られる反応速度定数より大きく, それらの違いは Br<sup>-</sup> の濃度と共に増加した. 3 章に既出のように, 本研究で用いたイオン強度モデルは高濃度条件では適応できない. そのため, R5 の速度定数は過小評価になってしまい, Br<sub>2</sub><sup>-</sup> の収率が過大評価になってしまったと考えられる. この考え方をを用いると, 既存の反応セットを用いたシミュレーションと実験結果の高濃度条件での違いは, R6 を追加することなくこの効果で説明できると思われる. しかしながら, 既存の反応セットを用いた場合の実験値との差異は, イオン強度の適用範囲内の 90 mM でもみられているため, 900 mM 以上の高濃度条件での実験値とシミュレーション値の差異は R6 の反応によるもので間違いない.

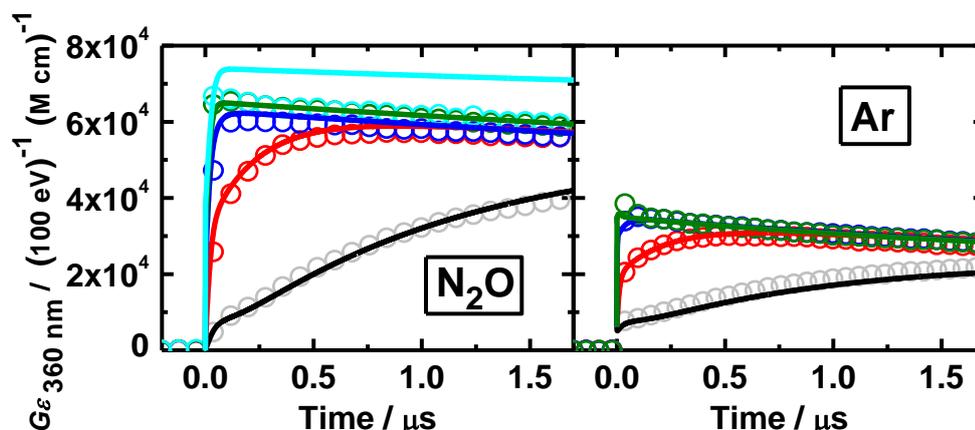


図 4-13  $\text{N}_2\text{O}$  飽和における実験結果と R6 追加後のシミュレーション結果

(○): 実験値, (実線):シミュレーション結果

※黒, 赤, 青, 緑, 水色はそれぞれ 0.9, 9, 90, 900, 4000 mM の NaBr 水溶液

#### 4.4.5 追加反応の実験的観測

R6 の反応の直接観測にも挑戦した。  $\text{BrOH}^{\bullet}$  は反応性が高いため周囲の  $\text{Br}^-$  イオンと反応を起こすことで消滅し、また生き残ったとしても数 100 ns のオーダーで解離を起こしてしまうため非常に寿命が短い。また、  $\text{BrOH}^{\bullet}$  の光吸収スペクトルのピーク波長は、  $\text{BrOH}^{\bullet}$  の後に生成する  $\text{Br}_2^{\bullet}$  とほぼ等しいため、吸収を個々に分けて評価することも困難である。そこでサンプル条件を調整することによって、  $\text{BrOH}^{\bullet}$  の寿命を可能な限り長くしてパルスラジオリシスによる観測を試みた。具体的には

- ・濃度を小さくすることで R2 の反応を遅くし、
- ・ R3 の反応を左側に寄せるために pH をアルカリ側に調整し

全体的な反応スキームを  $\text{BrOH}^{\bullet}$  に留まらせるように調整した。実験条件についてはシミュレーションを用いて予測を行い、 pH11 に調整した 0.09 mM の NaBr 水溶液を  $\text{N}_2\text{O}$  飽和して用いた。この条件であれば予測上で 1  $\mu\text{s}$  程度まで  $\text{BrOH}^{\bullet}$  を存在させることが可能である。この条件で得られた結果を図 4-14 左に示す。図中には中性条件とアルカリ条件で測定したそれぞれのデータを示している。照射直後に低下している吸光度はビーム照射によるノイズである。中性条件では、照射直後に吸光度換算で 0.005 程度まで急激に上昇し、その後  $\mu\text{s}$  の時間スケールで吸光度が増加しているのに対して、アルカリ条件は 0.005 程度までの急激な上昇以降はほぼ横ばいで僅かに増加している程度にとどまっている。中性条件では図 4-1 のスキーム上での R3 が 240 ns の時間スケールで進行し、その後 R4 が進行したためと考えられる。R4 の反応時間スケールは、速度定数と NaBr 水溶液濃度の 0.09 mM から算出するとおよそ 1  $\mu\text{s}$  である。この時間スケールは、観測されている中性条件での吸光度の増加す

る時間スケールとも概ね一致していることから、中性条件では R3, R4 が進行するが、アルカリ条件では反応の進行が止まっていると考えられる。この条件のもと、パルスラジオリシス実験において、パルス照射当たりの線量率を変化させることで実験を行った。図 4-14 右は線量率を変化させた場合の 360 nm で観測された吸光度の時間変化を線量で割ることで規格化したものである。低線量率の結果は時間とともに僅かに増加する傾向にあるが、高線量率の結果は時間とともに減少する傾向にある。3 章において既出であるが、パルス当たりの線量を上昇させることで、単位体積当たりのスパーの個数が増加し、近隣のスパーとの中心間距離が 108 nm(50 Gy)から 72 nm(15 Gy)に近づく。スパー内の特定の化学種 A のみに注目した場合、線量率が増加することで A 同士の距離が短くなる、つまり衝突の可能性が高くなるため、A 同士の 2 分子反応は起こりやすくなる。つまり、線量率増加による減少傾向へのシフトは、 $\text{BrOH}^{\bullet}$  同士の反応が存在し、 $\text{BrOH}^{\bullet}$  の存在頻度が増加することで反応頻度が増加したことにより観測されたと考えることができる。pH による影響や反応自体が非常に遅いため、定量的な評価は困難であるが、定性的には  $\text{BrOH}^{\bullet}$  同士の反応が存在し、 $\text{BrOH}^{\bullet}$  の濃度が高い場合には反応量が大きくなると言える。

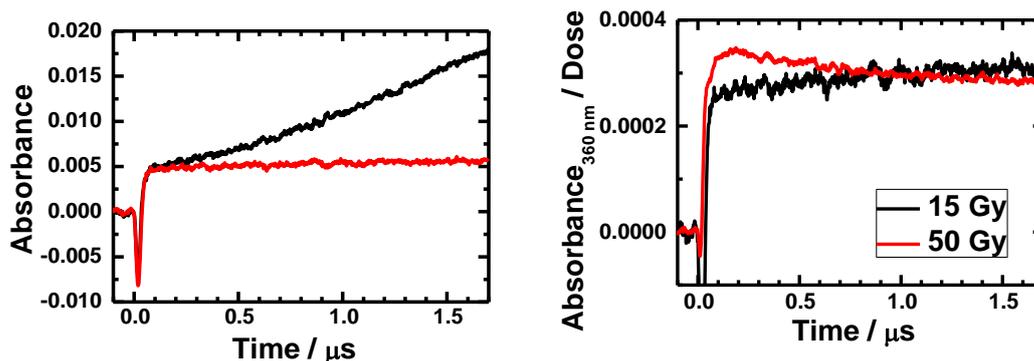


図 4-14  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.09 mM の NaBr 水溶液を用いた実験結果  
 左: 中性(黒), pH11(赤)での吸光度の時間変化  
 右: pH11 での結果の線量による規格化(黒: 15 Gy, 赤: 50 Gy)

#### 4.5. 反応追加による収率変化と一次収量

図 4-15 に R6 を追加することによるシミュレーション結果の変化を示す. R1 の反応により  $\cdot\text{OH}$  は時間とともに減少し  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が生成する. その後続く R2, R3, R4 の反応により  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が減少し  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成する.  $\text{Br}^-$  が高濃度の条件では  $\text{Br}^{\cdot}$  はどの時間スケールにも生成しなかったが, 低濃度では生成した. これは図 4-1 の反応スキームにおいて,  $\text{Br}^-$  の濃度減少により反応経路が R2 から R3, R4 に変化したためである. R6 の追加による  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  と  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の収率の差は,  $\text{Br}^-$  濃度の増加と共に増加した. R6 はスパー内での  $\cdot\text{OH}$  の反応の一つである “ $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ ” のように振舞う. その結果,  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の前駆体である  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  の収率はスパー内で減少し,  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  もスパー内で減少することとなる.

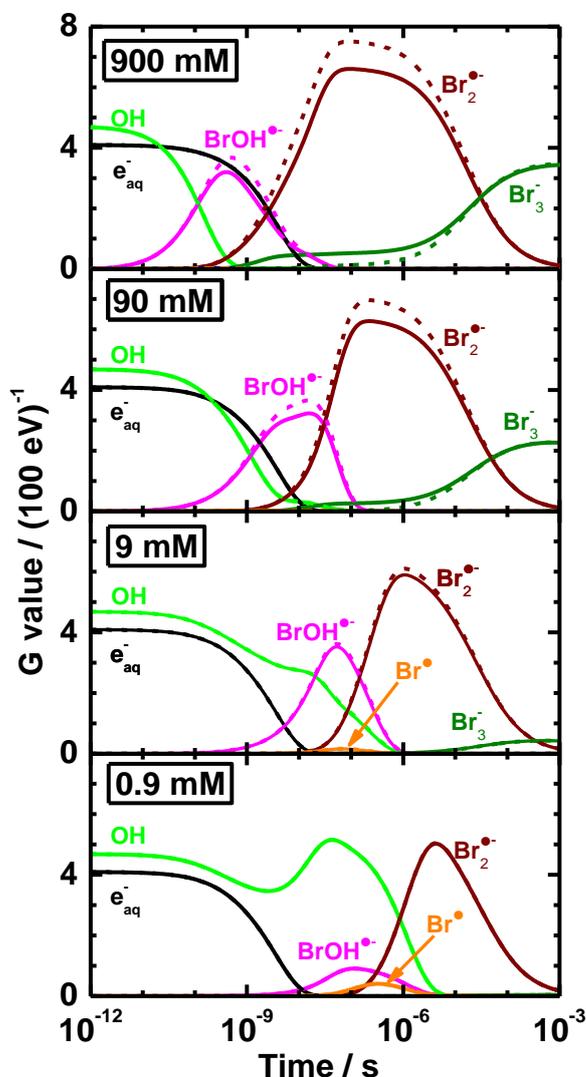


図 4-15  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  の不均化反応(R6)の追加による反応中間体への影響  
(実線, 破線): 追加後, 追加前のシミュレーション結果

実験結果より、 $N_2O$  飽和した 4 M の NaBr 水溶液での  $Br_2^{\bullet-}$  の一次収量(100 ns での G 値) は  $7.0 (100 \text{ eV})^{-1}$  であり、シミュレーションによる報告値 [Balcerzyk et al., 2011] は  $3.5 (100 \text{ eV})^{-1}$  であった。本研究における実験結果とシミュレーションは報告値に対して 2 倍近く大きい値であり、ns~ms の時間スケールにおいて報告値と大きなずれが認められる。報告値のシミュレーションの内容については文献上に詳細に明記されているわけではなく、この違いについてははっきりと言及することはできない。上記の報告は ps パルスラジオリシス実験により得られた ns 以内の挙動、特に直接効果の影響と、ms 以降の定常照射により得られた結果に注目している [Balcerzyk et al., 2011]。この報告では ns から ms の時間スケールのシミュレーション結果は実験結果によって検討されていない。本研究では ns~ms の時間スケールを実験とシミュレーションにより検討し、シミュレーション結果は報告値の ns 以下と ms 以降の値も再現できている。よって、本研究で得られた新しい反応セットを用いたシミュレーション結果は ps~ms の実験結果を精度よく再現できると言える。

図 4-16 に本研究で得られた新しい反応セットを用いて、 $N_2O$  飽和と Ar 脱気条件における一次収量を幅広い濃度において実施した計算結果を示す。シミュレーションにより、ガンマ線定常照射や原子炉内での照射効果を議論する際、スパー反応と競合する濃度条件ではスパー拡散モデルを実施する必要があるが、これらの結果を用いて均一系により計算することで、定常照射条件でのシミュレーションが容易に実施できる。図 4-16 のように  $Br^-$  の濃度が増加するにつれ、反応 R1 がスパー内で $\bullet OH$ を消費するスパー反応と競合し、一次収量(100 ns での収率)が大幅に変化する。前述の通り、高濃度条件では R1 とスパー反応との競合のみでなく、イオン強度による影響も重要である。純水系のさらに 1 M 以上の条件では溶質に対する直接効果も考慮する必要があるため、溶質を含む系ではラジカル収量について慎重な議論が必要である。

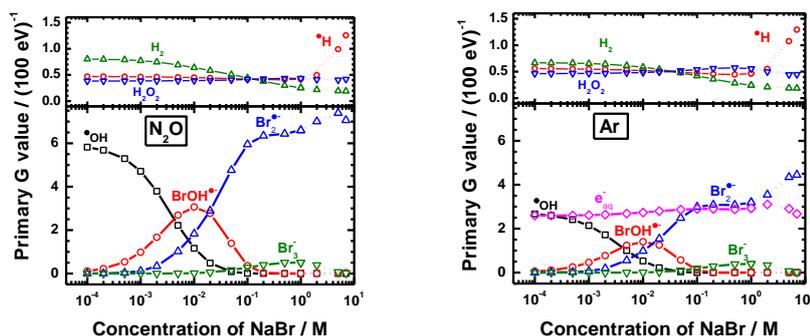


図 4-16 幅広い濃度変化による NaBr 水溶液中の反応中間体の一次収量(100 ns での収率)の変化

左:  $N_2O$  飽和, 右: Ar 脱気における反応中間体それぞれの計算値

※1 M 以上の条件はイオン強度の適用範囲外であるため参考値とする

#### 第4章の参考文献

- Balcerzyk, A., LaVerne J.A., Mostafavi, M., 2011. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 4326-4333.
- Buxton, G.V., 2003. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In: Mozumder, A., Hatano, Y. (Eds.), *Charged-Particle and Photon Interactions with Matters, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 331-363.
- Cercek, B., Ebert, M., Keene, J.P., Swallow, A.J., 1964. Pulse Radiolysis of Potassium Bromide Solutions. *Science*, N.Y. **145**, 919.
- Czapski, G. and Schwarz, A., 1966. The Nature of the Reducing Radical in Water Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry* **66**, 471-474.
- D'Angelantonio, M., Venturi, M., Mulazzani, Q.G., 1988. A Re-examination of the Decay Kinetics of Pulse Radiolytically Generated  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  Radicals in Aqueous Solution. *Radiation Physics and Chemistry* **32**, 319-324.
- El Omar, A.K., Schmidhammer, U., Balcerzyk, A., LaVerne J.A., Mostafavi, M., 2013. Spur Reactions Observed by Picosecond Pulse Radiolysis in Highly Concentrated Bromide Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 2287- 2293.
- Hug, G.L., 1981. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. Radiation Chemistry Data Center, Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame.
- Kelm, M. Metz, V., Bohnert, E., Janata, E., Bube, C., 2011. Interaction of Hydrogen with Radiolysis Products in NaCl Solution – Comparing Pulse Radiolysis Experiments with Simulations. *Radiation Physics and Chemistry* **80**, 426-434.
- Kelm, M. and Bohnert, E., 2004. A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, its Sensitivity against Model Parameters and a Comparison with Experiments, *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*, Karlsruhe
- Lampre, I., Marignier, J.L., Mirdamadi-Esfahani, M., Pernot, P., Archirel, P., Mostafavi, M., 2013. Oxidation of Bromide Ions by Hydroxyl Radicals: Spectral Characterization of the Intermediate  $\text{BrOH}^{\bullet-}$ , *Journal of Physical Chemistry A*. **117**, 877-887
- Lin, M., Archirel, P., Oanh, N.T.V., Muroya, Y., Fu, H., Yan, Y., Nagaishi, R., Kumagai, Y., Katsumura, Y., Mostafavi, M., 2011. Temperature Dependent Absorption Spectra of  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_2^{\bullet-}$ , and  $\text{Br}_3^-$  in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 4241-4247.
- Matheson, M.S., Mulac, W.A., Weeks J.L., Rabani, J., 1966. The Pulse Radiolysis of Deaerated Aqueous Bromide Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **70**, 2092-2099.
- Mirdamadi-Esfahani, M., Lampre, I., Marignier, J.L., Waele, V.D., Mostafavi, M., 2009. Radiolytic

- Formation of Tribromine ion  $\text{Br}_3^-$  in Aqueous Solutions, a System for Steady-state Dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 106-111.
- Rabani, J. and Beher, D., 1977. On the Oxidation of Aqueous  $\text{Br}^-$  by OH Radicals, Studied by Pulse Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry* **81**, 1447-1448.
- Sunder, S. and Christensen, H., 1993. Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program. *Nuclear technology* **104**, 403-417.
- Sutton, H.C., Adams, G.E., Boag, J.W., Michael, B.D., 1965. Radical Yields and Kinetics in the Pulse Radiolysis of Potassium Bromide Solutions. In: Ebert, M.; Keene, J.P.; Swallow, A.J.; Baxendale, J.H. (eds.), *Pulse Radiolysis*. Academic Press, New York, pp.61-81.
- Wang, T. X., Kelley, M. D., Cooper, J. N., Beckwith, R. C., Margerum, D. W., 1994. Equilibrium, Kinetic, and UV-spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species. *Inorganic chemistry* **33**, 5872-5878.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Miyazaki, T., Murakami, T., Meesungnoen, J., Jay-Gerin, J.-P., 2008. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 3. Measurement of  $G(\text{MV}\cdot+)$  in Deaerated Methyl Viologen Solutions Containing Various Concentrations of Sodium Formate and Monte Carlo Simulation. *Radiation Research* **171**, 521-533.
- Zehavi, D. and Rabani, J., 1972. The Oxidation of Aqueous Bromide Ions by Hydroxyl Radicals. A Pulse Radiolytic Investigation. *Journal of Physical Chemistry* **76**, 312-319.



## 第 5 章

イオンビームパルスラジオリシスとトラック拡散モデル  
シミュレーションを用いたトラック内反応の解明

本章ではイオンビームが形成するトラック内の反応やトラック間の反応について議論する。・OH と Br<sup>-</sup> との反応によって生成する Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> のイオンビームパルスラジオリシスを用いた直接観測とトラックモデルシミュレーションを用いた解析を行った。イオンのエネルギーや核種を変化させ、さらに水溶液試料の Br<sup>-</sup> の濃度を変化させることで・OH 収率の時間変化を Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> 収率から間接的に評価した。さらにトラックモデルシミュレーションにより、イオンビーム照射効果において重要なトラック内ダイナミクスについても解析する。

## 5.1 パルスラジオリシス実験条件の設定

### 5.1.1 反応中間体観測

375 nm の波長の半導体レーザーの光強度の時間変化を計測し、吸光度に換算した。電子線パルスラジオリシス実験では照射による蓄積物の影響を除外するため、サンプルを照射毎にリフレッシュするシステムが用いられる[Hata et al., 2011]。しかし本測定では試料水溶液をリフレッシュすることができないため、照射による蓄積物が光吸収に影響を及ぼす可能性がある。そこで、一回の照射を複数回実施し、それぞれの信号と積算測定した信号の比較を行ったところ、NaBr 水溶液を用いた測定において、積算による信号挙動の変化は観測されないことを確認した。また光強度の測定について、測定体系の詳細は 2 章を参照されたいが、フォトダイオードの応答時間は数 ns であり、オシロスコープの帯域幅およびサンプリング速度を調整し、全体で 1 ns の時間分解能で測定を行っている。得られた信号を平均化することでノイズを減らしているが、平均化による観測信号の時間挙動への影響も無いことを確認している。図 4-2 から、Br<sup>-</sup> と・OH 系の反応による生成物のうち、375 nm で観測されるものは BrOH<sup>•-</sup> と Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> が挙げられるが、NaBr 水溶液濃度と各反応速度定数から[Kelm and Bohnert, 2004]、Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の生成反応は数 ns~数 μs の時間スケールで進行するため、μs の時間スケールでは Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> のみしか存在していないことになり、観測された光吸収は Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> のみに由来すると考えられる。

### 5.1.2 パルス幅による収率変化

パルス幅は実験の時間分解能に大きく影響するため、短いほど時間分解能が良くなる。しかしイオンビームパルスラジオリシスではパルス当たりの線量が低いため、これまでの報告では μs 程度のパルス幅が用いられており、報告によってもまばらである。パルス幅が短ければ時間分解能が良くなるが、吸収信号が小さくなるため、測定自体が困難となる。本研究ではイオン種やエネルギーを変化させた議論を行うことに焦点を当てるため、初めに最適なパルス幅を検討することとした。

N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液にパルス幅を変化させて照射を行い、吸光度の時間変化を観測した。図 5-1 左に He イオンを用いて 2 - 50 μs の幅でパルス幅を変化させて照射

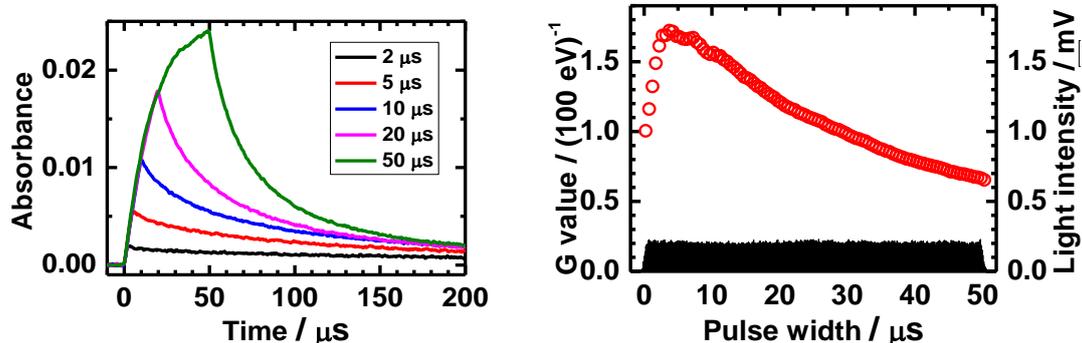


図 5-1  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への He イオンパルス照射により 375 nm で観測された吸光度(左)および G 値のパルス幅依存性(○)とプラスチックシンチレータによる発光強度(黒線)の時間変化(右)

を行ったときに観測された吸光度を示す。吸光度はパルス照射開始とともに増加し、パルス幅に応じて増加し、終了直後から減少した。この現象はすべてのイオン種において観測されている。図 5-1 左よりパルス幅が長くなるほど吸光度の増加率が小さくなった。電子線パルスラジオリシスの結果では数 100 ns の時間スケールで  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の反応による減少が観測されている。また、375 nm での  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  のモル吸光係数と後述の実効的な光路長と合わせて Lambert-Beer 則を用いて吸光度を濃度に換算すると、照射により数  $\mu\text{M}$  程度の  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  が生成していることがわかる。 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の 90 mM の NaBr 水溶液中のイオン強度を含む反応速度定数 ( $2.25 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) と  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の濃度から得られる反応速度から、パルス幅の時間スケールでは数 10 ~ 100 nM/ $\mu\text{s}$  減少すると見積もられる。したがってパルスが長くなるにつれてパルス内で生成した  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  が減少をし始めるため、パルス幅の増加とともに減少反応の影響で吸光度の増加率が低下したと考えられる。

パルス照射による吸光度の立ち上がりから、Lambert-Beer 則および以下の式 5-1 を用いて、パルス幅に応じた  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率を求めた。

$$G = \frac{9.63 \times 10^6 \times c}{D \times \rho} \quad (5-1)$$

ここで  $G$ : 収率(100 eV 当たりの生成個数),  $c$ : Lambert-Beer 則から得られる濃度,  $D$ : パルス幅に応じた線量,  $\rho$ : 試料密度である。Lambert-Beer 則による濃度の換算に用いたモル吸光係数  $\epsilon(\text{Br}_2^{\bullet-})$  は  $9000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 375 nm [Lampre et al., 2013], 光路長  $l$  (cm) は吸光度の減衰挙動から求まる実効的な光路長を用いている。図 5-1 右に示す。G 値はパルス照射とともに増加し、およそ 4  $\mu\text{s}$  でピークを取りそれ以降は減少した。イオンビームのパルス生成には、2 章に示したようにサイクロトロン上流に設置してある平行平板電極への高電圧印加による高速チョッパーを使用している。チョッパーによってパルス化されたイオンビームはサイクロトロンで加速されるが、実際にチョッパーで切った幅より短いパルスになっていることが分かっている [Taguchi et al., 2009]。パルス幅ごとの線量は、パルス幅内で均一に照射さ

れているとして計算しており、実際のパルス幅の差が計算上の誤差として考えられるが、図 5-1 右にプラスチックシンチレーターにより観測された発光を合わせて示しているが、上述のパルス短縮はせいぜい  $1 \mu\text{s}$  であり、実験結果の  $G$  値とは相関がみられないため、この効果によるものではないと言える。

