

研究種目：基盤研究 (C)
研究期間：2007～2008
課題番号：19560842
研究課題名 (和文) 重イオンビームパルスラジオリシスによる高密度励起効果の研究
研究課題名 (英文) Study on high-LET effect by heavy-ion-beam pulse radiolysis

研究代表者
楊 金峰 (YANG JINFENG)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：90362631

研究成果の概要：

本研究では、日本原子力研究開発機構・高崎研の TIARA の重イオンパルスを活用し、イオンビーム照射によるシンチレーターの発光を分析光として利用した新規な時間分解吸収分光法を考案し、数少ないイオンビームで測定が可能な重イオンパルスラジオリシスの開発を行った。ナノ秒時間領域で中間活性種の過渡吸収の測定により、重イオンビーム励起によって生成されるカチオンラジカル、電子、励起状態分子など初期の短寿命中間活性種の挙動を明らかにし、化学反応機構の出発点となる初期過程の解明を行った。また、低 LET の電子ビーム誘起現象との比較により、重イオンビームの高密度励起効果の研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：重イオンビーム、時間分解吸収分光、イオンビーム照射効果、高密度励起、放射線化学初期過程

1. 研究開始当初の背景

重イオンビームは重粒子線とも呼ばれる高 LET 放射線であり、ガンマ線や電子線などの低 LET 放射線と大きく異なり、物質中を直

進し、大きなエネルギーを与え、その結果、物質を高密度に励起できる（高密度励起効果）。この重イオンビームを材料、環境、医学等の領域に利用することは、放射線の高度

利用の一環として非常に重要視されている。これらの高度利用を達成するためには、イオンビームによって生成されるカチオンラジカル、電子、励起状態分子など初期の短寿命中間活性種の挙動を明らかにし、化学反応機構の出発点となる初期過程を解明することが重要である。

イオンビームの高密度励起効果は、今までの電子線やガンマ線等の低 LET 放射線が引き起こす放射線化学反応とは異なった新しい反応機構を示しており、照射直後の短寿命活性種の分布を反映し、その多くの反応は非常に短い時間領域で起こることが予測される。日本では世界に先駆けて、イオンパルス発光時間分解測定法が開発され、励起状態の LET 効果が研究されてきた。東大の田川らのグループによるナノ秒の実験[1]と理研の木村らのグループによるピコ秒の実験[2]がある。しかしながら、発光分光のため、測定できる励起状態等の中間活性種が限定され、イオン化によって生成されるラジカルカチオンや電子の直接的な測定ができないことと、収量の絶対的な評価が困難であることから、反応機構全体を議論するには得られる情報が充分ではなかった。

時間分解吸収分光法(パルスラジオリシス法)は、発光分光に較べ得られる情報が多く、初期過程を明らかにする最も有効な方法である。しかしながら、重イオンビームの場合には、イオンパルスのイオン数が電子ビームの電子数に比べて圧倒的に少ない、かつ、イオンの飛程が非常に短いため、重イオンビームパルスラジオリシスの研究がほとんど行われてこなかった。イオンビームパルスラジオリシスの最初の実験[3]は、1977年に Burns らにより行われたピーク電流が mA (ミリアンペア) オーダーのプロトンビームを用いた水和電子の測定である。東大の勝村らのグループにより、日本で最初に、HIMAC を使ったマイクロ秒の吸収実験[4]が行われたが、ナノ秒領域の光吸収の測定には到らなかった。

参考文献

- [1] H. Shibata, et al., Nucl. Inst. Meth. A327, 53 (1993)
- [2] K. Kimura et al., Phys. Rev., B60, 12626 (1999)
- [3] W. G. Burns et al., Faraday Diss. Chem. Soc. 63, 47 (1977)
- [4] N. Chitose, et al., Radiat. Phys. Chem., 54, 385 (1999)

2. 研究の目的

(1) 従来からの問題点を解決するために、イオンビーム照射によるシンチレーターの発光を分析光として利用した時間分解吸収分光法を考案し、数少ないイオンビームでも測定が可能なパルスラジオリシスの開発を行い、(2) 重イオンビームパルスラジオリシスによる高密度励起効果の研究を目的とした。

3. 研究の方法

研究方法については、イオンビーム照射によるシンチレーターの発光を分析光として利用した重イオンビームパルスラジオリシスを開発し、ナノ秒時間領域で中間活性種の過渡吸収の測定により、重イオン誘起初期反応機構の解析手法の確立を行う。また、低 LET の電子ビーム誘起現象と比較し、重イオンビームの高密度励起効果の研究を行う。そのために、以下の(1)～(3)の項目について研究を行った。

- (1) 重イオンビームパルスラジオリシスの開発。
- (2) シングルイオン照射法の検討とパルスラジオリシスの高機能化。
- (3) 重イオンビームパルスラジオリシスによる高密度励起効果の研究。

4. 研究成果

(1) 重イオンビームパルスラジオリシスの開発

イオンビームのパルスラジオリシスの研究は、特に重イオンビームの場合、物質中での短飛程、微小ビーム強度、励起構造の特異性等から、従来の方法では非常に困難であった。我々は、これらの問題点を克服するために、固体シンチレーターを用いて、イオンビームがシンチレーターを透過した時の発光を分析光として、イオンビームの高密度励起による試料中の中間活性種を光吸収測定する新たなパルスラジオリシス法を提案した。この方法では、分析光源と励起源が厳密にイオンビームの飛跡上に直線的に配置され、時間同期も厳密であるから、時間・空間的に高分解能の

