

## 論文の内容の要旨

論文題目 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)**

氏名 岩松 和宏

## 1. はじめに

X線や $\gamma$ 線, 電子線とは異なるイオンビームの特異的な線質効果は, 照射直後にイオンビームの飛跡に沿って生成されるスパー・トラック内の高密度, かつ不均一な活性種の反応に由来する. しかしその詳細については解明されていない部分が多い. 生体の主成分である水の中で生成される活性種の挙動を理解することはがん治療や放射線防護などにおいて重要であり, 水はありふれた物質であるため, 他の物質への照射効果を議論する上でも重要となる. 本研究ではMeV級のイオンビームを用い, 放射線水分解活性種の一つで生成量が多く強力な酸化剤であるヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )に着目し, スパー・トラック内での特異的な反応挙動解明を目指した.

活性種反応の時間挙動を解明するのに非常に有力な手法としてパルスラジオリシス法がある. この手法は, 放射線パルス照射により短寿命ラジカルを生成し, 時間分解能を有する分光測定装置を用いて活性種の吸光度の時間変化を観測する手法である. 電子線を用いたパルスラジオリシスは古くから行われており, イオンビームのパルスラジオリシスも近年試みられている.  $\cdot\text{OH}$ のモル吸光係数は260 nmにおいて $\epsilon=470 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と小さく, 分光測定法により直接観測することは困難である. 本研究では $\cdot\text{OH}$ と反応し, モル吸光係数の大きな反応中間体を生成する $\text{Br}^-$ をプローブとして用いた.

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物が多く, 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言い難い. 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精度の高い反応セットを整備した. (2)では入射イオンのエネルギーやイオン種を変化させ, 反応中間体収率への影響を議論し, (1)で得られた反応セットを用いたトラック拡散モデル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スペクトル測定体系を構築し, 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。

## 2. 実験

電子線パルスラジオリシスは東海村キャンパスの LINAC 施設を用いた。試料は専用の高純度石英セルとフローシステムを用いることで照射毎にリフレッシュして観測を行った。

イオンビームパルスラジオリシスには原子力機構、高崎量子応用研究所、TIARA 施設に設置されている AVF サイクロトロンからの H-19.2 MeV, He-11.3 MeV/u, C-15.75 MeV/u および Ne-12.8 MeV/u イオンを用いた。入射エネルギーは照射セルの上流に設置した異なる厚みのアルミニウム薄膜により変化させた。分光測定での観測光源として Xe フラッシュランプ および 375 nm の半導体レーザーを使用し、検出器として PMA(Photonic Multichannel Analyzer)、またはフォトダイオードを用いた。

NaBr(和光純薬、純度 99.9%以上)を超純水(Millipore, Milli-Q Plus, >18.2 MΩ・cm)に溶解 (0.09-900 mM) し水溶液試料とした。試料は亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)ガス(純度 99.9%以上), Ar(純度 99.9%以上)でバブリングし飽和条件とした。N<sub>2</sub>O は水中で e<sub>aq</sub><sup>-</sup>を捕捉し・OH を生成する。

## 3. 拡散モデルシミュレーション

放射線による複雑な反応の理解には、実験とシミュレーションを相補的に用いる必要がある。本研究において電子線とスパー拡散モデル、イオンビームとトラック拡散モデルを組み合わせで解析した。1 ps を計算の開始点とし、活性種の時間挙動を、濃度勾配による拡散、および反応速度論による各々の反応を連立微分方程式の形で与えて計算を実施した。

## 4. 電子線パルスラジオリシス実験とスパー拡散モデルを用いた検討

図 1 に N<sub>2</sub>O および Ar で飽和した 0.9-900 mM の NaBr 水溶液で観測された吸光度と線量から求めた収率(G 値: species / 100 eV)とモル吸光係数(ε)の積の時間変化を示す。濃度増加とともに捕捉された・OH 量が反映されたため生成収率が大きく増加し、時間経過とともに減少した。濃度変化による結果の解析から、・OH が Br<sup>-</sup>に捕捉されて Br<sub>2</sub><sup>•-</sup>が生成するパスは 2 つ存在し、2 つのパスの反応割合は濃度に依存した。低濃度で実験結果を元にシミュレーションを用いて主要な反応の速度定数とモル吸光係数を最適化した。最適化後の反応セットを用いたシミュレーション結果は高濃度条件の実験値を再現できず、高濃度になるにつれ過大評価になった。・OH が Br<sup>-</sup>に捕捉されて過渡的に生成する BrOH<sup>•-</sup> のス