実際にはパルス照射開始とともに分析光通過領域にイオンが照射されるが、フィルム線量計による線量評価からパルス幅が数  $\mu\text{s}$  では  $1 \mu\text{m}^2$  の範囲にイオンが 1 つ入射するかしな  
いかの頻度である [Iwamatsu et al., 2011]. Magee and Chatterjee の報告 [Magee and Chatterjee, 1980] から見積もられる  $10 \text{ MeV/u}$  程度のイオンのトラック半径は  $2 \mu\text{m}$  ほどであり、隣に入射したイオンが作るトラックとオーバーラップすることが予想される。NaBr 水溶液濃度が  $90 \text{ mM}$  であるため、 $\cdot\text{OH}$  は  $\mu\text{s}$  オーダーでは  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  に置換されている。上述の通り  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  同士の反応が  $\mu\text{s}$  オーダーで起こり、濃度減少へ有意な反応量を得るには数  $\mu\text{M}$  必要である。しかし、He イオンの場合トラック中心から数  $\mu\text{m}$  はなれた位置での濃度は、Magee and Chatterjee の報告からせいぜい数  $10 \text{ nM}$  であるため、トラックのオーバーラップによる減少反応は影響しない。さらに数  $\mu\text{s}$  以前ではトラックのオーバーラップも起こっていないことが予想されるため、それぞれのイオンが作るトラック間に隙間が存在する。濃度は単位体積当たりで換算するため、この空間により過小評価となり、線量から得られる  $G$  値も過小評価となる。したがって数  $\mu\text{s}$  までは  $G$  値が増加して行ったものと考えられる。

数  $\mu\text{s}$  以降でパルス幅増加にともない  $G$  値は減少している点については上述のトラック半径と入射粒子数の議論の延長として以下のように説明が可能である。パルス幅が増加し、単位体積当たりに入射する粒子数が増加する。粒子数の増加に伴い、隣に入射した粒子との距離が短くなるため、トラック間でオーバーラップした部分の濃度が増加していく。Magee and Chatterjee の報告より、He イオンではトラック中心から数  $100 \text{ nm}$  で  $\mu\text{M}$  程度であることから、 $1 \mu\text{m}^2$  の範囲に一つ以上入射すればトラック間の  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  同士の反応が開始される。線量評価より、パルス幅が数  $\mu\text{s}$  以降では上記の裾野数  $100 \text{ nm}$  でオーバーラップすることで、重なり部分の濃度が増加し、パルス照射による生成量がトラック間の  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  同士の反応による影響で減少するため収率が低下すると考えるのが妥当である。C や Ne イオンでは後述の 5.3.2 で示してあるようにトラック内の活性種濃度が 10-100 倍増加するため、さらに早い段階から減少反応の影響が観測される。

このように、パルス幅は短ければ短いほどパルス内でのトラック間での減少反応の影響が小さくなるため、トラック内での反応による生成収率の評価には都合が良いと考えられる。しかし、パルス幅を短くすることで吸光度が小さくなってしまうため、入射エネルギーや捕捉剤濃度減少に伴って減少する吸光度評価が困難となり、系統的なデータを得るためには吸光度換算で 0.001 以上を確保する必要がある。そこで、本研究では、吸光度の立ち上がりにおける減少反応の影響が少なく、ある程度の吸光度を確保できる  $10 \mu\text{s}$  のパルス幅を用いた。パルス幅をイオンによらず一定にすることで、イオン種やエネルギー、捕捉剤濃度変化などの系統的な評価を実施した。

## 5.2 パルスラジオリシス実験による反応中間体挙動

### 5.2.1 入射エネルギーによる吸光度変化と減衰挙動解析

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液を用い、異なる厚さの Al 膜により入射エネルギーを変化させて照射を行った。図 5-2 に He イオンの入射エネルギー変化に伴って観測された吸光度の時間変化を示す。吸光度はパルス照射とともに増加して行き、パルス照射終了後から時間とともに減少した。吸光度のピーク値はイオンの入射エネルギーとともに減少した。本研究で用いた H, He, C, Ne すべてのイオンについて同様に入射エネルギー減少とともに吸光度が減少した。入射エネルギーが減少することによりサンプルに与えられるエネルギー量が減少する。吸光度は存在する化学種の量に比例する。イオンビームパルス照射により生成するラジカル量はエネルギー付与量に依存するため、吸光度が減少したと考えられる。

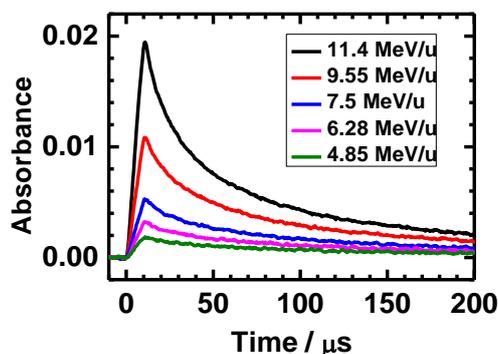


図 5-2  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への He イオンパルス照射により 375 nm で観測された入射エネルギー変化に伴う吸光度の立ち上がりと減衰挙動

図 5-3 に図 5-2 の吸光度の逆数プロットを示す。逆数プロットはパルス照射終了直後から直線になっており、その傾きは入射エネルギーが減少するに従って大きくなった。

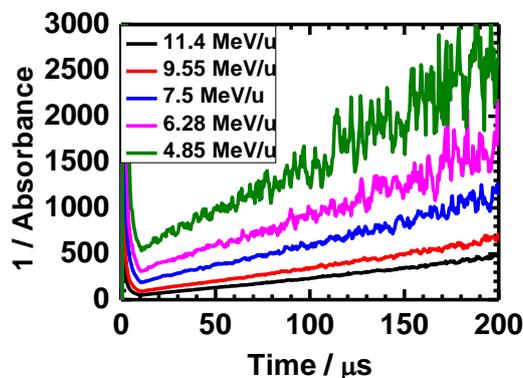


図 5-3  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への He イオンパルス照射により 375 nm で

4章でも既出であるが、逆数プロットが直線になるということは、観測された化学種の不均化反応が観測されていることとなり、観測されている化学種が  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  であることと、 $\text{N}_2\text{O}$  飽和条件では  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の減少反応は式 4-8 の不均化反応であることから、イオンビームパルス照射によっても  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の不均化反応が観測されていることが言える。本研究のように、観測された減衰挙動が  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の 2 分子反応の場合、反応速度式は式 5-2 のように表せる。

$$\frac{d[\text{Br}_2^{\bullet-}]}{dt} = -2k[\text{Br}_2^{\bullet-}]^2 \quad (5-2)$$

この式を解き、Lambert Beer 則と合わせて以下の式 5-3 が得られる。

$$\frac{1}{\text{Abs}(t)} = \frac{2k}{\epsilon l} t + \frac{1}{\text{Abs}(0)} \quad (5-3)$$

不均化反応の場合、逆数プロットの傾きは式 5-3 のように速度定数  $k$  に比例し、モル吸光係数  $\epsilon$  と光路長  $l$  に反比例する。水溶液系内の反応速度定数は、イオンビームと電子線の違いにかかわらず NaBr 水溶液の濃度や飽和ガス条件が同じであれば等しいと考えられ、イオン強度に依存する速度定数も等しいと考えられる。観測される化学種が等しければモル吸光係数も同じ値となる。反応物の初期濃度により反応速度が変化するが、逆数プロットの傾きには影響せず、電子線の線量率を変化させた場合の条件でも確認している。よってイオンビームの入射エネルギー減少に伴う逆数プロットの傾きの変化は光路長の変化に由来すると考えられる。

実験体系における光路長のイメージを図 5-4 に示す。分析光はイオンビームの軸に対して 20 度の角度で入射し [Taguchi et al., 2009a], サンプルセルの底面のミラーで反射される。 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  はイオンビームが入射して止まるまでの領域にのみ生成しているため、イオンビームでの光路長は実際の進入深さの値を用いることでイオンビームにより生成したトラック内の濃度を吸光度から求めることができる。イオンビームはエネルギーが減少することで飛程が短くなる。よってイオンビームの入射エネルギー減少にともなう逆数プロットの傾きの増加は、飛程減少にともなう変化する光路長に由来すると考えられる。

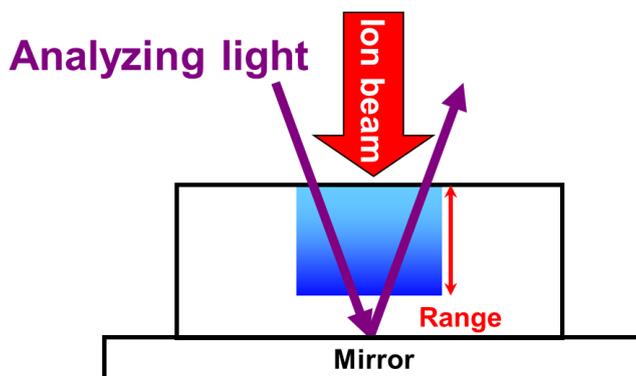


図 5-4 実験におけるサンプルとイオンビームおよび分析光の位置関係

### 5.2.2 減衰挙動から求まる実効的な光路長

本研究で用いたイオンビームは全てサンプルセル内で止まるため、既出の通りイオンの飛跡に沿ったラジカル分布の深さ方向を光路長とする必要がある。観測された減衰挙動は速度定数とモル吸光係数、光路長の関数であり、本研究の実験体系において本質的には光路長の関数と考えられる。ここで $\varepsilon(\text{Br}_2^{\bullet-})_{375\text{ nm}} = 9000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を用い、速度定数 $k$ は電子線パルスラジオリシスによる減衰挙動の解析から得られた値 $k = 1.4 - 2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (0.09-900 mM), つまりイオン強度による影響を受けた値をそれぞれの濃度条件で用いた。通常イオンビームの飛程はTRIM計算[Ziegler et al., 1985]や既報の表[Northcliffe and Schilling, 1970; Hubert et al., 1990]によって予測されている。本研究を含め、実際のイオンビーム照射においてはビーム自体の散乱やビーム軸の僅かなズレが生じる可能性があり、必ずしも上記の予測と同じ値が得られるとは限らない。さらに本研究での吸光度の濃度変換や収率の議論では光路長を用いた解析が必要であり、実際の照射における実効的な光路長を求める必要がある。吸光度の逆数プロットはイオン種や濃度には依存せず、イオンビームの光路長にのみ依存することから、逆数プロットを用いた解析から実効的な光路長を求めることが可能である。式 5-2 を用いて各イオンにおける実効的な光路長を求めたところ、飛程に換算した値は19.2 MeVのHイオンで2.4–3.6 mm, 11.4 MeV/uのHeイオンで1.0–1.4 mm, 15.3 MeV/uのCイオンで0.46–0.83 mm, 12.8 MeV/uのNeイオンで0.22–0.37 mmであった。2章で既出の表 2-1 から、TRIMを用いた計算結果がそれぞれ4.0, 1.58, 0.92, 0.41 mmであることより、実効的な光路長としては計算結果を超えないものの、実験ごと、つまりそれぞれのビーム調整によってバラつきが非常に大きいことが分かった。TRIMの計算結果と実験値の差は値に注目すると重いイオンほど小さくなった。これは、重いイオンほど光路長が短く、差が値として小さくなっているためであり、実際は全体のイオンについて実験で得られた最大飛程はTRIM計算の10%ほど小さい値であり、値のバラつき度合いは±15%程度と各イオンでほぼ等しい。値のバラつきは、ビーム取り出し用のTi窓や大気、およびサンプル入射窓の石英ガラスなどによる散乱の影響が大きくなったためと考える方が妥当であり、実効的な光路長を実験毎に求めることが必要である。よって実際に解析に用いるものは、TRIMによる計算結果ではなく、それぞれの減衰挙動から求めた実効的な光路長とした。

### 5.2.3 反応中間体収率のLETによる評価

$\text{Br}_2^{\bullet-}$ の収率は入射エネルギーが減少するに従って、Hイオンでは4.0(19.2 MeV)から1.5(8.51 MeV)まで減少し、イオンが重くなるにつれてHeイオンでは1.8(11.4 MeV/u)から1.2(4.85 MeV/u), Cイオンでは0.37(15.75 MeV/u)から0.28(5.0 MeV/u), Neイオンでは0.29(12.8 MeV/u)から0.12(1.26 MeV/u)のように減少した。これは従来用いられているLET (Linear Energy Transfer)[Wyckoff, 1970]を用いて以下のように説明できる。 $\text{Br}_2^{\bullet-}$ の収率を、

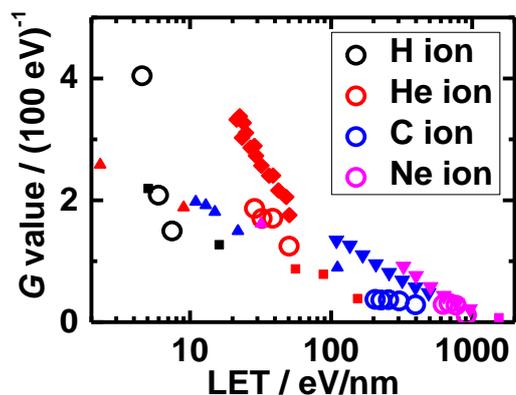


図 5-5  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中での  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率の LET およびイオン種依存性; ○: 実験値, ◆: [Sauer et al., 1983]( $\text{N}_2\text{O}$  飽和), ■: [Burns et al., 1981](脱気条件), ▲: [Yamashita et al., 2008](脱気条件), ▼: [Taguchi et al., 2009]( $\text{O}_2$  飽和)

入射イオンの飛程末端までの平均 LET に対してプロットしたものを図 5-5 に示す。

まず一つのイオン種に注目すると、入射イオンのエネルギーが減少するにつれ、イオンの飛程全体の平均 LET が増加する。LET の増加は単位長さ当たりのエネルギー付与量増加を意味しており、ラジカル生成密度が増加することを意味する。ラジカル生成密度が増加することでラジカル同士の距離が近くなり、再結合反応によるラジカル減少反応が早い時間に進行する。これにより、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応量が減少することで  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成量が減少するため、LET 増加により  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率が低下したと考えられる。H イオンでは収率の減少が他のイオンに比べて非常に大きい結果となっている。H イオンの場合、平均 LET の変化は 4.6(19.2 MeV)から 7.5 eV/nm(8.51 MeV)であるが、入射直後から飛程末端のブラッグピークにかけて 2.7 から 20 eV/nm に変化する。一つのスパーク生成にはおよそ 62.5 eV 必要であると言われていることから、スパーク間隔が 20 から 3 nm まで短くなるということとなる。スパークの広がりや電子線でのスパーク拡散モデルのラジカル初期分布として与えたガウス分布の標準偏差より、数 nm の範囲にラジカルが生成していることから、H イオンの飛程上でスパークのオーバーラップの影響が小さい入射直後では収率が高くなり、飛程末端に行くにつれてスパーク同士がオーバーラップすることでラジカル再結合反応が増加し、収率が大きく減少したと考えられる。LET が数 eV/nm 程度であれば、スパークのオーバーラップはほとんどなく、ある程度スパーク拡散モデルによる評価が可能であるが、実際には 2 次電子によるトラックの広がりもあり、単純に評価が出来ないことに注意する必要がある。図 5-5 に示した結果は 90 mM の NaBr 水溶液であり、捕捉反応が 1 ns の時間スケールである。1 ns のときの  $\cdot\text{OH}$  収率は 3.0 程度であるが、実験結果の  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率は 4.0 と大きくなっているが、これは純粋な  $\cdot\text{OH}$  収率に加えて水和電子が  $\text{N}_2\text{O}$  によって変化した  $\cdot\text{OH}$  の収率が加算されたためである。実際に加算した収率は 6.0 程度と実験結果に比べて大きくなるが、本研究で観測した時間スケールが  $\mu\text{s}$  の時間スケールであることや、既出のようにパルス内で

ある程度減少したために収率が低下したものと考えられる。He より重いイオン種ではスパーク間隔が数 nm 以下となってくるため、上述のようにエネルギー減少による LET 増加でトラック内のラジカル密度が増加した結果、ラジカル再結合反応量が増加することで収率が低下したと理解できる。

収率減少には活性種の拡散も関係しており、Burns らの報告[Burns et al., 1984]によるとスパーク間隔が 10 nm 程度の場合、近隣のスパークからの影響は 1~10 ns 後に起こる。 $\cdot\text{OH}$  など活性種の収率は Kreipl の報告[Kreipl et al., 2009]のように LET の増加に伴い減少すると考えられている。LET が増加するという事は平均スパーク間隔が短くなるため、近隣のスパークからの活性種同士の反応による影響が大きくなり、 $\cdot\text{OH}$  の収率が減少する。今回得られた結果は LET の増加とともに  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の収率が減少しており、LET の増加による  $\cdot\text{OH}$  の減少が間接的に観測できている。特に、H イオンの LET が 7.5 eV/nm (入射エネルギーが 8.51 MeV) の場合はブラッグピーク付近のエネルギー付与であり、スパーク間隔が非常に近いため、ごく近傍のスパークから発生した活性種や  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の影響が大きくなり、収率もかなり低い値を示しており、活性種の初期分布の影響が大きく観察されている。

異なるイオン種について注目すると、イオンの原子番号が大きくなるにつれ LET が全体的に大きくなる。単一イオン種の場合と同様に LET 増加による  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成収率の減少が定性的には得られている。これまでの報告でも LET による収率の変化が議論されており、同一 LET でも異なるイオン種の場合は、イオンが重い方の収率が大きくなる事が報告されている[Appleby and Christman, 1974; Sauer et al., 1977, 1983; Burns et al., 1981; LaVerne and Schuler, 1994, 1996; Yamashita et al., 2008a, 2008b, 2008c]。直接比較が可能なのは◆で示した Sauer らの結果であり、彼らも本研究と同程度のエネルギーの He イオンを用いてパルスラジオリシスを実施しており、図中に示したものは  $\text{SCN}^-$  と  $\cdot\text{OH}$  の反応により生成する  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  のパルス照射直後の生成収率である。水溶液のガス条件も  $\text{N}_2\text{O}$  飽和と等しく  $\text{SCN}^-$  と  $\cdot\text{OH}$  の反応は  $\text{Br}^-$  の反応系と類似しており、捕捉剤として用いた水溶液が違うため僅かな収率の差が見られるものの、LET と収率の関係性はほぼ一致していると言える。それ以外の▲、▼、■などは飽和ガス条件が Ar 脱気や  $\text{O}_2$  飽和などであり、 $\cdot\text{OH}$  収率のみに着目していることと、測定手法が捕捉剤を用いた生成物分析であるため直接比較が困難であるが、LET 増加に伴う収率の低下の傾向は定性的には等しいと言える。また、異なるイオン種間での同一 LET の場合の収率は、イオンが重い方が高くなっており、本研究結果においては、異なるイオン種の同一 LET でのデータは得られていないが、単一イオン種の結果を外挿した値を他のイオンと比較すると、同様の結果が得られていると言える。特に Kreipl らは電子線、H, He, C イオンそれぞれについて、照射後 1 ns と 1  $\mu\text{s}$  後における  $\cdot\text{OH}$  の LET 依存性を理論計算により見積もっている。NaBr 水溶液濃度が 90 mM では  $\cdot\text{OH}$  の捕捉時間スケールは 1 ns であり、それまでの  $\cdot\text{OH}$  の収率の減少によって  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の収率が減少したと考えられるものの、Kreipl らが求めている LET による  $\cdot\text{OH}$  の収率の変化[Kreipl et al., 2009]よりも大きな減少が観測されている。これは実験結果がパルス照射直後であるものの、パルス

幅自体が  $\mu\text{s}$  オーダーであることから、直接的に  $1\text{ ns}$  の時間スケールで評価しているわけではないことが大きく影響している。

以上より、同一イオンについてであれば LET を用いて収率とラジカル生成密度の議論を行うことができるが、LET のみを用いて様々なイオン照射によるラジカル収率の変化を系統的に説明するのは困難であるといえる。これは、LET はイオンが単位長さ当たり失うエネルギーとして考えられるため、イオンの飛跡にそった 1 次元のパラメータであるのに対し、実際はイオンの飛跡に沿ったエネルギー付与に加え、飛跡付近の分子からはじき出された 2 次電子の飛跡上においてもエネルギー付与が起るため[Toburen, 2003]、ラジカル分布は 3 次元構造で変化する。2 次電子の飛程はイオンの速度、つまりイオンの核子当たりのエネルギーに依存し、トラック内へのエネルギー付与量はイオンの原子番号に依存するため、本研究では LET ではなくイオンの種類やエネルギーによって議論を行った。

#### 5.2.4 入射エネルギー・イオン種による反応中間体収率変化

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した  $90\text{ mM}$  の  $\text{NaBr}$  水溶液を用いて得られた  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率を、入射エネルギーに対してプロットしたものを図 5-6 に示す。入射エネルギー減少により  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率は低下し、イオンの原子番号増加にともなっても低下した。

単一イオン種について考えた場合、1 章の図 1-2 で既出のように、イオンのエネルギーとともにトラック径が減少する。つまり図 1-2 に模式的に示した通り、イオンの飛程末端にむかって細くなる円錐状のトラックが初期に形成されることとなる。例えば Chatterjee らの報告[Chatterjee and Schaefer, 1976; Chatterjee, 1989]からトラックの半径を概算すると、 $10\text{ MeV/u}$  の場合、 $2100\text{ nm}$ 、 $5\text{ MeV/u}$  で  $830\text{ nm}$ 、 $2\text{ MeV/u}$  で  $240\text{ nm}$ 、 $1\text{ MeV/u}$  で  $95\text{ nm}$  のように  $10\text{ MeV}$  以下で急激にトラック径が小さくなる。一方、エネルギーが減少するにつれて LET が増加し、C イオンの場合で  $10\text{ MeV/u}$  での LET は  $170\text{ eV/nm}$  程度のものが、ブラッグピークまでにかけて  $900\text{ eV/nm}$  まで急激に増加する。これらを合わせて考えると、飛程末端に向かってラジカル生成密度が急激に増加していくことが分かる。したがってエネルギー減少に伴いラジカル減少反応が早い時間スケールで起るため、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  収率が低下することとなる。ここでトラックの径ははじき出される 2 次電子の距離、つまりはじき出すイオンが持つ核子当たりのエネルギーに依存することから[Chatterjee and Schaefer, 1976]、同じエネルギーの場合、より重いイオンの LET の方が高く、等しい大きさの範囲に与えるエネルギー量が増加する。よってエネルギー付与分布密度、つまりラジカル初期分布密度が増加し、図 5-6 のようにイオンの原子番号の増加による  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率低下につながったことと考えられる。LET が同じ場合は、より重いイオン種の方が核子当たりのエネルギーが高く、トラック径が大きくなる。しかしイオンが失うエネルギー量は等しいため、より軽いイオンのラジカル初期分布密度の方が高くなるため、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率は低くなると考えられ、実験結果と矛盾しない。図中には LaVerne らによる定常照射での He イオンを用いた  $\bullet\text{OH}$  収率の結果も合わせ

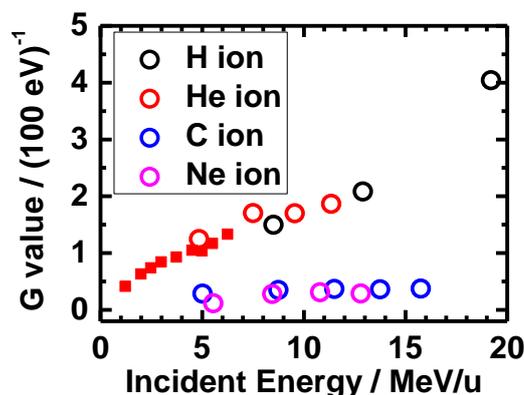


図 5-6 N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中での Br<sub>2</sub>•<sup>-</sup> の生成収率の入射エネルギー依存性; ○: 実験値, ■: [LaVerne et al., 1989] (O<sub>2</sub> 飽和)

て示しており、実験条件がパルス照射ではないため、定量的な評価など直線的な比較は困難であるが、本研究の実験結果と等しい傾向を示している。

また、H と He イオンの結果と C と Ne イオンの結果に大きな差がみられている。LET に注目すると、H と He イオンの平均 LET は数 10 eV/nm であるのに対し、C と Ne イオンは数 100 から 1000 eV/nm の間であるように、LET 値が一桁大きくなっている。イオンの核子当たりのエネルギーは全てのイオンで 10 MeV/u 程度であり、トラック径の大きさはほぼ等しい。飛程は 2 章の表 2-1 から H イオンで 4 mm, He イオンで 1.58 mm, C イオンで 0.92 mm, Ne イオンで 0.41 mm と短くなっている。以上より H と He イオンに対して C と Ne イオンのラジカル初期分布密度の方が桁で大きくなるため、ラジカル減少反応が早い時間に多く起こった結果 Br<sub>2</sub>•<sup>-</sup> の収率が低下したと考えられる。

### 5.2.5 捕捉剤濃度変化に伴う水溶液のイオン強度依存性

N<sub>2</sub>O 飽和した NaBr 水溶液の濃度を 0.09-900 mM で変化させてパルス照射を行い、吸光度の時間変化を観測した。図 5-7 に He イオンを用いて 10 μs のパルス幅で照射を行ったときに観測された吸光度を示す。吸光度のピーク値は 9-900 mM ではほとんど変化せず、9 mM 以下で濃度とともに減少した。9-900 mM の条件でのピーク値について、9 と 90 mM に比べて 900 mM のみ僅かに小さかった。また、減衰速度は濃度が増加するに従って早くなった。9 mM 以下の条件ではパルス照射直後がピーク値とならず、照射直後から数 μs でピーク値を示した。

減衰挙動の逆数プロットの傾きとモル吸光係数および飛程からみかけの速度定数を求めたところ、濃度による変化は電子線において観測されたイオン強度による見かけの速度定数変化の傾向と一致したため、イオンビームにおいても同様の効果が観測されたものと考えられる。ここで光路長の値は TRIM の飛程から求めた値を用いたが、ここでは見かけの

速度定数評価を行うために一時的に用いたことに留意されたい。9 - 900 mM の条件で 900 mM のみ吸光度が僅かに小さいことについても、イオン強度の影響で 900 mM における  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の減衰反応の速度定数が増加したため、パルス内での  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の減少反応の影響が大きくなり、ピーク値の減少につながったと考えることができる。低濃度条件におけるピーク値の遅延について、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  が生成する時間スケールは 900 - 0.09 mM で数 ns - 数 10  $\mu\text{s}$  程度まで変化するため、低い濃度になるほど  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  生成にパルス幅より長い時間がかかることになり、ピーク値の立ち上がり遅延につながったと考えられる。

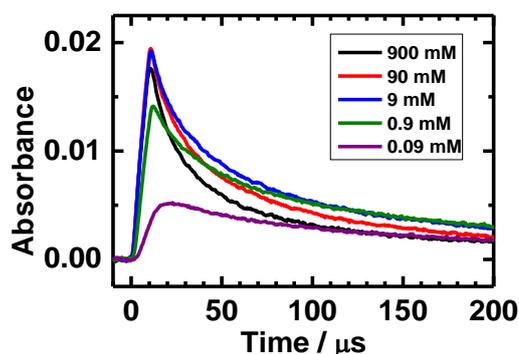


図 5-7  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.09 - 900 mM の NaBr 水溶液への 11.4 MeV/u の He イオンパルス照射により 375 nm で観測された吸光度

### 5.2.6 捕捉剤濃度による反応中間体収率変化

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 0.09-900 mM の NaBr 水溶液への 10  $\mu\text{s}$  のパルスイオンビーム照射により観測された吸光度のピーク値、つまりパルス照射による生成濃度から  $G$  値を求め、NaBr 水溶液濃度から得られる  $\cdot\text{OH}$  の捕捉反応時間に対してプロットしたものを図 5-8 に示すと同時に、これまでのパルスラジオリシスによる報告値を示してある。

$G$  値は捕捉反応時間が遅くなる、つまり NaBr 水溶液濃度が減少するに従って低下した。これは捕捉反応が起こる時間が遅くなるほどトラック内での  $\cdot\text{OH}$  減少反応量が増加し、 $\text{Br}^-$  と反応する  $\cdot\text{OH}$  量が減少することで  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成量が減少するためである。■の Chitose らの報告は  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した KSCN 水溶液を用いた 6 MeV/u の He イオンの報告であり本研究とエネルギー領域が等しく、観測化学種が異なるものの本研究の実験結果の傾向と一致していると思わせる。また●と▲は Baldacchino らによる結果であり、それぞれ 75 MeV/u の C イオンを用いた  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  と  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  の結果である。 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の結果は収率自体が小さいが傾向は本研究とほぼ等しいと思わせるが、 $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  の結果は捕捉時間が遅くなっても収率の減少がみられていない。これは彼らが用いた C イオンは核子当たりのエネルギーが 75 MeV/u と非常に高く、LET が比較的 low 一定領域での測定であり、本研究にくらべるとラジカル

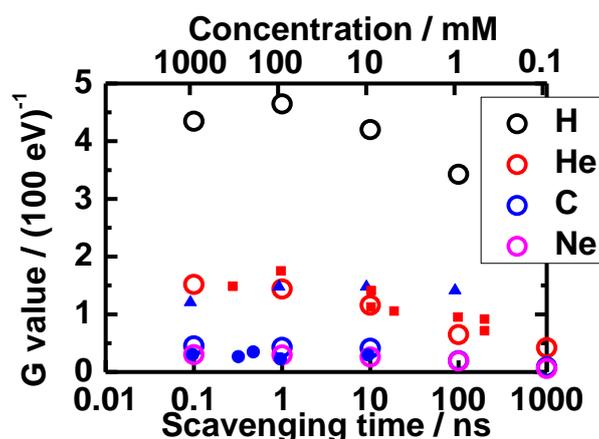


図 5-8  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成収率の捕捉時間(NaBr 水溶液濃度)による変化 19.3 MeV H ion, 11.4 MeV/u He ion, 15.8 MeV/u C ion, 12.8 MeV/u Ne ion

○: 実験値, ■: [Chitose et al., 1997]の $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  ( $\text{N}_2\text{O}$  飽和, 6 MeV/u, He イオン), ▲: [Baldacchino et al., 2006]の $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  ( $\text{N}_2\text{O}$  飽和, 75 MeV/u, C イオン), ●: [Baldacchino et al., 2006]の $\text{Br}_2^{\bullet-}$  ( $\text{N}_2\text{O}$  飽和, 75 MeV/u, C イオン)

再結合反応が穏やかであることが挙げられる。よって図 5-8 より本研究との直接的な比較は困難であるが、数 MeV/u では捕捉剤濃度とともに生成収率が減少していることが分かる。捕捉剤を用いた研究は主に定常照射における生成物分析に用いられており、捕捉剤の濃度変化に伴う生成物収率の変化は時間とともに変化する  $\cdot\text{OH}$  収率を間接的に表しており、これまでの実験的[LaVerne, 1989; Baldacchino et al., 2006; Taguchi et al., 2009b], および理論的[Yamaguchi et al., 2005; Kreipl et al., 2009] 報告と同様の傾向を示している。しかし、ns より前の時間スケールでは H イオンを除きこれまでの報告にくらべ G 値が低く見積もられている。これは本研究で観測した  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  は  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応で過渡的に生成する化学種であるため観測時間によって収率が異なるためである。そのため、これまでの  $\cdot\text{OH}$  に関する報告との定量的な比較は困難であるが、定性的には一致していると言える。また捕捉時間遅延による減少量は重いイオンほど小さくなった。これは重いイオンほど LET 増加によるラジカル密度増加によって ns に至るまでの減少量が大きく、軽いイオンになればなるほど、捕捉反応が起こる数 ns -  $\mu\text{s}$  の時間スケールでの収率の低下が大きいことに由来する。このようなイオン種の変化による収率の時間変化の違いは、イオン種やエネルギーによるラジカル初期分布に由来する。

### 5.2.7 イオン種の変化による活性種分布と減衰挙動

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液を用い、H, He, C, Ne イオンを 10  $\mu\text{s}$  のパルス幅で照射を行い、吸光度の時間変化を観測した。図 5-9 にそれぞれのイオン種において観測された結果の時間軸を調整し、吸光度のピーク値が He イオンの減衰挙動に重なるようにしたもの

を示す。電子線パルスラジオリシスにおいて吸光度が等しければ減衰挙動が重なるが、それぞれのイオン照射による減衰挙動は He イオンの減衰挙動と一致しなかった。これは既に述べたように、イオンビームの場合はそれぞれのイオンで光路長として用いたイオンの飛程が異なるため、吸光度が等しくても実際に観測されている濃度が各イオンで異なることに由来する。Lambert Beer 則より吸光度が等しくてもイオンの飛程が短ければ濃度が高いため、イオンの原子番号が大きくて飛程の短いイオンで観測された方が照射直後の濃度の方が高く、濃度に依存する  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  同士の反応速度が速く観測されることとなる。実効的な飛程の値と傾きの積を求めて速度定数について規格化すると、すべてのイオン照射で傾きが等しくなっていることから、イオン間で異なる反応速度はイオンの原子番号増加に伴い減少する入射飛程と増加する LET により活性種の生成濃度が大きく増加していることが分かる。

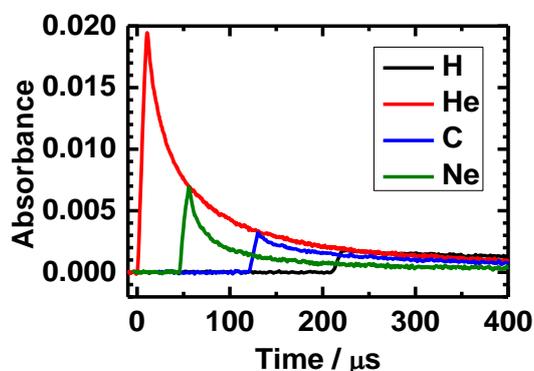


図 5-9  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への H, He, C, Ne イオンパルス照射により 375 nm で観測された吸光度の時間挙動(時間軸を調整)

### 5.3 拡散モデルシミュレーションを用いたトラック内活性種反応の検討

#### 5.3.1 計算条件の設定

##### a) 活性種初期分布の選定

イオンビームの飛跡にそって形成されるトラック形状およびその中の線量分布，つまりラジカル初期分布の代表的なモデルとして Magee and Chatterjee らの報告[Magee and Chatterjee, 1980]と Katz らのモデル[Zhang et al., 1985; Waligórski et al., 1986; Katz et al., 1990]が存在する。Magee and Chatterjee らのモデルは LET とエネルギー，つまりイオンの速度が決まればエネルギー付与の分布が定義できる。一方 Katz らのモデルはイオン種とエネルギーにより定義される。両者の線量分布から得られる $\cdot\text{OH}$ 分布の違いを図 5-10(左)に示す。中心付近の数 10 nm の分布が異なるが，それより広い部分はほぼ等しいことがわ

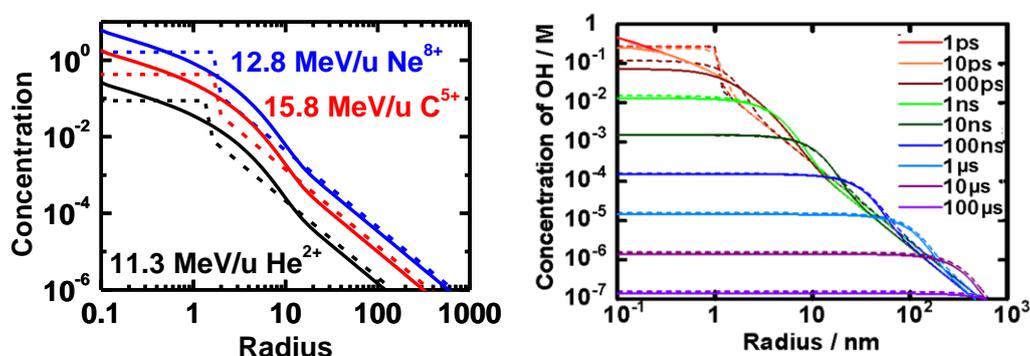


図 5-10 本研究で用いたイオン種の入射直後でのラジカル分布の Magee and Chatterjee モデルと Katz モデルの違い(左)および両モデルを用いて He イオンを想定したトラックモデルシミュレーション計算の水分解ラジカルの分布の時間変化(右) 実線: Katz モデル，破線: Magee and Chatterjee モデル

かる。図 5-10(右)に両者の分布を用いて行ったトラックモデルシミュレーションでのトラック内ラジカル分布の時間変化を示す。初期分布の違いがあるため，1 ps から 1 ns までの分布に違いがみられるが，その違いは時間とともに小さくなり，1 ns 以降はほとんど等しいと見なせる。図 5-11 に N<sub>2</sub>O 飽和した純水中の水分解活性種，および 90 mM の NaBr 水溶液中の活性種収率の時間変化を示す。活性種の減少や生成の時間スケールなどの時間挙動は一致しており，活性種収率の値の差は僅かである。よってトラック内の反応挙動を議論する上でラジカル初期分布は大きく影響しないため，水溶液系の蓄積が多い Magee & Chatterjee モデルをラジカル初期分布として使用した。イオン種や水中でのエネルギー変化および LET は TRIM による計算により求め，それぞれの値を用いてイオン種やエネルギーにより変化させる水分解ラジカルの初期分布を定義した。各イオンの入射直後のエネルギーおよび LET でのラジカル初期分布の変化を図 5-10(左)に示す。Magee and Chatterjee モデルの定義におけ

るコアやペナンプラの半径はイオンの速度  $\beta(v/c)$  のみで決まる [Holley et al., 1990; Magee and Chatterjee, 1980]. そのため, 同じエネルギーであれば, イオンが重くなれば線量, つまりラジカル初期分布も全体的に増加する. 図 5-10(左)から分かるように, 本研究で用いた He, C, Ne イオンについてもイオンの原子番号増加により初期分布が全体的に増加した.

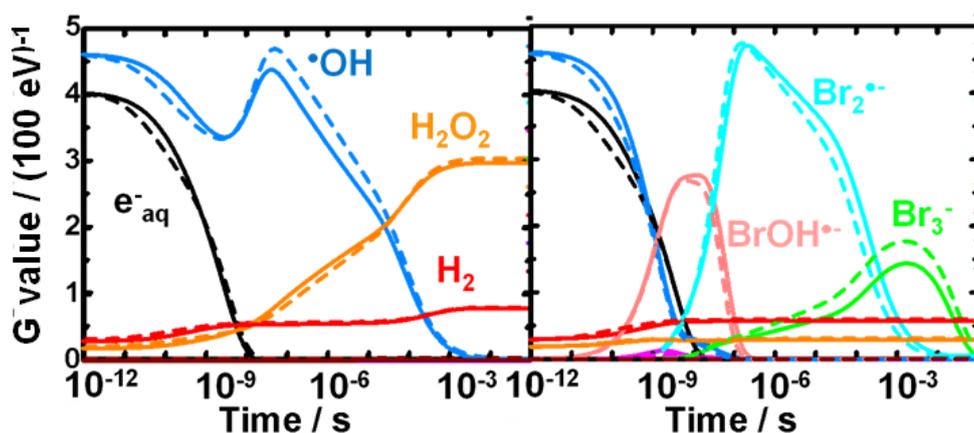


図 5-11 Magee and Chatterjee モデルと Katz モデルを用いて He イオンを想定したトラックモデルシミュレーション計算( $N_2O$  飽和)

純水中での水分解生成物収率の時間変化(左)と 90 mM の NaBr 水溶液中での活性種収率の時間変化(右), 実線: Katz モデル, 破線: Magee and Chatterjee モデル

#### b) シングルトラックによる計算

$N_2O$  飽和した純水系でのトラックモデルシミュレーションを実施し, 入射直後, および飛程末端付近でのラジカル初期分布とそれらの時間経過にともなうラジカル分布の変化を計算した. 図 5-12 に  $N_2O$  飽和飽和した純水および 90 mM の NaBr 水溶液中での He イオンを想定したシングルトラックを定義して計算した結果と電子線を想定したスパー拡散モデルの結果を示す. このとき, トラックモデルの計算領域の半径はトラックの初期分布に対して十分大きい方が望ましいが, 大きくし過ぎるとトラック中心の分割幅が大きくなり, 計算自体の精度が下がる.そこで計算半径を変化させ, 計算結果を比較し, 計算結果に変化が見られない最低の値を見積もり, 最終的に  $10 \mu\text{m}$  とした. この値を用いた場合, 計算を行った  $1 \text{ ms}$  までに拡散したトラックの端, つまり中心から  $\mu\text{m}$  オーダーでは nM 程度である. ここでの反応速度は, 速度定数( $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  オーダー)と濃度から  $10^{-9} \text{ M/s}$  オーダーであり, ms オーダーであれば時間経過に伴う変化が数%以下となるためであり有意な差を与えず, 単純なシングルトラックによる反応を再現できる条件である. 分割数は 100 個の領域としており, この条件で  $1 \text{ nm}$  まだが 50 個の領域に分割されている条件である. この条件でシミュレーション計算を実施したところ, 純水系では本実験を想定したすべてのイオンについて  $\cdot\text{OH}$  と水和電子の収率は  $1 \text{ ps}$  から  $1 \text{ ns}$  にかけて大きく減少した. その後水和電子は

$N_2O$  との反応で  $\cdot OH$  に変化したため  $\cdot OH$  収率が ns の時間スケールで増加した。  $\cdot OH$  収率は数 10 ns をピークとし、He イオンの収率は電子線より 1.5 ほど小さく、減少時間も速かった。 90 mM の NaBr 水溶液の場合でも  $Br^-$  により  $\cdot OH$  が捕捉され  $BrOH^{\cdot-}$ 、 $Br_2^{\cdot-}$  の順に生成するが、純水系の  $\cdot OH$  同様、 $Br_2^{\cdot-}$  の収率は数 10 ns をピークとし、He イオンの収率は電子線より 2.0 ほど小さく、減少時間も速かった。

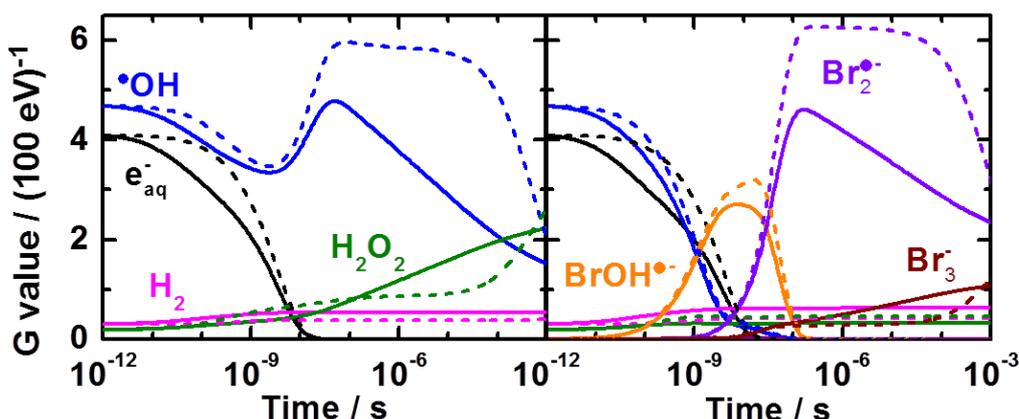


図 5-12 トラックモデルとスパー拡散モデルのシミュレーション計算結果( $N_2O$  飽和)  
左: 純水, 右: 90 mM の NaBr 水溶液, 実線: 5.75 MeV/u He, 破線: 電子線

c) 既報の実験結果との比較

本研究で用いた計算の精度を確認するため、これまでに報告されている実験結果との比較を行い、主要な水分解生成物である水和電子と  $\cdot OH$  について比較を行った。まず水和電子についてはパルスラジオリシスを用いた直接観測の結果が報告されているため、その結果とともに図 5-13 に示す。直接観測の結果は C イオンの 75 MeV/u (LET = 27 eV/nm) を用いており、本研究のエネルギーに比べて高いが、パルス照射直後を除き、図に示したよう

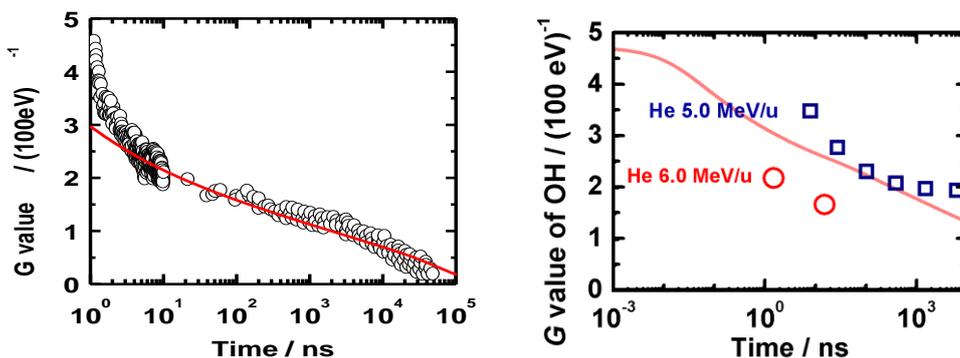


図 5-13 既往の研究との比較; 左: 75 MeV/u C イオンを想定したトラックモデルシミュレーション計算(実線)と水和電子の直接観測○[Baldacchino et al., 2006], 右: 5 MeV/u He イオンによる  $\cdot OH$  収率の時間変化(実線)と、報告値□: [LaVerne et al., 1989]および○: [Taguchi et al., 2009]

にほぼ再現できていると考えられる。また、 $\bullet\text{OH}$  については直接観測が行われていないため、捕捉剤による定常照射の実験結果を示している。 $\bullet\text{OH}$  収率は LaVerne らの報告の方が計算結果と近い値となっている。しかし時間挙動については Taguchi らの結果と定性的には等しいと言える。これら 2 つの報告はイオンのエネルギーはほぼ等しいが、 $\bullet\text{OH}$  収率には大きな差が認められる。これは用いた捕捉剤が異なっているためと考えられる。Taguchi らは他のエネルギーやイオン種についても報告しており、それらの条件についてもシミュレーションを実施し比較を行ったが、全体を通してシミュレーションの方が報告より過大評価されているが、時間挙動は定性的には再現されている。また Taguchi らの結果はモンテカルロ計算とも一致していると報告しており、信頼性も高いと言える。しかしこのように $\bullet\text{OH}$  の捕捉剤を用いた評価には捕捉剤の反応系の影響があることが認められ、定量的な議論はなかなか困難であるため、直接観測による評価が重要である。以上より、 $\bullet\text{OH}$  の時間変化も定性的ではあるが再現されており、イオン種ごとの傾向も示されている、また、水和電子の直接観測による結果は再現されていることから、本研究で用いたトラック拡散モデルシミュレーションにて、イオンが作るトラックの反応がある程度再現されていると言える。

### 5.3.2 反応中間体拡散と複数イオン入射による効果

これまでに示してきたトラックモデルシミュレーションの計算は、すべてシングルトラックを想定して計算した。図 5-2 の He の実験値と図 5-11 の計算値を比較すると、実験値が数 100  $\mu\text{s}$  で減衰しきっているのに対し、計算値では ms でピーク値の半分以上残っていることが分かる。この差は、電子線パルスラジオリシスとスパークモデルシミュレーションで評価される線量率効果によるスパークのオーバーラップの影響の考え方を取り入れることで理解できる。概要については 3 章に既に示してあるが、簡潔にのべると隣のスパークとの距離が近くなることによるスパーク同士のオーバーラップによる影響である。電子線ではパルス当たりの線量から単位体積当たりのスパーク個数を求め、スパークが球であるとして隣のスパークとの距離を見積もった。イオンビームの場合は計算条件として円筒トラックを仮定しており、トラック間の距離は以下の手法で見積もられる。フィルム線量計を用いたイオンビームパルス照射の線量評価より、パルス当たりの入射粒子数を求めることができ、トラックが円筒であるとして隣のトラック中心との距離を見積もられる。この手法で見積もったところ、その半径は数 100 nm であった。イオンが複数個入射するとして、アジャスタブルなパラメータとして入射個数つまりトラック間距離を変化させて計算したところ、図 5-14 のように入射する粒子数によって、数 100 ns の時間から収率の高さや時間挙動に影響が出てくることが分かる。

実験において、 $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液を用い、He, C, Ne イオンを 10  $\mu\text{s}$  のパルス幅で照射を行い、イオンビームのフルエンスを変えた場合の吸光度の時間変化を観測した。He イオンビームの出力が直流電流値で 3.2, 0.83, 0.11  $\mu\text{A}$  と減少させて照射を行っ

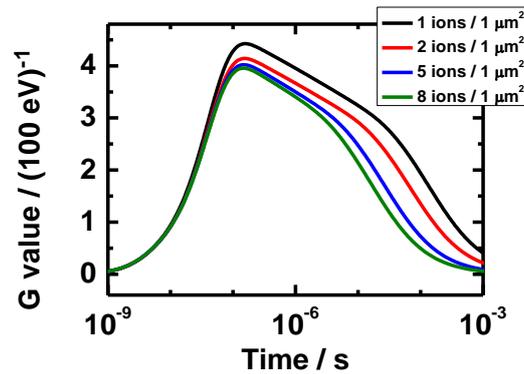


図 5-14  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液での 5.75 MeV/u He イオンを想定したトラックモデルシミュレーションによるトラック半径を粒子数に応じて変化させた場合の G 値( $\text{Br}_2^{\bullet-}$ )の時間変化