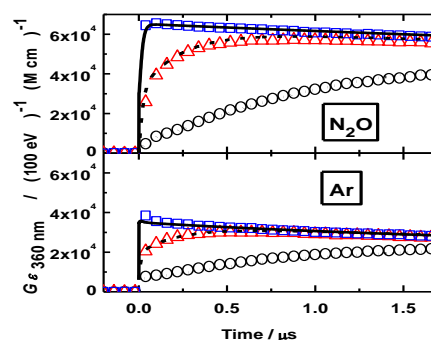


図 1 実験と最適化後の反応セットを用いたシミュレーションの比較 (○, △, □):実験と(点線, 破線, 実線):シミュレーション, 濃度条件は順に 0.9, 9, 900 mM.

パー内での挙動をシミュレーションにより検証したところ、 $\text{BrOH}^{\bullet-}$  同士の反応が最も影響し、この反応速度定数を最適化することで図1に示すように幅広い実験結果を再現できる精度の高い反応セットを構築することができた。

## 5. 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

$\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液に 10  $\mu\text{s}$  のパルス幅を持つ H, He, C, Ne イオンを用いパルスラジオリシスを実施した。図2はパルス照射直後の吸光度と線量から求めた収率の入射エネルギーおよびイオン種依存性である。入射エネルギーが減少またはイオン種が重くなるにつれて  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率が減少し、LaVerne らの結果と良い相関がある。 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率は捕捉された  $\bullet\text{OH}$  収率に依存するため、エネルギー減少またはイオンが重くなるにつれてトラック内ラジカル初期密度が増加し、早い時間でのトラック内反応が増加したことがわかる。

NaBr 水溶液濃度を 0.09-900 mM まで変化させて観測された  $G$  値のイオン種依存性を図3に示す。これまでに報告されているパルスラジオリシスの結果とも良い対応をしている。濃度減少は捕捉時間の遅延を意味しており、 $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の収率は捕捉時間までに減少した  $\bullet\text{OH}$  収率を反映している。捕捉時間遅延と共に収率が減少しており、トラック内  $\bullet\text{OH}$  収率の時間挙動をイオン種によるラジカル密度変化とともに特徴をとらえた結果が得られている。900 mM での  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  収率は 90 mM の時の収率より小さな値となっており、これはパルス内での減少反応の影響と考えられる。

本研究のパルス幅は 10  $\mu\text{s}$  と長いため、系統的なデータは取れるものの、早い時間の情報は議論しにくい。そのため、トラック拡散モデルシミュレーションにより解析を行った。ラジカル初期分布として Magee and Chatterjee のモデルを用いてトラック拡散モデルシミュレーションを行った。 $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液について、電子線照射を模したスパー拡散モデルによる計算結果と、本研究で用いたエネルギーの He イオン照射を模した

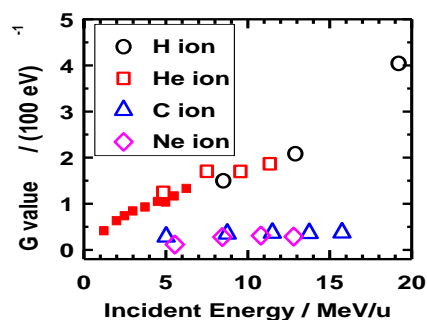


図2 異なる入射エネルギー・イオンでの  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の  $G$  値の変化;  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM NaBr 水溶液, ■は LaVerne らによる  $\bullet\text{OH}$  の  $G$  値。