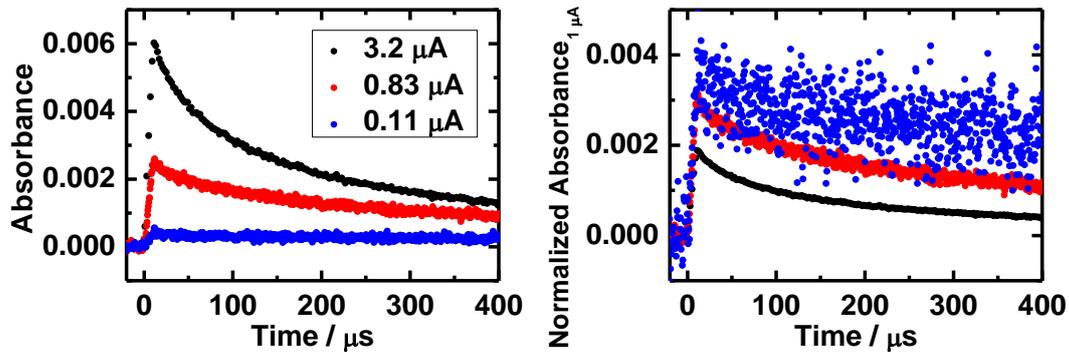


図 5-15  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への 11.4 MeV/u の He イオンパルス照射により 375 nm で観測された吸光度のイオンビーム強度による変化;  
左: 観測結果, 右: 1  $\mu\text{A}$  で規格化した結果

た結果を図 5-15(左)に示す。電流値減少に伴い吸光度のピーク値が減少した。これは電流値減少により分析光領域に入射するイオン数が減少したため、生成する  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の量が減少したことに由来する。それぞれの電流値における結果を 1  $\mu\text{A}$  で規格化したものを図 5-15(右)に示したように、出力が最も低い 0.11  $\mu\text{A}$  の結果が最も大きく、次に 0.83  $\mu\text{A}$  となり、最大電流値の結果が最も小さくなった。逆に、減衰速度は最大電流値が最も早く、最低電流値が最も遅かった。これらはトラック間の相互作用により以下のように理解できる。イオンビームにより形成されるトラックについて、電子線の線量率効果の考え方をを用いると、近隣のトラックとの間隔は電流値が大きければ大きいほど狭くなり、近隣のトラック由来の化学種との反応が起きるようになる。既出のパルス幅における考え方に類似するが、イオンビーム電流値が増加するとトラックの裾野同士の重なり合いが大きくなり、トラック間のラジカル同士の反応がパルス幅内において起こるようになる。その結果、1  $\mu\text{A}$  で規格化した場合、パルス照射直後の値としては、トラック間の影響が最も小さい最低電流値の吸光

度が大きくなり、トラック間反応の影響が大きい最大電流値の結果の減衰挙動が早くなる。よって、イオンビームのパルス照射とトラックモデル計算の比較の際には、上述のような手法でイオンが照射されてトラックが生成し、それらが時間とともに拡散・反応してオーバーラップしていく様子を計算することとなる。

### 5.3.3 トラックモデルシミュレーションのパルス照射模擬と実験の比較

実際の条件ではイオンビームと電子線では大きく異なる。電子線の場合は飛跡にそってスパークが離散的に生成し、電子線自体もサンプル内を光速またはそれに近い速度で通過するため、マクロな視点で見ると空間的にほぼ同時に生成する。一方イオンビームの場合、本研究で主に用いたパルス幅が  $10 \mu\text{s}$  の間に時間差で入射してトラックが生成するため、入射して活性種がある程度拡散した所の近隣にまたイオンビームが入射する、ということがパルス幅内で繰り返し起こることになる。そのため単純にシミュレーション計算領域の半径を変化させるという電子線で用いた手法によりイオンビームパルス照射を近似することは難しい。これまでの定常照射実験では、トラック間相互作用を極力小さくするために数  $\text{nA}$  の出力で照射が行われている。しかしイオンビームパルスラジオリシスでは高強度のイオンビームを用いる必要があり、実験解析にはイオンビームパルス内のイオン照射環境の再現を行う必要がある。

本研究で用いた  $\text{He}$  イオンビームは  $10 \mu\text{s}$  のパルス幅を用いているが、実際には図 5-16 のように、およそ  $60 \text{ ns}$  の間隔で半値幅  $7.5 \text{ ns}$  のパルスイオンビームが連続的に入射している。このパルス間隔はサイクロトロン加速周波数に依存し、 $\text{C}$  や  $\text{Ne}$  イオンでは  $50 \text{ ns}$  おきに入射する。 $\text{He}$  イオンを例にすると、 $0 \text{ s}$  で複数イオンが入射し活性種が拡散、その  $60 \text{ ns}$  後に複数イオンが入射し活性種が拡散・・・というような現象がパルス幅まで続くことになる。実際にシミュレーションを行う際にはこのような条件で計算を続けて行けばよいが、

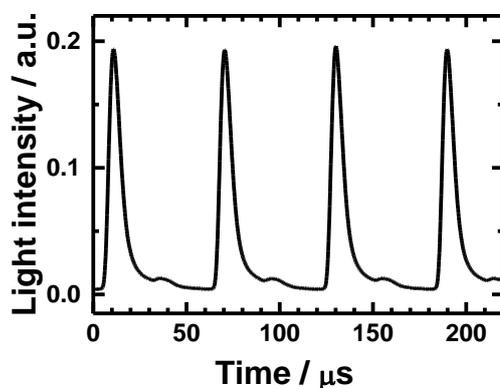


図 5-16 11.7 MeV/u  $\text{He}$  イオンをプラスチックシンチレーターに照射したときに観測された発光の時間挙動

大きな空間を定義する必要があり、また 60 ns おきにイオンの入射位置を離散的に設定して初期分布を定義するため非常に複雑な計算となる。

ここでトラックの拡散について考えると、図 5-10 および後述の図 5-28, 29 より、パルス幅の 1 – 10  $\mu\text{s}$  オーダーでトラック中心部の濃度は減少しているが、裾野部分の濃度については数  $\mu\text{M}$  程度でほとんど変化が無いのがわかる。濃度が桁で変化していないため、反応挙動の時間スケールも大きく変化しない。つまり、1つのイオンが入射してから、数  $\mu\text{s}$  後にその数 100 nm 真横に入射したとしても、トラック間での反応は、それら2つのイオンが同時に入射した場合とほとんど変化がないと考えられる。したがって、上述のように分析光領域に入射したすべてのイオンの個数から、一つのイオンが占める領域が求まり、その領域を円とすることで半径を求め、その円とトラックモデルシミュレーションの円筒の半径を対応させシミュレーションを実施することで近似できる。実際のパルス照射ではイオンの打ち込みが数 10 ns 間隔であるため、実験ではイオンの打ち込みによる活性種分布および拡散の反応が順次観測されている。よって個別の空間でのシミュレーション結果をイオンに応じた数 10 ns の間隔で足すことによって、実際の照射環境と等しい条件で再現した。図 5-17 にシミュレーション結果そのままとパルス照射模擬した場合の違いを示す。このよう

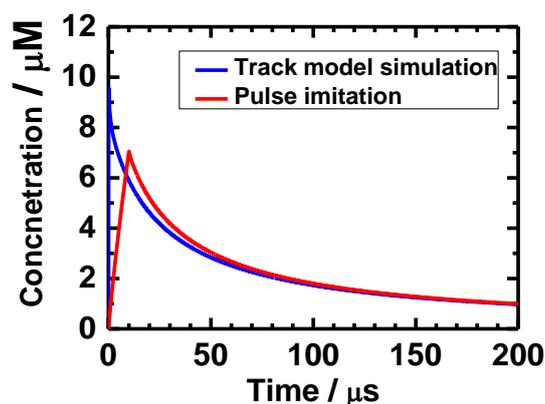


図 5-17  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への 5.75 MeV/u He イオン照射を想定した場合のシミュレーション結果(青)とパルス効果を模擬した場合の結果(赤)

にシミュレーション結果そのままの値よりパルス照射によるピーク値の方が大きくなっており、数 10  $\mu\text{s}$  後には等しくなっていることが分かる。これは図 5-13 の Baldacchino らの結果とトラックモデルシミュレーション結果を比較した際の差異とも同じであることから、パルス照射におけるシミュレーションとの比較では、パルス直後の値を直接比較することは困難であり、比較の際にはパルス照射効果を再現する必要があることを示している。

パルス照射を模擬する手法を用いて、He, C および Ne イオンを用いた実験結果のうち、エネルギーが最も低い、つまり飛程末端付近のブラッグピークを含む条件での  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液の実験結果とシミュレーション結果を図 5-18 に示す。図中の比較から、すべてのイオン種においてパルス照射による立ち上がり、およびパルス直後からの

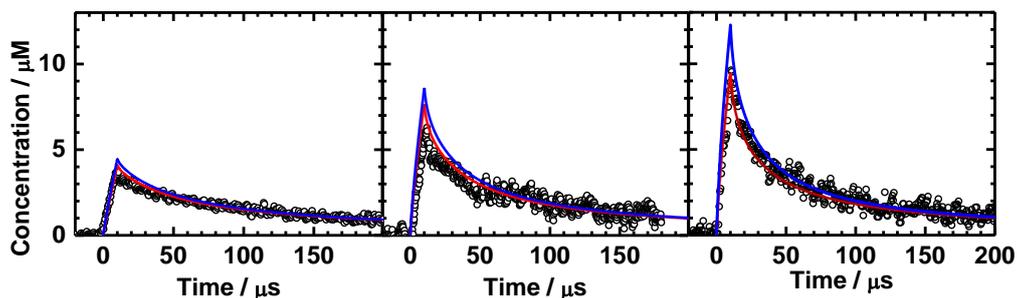


図 5-18  $N_2O$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液での測定結果(○)とトラック平均(青線)およびトラック分割計算(赤線)によるシミュレーション結果;  
 左: 4.85 MeV/u の He イオン, 中: 5.02 MeV/u の C イオン, 右: 5.55 MeV/u の Ne イオン

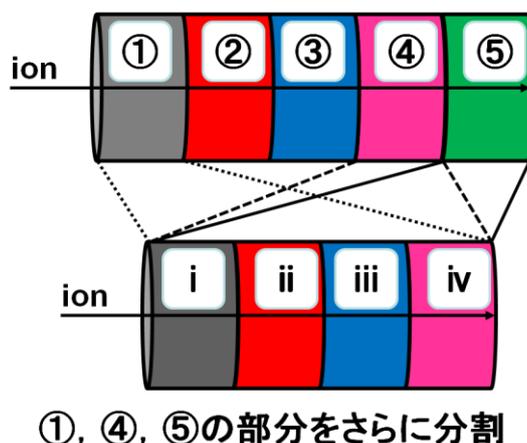


図 5-19 トラックモデルシミュレーションでの飛程に沿った分割手法

減衰挙動は実験値と同じ挙動を再現しており, 誤差としては数  $\mu M$  程度とほぼ一致していると考えられる. LET とエネルギーは飛程末端に行くにつれて大きく変化する. 実験との比較の際は飛程末端を含む全体のトラック平均 LET の値ではなく, 図 5-19 のように実験条件で分割した領域をさらに細かく分割して計算することで比較を行っている. 図 5-18 の青線はトラック全体の平均 LET で計算したものであり, 赤線は細かく分割した計算である. 図からわかるように, 細かく分割した方が実験値により近い値を示していることから, トラックモデルシミュレーションによる計算では大まかな計算は可能であるものの, ブラッグピークを含む実験結果との比較では, トラック全体の平均 LET ではなく飛程を細かく分割し, 実験条件に則した細かい設定が必要であることがわかる. 90 mM 以外の濃度についても同様にシミュレーションを実施し実験値との比較を行ったところ, 図 5-20 のように He イオンについて高濃度および低濃度条件では概ね再現できているが, 中間の濃度, つまり 0.9 mM の結果に実験とシミュレーションの差が認められた. また C や Ne イオンについても同様に 90 – 0.9 mM にかけて実験結果は濃度減少とともにピーク値が減少しているが, シ

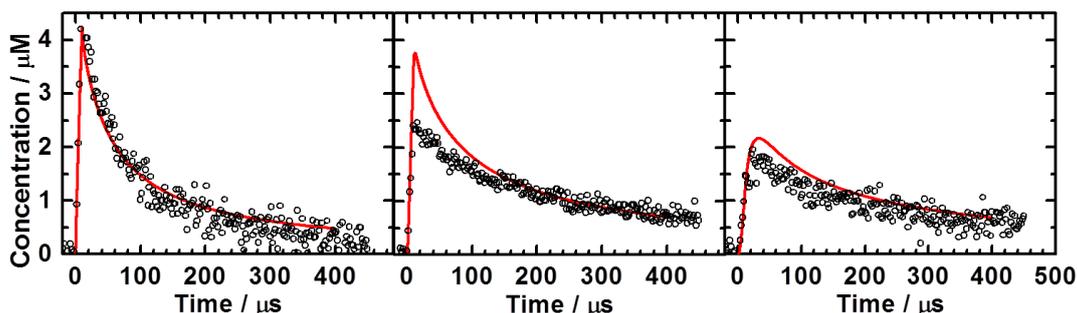


図 5-20  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した  $\text{NaBr}$  水溶液へ  $4.85 \text{ MeV/u}$  の  $\text{He}$  イオン入射した実験結果(o)とトラックモデルシミュレーションによる計算結果

左:  $900 \text{ mM}$ , 中:  $0.9 \text{ mM}$ , 右:  $0.09 \text{ mM}$

シミュレーション結果はほとんど変化なかった。つまり実験では捕捉された  $\cdot\text{OH}$  量や生成した  $\text{BrOH}\cdot$  や  $\text{Br}_2\cdot$  が減少したが、シミュレーション上では減少しなかった。C や Ne イオンのブラッグピーク付近の LET は  $1000 \text{ eV/nm}$  前後と非常に高く、概算であるが水分子の  $G$  値から求められるトラック中心付近のモル濃度が数 M を超えてくる。水のモル濃度は  $55.6 \text{ M}$  であり、数 M オーダーでは系内のラジカル存在割合が 10% を超えてくるとトラック近辺には捕捉剤の存在する可能性が低くなり、捕捉反応の効率が下がると予測される。シミュレーションでは  $\text{Br}^-$  は系内に均一に存在して計算されており、トラック中心付近では  $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の濃度によって決まる捕捉時間スケールで反応し、反応量が収率に反映されるが、実際のトラック中心付近では水分解ラジカルしか存在せず、トラック反応から免れてきた  $\cdot\text{OH}$  が  $\text{Br}^-$  と反応することで、 $\text{BrOH}\cdot$  や  $\text{Br}_2\cdot$  が生成した可能性がある、さらに  $\text{Br}^-$  の濃度が減少することでラジカル減少反応が増加し、捕捉反応量が減少することとなったため実験では生成濃度の減少が観測されたが、シミュレーションでの  $\text{Br}^-$  は均一分布を保っているため、このような反応効率に関係なく効率的にトラック内のラジカル量を反映した結果となったと予想される。捕捉剤濃度が高ければ、このような効果が相殺されて実際の  $\cdot\text{OH}$  収率と同じ量の  $\text{Br}_2\cdot$  が生成したと考えられ、実験結果をシミュレーションで再現することが可能となったが、濃度が低くなるにつれてこのような影響によって実験では収率が下がったと考えられる。したがって重イオンのブラッグピーク付近などの LET が非常に高い部分では Magee and Chatterjee のラジカル分布を用いたトラックモデルでは議論しにくいと言える。現在ブラッグピーク付近での高 LET 放射線による水の分解過程については Multiple ionization などの影響により、数 10-数 100  $\text{eV/nm}$  程度の LET とは異なる分解挙動を示すことが予測されており、これらの実験的観測も挑戦されている段階である。さらに He イオンについては図 5-21 のようにエネルギーが異なる条件でも実験結果をトラックモデルシミュレーションで再現されていることから、LET が数 10 ~ 数 100  $\text{eV/nm}$  程度のイオンビーム照射によるトラック内活性種反応については、Magee and Chatterjee のモデルを用いたトラックモデルシミュレーションを用いて再現が可能といえる。実際に図 5-13 のよう

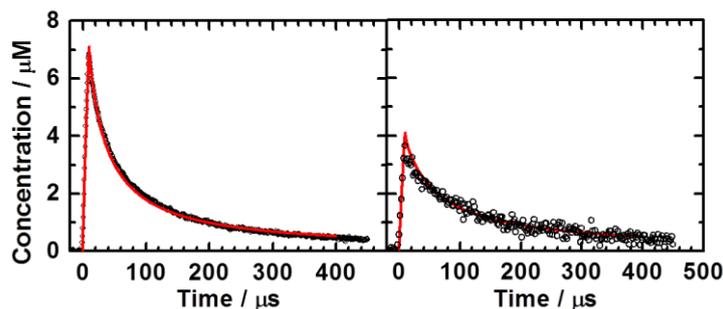


図 5-21  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の  $\text{NaBr}$  水溶液へ  $\text{He}$  イオン入射した実験結果(o)とトラックモデルシミュレーションによる計算結果の再現(実線)  
 左: 入射エネルギー11.4 MeV/u, 右: 入射エネルギー4.85 MeV/u

に  $\text{C}$  イオンのエネルギーの高い, すなわち LET が数  $10 \text{ eV/nm}$  程度の水和電子の実験結果を再現されていることから, イオン種にはよらず LET の値によって適応可能な限界があると考えられる. また, トラックモデルシミュレーションによるラジカルの分布と入射粒子数から, パルス照射により入射イオンそれぞれのトラック内にラジカルが分布するが, パルス照射終了直後では, それぞれの裾野同士がオーバーラップすることにより, 全体の分布としては多少の濃淡はあるものの, ほぼ均一な分布として考えられる. 実際, 減衰挙動の逆数プロットは直線であり, シングルトラックモデルを想定した不均一系での計算結果における減衰では直線にならないことから, パルス照射直後の数  $10 \mu\text{s}$  の時間スケールでは均一系での近似が可能であると考えられる. したがって, パルス照射についてトラックモデルシミュレーションを用い,  $\text{He}$  イオンについてはエネルギーによらず説明可能であり,  $\text{C}$ ,  $\text{Ne}$  イオンについては LET が比較的低い条件であれば説明可能であり, また捕捉剤濃度が高い条件であれば, 限定的に再現可能と考えられる.

### 5.3.4 $\cdot\text{OH}$ ラジカル分布の時間変化と $\text{NaBr}$ 水溶液中の反応中間体分布

本研究では  $\cdot\text{OH}$  のプローブ水溶液として  $\text{NaBr}$  水溶液を用いた.  $\cdot\text{OH}$  は  $\text{Br}^-$  と反応し  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  や  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  を生成する. これらは  $\cdot\text{OH}$  の挙動に対応すると考えられるが, その様子をシミュレーションにより再現した. 図 5-22 に純水での  $\cdot\text{OH}$  分布の時間挙動と  $\text{NaBr}$  を含む場合の  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  (左)および  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  (右)の分布の時間挙動を示している. 実線が  $\text{BrOH}^{\cdot-}$ ,  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  であり, 点線は純水の  $\cdot\text{OH}$  の計算結果を示しており,  $\text{NaBr}$  濃度は 90 mM( $\cdot\text{OH}$  捕捉時間スケール: 1 ns,  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成反応時間スケール: 55 ns)を用いた. 図 5-22 左より, ps オーダーから  $\text{Br}^-$  による  $\cdot\text{OH}$  の捕捉反応によりトラック中心部で  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が生成し,  $\cdot\text{OH}$  の分布形状を残している. トラック中心部では 100 ps まで増加して行き, その後は図 5-22 右の  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成とともに減少している. これは  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の計算結果と比較すると,  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成と  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  の減衰の時間スケールが対応しておりリーズナブルである. 裾野部分では  $\cdot\text{OH}$  濃

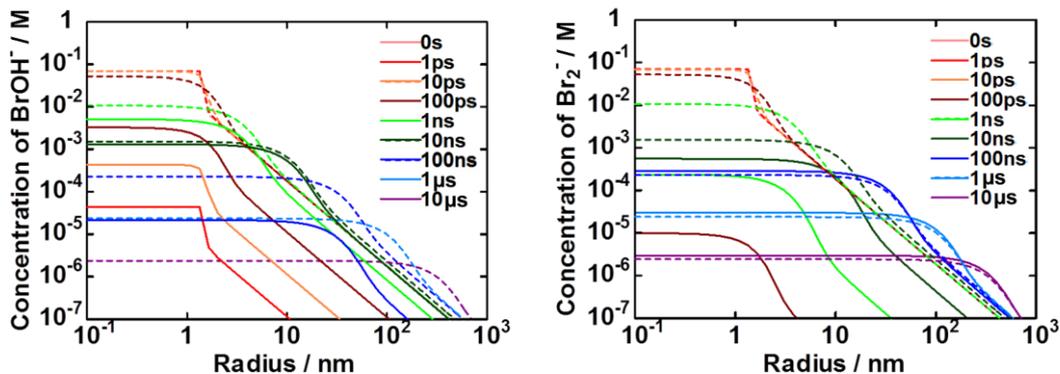


図 5-22  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した純水での 5.75 MeV/u He イオンを想定した  $\cdot\text{OH}$  分布の時間挙動 (点線)と 90 mM の NaBr 水溶液での  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  (実線: 左)および  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  (実線: 右)の分布の時間挙動

度から, 100 ps の時間スケールで捕捉反応が始まり  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  の分布が広がってきている. 生成した  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  は  $\text{Br}^-$  と反応して  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  となるためすぐに減少する.

図 5-22 右より  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  は数 100 ps で  $\mu\text{M}$  程度トラック中心から生成し始め, 数 10 ns で mM 弱をピークに, 減少, 拡散している.  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の分布は 100 ns で純水の計算結果の  $\cdot\text{OH}$  のみの分布と概ね一致し, その後は  $\cdot\text{OH}$  とほぼ同じ挙動で変化している. したがって, 90 mM の NaBr 水溶液の場合, 濃度から見積もられる  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の生成が終わる数 10 ns までは,  $\cdot\text{OH}$  の挙動と異なるが, それ以降は  $\cdot\text{OH}$  の挙動と対応していると考えられる.

つまり  $\cdot\text{OH}$  の分布は ps オーダーでは  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  に引き継がれ, その後  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  に反映されていることから,  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  や  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の挙動は,  $\cdot\text{OH}$  の挙動と対応していると言える.

### 5.3.5 反応中間体分布と主要反応

$\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応によって生成する  $\text{BrOH}^{\bullet-}$  や  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  などは, 水溶液条件で生成する時間スケールや量が大きく異なる. 図 5-23 に  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液を含む系での He イオンの入射直後, 飛程途中, 飛程末端でのラジカル挙動の違い, および図 5-24 に He, C, Ne イオンを照射した場合に生成する反応中間体のトラックモデルシミュレーションでの挙動を示す. 比較のために, 両方のグラフ中に電子線を想定したスパー拡散モデルシミュレーションによる計算結果を合わせて掲載する.

図 5-23 より, He イオン入射直後の 11.4 MeV/u の条件ではおよそ 100 ns までのラジカル挙動は電子線の場合と等しいが, それ以降は電子線と He イオンで大きな差が認められる. これは電子線にくらべ He イオンはトラックの広がり部分の存在により, トラック内での反応が裾野部分で引き続き起こっているためである. エネルギーが減少する, つまり飛程末端に行くにつれてエネルギー付与密度が増加し, 1 ps – 1 ns での  $\cdot\text{OH}$  の減少量が増加するた

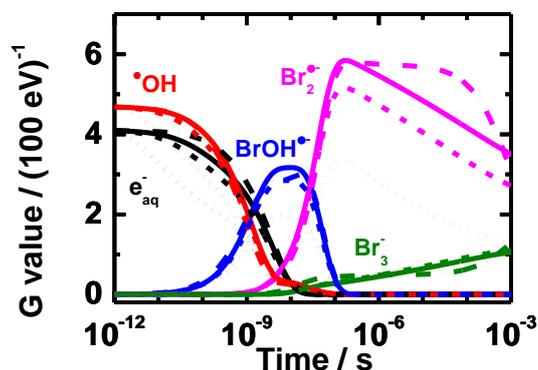


図 5-23  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中での He イオンを想定したトラックモデルシミュレーションによるトラック内ラジカル挙動; 実線:10.6 MeV/u, 破線:7.0 MeV/u, 点線: 2.4 MeV/u, 破線: 電子線

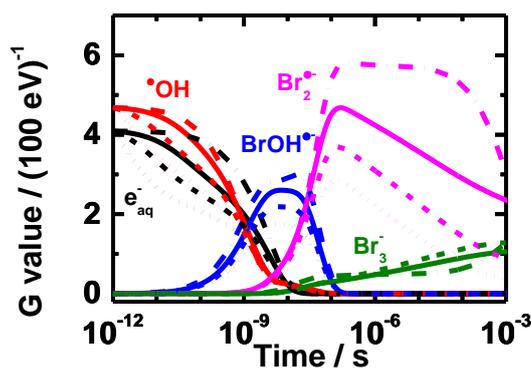


図 5-24  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中でのトラックモデルシミュレーションによるトラック内ラジカル挙動; 実線: 5.75 MeV/u He イオン, 破線:8.01 MeV/u C イオン, 点線: 6.63 MeV/u Ne イオン, 破線: 電子線

め生成する  $\text{BrOH}^{\bullet}$  の量が減少し,  $\text{Br}_2^{\bullet}$  の量も減少していることがわかる. さらに全体的な減少量について, 図中の実線と破線(飛程途中)の差にくらべ, 破線と点線(飛程末端)の差の方が大きく減少していることから, イオンの飛程に行くにつれてラジカル初期分布密度が高くなることで収率が早い時間から減少し, 末端付近では初期密度が大きく増加することで早い時間で収率の大きな減少となったと考えられる.