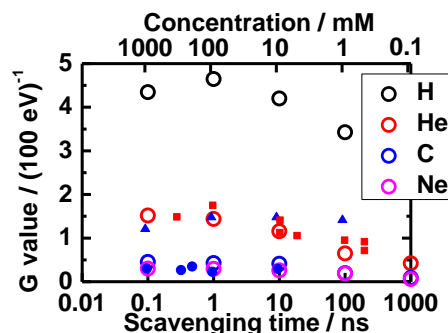


図3  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  の  $G$  値の捕捉時間による変化  
19.3 MeV H ion, 11.4 MeV/u He ion, 15.8 MeV/u C ion, 12.8 MeV/u Ne ion の実験値(o), ■: Chitose らの  $G(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  ▲, ●: Baldacchino らの  $G(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  と  $G(\text{Br}_2^{\bullet-})$

計算結果について、トラック内反応量の  $G$  値の時間変化を図 4 に示す。He イオンでは  $\text{Br}^-$  による  $\cdot\text{OH}$  の捕捉反応量が電子線に比べて小さい。イオンが重くなるにつれて捕捉量が少なくなっており、トラック内で早い時間に  $\cdot\text{OH}$  が減少していることが分かる。観測された  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  が生成するまでに、電子線で示唆された  $\text{BrOH}^{\cdot-}$  同士反応の他に、 $\text{H}^+$  との反応によっても減少しており、さらに生成した  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  の減少反応も起こっていることから、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。

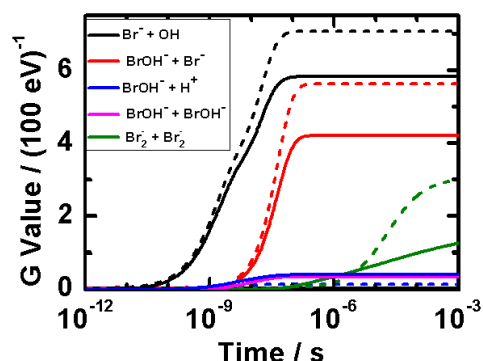


図 4 He イオン(実線)と電子線(破線)の  $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液中での反応挙動のシミュレーション結果

## 6. イオンビーム照射によるスペクトル測定体系の構築と過渡生成物の同定

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への報告はこれまでに行われておらず、特異的なイオンビーム照射に由来する反応挙動を解明する手法として非常に有効である。本研究ではイオンビームパルスラジオリシスを用いたスペクトル測定体系構築から行った。 $\text{N}_2\text{O}$  飽和した 90 mM の NaBr 水溶液へのパルス照射により観測されたスペクトルを図 5 に示す。観測されたスペクトルのピーク波長は  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  および  $\text{Br}_3^-$  の報告値と一致している。吸光度は照射とともに増大し、照射直後から時間とともに減衰しており、スペクトルの時間変化を測定することに成功したと言える。

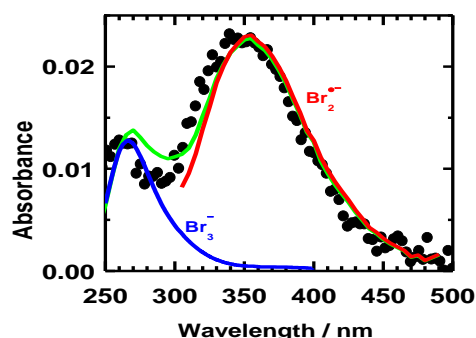


図 5 90 mM の NaBr 水溶液( $\text{N}_2\text{O}$  飽和)で He イオン(パルス幅; 50  $\mu\text{s}$ )照射直後に観測された吸収スペクトル (●): 実験結果, (赤, 青, 緑):  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  と  $\text{Br}_3^-$  の報告値と両者の和

## 7. 結論

イオンビームのシミュレーション解析に必要な反応セットを、電子線実験とスパー拡散モデルシミュレーションにより整備した。イオンビームパルスラジオリシス実験結果から、イオン種やエネルギーによってダイナミックに変化するトラック内のラジカル密度や分布と時間経過に伴う反応量について、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$  収率の実験結果とトラック拡散モデルシミュレーションから明らかにした。イオンビームパルスラジオリシスを用いた連続スペクトル測定体系を構築し、照射による過渡生成物の同定および時間挙動の観測に成功した。