図 5-24 より, イオンの原子番号が大きくなるほど 1 ps から 1 ns にかけての反応により  $\bullet\text{OH}$  の減少量が増加するため, 生成する  $\text{BrOH}^{\bullet}$  の量が減少し,  $\text{Br}_2^{\bullet}$  の量も減少していることがわかる. 100 ns 以降の挙動は, 上述と同様のトラックの広がりにより電子線とイオンで大きな差が認められる. 全体的な減少量については, 用いたイオンのエネルギーがほぼ等しい, つまりトラックの径が等しい領域に, イオン種が重くなることでより多く

のエネルギー付与が起こり、ラジカル初期分布密度が高くなることで収率が早い時間から減少したと考えられる。

図 5-25 に各イオン種での入射直後と飛程末端での反応量の違いを示している。He イオン

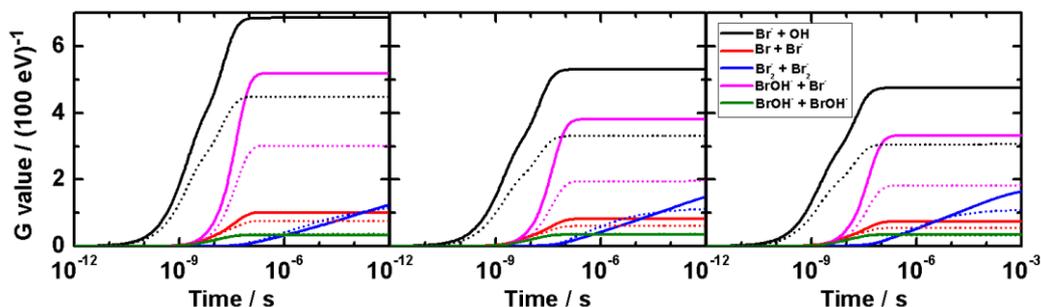


図 5-25 N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液でのトラックモデルシミュレーションによるトラック内反応挙動;

左: He イオン 10.6 MeV/u(実線:入射直後), 2.4 MeV/u(点線:飛程末端),

中: C イオン 14.6 MeV/u(実線:入射直後), 2.1 MeV/u(点線:飛程末端),

右: Ne イオン 11.9 MeV/u(実線:入射直後), 2.8 MeV/u(点線:飛程末端),

に注目すると、Br<sup>-</sup>による<sup>•</sup>OHの捕捉反応量は入射直後で6.4程度あるが、BrOH<sup>•</sup>同士の反応量が0.3程度であることでBrOH<sup>•</sup>収率が低下する。その後BrOH<sup>•</sup>はBr<sup>-</sup>と反応することでBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>に変化するパスと、BrOH<sup>•</sup>の乖離により生成した、Br<sup>•</sup>がBr<sup>-</sup>と反応することでBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>に変化するパスの二つによってBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>が生成しており、それらの反応量の和はBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>の収率とも一致しており、Br<sup>-</sup>と<sup>•</sup>OHの反応量とBrOH<sup>•</sup>同士の反応量の差とも一致している。これらの収支バランスはHeイオンの飛程末端での結果でも一致しており、他のイオン種でも一致している。反応中間体であるBrOH<sup>•</sup>同士の反応量はすべてのイオン種において大きな差は見られず、Br<sub>2</sub><sup>•-</sup>の生成が減少していることから、<sup>•</sup>OHの収率はイオンが重くなる、あるいはイオンのエネルギーが減少するに伴い、捕捉反応が起こる1 nsより以前に大きく減少し、その収率がBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>に反映されていると言える。さらに図 5-26 に電子線での反応挙動とイオンでの反応挙動の違いを示している。最も特徴的な反応として図 5-26 左より、電子線ではBrOH<sup>•</sup>とH<sup>+</sup>の反応がほとんど起こっていないが、イオンの場合は図 5-26 右からイオン種によらず起こっており、BrOH<sup>•</sup>同士の反応量とほぼ時間スケールで同じ量が反応している。これは電子線でのスパー中心部にくらべてイオントラック中心部では水分解で生成するH<sup>+</sup>の濃度が高くなっているためである。さらにBr<sub>2</sub><sup>•-</sup>同士の反応もその後に起こっており、電子線に比べてトラック内で非常にラジカル密度が高いことが示されている。

<sup>•</sup>OH および反応中間体それぞれの積算した反応量をトラックモデルシミュレーションにより計算し、HeとNeイオンについて図 5-27 にその反応時間挙動を示す。Br<sup>-</sup>により<sup>•</sup>OHが捕捉される前の1 ps - 1 nsでの時間に、ラジカル初期分布密度の高いNeイオンの方が<sup>•</sup>OHの減少反応量が多くなっており、特に<sup>•</sup>OHと水和電子の反応が早い時間で顕著に増加

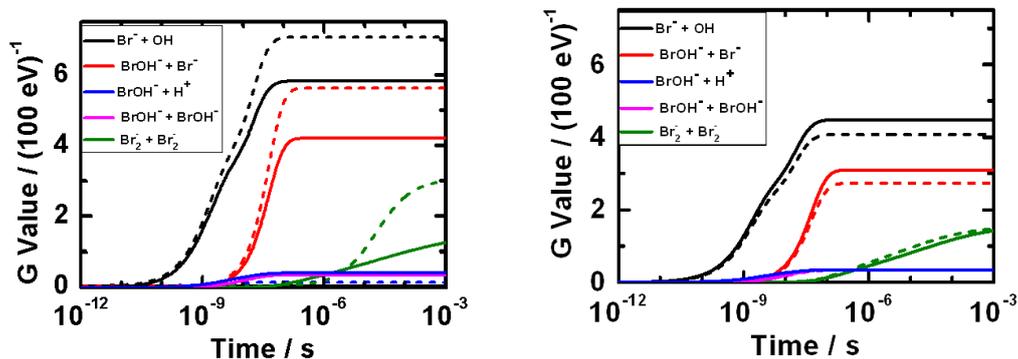


図 5-26  $N_2O$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中でのトラックモデルシミュレーションによるトラック内反応挙動;

左: 電子線(点線)と He イオン(実線), および右:C イオン(点線)と Ne イオン(実線)

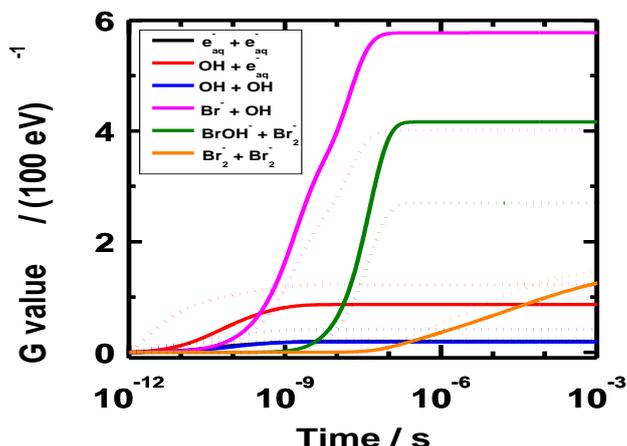


図 5-27  $N_2O$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中でのトラックモデルシミュレーションによるトラック内反応の時間挙動;

実線: 5.75 MeV/u He イオン, 点線: 6.63 MeV/u Ne イオン

している. つまり重いイオンになればなるほど,  $Br^-$  により捕捉される以前に  $\cdot OH$  が減少することを意味している. また, 生成した  $BrOH^*$  の量と,  $Br^-$  と反応する  $BrOH^*$  の量に大きな差が見られている. このような現象は上述のように定性的ではあるが報告されており[Chitose et al., 1997], 本研究においては生成した  $BrOH^*$  の不均化反応により減少したためと考えられる. これらの反応時間スケールから考えると, それらの反応は主にトラック中心部において起こっているものと考えられる. この反応量の差は重いイオンの方が小さくなっていることから, 重いイオンほどラジカル密度が高くなり, 捕捉反応より前に  $\cdot OH$  が減少し, トラックの中心部で  $BrOH^*$  同士の反応が軽いイオンに比べて少なく起こっていることを示している. 既に述べたように,  $Br_2^{\cdot-}$  は数 10 から数 100 ns でトラック内に広く分布するため, 数 100 ns 以降に起こる  $Br_2^{\cdot-}$  同士の不均化反応は, トラック内全体で起こっ

ていると考えることができる。

### 5.3.6 トラック拡散モデルを用いたトラック内 $\cdot\text{OH}$ の時間挙動

図 5-28 に本研究で用いた  $\text{N}_2\text{O}$  飽和, およびシンプルな系である Ar 飽和の純水系での  $\cdot\text{OH}$  および水和電子収率のシングルトラックを定義して計算した時間挙動のイオン種による変化を示す。図中には比較のために電子線の場合の収率変化も示している。両ガス条件ともに, 重いイオンほど全時間スケール, 特に早い時間で  $\cdot\text{OH}$  の収率減少がみられた。  $\text{N}_2\text{O}$  飽和では He と C, Ne の差が大きく, C と Ne はわずかな変化しかなく, 実験で得られた  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の結果と一致している。このシミュレーション結果からわかるように, トラック内での  $\cdot\text{OH}$  収率は原子番号増加とともに大きく減少し,  $\cdot\text{OH}$  の減少速度は 1 ns 以下で原子番号とともに加速することがわかる。図 5-29 に入射した He イオンを想定したシングルトラックを定義して計算した結果を示す。サンプル入射直後(図 5-29 左)にくらべ, ブラッグピークを含む飛程末端の方(図 5-29 右)が中心部の半径が狭く, 中心部の濃度が高くなっていることが

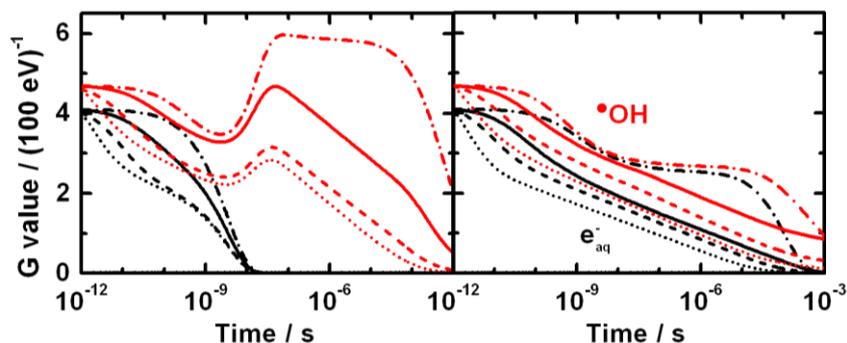


図 5-28 トラックモデルシミュレーションを用いたイオン種による  $\cdot\text{OH}$ (赤) および水和電子(黒) 収率の時間変化; 左:  $\text{N}_2\text{O}$  飽和, 右: Ar 飽和

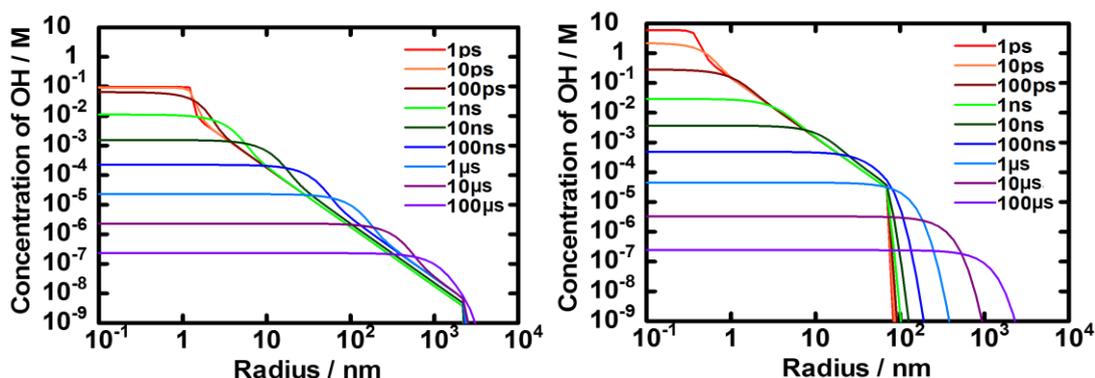


図 5-28 He イオンを想定したトラックモデルシミュレーションによるトラック内  $\cdot\text{OH}$  分布の時間挙動; 左: 11.2 MeV/u(入射直後), 右: 0.92 MeV/u(飛程末端付近)

分かる。これは飛程末端に行くにつれてイオンのエネルギーが減少し、2次電子の反跳距離が短くなることに加え、LETが増加することで付与エネルギー量が増加することを反映している。1 ps から 100 ps までの変化に注目すると、拡散自体はほとんど起こっていないものの、濃度については入射直後の結果はほとんど変化ないが飛程末端は大きく減少している。その後 100 ps 以降から  $\mu\text{s}$  の時間スケールまで中心部から外側に拡散しながら減少して行き、10  $\mu\text{s}$  後にはトラック中心部について入射直後と飛程末端で数  $\mu\text{M}$  の差となり、100  $\mu\text{s}$  後ではほぼ一致しているとみなせるようになった。つまり、入射直後と飛程末端では初期のラジカル分布が大きく異なり、1章の図 1-2 のように飛程末端に向かって細くなる円錐状に分布しているが、10 - 100  $\mu\text{s}$  ではほぼ同様、つまり円筒状に近い形状に分布していると考えられる。

図 5-30 に Ne イオンの場合の入射直後と飛程末端の計算結果を示す。He イオンに比べ Ne イオンの場合はトラック全体の濃度が一桁程度上がっている。時間経過に伴う分布の変化については、入射直後の分布で He とは異なりトラック中心部で 1 ps 以降から激しく反応し始めている。入射直後と飛程末端の分布を比較すると、トラック中心部の濃度は 1 ns ではほぼ等しくなり、その後も 1  $\mu\text{s}$  まで概ね一致していると見なせるが、径方向への広がり部分を含めてトラック全体の分布をみると、中心に近い部分の濃度は飛程末端の方が入射直後に比べて始めは高いが、 $\mu\text{s}$  以降になると入射直後の方が飛程末端の 3 - 4 倍程度となった。これは Ne イオンにより生成した中心部のラジカル濃度が非常に濃いため、反応が盛んに起こり、最終的に生き残った全体の量が少なくなったためと考えられる。このようにイオンが入射した直後と飛程末端ではラジカルの初期分布が異なり、反応挙動の時間スケールも大きく異なる。そこで図 5-19 に既に示したように本研究で用いたイオン種やエネルギーにおいて、トラックの入射直後から飛程末端にかけて分割することで、それぞれの領域での反応挙動をシミュレーションにより理解する。それぞれのイオンについて飛程方向を 5 等分で分割し、それぞれのトラック平均 LET を求めてその時のエネルギーを TRIM 計算によ

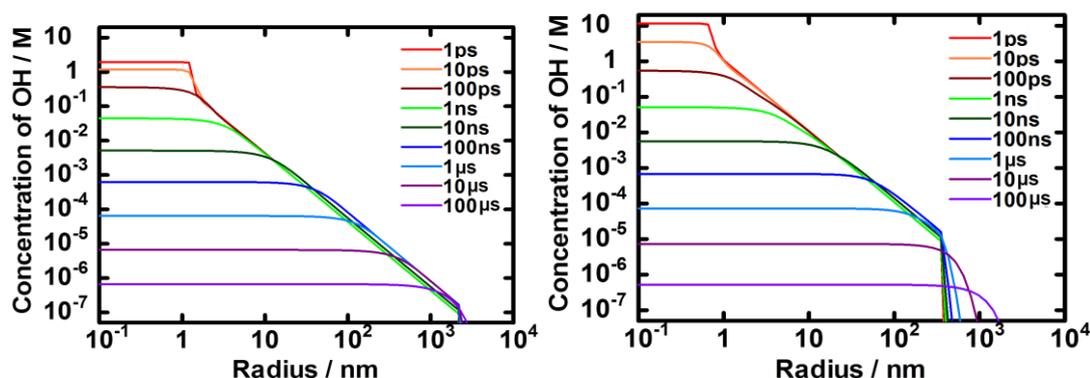


図 5-30 Ne イオンを想定したトラックモデルシミュレーションによるトラック内  $\cdot\text{OH}$  分布の時間挙動; 左: 12.6 MeV/u(入射直後), 右: 2.8 MeV/u(飛程末端付近)

り求めた。特徴的な領域である入射直後、飛程末端、および飛程末端直前(図 5-19 中の①, ④, ⑤)の領域をさらに細かく分割することで領域内の細かい条件を設定した。図 5-31 に He イオンを想定した場合の各条件での LET とエネルギーおよびシミュレーション結果が示してあるが、入射直後の領域①での細かい領域は LET とエネルギーに大きな変化が無いが、末端の領域⑤では各領域で大きな変化があるのが分かる。図 5-31 中の上段は各領域の計算結果を示し。下段は上段の結果の平均値と領域自体の平均 LET とエネルギーで計算した値の比較である。下段の比較において、①の領域では 2 つの差は 1% 以下、②の領域では 2.8% であり、両者に大きな差はないと言えるが、⑤の領域では 12% となっておりトラック全体で平均してしまうことで収率が過大評価となってしまうことが分かる。上述のブラッグピークを含む実験結果との比較においても細かく分割した場合の計算結果を用いており、より実験値に近くなっていることが分かる。この傾向はイオン種が重くなった場合は逆に小さくなっており、Ne イオンの場合では①の誤差は 1% 以下、⑤は 5% 程度であった。この誤差は主に ns オーダーで極大を示しており、すべての条件で ns オーダーでの差で評価しているが、Ne などの重いイオンの場合は、ps オーダーからトラック内で $\cdot\text{OH}$ が減少しているため、ns での差は LET やエネルギーに大きく影響しなかったためと考えられる。つまりトラック内の反応による $\cdot\text{OH}$ の減少量はイオンのエネルギーや種類によって大きく変化する。次に $\cdot\text{OH}$ を減少させる反応について個別の評価を試みる。

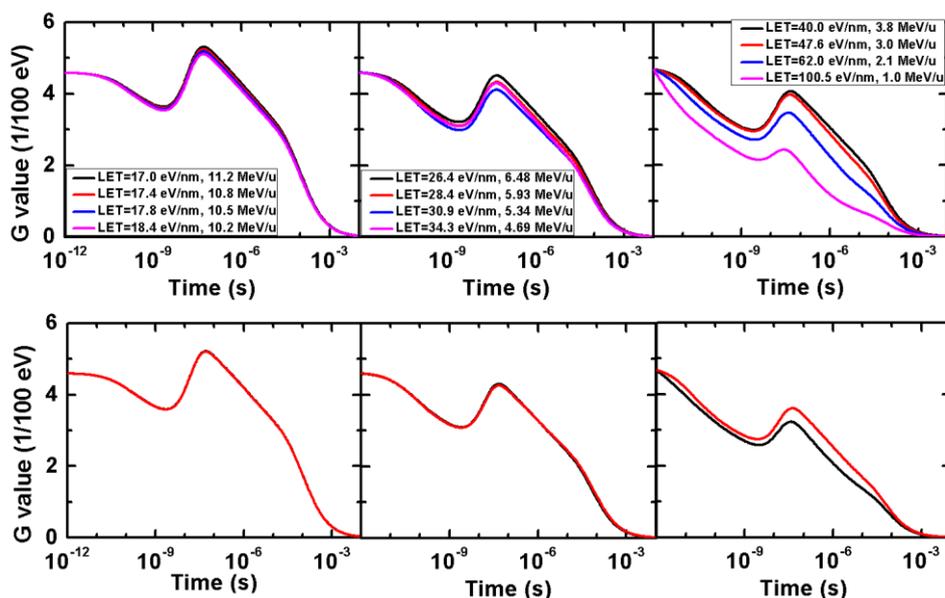


図 5-31 細かい分割によるトラックモデルシミュレーションによる He イオンを想定した  $\cdot\text{OH}$  の時間挙動の計算結果(上)とそれらの平均値とトラック平均値での計算の結果(下); 左: 図 5-25 の①(入射直後), 中: 図 5-25 の④(飛程末端直前), 右: 図 5-25 の⑤(飛程末端)

### 5.3.7 トラック拡散モデルによるトラック内反応量の推定

トラック内反応で寄与の大きい反応を抽出し、トラックモデル計算においてそれらの反応量を G 値に換算した。トラック内での  $\cdot\text{OH}$  を減少させる反応としては、以下の二つの反応となる。



入射直後と飛程末端におけるこれらの反応量を He イオンの場合を想定して計算を行い、それらの結果を図 5-32 に示す。図より、1 ps から 1 ns の時間スケールでは主に式 5-4 の反応

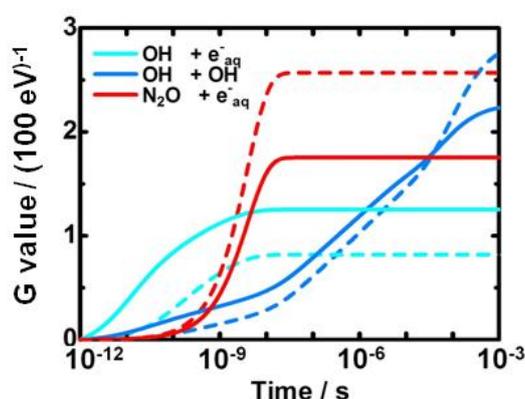


図 5-32 He イオンを再現したトラックモデルシミュレーションによるトラック内反応量の時間スケールの関係; 破線: 10.6 MeV/u(入射直後), 実線: 2.4 MeV/u(飛程末端付近)

がメインで起こり、その後水和電子は  $\text{N}_2\text{O}$  により数 ns の時間スケールで  $\cdot\text{OH}$  に変換される。その後の反応は式 5-5 の反応によって  $\cdot\text{OH}$  は減衰する。1 ps から 1 ns での式 5-4 の反応量はイオンの飛程末端部分の方が多くなった。これはエネルギー付与密度増加によるラジカル分布の高密度化と式 5-4 の速度定数より、反応する時間スケールとしてもリーズナブルである。この反応により水和電子と  $\cdot\text{OH}$  がある程度消費された結果、水和電子の捕捉反応量も低下した。生き残った  $\cdot\text{OH}$  の量および水和電子の量共に早い時間に減少したことにより最終的な  $\cdot\text{OH}$  同士の反応量も減少したことがわかる。

イオン種が異なる場合のトラック内反応について計算を行った。He, C, Ne イオンについて実施し、それぞれサンプル入射から停止までの平均 LET とその LET の値に対応するエネルギーを用い初期分布を決定した。各イオン種での反応量の計算結果を図 5-33 に示す。図より、 $\text{N}_2\text{O}$  飽和条件では He イオンの入射直後と飛程末端での  $\cdot\text{OH}$  挙動と同様に、1 ps から 1 ns の時間スケールでは主に式 5-4 の反応がメイン、その後水和電子が  $\text{N}_2\text{O}$  により  $\cdot\text{OH}$  に変換され、その後の反応は式 5-5 の反応によって  $\cdot\text{OH}$  は減衰した。Ar 脱気条件でも同様の条件で検証を行っており、1 ps から 1 ns での反応挙動に大きな変化はないが、1 ns 以降の

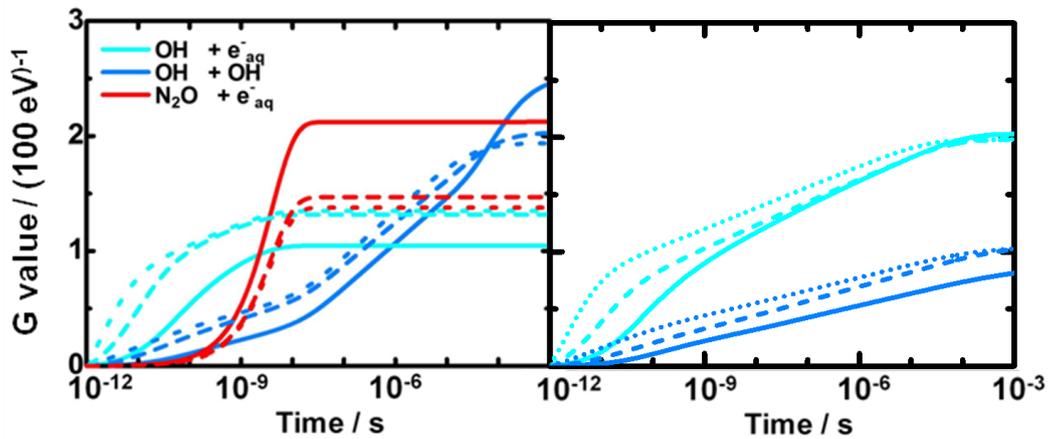


図 5-33 N<sub>2</sub>O(左)および Ar(右)飽和した純水中でのトラックモデルシミュレーションによるトラック内反応量の時間スケールの関係; 実線: 5.75 MeV/u He イオン, 破線: 8.01 MeV/u C イオン, 点線: 6.63 MeV/u Ne イオン

反応は式 5-5 の  $\cdot\text{OH}$  同士反応だけではなく, 式 5-4 の  $\cdot\text{OH}$  と水和電子の反応もトラック全体で起こっている. 1 ps から 1 ns での式 5-4 の反応量はイオンの原子番号が増加するに従って多くなった. エネルギーがほぼ等しいためトラック径が等しいが, 原子番号増加によりエネルギー付与量が増加するため, ラジカル分布密度が増加したことに由来する. よって上述の He イオンにおけるエネルギー減少に伴う影響と同様に理解できる. He イオンと C, Ne イオンで大きな差がみられ, C と Ne の結果は非常に近い値を示している. これは実験結果におけるエネルギー依存性の項で記述したように, LET が数 10 eV/nm の He イオンに対して, LET が数 100 eV/nm である C と Ne イオンのラジカル初期分布密度の方が桁で大きくなるため, ラジカル減少反応が ns 以下の早い時間に多く起こったことを意味している. 図 5-29, 5-30 の拡散・反応による  $\cdot\text{OH}$  分布の時間変化と図 5-32, 5-33 の反応量評価より, イオンのエネルギー減少, またはイオン種の原子番号増加に伴い, 1 ps から 1 ns の時間スケールでの式 5-4 の反応が増加し, この反応はイオンの飛跡付近の半径数 ns の領域で主に起こっている. その後の時間スケールではトラック全体で式 5-5 の反応が起こっている. つまりイオン種やエネルギーおよびサンプルの条件によらず, 1 ps - 1 ns ではイオンの飛跡に沿った領域で反応が起こり, ns 以降はトラック全体で反応が起こっていると考えられる.

## 第5章の参考文献

- Appleby, A. and E. A. Christman, 1974. Radiation Chemical Studies with 3.9 GeV N<sup>7+</sup> Ions. *Radiation Research* **60**, 34-41.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.P., Le Caer, S., Pin, S., Mialocq, J.C., Balanzat, E., Bouffard, S., 2006. Hydroxyl Radical Yields in the Tracks of High Energy <sup>13</sup>C<sup>6+</sup> and <sup>36</sup>Ar<sup>18+</sup> Ions in Liquid Water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **245**, 288-291.
- Burns, W.G., Sims, H. E., 1981. Effect of Radiation Type in Water Radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **77**, 2803-2813.
- Chatterjee, A. and Schaefer, H. J., 1976. Microdosimetric Structure of Heavy Ion Tracks in Tissue. *Radiation and Environmental Biophysics* **13**, 215-227.
- Chatterjee, A., 1989. Radiobiological Effects of High-LET Particles: DNA Strand Breaks. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **280**, 439-448.
- Chunxiang, Z., Dunn, D. E., Katz, R., 1985. Radial Distribution of Dose and Cross-sections for the Inactivation of Dry Enzymes and Viruses. *Radiation Protection Dosimetry* **13**, 215-218.
- Hata, K., Lin, M., Katsumura, Y., Muroya, Y., Fu, H., Yamashita, S., Nakagawa, H., 2011. Pulse Radiolysis Study on Free Radical Scavenger Edaravone (3-Methyl-1-Phenyl-2-Pyrazolin-5-One). 2: A Comparative Study on Edaravone Derivatives. *Journal of Radiation Research* **52**, 15-23.
- Holley, W. R., Chatterjee, A., Magee, J. L., 1990. Production of DNA Strand Breaks by Direct Effects of Heavy Charged Particles. *Radiation Research* **121**, 161-168.
- Hubert, F., Bimbot, R., Gauvin, H., 1990. Range and Stopping-power Tables for 2.5–500 MeV/nucleon Heavy Ions in Solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **46**(1), 1–213.
- Iwamatsu, K., Taguchi, M., Sugo, Y., Kurashima, S., Katsumura, Y., 2011. Concentration and Incident Energy Dependences of Transient Species in Water by H<sup>+</sup> Ion Irradiation. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **36**, 329-332.
- Katz, R., Loh, K. S., Baling, L., Huang, G-R., 1990. An Analytic Representation of the Radial Distribution of Dose From Energetic Heavy Ions in Water, Si, LiF, NaI and SiO<sub>2</sub>. *Radiation Effects and Defects in Solids* **114**, 15-20.
- Kelm, M. and Bohnert, E., 2004. A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, its Sensitivity Against Model Parameters and a Comparison with Experiments, *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe*
- Kreipl, M. S., Friedland, W., Paretzke, H. G., 2009. Time- and Space-resolved Monte Carlo Study of Water Radiolysis for Photon, Electron and Ion Irradiation. *Radiation and Environmental Biophysics* **48**, 11-20.

- Lampre, I., Marignier, J.L., Mirdamadi-Esfahani, M., Pernot, P., Archirel, P., Mostafavi, M., 2013. Oxidation of Bromide Ions by Hydroxyl Radicals: Spectral Characterization of the Intermediate  $\text{BrOH}^{\bullet-}$ . *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 877-887.
- LaVerne, J.A., 1989. The Production of OH Radicals in the Radiolysis of Water with  $^4\text{He}$  Ions. *Radiation Research* **118**, 201-210.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1994. Track Effects in Water Radiolysis: Yields of the Fricke Dosimeter for Carbon Ions with Energies up to 1700 MeV. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 4043-4049.
- LaVerne, J. A., and Schuler, R. H., 1996. Radiolysis of the Fricke Dosimeter with  $^{58}\text{Ni}$  and  $^{238}\text{U}$  Ions: Response for Particles of High Linear Energy Transfer. *Journal of Physical Chemistry* **100**, 16034-16040.
- Magee, J. L. and Chatterjee, A., 1980. Radiation Chemistry of Heavy-particle Tracks. 1. General Considerations. *Journal of Physical Chemistry* **84**, 3529-3536.
- Northcliffe, L. C. and Schilling, R. F., 1970. Range and Stopping-power Tables for Heavy Ions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **7**(3), 233-463.
- Rabani, J. and Beher, D., 1977. On the Oxidation of Aqueous  $\text{Br}^-$  by OH Radicals, Studied by Pulse Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry* **81**, 1447-1448.
- Sauer, M. C., Schmidt, K. H., Hart, E. J., Naleway, C. A., Jonah, C. D., 1977. LET Dependence of Transient Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with Deuterons and  $\alpha$  Particles. *Radiation Research* **70**, 91-106.
- Sauer, M. C., Jonah, C. D., Schmidt, K. H., Naleway, C. A., 1983. LET Dependences of Yields in the Pulse-radiolysis of Aqueous Systems with  $^2\text{H}^+$  and  $^4\text{He}^{2+}$ . *Radiation Research* **93**, 40-50.
- Taguchi, M., Baldacchino, G., Kurashima, S., Kimura, A., Sugo, Y., Katsumura, Y., Hirota, K., 2009a. Transient Absorption Measurement System using Pulsed Energetic ion. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 1169-1174.
- Taguchi, M., Kimura, A., Watanabe, R., Hirota, K., 2009b. Estimation of Yields of Hydroxyl Radicals in Water under Various Energy Heavy Ions. *Radiation Research* **171**, 254-263.
- Toburen, L. H., 2003. *Ionization and Secondary Electron Production by Fast Charged Particles*. In: Mozumder, A., Hatano, Y. (Eds.), *Charged-Particle and Photon Interactions with Matters, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 31-74.
- Waligórski, M. P. R., Hamm, R. N., Katz, R., 1986. The Radial Distribution of Dose around the Path of a Heavy Ion in Liquid Water. *Nuclear Tracks and Radiation Measurement* **11**, 309-319.
- Wyckoff, H. O., 1970. Linear Energy Transfer. *ICRU Report* **16**, 6-8.
- Yamaguchi, H., Uchihori, Y., Yasuda, N., Takada, M., Kitamura, H., 2005. Estimation of Yields of OH Radicals in Water Irradiated by Ionizing Radiation. *Journal of Radiation Research* **46**,

333-341.

- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Miyazaki, T., Murakami, T., 2008a. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 1. Measurements of Primary g Values as Track Segment Yields. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 439-446.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Maeyama, T., Murakami, T., 2008b. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 2. Extension of Primary Yield Measurements to Very High LET Values. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1224-1229.
- Yamashita, S., Katsumura, Y., Lin, M., Muroya, Y., Miyazaki, T., Murakami, T., Meesungnoen, J. and Jay-Gerin, J-P., 2008c. Water Radiolysis with Heavy Ions of Energies up to 28 GeV. 3. Measurement of  $G(MV^+)$  in Deaerated Methyl Viologen Solutions Containing Various Concentrations of Sodium Formate and Monte Carlo Simulation. *Radiation Research* **171**, 521-533.
- Zehavi, D. and Rabani, J., 1972. The Oxidation of Aqueous Bromide Ions by Hydroxyl Radicals. A Pulse Radiolytic Investigation. *Journal of Physical Chemistry* **76**, 312-319.
- Ziegler, J. F. and Biersack, J. P., 1985. The Stopping Power and Range of Ions In Solids, vol. 1, Pergamon Press, New York.

## 第 6 章

マルチチャンネル検出器を用いたイオンビームパルスラジ  
オリシスにおける過渡吸収スペクトルその場観測

この章ではイオンビームパルスラジオリシスの新しい体系として、フラッシュランプからの白色光を用いて、近紫外(240 nm)から近赤外(860 nm)の広い範囲でイオンビームパルス照射により生成する光吸収スペクトルの測定を試みた。一章においても述べたイオンビームパルスを用いた場合の問題点とその解決手法について、本章において詳しく説明する。さらに構築した体系によって NaBr 水溶液や KSCN 水溶液を用いた  $\cdot\text{OH}$  由来の活性種を観測し、それらの結果についても述べる。

本研究においても言えることであるが、これまでのイオンビームパルスラジオリシスによる研究においては、分析光として単一波長のレーザーが用いられている[Burns et al., 1977, 1981; Sauer et al., 1977, 1978a, b, 1983; Rice et al., 1982; Chitose et al., 1997, 1999a, b, 2001; Taguchi et al., 2009; Iwamatsu et al., 2011]。この理由は、イオンビームの電流値の小ささや透過率および照射領域に制限があるため、イオンビームパルスあたりの線量が電子線パルス比べて低く、生成する活性種の量が少ないためである。単一波長の測定では、反応全体の理解が制限される。これまでの報告[Chitose et al., 1997; Taguchi et al., 2009]でもスペクトルの測定は行われているが、個々の波長での測定を個別に行っており、一つのスペクトルを測定するのに長い時間を必要とする。イオンビームを用いる実験は主に加速器を用いるため、マシンタイムの時間制限などもあり、短い時間で効率的に多くのデータを取得する必要がある。そのため、イオンビームによって生成する活性種の光吸収連続スペクトルの白色光を用いた瞬時に測定可能なシステムの構築が期待されていた。本研究において構築した瞬時スペクトル測定が可能な体系の概略図を2章の図 2-7 に示している。基本的には本研究で用いたレーザー光源を Xe フラッシュランプへ、検出器をマルチチャンネル検出器に変更したものであるが、光源変更に伴い光学系の再構築などを行っており、体系の構築には光源の選定、検出器、光学系の構築などの課題を克服した。

## 6.1 スペクトル測定体系の構築

### 6.1.1 光源の選定

イオンビームで観測される吸光度は非常に小さく、小さい吸光度を観測するためには分析光強度が非常に強いことが必要であり、このことにより S/N 比を上げることが可能である。またイオンビームの信号測定には、光源自体の揺らぎが 0.1%程度である必要があり、発光時間が ns~ms オーダーで安定な強度が求められ、発光時間の長いフラッシュランプの白色光では上記の時間オーダーでの安定度を得ることが困難である。そこで現在入手可能な発光時間が  $\mu\text{s}$  程度で短い、強度としては高安定なフラッシュランプを用い、発光強度が最大となる数 10 ns を用いて測定を行った。

## 6.1.2 検出器の選定

本研究でのレーザーを用いた吸光度の時間挙動測定にはフォトダイオードを選定した。これは応答時間も数 ns から数 10 ns と比較的早く、シンプルな検出器であるためである。電子線と白色光を用いた測定においても、白色光をモノクロメータなどで分光した光をフォトダイオードに入射することで光強度を求めている[Kumagai et al., 2008]。しかし本研究においては多波長の光を同時に観測する必要がある。そこで、白色光を入射し、分光した光をマルチチャンネルで測定可能なPMA(Photonic Multichannel Analyzer, 浜松フォトニクス)を用いた。さらにこの装置にはゲート機能がついており、10 ns の短い時間幅から測定が可能となっており、その測定タイミングを調整することも可能である。

## 6.1.3 光学系の構築

図 6.1 に照射ポート内に設置した光学系概略図, 図 6.2 に光学系ステージ上の光源やレンズ類の写真を示す。フラッシュランプからの光は発散光であるため、まずレンズを用いて平行光にした。レーザーを用いた体系と同様に、分析光はサンプルに向かって斜めに入射させるため、その手前にレンズを設置し、その位置はサンプル直下に設置したミラー上で焦点となるように設置位置を調整した。入射光はレーザーの体系と同様に、イオンビーム軸に対して 20 度で入射するようにミラーの角度を 45 度に調整した。サンプル直下のミラーで反射した光は再度ミラーで反射することで、初めの光軸と等しくし、もう一枚レンズを設置することで再び平行光に調整した。

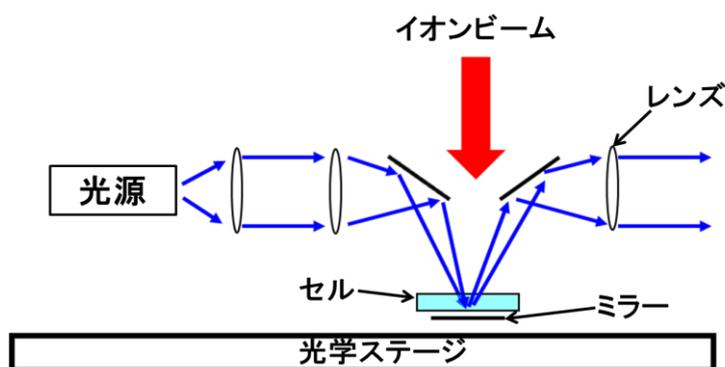


図 6.1 照射ポートに設置した光学系の概略図

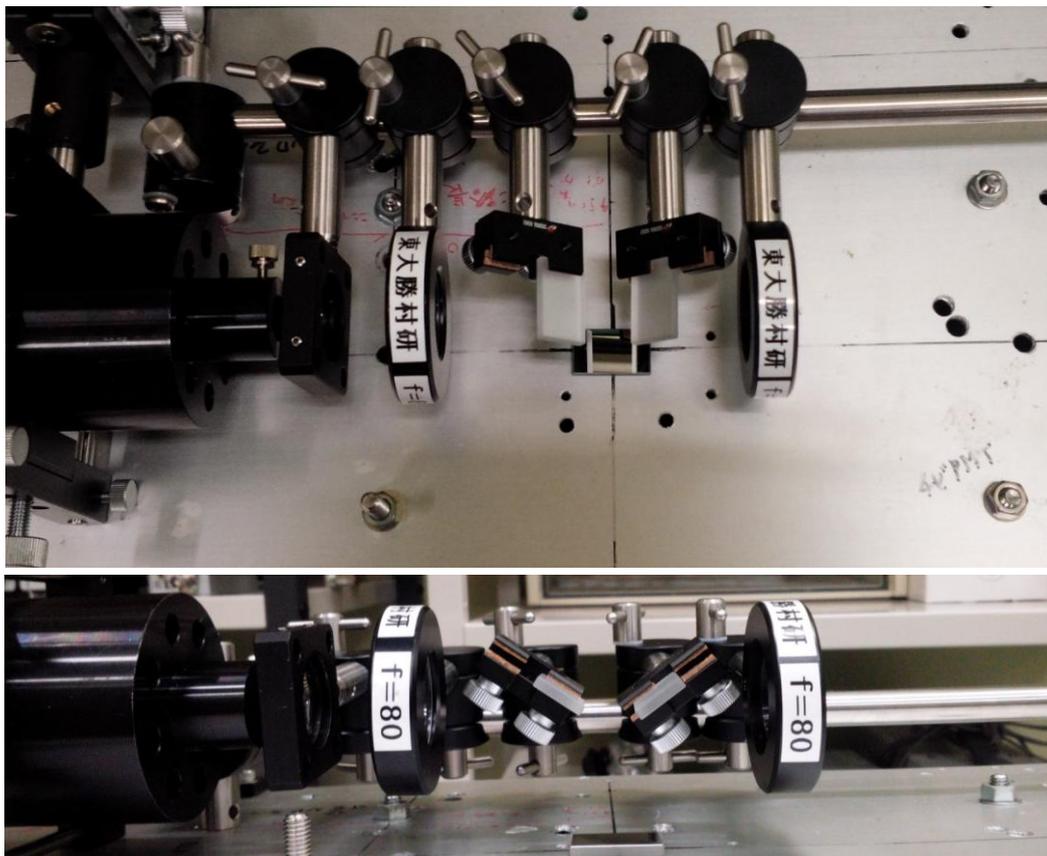


図 6.2 照射ポートに設置した光学系の上面写真(上)と正面写真(下)

照射室内に構築した測定体系の全体概要図を図 6.3 に示す. 上述の光学系ステージは図中に示したように, 照射ポートを囲んでいる小部屋の中に設置してある. 光学系ステージからの分析光はミラー①により小部屋の外に取りだされる. その後図 6.4 のように地面に設置したミラー④により, 照射室と入口付近を隔てるコンクリートの壁の裏まで誘送される. このように十分な距離をとり, コンクリートを挟む理由は, イオンビームパルス照射により生成する中性子や $\gamma$ 線によって PMA の測定信号にノイズが乗ることや, 装置自体の故障などを防ぐためである. 照射室内の実際の設置状況の写真を図 6.5 に示してある. 誘送された光はレンズによって絞られ, PMA の受光部(約  $\phi 1$  mm)に集められる. 集められた光は PMA 内で分光され, 191 から 960 nm の波長が 1024 ch に分解されて各波長の強度が瞬時に測定される. 2 章で示したようにディレイジェネレーターを用いてゲート幅の調節を行っており, PMA 装置の限界強度である 80000 counts 以下で十分な強度が得られ, かつ波長ごとの強度に大きな差がなくなるように, 実験毎にゲート幅を 10 - 50 ns の間で調節した. フラッシュランプの発光は発光開始からおよそ 3.5  $\mu$ s で最大値を取り, 数 10 ns 間維持されているため, ゲート幅調節の際は測定タイミングがこの区間に入るように, ディレイジェネレーターを用いて発光と検出のタイミングを合わせて調節を行った. 発光強度と測定のタイ

ミングと、イオンビームパルスの照射タイミングをディレイジェネレーターにより調節し、照射の有無と合わせて測定することで、イオンビームパルス照射由来の活性種の光吸収スペクトルを測定した。図 6.6 にこれらの時間調整システムの概略図を示している。パルスジェネレーター(PG)からのトリガー信号から 33.53  $\mu\text{s}$  後にイオンビームが照射開始され、パルス幅として与えた時間照射される。分析光に用いたフラッシュランプはトリガー信号入力から 6  $\mu\text{s}$  後に発光を開始し、その後 2.7  $\mu\text{s}$  後に発光ピーク値をとる。PMA の測定するタイミングとフラッシュランプの発光タイミングをディレイによって合わせ、それらのタイミングとイオンビームパルス照射のタイミングを制御することで、照射直後や一定時間経過後の光吸収スペクトル測定を行った。図 6.7 にフラッシュランプの光を直接入射させて観測(ゲート幅: 10 ns)したものと、実際の光学系を通過した後に観測された(ゲート幅: 50 ns)光強度のスペクトルを示す。フラッシュランプからの光のうち、これまでのスペクトル測定の報告では実施されていない近紫外の領域の光強度も、フラッシュランプからの発光波長の紫外領域のロスを少なくできていることがわかる。直接観測に比べて実際の光学系での観測の方が近紫外部の強度が大きい理由は、本研究において測定したラジカルが 250 – 600 nm で観測されると予想されることを考慮し、600 nm 以上の波長を犠牲にして目的とする波長の強度を、ゲート幅と光学系を調整することによって最適化したためである。

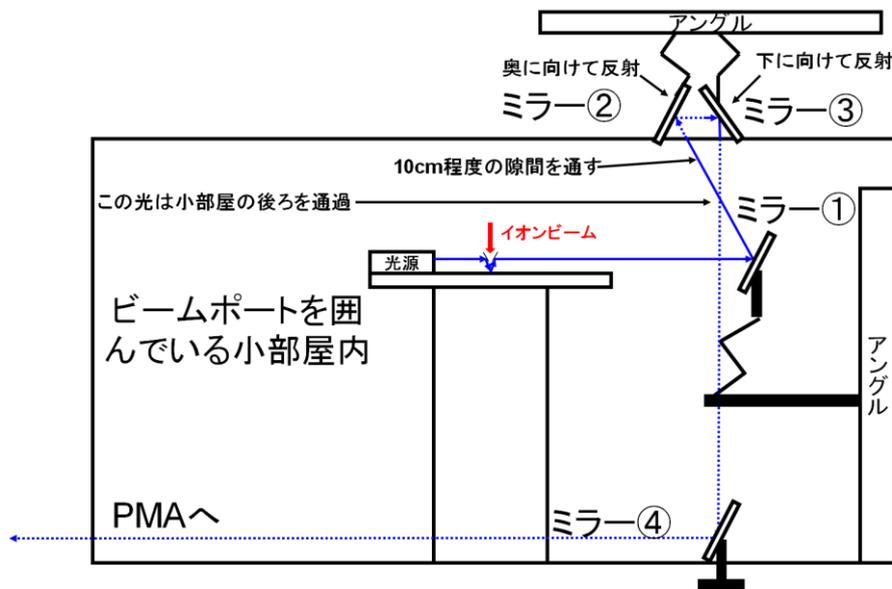


図 6.3 照射ポート付近の光学系の概略図(正面)

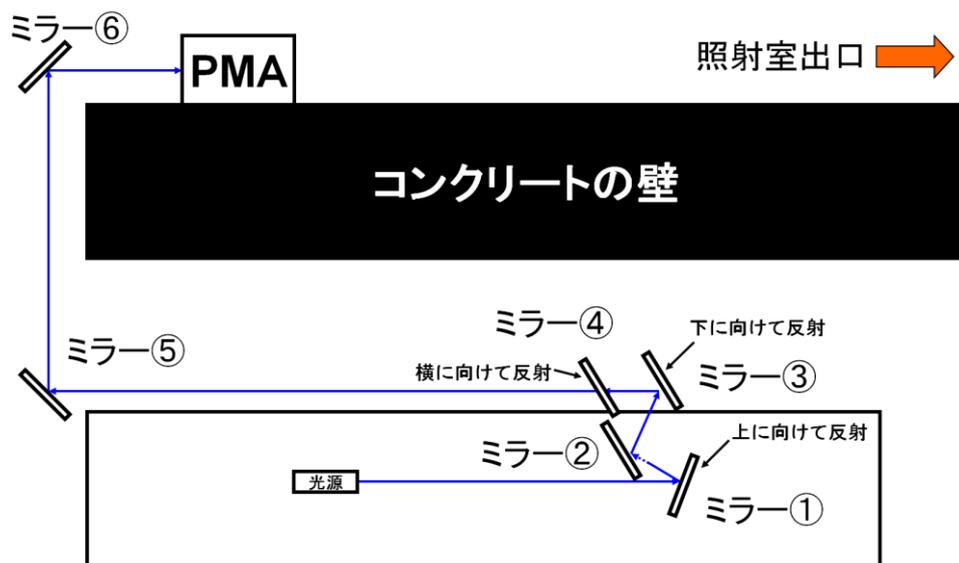


図 6.4 照射室内全体の光学系の概略図(上面)

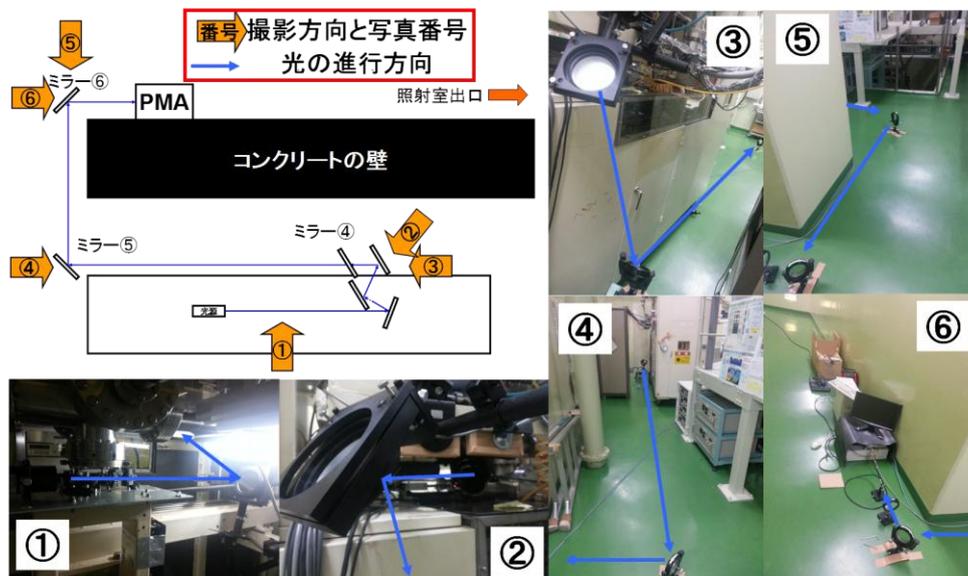


図 6.5 室内の光学系の写真

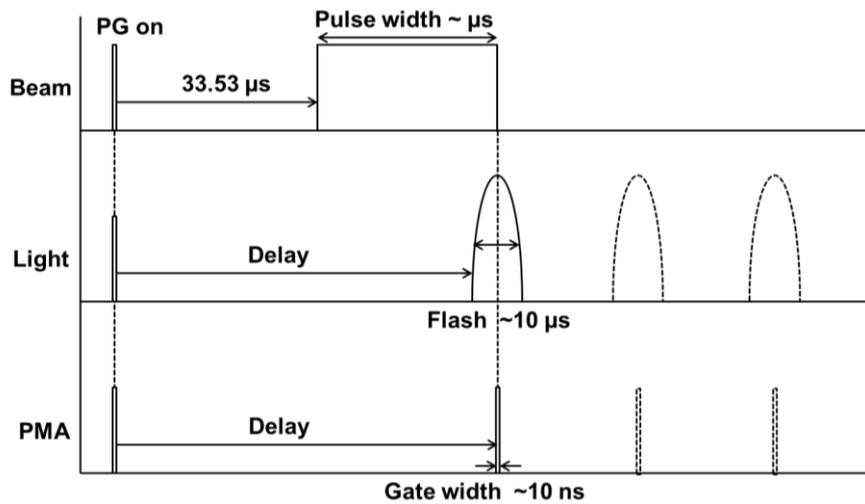


図 6.6 吸光度測定におけるディレイ時間調整によるフラッシュランプ、PMA 測定のゲート幅およびイオンビーム照射のタイミング制御のイメージ図

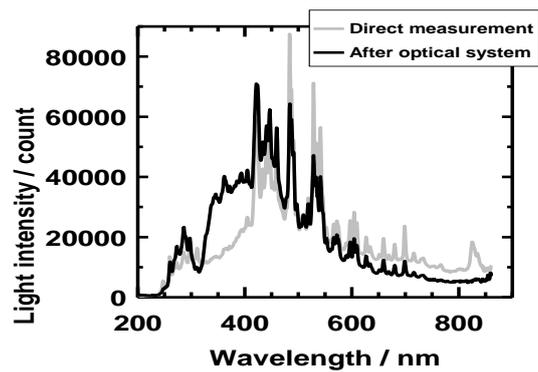


図 6.7 吸光度測定に用いた分析光の直接観測(Gray)と実際の光学系での観測(Black)

## 6.2 KSCN 水溶液によるスペクトル観測

構築した光学系を用いてパルス照射直後の吸収スペクトルを観測した。N<sub>2</sub>O 飽和した 100 mM の KSCN 水溶液へ 50 μs のパルス幅で 11.4 MeV/u の He イオンを照射したところ、図 6.8 のようにパルス照射直後に 480 nm 付近にピークをもつ光吸収が観測された。測定はアベレージを行って観測を行い、ここでは測定アベレージと呼ぶ。測定アベレージの回数が多ければ多いほど S/N 比が上がり、観測される信号が綺麗になるが、本研究では既に述べたようにサンプルのリフレッシュが不可能であり、測定アベレージを取ることで蓄積物の影響が考えられる。そのため、照射間隔をラジカル反応が落ち着く 1 秒程度として測定を行った。これによって得られた結果が図 6.8 である。得られた結果のデータポイント数は 1024 ポイントであるため、データ間隔は 0.75 nm である。この測定では測定アベレージ回数は 4 回にとどめ、同条件の測定を複数回実施し、得られた複数個のデータを平均化した。隣あう複数個のデータの平均を取り、平均を取ったデータ個数の影響を図 6.8 に示す。これをポイントアベレージと呼ぶ。4 点アベレージしたデータはポイントアベレージ無しのデータとほぼ同じスペクトル形状と言えるが、9 点アベレージしたデータは元の結果に比べてスペクトル形状自体に影響があることが分かる。PMA 装置自体の分解能はカタログ値で 3 nm であり、4 点平均した場合のデータポイント間隔も 3 nm であるため、データのポイントアベレージはせいぜい 4 点アベレージまででとどめることとした。

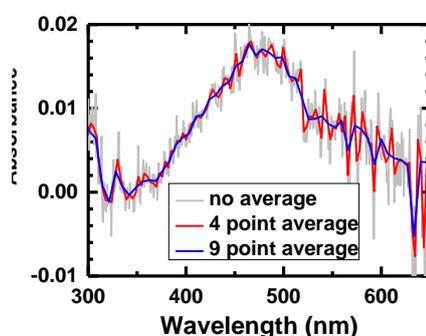


図 6.8 50 μs の He イオンのパルス照射で観測された吸光度の複数点平均によるスペクトル形状への影響。

図 6.9 のように観測された吸収スペクトルのピーク波長とスペクトル形状は、報告されている (SCN)<sub>2</sub><sup>•-</sup> と一致した [Hug, 1981; Milosavljevic and LaVerne, 2005]。したがって、観測された吸収は <sup>•</sup>OH と SCN<sup>-</sup> との反応で生成する (SCN)<sub>2</sub><sup>•-</sup> に由来すると考えられる。N<sub>2</sub>O 飽和した 100 mM の KSCN 水溶液中では、<sup>•</sup>OH は SCN<sup>-</sup> と以下のように反応する [Buxton et al., 1995; Milosavljevic et al., 2005]。





これらの反応から、生成する $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ の量は捕捉された $\bullet\text{OH}$ の量に依存することがわかる。イオンビームパルス照射が $\mu\text{s}$ オーダーであるのに対し、本研究の4章で用いた電子線パルス照射は数 $10\text{ ns}$ 程度であるが、イオンビームで観測された吸光度は、サンプルは異なるものの、図4-3で示した電子線パルス照射で観測されるものに比べて小さいことがわかる。イオンビームのパルス内の線量率は電子線の実験に比べると低かった。例えば、 $\text{He}$ イオンのパルス当たりの線量率は、他の領域に比べて比較的線量の高いビームスポットの中心付近でおよそ数 $10\text{ Gy}/50\ \mu\text{s}$ パルスである[Iwamatsu et al., 2011]。一方、4章より電子線の場合は数 $10\text{ Gy}/10\text{ ns}$ パルスである。 $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ の収率は電子線では同条件で5.0程度であるのに対し[Buxton et al., 1995]、イオンビームでは1.0程度と低い[Chitose et al., 1997]。これについては、 $\bullet\text{OH}$ が $\text{SCN}^-$ によって捕捉される $1\text{ ns}$ の時間スケールより以前に電子線ではほとんど減少しないが、イオンビームの場合は収率が $\text{He}$ の場合1.0 - 2.0程度減少することに加え[Kreiple et al., 2009] [El Omar et al., 2011]、5章で言及したように、イオンビームではパルス幅が長いほどパルス内での減少反応の影響が大きくなり収率が低くなる点、および5章で述べたように $\bullet\text{OH}$ が捕捉された量に比べ実際に生成する $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ の量が、反応中間体同士の反応により減少している[Chitose et al., 1997]という理由が挙げられる。また光路長もイオンビームの方が電子線に比べて短い。イオンビームの場合、光路長はイオンの飛程から算出しており、5章で言及した実効的な光路長やTRIM[Ziegler et al., 1985]の計算結果などから、 $\text{He}$ イオンの場合は $3\text{ mm}$ 程度、 $\text{Ne}$ イオンに至っては $0.7\text{ mm}$ 程度である [Taguchi et al., 2009]。それに対し、電子線パルスラジオリシスでの光路長は照射サンプルセルに依存するが、多くの場合数 $\text{ cm}$ 程度である。さらに生成濃度は収率と線量に依存する。よって、2章で示した式2-1のLambert Beer式や、式2-5の濃度、 $G$ 値および線量の関係式より、吸光度は濃度と光路長に依存するため、イオンビームで観測される吸光度は電子線にくらべ非常に小さくなると理解できる。

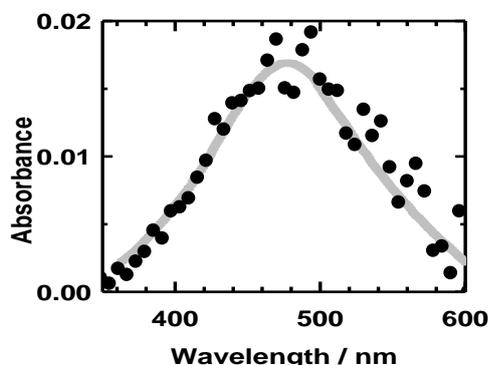


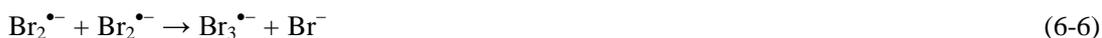
図 6.9  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した  $100\text{ mM}$  の  $\text{KSCN}$  水溶液への  $50\ \mu\text{s}$  の  $\text{He}$  イオンのパルス照射直後に観測された吸光度(Symbol)と  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  の報告値(Gray line) [Hug, 1981]

### 6.3 NaBr 水溶液によるスペクトル観測

N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液に対しても、KSCN 水溶液に照射した 11.4 MeV/u の He イオンビームと同じビーム条件の 50 μs のパルス幅で He イオンを照射したところ、図 6.10 のようにパルス照射終了直後に 360 nm と 260 nm 付近にピークをもつ光吸収が観測された。KSCN 水溶液で観測された (SCN)<sub>2</sub><sup>•-</sup> と同様に、4 章で示した電子線で観測される吸光度に比べて非常に小さかったが、この要因は KSCN の場合と同じ理由で解釈できる。観測された光吸収のピーク波長は報告されている Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> と Br<sub>3</sub><sup>-</sup> [Lampre et al., 2013; Mirdamadi-Esfahani et al., 2009] のピーク波長と一致している。Br<sub>3</sub><sup>-</sup> の吸収スペクトルは 350 nm まで存在しており、260 – 360 nm の間は吸収の重なりの影響が考えられるためスペクトル形状の評価は困難であるが、Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の右肩、つまり 360 – 500 nm の形状は報告値と一致している。N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中で Br<sup>-</sup> は <sup>•</sup>OH と以下のように反応する [Kelm and Bohnert, 2004].



Br<sub>3</sub><sup>-</sup> は以下に示す Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> の不均化反応によって生成する。



上述のようにイオンビームではパルス幅内で反応中間体同士の反応が示唆されており、4 章で示した BrOH<sup>•-</sup> 同士の反応や Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> 同士の反応が起こっていると考えられる。実際観測されたスペクトル上での 260 nm 付近にピークがあることから、照射により生成した Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> がパルス幅内で反応し Br<sub>3</sub><sup>-</sup> が生成したためと考えられる。よって観測されたものは Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> と Br<sub>3</sub><sup>-</sup> であると言える。Br<sub>3</sub><sup>-</sup> には以下の平衡反応が存在し、Br<sup>-</sup> の濃度によって Br<sub>2</sub> と Br<sup>-</sup> に解離する。



この平衡反応は Br<sup>-</sup> の濃度が薄い濃度の場合は左側に偏り、Br<sub>3</sub><sup>-</sup> が時間とともに減少する [Wang et al., 1994]. イオンビームパルス照射の後に観測されたピーク値の割合は図 6.10 に示したように Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> : Br<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2 : 1 であった。Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> は N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中では数 10 ns の時間スケールで生成する。数 10 μs の時間スケールでの生成収率 [Balcerzyk et al., 2011] と Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> と Br<sub>3</sub><sup>-</sup> のモル吸光係数 ε(Br<sub>2</sub><sup>•-</sup>) = 9900 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> および ε(Br<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 40600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> [Lampre et al., 2013]. から見積もった吸光度の割合は実験で観測された割合と等しかった。よって N<sub>2</sub>O 飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中ではパルス照射直後において <sup>•</sup>OH と Br<sup>-</sup> の反応 [Kelm and Bohnert, 2004] によって生成した Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> と Br<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸収が観測されたといえる。

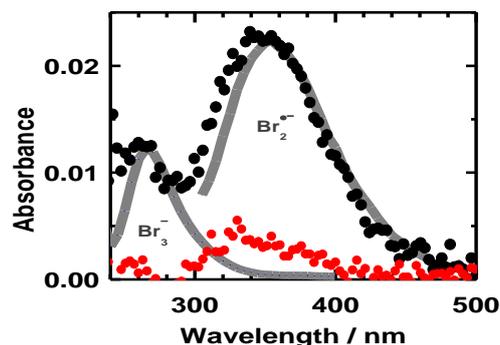


図 6.10  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への 50  $\mu\text{s}$  の He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度(Black)と 100  $\mu\text{s}$  後に観測された吸光度(Red)および  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  [Lampre et al., 2013]および  $\text{Br}_3^-$  [Mirdamadi-Esfahani et al., 2009]の報告値

KSCN 水溶液中や NaBr 水溶液中でイオンビームパルス照射直後に観測された吸収は、上に示した He イオン以外の C や Ne イオンを用いても観測されている。イオンビームをパルス照射する前には吸収は存在せず、図 6.11, 6.12 および 6.13 に示すようにパルス照射によりパルス幅とともに増加し、その後パルス照射直後から時間とともに減少した。また、パルス照射にともなう吸光度の増加率はパルス幅増加とともに減少した。これはレーザーを用いたパルスラジオリシス実験でも観測されており、5.1.4 にも示しているようにイオン種によらず観測されている。吸光度は既に示したように、照射により生成した化学種の濃度と対応し、照射とともに濃度が増加すると理解できる。本研究で観測される化学種の  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  や  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  は不均化反応により減少するため、反応速度論から濃度が増加することで反応速度が早くなる。よってパルス照射とともに生成濃度が増加した結果、減少反応の影響がパルス幅内で観測されるに至ったと考えられる。また、他の可能性として上記の化学種に至るまでの反応中間体同士の反応によるこれらの化学種の生成濃度の減少も上げられ、これについては 4 章で言及しているほか、これまでも報告されている [Chitose et al., 1997; Baldacchino et al., 2006].

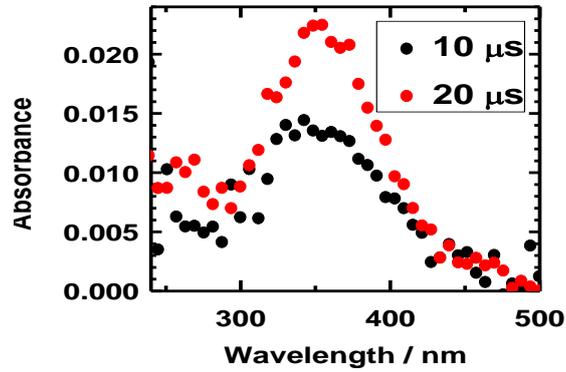


図 6.11  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液への He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度のパルス幅依存性

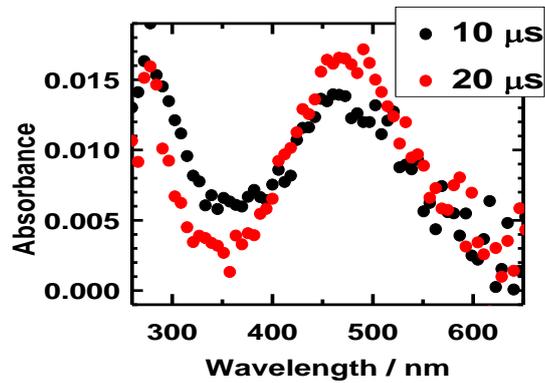


図 6.12  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 100 mM の KSCN 水溶液への He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度のパルス幅依存性

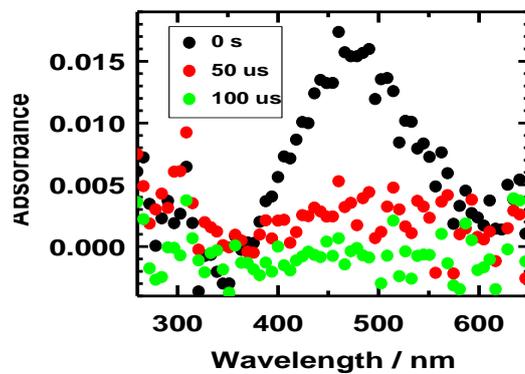


図 6.13  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 100 mM の KSCN 水溶液への He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度のパルス幅依存性

#### 6.4 スペクトル測定体系を用いた活性種観測の可能性

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 100 mM の KSCN 水溶液への 11.4 MeV/u の He イオン照射において、測定自体のアベレージ回数を増加させることにより、図 6.14 のように 350 nm 以下に吸収が観測された。吸光度はアベレージ回数が大きくなるにつれて増加し、その大きさはアベレージ回数に比例した。472 nm の  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  由来の吸収はアベレージ回数に関係なく一定であった。Before pulse の測定は未照射状態でのベースライン測定であり、4 回の測定アベレージでイオンビームを照射開始する 10  $\mu\text{s}$  前で測定を行っているが、その条件でも 300 nm 以下に吸収が観測されている。この吸光度は図 6.15 のように再現性もあり、さらに時間とともに数 10  $\mu\text{s}$  の時間スケールで減少することが確認されている。吸光度測定は 2 章で既に示した通り、ビーム照射や発光の有無を使い分けることで照射由来の真の信号を測定している。測定の順番はイオンビームと分析光について、①バックグラウンド、②照射に伴うノイズ、③シグナル（分析光のみ）、④シグナル（照射に伴い変化した分析光）である。アベレージの手法はそれぞれの手順を複数回行っている。照射による吸光度への影響は上記の②が③の測定に影響を与える。時間とともに減少することから、②で生成した化学種が③で分析光の初期光強度と④の測定、つまり数秒程度残っており、その影響で吸収が観測されたものと考えられる。いずれにしてもアベレージ回数が増えることで生成量が増えるということは、 $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  由来で生成する化学種の可能性が高い。これまでの電子線パルスラジオリシスによる報告では報告されていない。スペクトルピークがその場測定による観測されるようになったこともスペクトル測定が可能な体系が構築できたことに由来し、このようにイオンビーム照射による過渡吸収スペクトル測定が成功した意義が非常に大きいことがわかる。

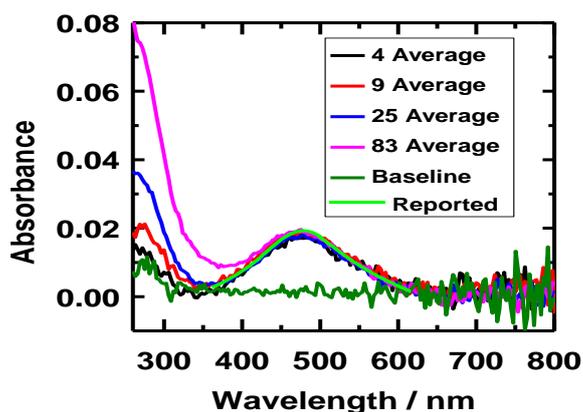


図 6.14  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 100 mM の KSCN 水溶液への He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度の積算回数依存性

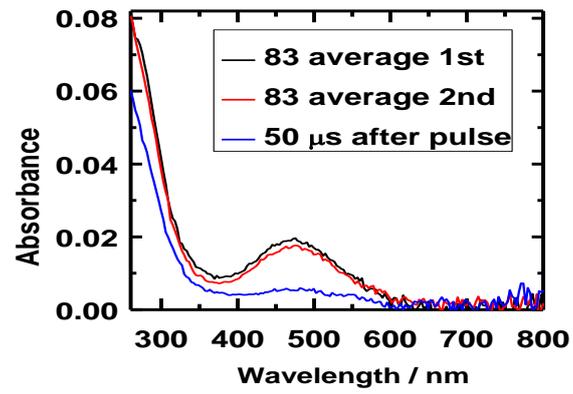


図 6.15 N<sub>2</sub>O 飽和した 100 mM の KSCN 水溶液への He イオンのパルス照射直後に観測された吸光度の 83 回積算の再現性と照射直後から 50 μs 後の吸光度

## 第6章 参考文献

- Balcerzyk, A., LaVerne J.A., Mostafavi, M., 2011. Direct and Indirect Radiolytic Effects in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Bromide. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 4326–4333.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.-P., Pin, S., Rémita, S., Abedinzadeh, Z., Deycard, S., Balanzat, E., Bouffard, S., Gardès-Albert, M., Hickel, B., Mialocq, J.-C., 2003. A Nanosecond Pulse Radiolysis Study of the Hydrated Electron with High Energy Carbon Ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **209**, 219-223.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.P., Pin, S., Abedinzadeh, Z., Deycard, S., Balanzat, E., Bouffard, S., Gardes-Albert, M., Hickel, B., Mialocq, J.C., 2004. A Nanosecond Pulse Radiolysis Study of the Hydrated Electron with High Energy Ions with a Narrow Velocity Distribution. *Chemical Physics Letters* **385**, 66–71.
- Baldacchino, G., Vigneron, G., Renault, J.P., Le Caer, S., Pin, S., Mialocq, J.C., Balanzat, E., Bouffard, S., 2006. Hydroxyl Radical Yields in the Tracks of High Energy  $^{13}\text{C}^{6+}$  and  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  Ions in Liquid Water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **245**, 288–291.
- Baldacchino, G., and Katsumura, Y., 2010. Chemical Processes in Heavy Ion Tracks. In: Wishart, J.F., Rao, B.S.M. (Eds.), *Recent Trends In Radiation Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, pp.255–277.
- Burns, W. G., May, R., Buxton, G. V., Tough, G. S., 1977. Yield and Decay of the Hydrated Electron in Proton Tracks-A Pulse Radiolysis Study. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **63**, 47-54.
- Burns, W. G., May, R., Buxton, G. V., Wilkinson-Tough, G. S., 1981. Nanosecond Proton Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions Part 2. - Improved Measurements and Isotope Effects. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **77**, 1543-1551.
- Buxton, G. V. and Stuart, C. R., 1995. Re-evaluation of the Thiocyanate Dosimeter for Pulse Radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**, 279–281.
- Buxton, G. V., 2003. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. In: Mozumder, A., Hatano, Y. (Eds.), *Charged-Particle and Photon Interactions with Matters, Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 331–363.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Zuo, Z., Domae, M., Ishigure, K., Murakami, T., 1997. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Helium Ion Beams - Yield of  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  Formed by Scavenging  $\bullet\text{OH}$  As a Function of  $\text{SCN}^-$  Concentration. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 3939–3944.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Zuo, Z., Murakami, T., 1999b. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Helium Ion Beams 2-Yield of  $\text{SO}_4^-$  Formed by Scavenging Hydrated

- Electron as a Function of  $S_2O_8^{2-}$  Concentration. *Radiation Physics and Chemistry* **54**, 385-391.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Zuo, Z., Murakami, T., LaVerne, J. A., 1999a. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Helium Ion Beams. 3. Yields of OH Radicals and the Sum of  $e^-_{aq}$  and H Atom Yields Determined in Methyl Viologen Solutions Containing Formate. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 4769-4774.
- Chitose, N., Katsumura, Y., Domae, M., Cai, Z., Muroya, Y., Murakami, T., LaVerne, J. A., 2001. Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulsed Ion Beams. 4. Product Yields for Proton Beams in Solutions of Thiocyanate and Methyl Viologen/Formate. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 4902-4907.
- El Omar, A.K., Schmidhammer, U., Jeunesse, P., Larbre, J. P., Lin, M., Muroya, Y., Katsumura, Y., Pernot, P., Mostafavi, M., 2011. Time-Dependent Radiolytic Yield of  $\bullet OH$  Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 12212–12216.
- Hug, G.L., 1981. Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution. Radiation Chemistry Data Center, Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame.
- Iwamatsu, K., Taguchi, M., Sugo, Y., Kurashima, S., Katsumura, Y., 2011. Concentration and Incident Energy Dependences of Transient Species in Water by  $H^+$  Ion Irradiation. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **36**, 329–332.
- Kelm, M. and Bohnert, E., 2004. A Kinetic Model for the Radiolysis of Chloride Brine, its Sensitivity against Model Parameters and a Comparison with Experiments, *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe*
- Kreipl, M. S., Friedland, W., Paretzke, H. G., 2009. Time- and Space-resolved Monte Carlo Study of Water Radiolysis for Photon, Electron and Ion Irradiation. *Radiation and Environmental Biophysics* **48**, 11-20.
- Kumagai, Y., Lin, M., Lampre, I., Mostafavi, M., Muroya, Y., Katsumura, Y., 2008. Temperature Effect on the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with a Metallic Cation in Deuterated Water. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1198–1202.
- Lampre, I., Marignier, J.L., Mirdamadi-Esfahani, M., Pernot, P., Archirel, P., Mostafavi, M., 2013. Oxidation of Bromide Ions by Hydroxyl Radicals: Spectral Characterization of the Intermediate  $BrOH^{\bullet-}$ , *Journal of Physical Chemistry A*. **117**, 877-887
- LaVerne, J. A., 2004. Radiation Chemical Effects of Heavy Ions. In: Mozumder, A. and Hatano, Y.(Eds.), Charged Particle and Photon Interactions with Matter, Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 403-429.
- Lin, M., Archirel, P., Oanh, N.T.V., Muroya, Y., Fu, H., Yan, Y., Nagaishi, R., Kumagai, Y., Katsumura, Y., Mostafavi, M., 2011. Temperature Dependent Absorption Spectra of  $Br^-$ ,  $Br_2^{\bullet-}$ , and  $Br_3^-$  in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 4241-4247.

- Milosavljevic, B. H., and LaVerne, J. A., 2005. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solution. *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 165–168.
- Mirdamadi-Esfahani, M., Lampre, I., Marignier, J.L., Waele, V.D., Mostafavi, M., 2009. Radiolytic Formation of Tribromine ion  $\text{Br}_3^-$  in Aqueous Solutions, a System for Steady-state Dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 106-111.
- Mostafavi, M. and Lampre, I., 2010. An overview of solvated electrons: Recent advances. In: Wishart, J.F., Rao, B.S.M. (Eds.), *Recent Trends In Radiation Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, pp.21–58.
- Rice, S. A., Playford, V. J., Burns, W. G., Buxton, G.V., 1982. Nanosecond Proton Pulse Radiolysis, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 1240-1243.
- Sauer, M. C., Schmidt, K. H., Hart, E. J., Naleway, C. A., Jonah, C. D., 1977. LET Dependence of Transient Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with Deuterons and  $\alpha$  Particles, *Radiation Research* **70**, 91-106.
- Sauer, M. C., Schmidt, K. H., Jonah, C. D., Naleway, C. A., Hart, E. J., 1978a. High-LET Pulse Radiolysis  $\text{O}_2^-$  and Oxygen Production in Tracks. *Radiation Research* **75**, 519-528.
- Sauer, M. C., Hart, E. J., Naleway, C. A., Jonah, C. D., Schmidt, K. H., 1978b. Pulse Radiolysis with  $^2\text{H}^+$  and  $^4\text{He}^{2+}$ . Fast and Slow Formation of  $\text{Fe}^{3+}$  in Acidic  $\text{Fe}^{2+}$  Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **82**, 2246-2248.
- Sauer, M. C., Jonah, C. D., Schmidt, K. H., Naleway, C. A., 1983. LET Dependences of Yields in the Pulse Radiolysis of Aqueous Systems with  $^2\text{H}^+$  and  $^4\text{He}^{2+}$ . *Radiation Research* **93**, 40-50.
- Taguchi, M., Baldacchino, G., Kurashima, S., Kimura, A., Sugo, Y., Katsumura, Y., Hirota, K., 2009. Transient Absorption Measurement System using Pulsed Energetic Ion. *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 1169–1174.
- Wang, T. X., Kelley, M. D., Cooper, J. N., Beckwith, R. C., Margerum, D. W., 1994. Equilibrium, Kinetic, and UV-spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species. *Inorganic chemistry* **33**, 5872-5878.
- Ziegler, J. F. and Biersack, J. P., 1985. *The Stopping Power and Range of Ions In Solids*, vol. 1, Pergamon Press, New York.



# 第 7 章

## 結論

## 7.1 まとめ

本研究ではまず水分解の主要な生成物である $\cdot\text{OH}$ のプロープとして用いられる $\text{Br}^-$ について、電子線パルスラジオリシスとスパー拡散モデルシミュレーションを用いた解析によりスパー内での水分解ラジカルとの反応を精査し、実験結果を精度よく再現できる反応セットを構築した。その後 10 MeV/u 程度のイオンビームを用いたパルスラジオリシスとトラック拡散モデルシミュレーションを用いた解析により、水分解ラジカルのイオントラック内挙動について、イオンの種類やエネルギーによって異なるラジカル挙動についての知見を深めることができた。またイオンビーム照射特有の反応挙動解析に非常に有用な、白色光源を用いたイオンビームパルスラジオリシスによる過渡生成物の吸収スペクトルその場測定を構築し、イオン照射により生成する活性種を瞬時に測定可能となった。以下に具体的なまとめを示す。

電子線パルスラジオリシスを幅広い濃度(0.9-900 mM)の NaBr 水溶液試料を用いて実施し、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応で生成する過渡生成物である、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  や  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の挙動を観測した。観測された結果とスパー拡散モデルシミュレーションによりスパー内での反応挙動を解析した。観測されたスペクトル形状の結果とこれまでの報告から、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応でまず  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  が生成し、 $\text{BrOH}^{\cdot-}$  から  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成するスキームが 2 つ存在し、それらが  $\text{Br}^-$  の濃度により変化することがわかった。これまでに報告されている  $\text{Br}^-$  系の反応セットを最適化して用いたスパー拡散モデルシミュレーションでは幅広い濃度条件、特に高濃度条件での計算結果が過大評価となり実験結果を再現できなかった。高濃度条件では $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応がスパー内で起こり、生成する  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  がスパー内で不均化反応を起こすことが示唆され、この反応を考慮した反応セットを用いることで幅広い濃度条件での実験結果を再現することが可能となり、スパー内での反応を精度よく再現できる反応セットを得ることができた。

H, He, C, Ne イオンの異なるイオン種の入射エネルギーを変化させたイオンビームパルスラジオリシスを幅広い濃度条件(0.09-900 mM)の NaBr 水溶液試料で実施した。イオンの原子番号増加、および入射エネルギー減少に伴い、パルス照射直後の吸光度から得られる  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成収率が減少した。これはイオンの原子番号増加、および入射エネルギー減少に伴い水分解活性種初期分布密度が増加したため、 $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応より前に起こるラジカル同士の反応量が増加したことを反映している。 $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の生成収率は NaBr 水溶液濃度とともに減少した。これは NaBr 水溶液濃度が 900-0.09 mM に減少することで $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応時間スケールが 0.1 ns $\sim$ 1  $\mu\text{s}$  と変化し、捕捉反応以前のトラック内での $\cdot\text{OH}$  減少量が増加したことを反映している。またイオンビームパルス照射直後からの吸光度の減衰速度はイオンの原子番号増加、またエネルギー減少とともに増加した。これはイオンの原子番号増加、および入射エネルギー減少によりラジカル生成密度が増加したことを示している。さらにイオンビームの電流値を変化させた場合は電流値増加とともに減少速度が増加した。これは電流値が増加することでイオンの入射粒子数が増加し、トラック間の距離が短くなったこ

とによるトラック同士のオーバーラップの影響が表れており、トラック内ラジカルの広がりやパルスラジオリシス解析では重要であることを示している。さらにトラック拡散モデルシミュレーションを用いてトラック内のラジカル挙動を解析した。ラジカル初期分布モデルは Magee and Chatterjee らの報告を用いており、初期分布により変化するラジカル収率および濃度分布の時間挙動を計算した。トラック拡散モデルシミュレーションを用いてパルス照射を模擬し、イオンビームパルスラジオリシスによって得られた異なるイオン種の生成濃度や時間挙動が全体的に概ね再現されていることを示した。トラック拡散モデルシミュレーションを異なるイオン種、エネルギーで実施し、1 ns 以下の早い時間でトラックの中心付近の反応が激しく起こり収率が減少し、その減少量がイオン種やエネルギーに依存し、その後はトラック全体で反応が進むことを示した。さらに $\cdot\text{OH}$  と  $\text{Br}^-$  の反応により生成する  $\text{BrOH}^\bullet$  が電子線とスパー拡散モデルシミュレーションで示唆されたように不均化反応で減少することに加え、 $\text{H}^+$ との反応でも同じ時間スケールで減少することなど、電子線では起こらない反応がイオン照射では起こっており、収率に影響していることが示された。

特異的なイオンビーム照射に由来する反応挙動の全体像を解明する手法として非常に有効であるが、これまでに行われていないイオンビームパルスラジオリシスによるスペクトルその場測定を構築し、スペクトルの時間変化を測定することに成功した。本研究で用いた NaBr 水溶液に加え、 $\cdot\text{OH}$  のプローブとして有名であり、パルスラジオリシスにおいて広く用いられている KSCN 水溶液も使用し、イオンビームパルス照射とともに生成する  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  や  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  などの活性種の連続スペクトルを観測した。さらにパルス幅に伴う増加や照射直後からの減衰などのスペクトルの時間挙動の観測が可能となった。

## 7.2 今後の課題と展望

本研究において、イオンビームパルスラジオリシスを用いて水分解ラジカルの時間挙動を直接観測し、核子あたりのエネルギーが 10 MeV/u 程度の異なるイオン種を用い、入射エネルギーを変化させることで変化するラジカルの収率やその時間挙動について解析した。サイエンティフィックな興味としてはエネルギーやイオン種を変化させることで、トラックの径やトラック内へのエネルギー付与量の変化によるラジカル初期密度変化により、収率がどのように変化するかという系統的な実験データとして得られたところにある。パルスラジオリシスはラジカルの時間挙動を直接観測できることから、ラジカル挙動を解明するには非常にパワフルなツールである。しかしその時間分解能はパルス幅に大きく依存しており、さらにはイオンビームの場合は加速器の性能、ビームのエネルギーや強度および形状に大きく左右され、現状では  $\mu\text{s}$  から ns 程度が限界である。本研究においては主に  $\mu\text{s}$  のパルスを用いており、サンプルの濃度を変化させることで捕捉時間を調整し、より早い時間の情報を抽出した。直接観測した収率は  $\mu\text{s}$  の時間スケールであるが、反応解析により、

•OH の捕捉から  $\text{Br}_2^{\bullet}$  の生成に至る反応経路での収率のロスはいオン種に依存しないため、捕捉した•OH の量をそのまま反映していることから、ns オーダーの時間情報が得られていると考えられる。本研究で用いた 90 mM の NaBr 水溶液の場合、捕捉反応はおよそ 1 ns であり、 $\text{Br}_2^{\bullet}$  の生成時間は 50 ns である。反応速度論的には濃度が濃くなればより早い時間情報が得られるが、数~10 数 M 程度の濃度が限界であり、捕捉時間としては数 10 ps オーダーである。mM 以上の高濃度条件ではイオン強度の影響があり、M オーダーでは適用範囲外である。また M オーダーでは放射線による溶質への直接効果による扱いも注意深く精査する必要があり、実験系としても複雑であり、モデル化による評価も困難であることから、捕捉剤を用いた実験では 1 ns より以前の評価は難しいのが現状である。そこで早い時間スケールの議論はシミュレーションを用いた解析が必要となってくる。本研究で用いたトラック拡散モデルシミュレーションは、低 LET 放射線での議論で確立されているスパー拡散モデルシミュレーションの概念を用いたものである。そのため、スパー拡散モデル同様に、ラジカルの不均一分布を連続分布としてとらえていることや、ラジカルの初期分布が任意となり、イオンビームで特有な現象である多重イオン化や thermal spike などの効果を包括的に考慮する形で初期分布を与えることになる。さらにトラック中心部のエネルギー付与量が非常に多い場合、トラック中心部の活性種初期濃度が上がり、単純計算で水分子の分子数に近づく、または分子数より多く生成することになり不都合が生じる。この適用限界はイオンの種類やエネルギーに依存するため定量的な明示は困難である。また、本研究で用いた  $\mu\text{s}$  のパルス幅となると、複数のイオンの打ち込みによるオーバーラップの効果も考慮し、さらにはそれらの時間差についても精査する必要がある。さらに実際のイオンビームが通った飛跡上にラジカルが生成するが、その生成する時間のずれもイオンの入射スピード、物質中を進むスピード、2 次電子のスピードなどにより実際には 1 つのトラック内でも微妙なずれが生じており、特にスピードが遅くなる飛程末端のブラッグピークでは非常にスピードも遅い。したがって 1 つのトラック内での反応をオンラインで時間挙動の観測が行えると非常に有意義であるが、純粹に一つのトラック内の反応を観測することは現状では困難であり、本研究で観測されたものはトラックのオーバーラップの影響を含む結果である。よって 1 つのトラック内での反応(Intra-track reaction)と付近のトラックとの裾野同士のオーバーラップによる反応(Inter-track reaction)の両者の影響を丁寧に扱った。イオンビームの線量率が低ければトラック間が広くなり、1 つのトラックで議論可能であるが、高線量化によりトラックのオーバーラップを考慮する必要がある。これについてはトラックの径と裾野の濃度と時間スケールに依存し、線量率がパラメータとなるため、実験条件を再現した条件でシミュレーションを実施した。実験により観測されるものは  $\mu\text{s}$  の時間情報であるが、実際には ns オーダーのパルス照射による活性種生成をマクロにとらえて観測しており ns の反応の積算を観測している。オーバーラップの効果を考慮し、積算効果を考慮することでパルス照射の再現が可能であったことから、トラック拡散モデルシミュレーション自体の妥当性も示してある。しかし、本研究で用いたエネルギー領域は 10 数 MeV/u

程度であり、イオン種も一番重いもので Ne イオンであることから、さらに高いエネルギーや重いイオン種においてもトラック拡散モデルシミュレーションが適応可能かについてはさらに吟味する必要がある。物質へのイオンビーム照射効果は、1つ1つのイオンにより生成するトラック内の反応が系内で随所に起こり、それらが積み重なった結果として得られる現象である。よって物質への照射効果を議論する上で、1つのトラック内でのラジカル反応を実験的に観測し議論することは非常に重要であり、これらのイオン種やエネルギーにより変化する挙動を実験的に直接観測することは、放射線化学的にも非常に重要である。本研究においては、トラック内反応挙動はラジカル初期分布モデルに大きく依存せず、イオン種やエネルギーによって変化するトラック内のラジカル分布や反応挙動およびラジカル収率の時間変化を明らかにした。しかし、上述のようにラジカル初期分布の適応範囲(イオン種, エネルギー)をふくめたトラック拡散モデルの制約や限界についてや多重イオン化などイオンビーム特有の効果によるラジカル収率変化についてが課題として挙げられる。電子線や $\gamma$ 線などで生成するスパーは、およそエネルギー付与から 100 ns 後にスパー内での反応が落ち着くが、イオンビームでは 100 ns 以降もトラック内での反応が進む。よって電子線やガンマ線では一次収量を用いて均一系での議論が可能となるが、イオンビームでは困難であり、どの時間スケールから均一系として議論できるかもイオン種によってことなるラジカル初期分布にも大きく左右される。よって一つのトラック内での反応、およびその反応が均一系に近似できるような分布時間スケールなどを実験的に観測することはイオンビームの照射効果を議論する上で非常に有効な知見となる。一つのトラック内の反応を観測するためにはビーム強度の増加が必要であるが、イオンビームの密度が増加することでお互いに反発しあうことでビーム形状の制御も重要となり、加速器物理の分野における発展も必要となってくる。計測系の時間分解能は現状 ns であるが、現在利用されている ps の電子線パルスラジオリシスの体系を応用すれば ps まで時間分解能を上げることは可能である。また吸光度測定において重要な光源の強度や安定性も、半導体レーザーを使用しているため高い。測定体系の感度の向上も重要であるのはもちろんのこと、加速器側の性能向上も非常に重要である。本研究で用いたサイクロトロンを例にとると、イオンビームのシングルパルスは数 ns のパルス幅を持っているため、理想的な実験条件で測定が可能であっても ns 以降の反応が観測されることとなる。より早い時間挙動の測定には、このパルス幅をさらに短くする必要があり、ビームバンチング技術などの加速器技術自体の発展が必要不可欠である。よって加速器物理との連携が今後のパルスラジオリシスの発展には非常に重要となる。スペクトル測定体系についても白色光源の強度と安定性が重要であるため、さらに高強度高安定な発光装置の開発などにより測定が簡易化されることも期待される。パルスあたりの強度が増加すれば、スペクトル測定感度も増加するため、イオンビームの特異的な反応に由来する新しい過渡的な化学種の生成やその反応スキームなどの解析が可能となり、イオンビームの照射効果について深い理解が可能となることが期待される。

# 謝辞

本研究を行うにあたり様々な方々にご指導，ご助言を頂きました。また，学生生活を行う上での様々なアドバイス，または経済的サポートも頂きました。冒頭ではありますが，感謝の意を表したいと思います。

勝村庸介教授には修士課程からの5年間にわたり大変お世話になりました。研究の課題はもちろんのこと，人間として生きて行くための課題に私が悩んでいた際にも，どうするべきか，どうあるべきかなどの解決方法を指導していただきました。実験の解析について，多くの問題を解決できずにフラフラしていた私のお尻を叩き，お忙しい中時間を割いてディスカッションして頂き，しかるべき方向に導いて頂きました。ディスカッションを通して，研究における着眼点や，システムティックな議論の作り方などを学ばせていただきました。退官前の最後の学生がこのように非常に手のかかる学生であったことを大変申し訳なく思います。これまでに頂いたお言葉，研究を含め様々な事柄に対する姿勢など，ご指導頂いた中で学んだことを生かして頑張りたいと思います。

工藤久明准教授には研究室会における議論のみならず，私が東海村に伺った際にも気遣って頂くなど，多方面でお世話になりました。研究室会においては，プレゼンテーションの方法やスライド作成のポイントやコツなど，研究発表を行う上で重要なアドバイスをたくさん頂きました。本郷や東海村にて何気ない世間話もしていただき，博士課程で荒んだ心を癒して頂きありがとうございました。

関村直人教授，石川顕一教授には副査として本論文を審査して頂きました。審査を通していただいたアドバイスなども多数あり，論文を仕上げていく上で非常に刺激となるコメントをいただきました。お忙しい中で労を取って頂きまことにありがとうございました。

勝村研究室では様々な方にサポート頂きました。

助教の山下真一博士には，研究内容が類似していたこともあり，非常に細かくアドバイスを頂きました。発表練習などでも私の作成した下しくそなスライドに対する的確にアドバイス頂き，データの解析方法や着眼点など，様々な視点からアドバイスを頂きました。またストイックな姿勢など，研究者として，また一人の大人として見習いたいと思います。ありがとうございました。

大阪大学産業科学研究所の室屋裕佐准教授には，TIARAでの実験体系構築から実験データの解析に至るまで，またライナックを用いた実験についての多くのアドバイスを頂きました。的確なアドバイスのおかげでTIARAでのデータ取得が可能となりました。ファーストデータが取れた夜のことは未だに忘れません。私の博士課程の途中まで勝村研究室の助教として東海村にいらっしや。私が東海村に伺った際には実験のアドバイスから居酒屋で晩御飯に至るまで，非常にお世話になりました。馬刺しが美味し過ぎて，同じ店で3回オーダーしたことも非常に良い思い出です。ありがとうございました。

助手の故・広石大介博士には化学実験初心者である私に、実験におけるテクニックを細かく指導していただきました。実験器具の使用方法や、化学薬品に関する細かい知識、効率的な実験の進め方、安全確保など、実験を行う上で必要不可欠な情報を教授頂きました。私の博士課程在学中に永眠され、戸惑いを隠せませんでした。広石さんに教えて頂いた知識を元に今後も頑張っ  
て行きたいと思います。

学術支援専門職員の江口さんには東大における放射線従事者登録関係の手続きや、外部機関における手続きや書類の準備でお世話になりました。本郷で見かけた際には声をかけて頂き、元気を分けて頂きました。ありがとうございました。

共同研究員の松浦さんには化学実験におけるガラス細工や実験テクニックと人生が何たるかをご指導していただきました。実験で高崎にいらっしゃることがあったため、夜は一緒に飲み会をさせていただきました。二人とも記憶が曖昧ではあるのですが、『女性は永遠の謎である』という結論が導き出されたのは記憶しております。ありがとうございました。

秘書の所さん、旭さんには研究活動、および研究室運営における様々な事務手続きをしていただきました。お二人の痒いところに手が届くお心遣いには非常に助けられました。本郷や東海に伺った際など、博士課程で枯れた私の心を癒して頂きました。メンタルが何とか維持できたのは二人の笑顔のおかげです。ありがとうございました。

OB・OG の宮崎豊明博士には、学生時代に高崎研で実験していたこともあり、研究室旅行や学会などでいろいろお話をさせていただきました。また前山拓哉博士、翠川匡道さん、田子敬典さん、万砺珂さん、田本之博さん、新井見幸さん、Tran Duy Tap さん、鈴木漠さん、岡屋慶子さん、楊爽さん、Nunung Nuryanthi さん、雨宮拓也さんには、学生生活においてお世話になりました。中でも田子敬典さん、新井見幸さん Tap さん、岡屋慶子さん、Nunung さんは高崎常駐組として本郷との行き来を共にしただけでなく、息抜きでいろいろ楽しくお付き合い頂きました。

また在学中である Phantira Lertnaisat さん、前橋佑樹さん、藤枝美菜さん、佐藤優さんは、私の仕事の一部を手伝って頂いたり、研究室の雑務をこなして頂いたり、非常に助かりました。Phantira さんとは同じ博士課程の人間として、距離は離れていましたが苦楽をともに分かち合ったと思っております。ありがとうございました。

共同研究員の池田重利さんと鈴木秀人さんには研究における装置でお世話になりました。浅野に出向いた際に気さくに話しかけていただいて非常に助かりました。ありがとうございました。

修士課程から継続し、博士課程の間も日本原子力研究開発機構に特別研究生として受け入れて頂き、高崎量子応用研究所にて量子ビーム技術開発ユニット、環境材料プロセッシング研究グループの一員としてお世話になりました。

グループリーダーである田口光正博士には受け入れて頂いてからこれまでの 5 年間大変お世話になりました。研究に必要な細かい知識もさることながら、論文作成時において私の支離滅裂な文章について、細かく指摘、修正していただきました。私の捻くれた性格のせいでいろいろご迷惑をおかけした面もあるかと思えます。大変手のかかる学生であったと思えます。人として少

しは成長できたのは田口さんのおかげです。ありがとうございました。

長澤尚胤博士にはグループにおける実験や高崎での生活でお世話になりました。私がヤサグレていた際に声をかけ気遣って頂きありがとうございました。

廣木章博博士には他愛もない質問に対しても丁寧に解説頂きました。夜に二人だけで残っている時に google マップでノートルダムでの思い出を話すなど、私の気を紛らわして頂きありがとうございました。

木村敦博士には博士課程での苦悩を、ユーモアを混ぜつつお話していただき、気持ちが落ちている私を応援して頂きました。一緒に食べに行ったラーメンの替え玉は忘れられません。有無を言わず餃子を御馳走して頂きありがとうございました。

大山智子博士には軽いノリで飲み会をして頂き、悩みを聞いて頂きました。将来の話や何気ない世間話で私の心を癒してくれました。非から正への変化が正解かは未だに解が出ません。ありがとうございました。

塩原真奈美さんには特別研究生としての事務手続きなどを行って頂きました。同じ方面に住んでいることもあり、代行や2次会など、飲み会ではお世話になりました。適当な私の性格を考慮し、サポートして頂きありがとうございました。

佐伯誠一博士には、高崎での生活を始め様々な面でお世話になりました。論文作成で疲れているときには「まず食べないと元気が出ないでしょう」と言って色々高崎の美味しいお店に連れて行って頂きました。そのおかげかどうかわかりませんが、高崎に来て体重が 17kg ほど増えてしまいました(現在 83.8 kg)。元気と勇気と脂肪をつけて頂きありがとうございました。

熊谷友多博士、端邦樹博士のお二人は普段東海にいらっしゃいますが、実験等で高崎にいらっしゃることが多く、晩御飯を一緒にさせていただきました。研究の行い方、博士課程で大切なことなど、非常に多くのアドバイスを頂き、さらに私の愚痴なども聞いて頂き、多方面からのサポートありがとうございました。

原子力国際専攻事務の石川さん、上野さん、森下さんを始め、原子力専攻事務の皆さんには学生生活における様々な面で助けていただきました。いろいろわがまを言ってしまったことありますが、嫌な顔せずに相談に乗って頂き非常にありがとうございました。

最後に遠く広島の地から暖かく見守ってくれた両親に感謝し、本研究の謝辞といたします。

2015年2月吉日