イオンパルスラジオリシスを実現できる。

図1に開発した重イオンビームパルスラジオリシスシステムを示す。光吸収分光の測定は光電子増倍管またはシングルフォトンカウンティング測定法を用いて行われた。また、イオンビーム照射時、微小領域での吸収測定に対して、ビーム強度の変動やX線ノイズなど影響が大きい問題があった。この問題解決のために、サンプルセルの改良、ビーム強度変動の補正法などの対策法を考案し、高S/Nの測定方法を開発した。パルスラジオリシスの励起源としては、日本原子力研究開発機構・高崎研のTIARAサイクロトロンからの高速重イオンビームを用いた。

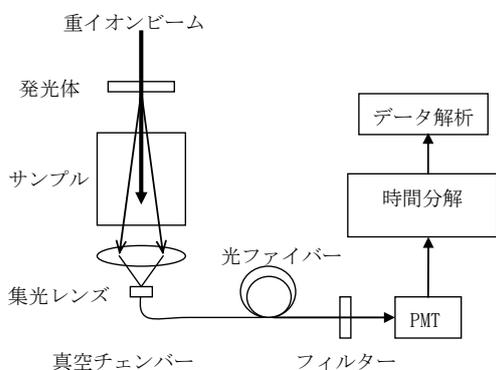


Fig.1 Heavy ion beam pulse radiolysis system using scintillator with reference measurement

(2) シングルイオン照射法の検討とパルスラジオリシスの高機能化

パルスラジオリシス時間分解能をピコ秒時間領域に向上させるため、AVFサイクロトロンの入射系にパルス型チョッパー (Pチョッパー)、ビーム輸送系にサインウェーブ型パルスチョッパー (Sチョッパー) を設置し、サイクロトロンで発生した重イオンビームを、Pチョッパーを高度に制御することにより、シングルパルスで切り出し、シングルイオンパルスラジオリシス法も考案した。シングルイオンによる微小領域での極小の光吸収測定は従来の光吸収分光測定法を適用できないため、本研究ではシングルフォトンカウンティング法による光吸収測定方法を新規に開発した。また、シングルイオンパルスラジオリシスによる重イオン誘起初期反応機構の解析手法を確立し、重イオンビームの高密度励起効

果の研究につないだ。

(3) 重イオンビームパルスラジオリシスによる高密度励起効果の研究

本研究で開発された重イオンビームパルスラジオリシスを用いて、日本原子力研究開発機構・高崎研のTIARAのAVFサイクロトロンから発生した重イオンパルス ($^{12}\text{C}^{6+}$, $^{36}\text{Ar}^{8+}$, $^{20}\text{Ne}^{7+}$ など) ビーム照射によって生成されるカチオンラジカル、電子、励起状態分子など初期の短寿命中間活性種の挙動を測定し、ナノ秒時間領域での重イオン誘起初期反応機構の解明を行った。

図2に350MeV Neイオンパルス照射時、ピレン(Py)カチオンラジカルの光吸収測定データを示す。定常運転ではサイクロトロンのビーム強度、位置安定性が高いが、シングルパルス切り出し条件下では、長時間の照射実験中にビーム強度と位置が変動し、これが発光強度変動の原因となり正確な光吸収測定を困難にした。そこで、変動補正のために、シンチレータ上方への発光を測定しリファレンスとした。ピレン(Py)カチオンラジカルの光吸収測定は $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータ(発光寿命: 940 ns, 中心波長: 435 nm)を用いて行われた。ブランク試料(ジクロロメタン)、100mM Py溶液、さらに10mM Py溶液の発光強度の時間変化のシグナル(それぞれ、 I_0 、 $I-100\text{mM}$ 、 $I-10\text{mM}$)を図2の左に示した。各試料測定時のリファレンスを図2の右に、さらにリファレンスを用いて強度補正したシグ

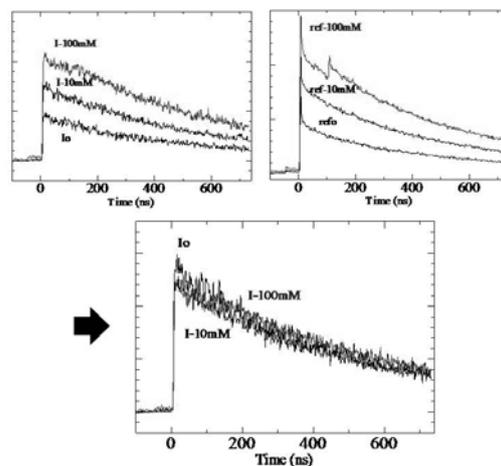


Fig.2 Raw Signal (upper left) and Reference (right) and compensated Signal by reference (lower).

ナルを図2の下に示した。シグナルの生データでは、ビーム変動により I_0 よりもI-100mMが強くなり整合性に欠けるが、リファレンス測定により、このシグナル変動の大部分を補正することができた。今後、この補正の精度を高めることにより、シングルパルス測定を可能であることがわかった。

図2に、シングルイオンパルスラジオリシスによる、220MeV C^{5+} イオン照射により誘起した100mMピレン塩化メチレン溶液の440nmでの過渡光吸収の測定結果(赤丸)を示す。実験ではサイクロトロンで発生した重イオンビームを、Pチョッパーを高度に制御することにより、シングルパルスで切り出し、励起源として利用した。光吸収の測定は、高感度なフォトンカウンティング法を用いて行われた。イオンビームの高密度励起効果を解明するために、阪大産研のエネルギー27MeVの電子線パルスラジオリシスを行い、比較検討を行った。27MeV電子線照射による過渡光吸収を青丸で示す。電子線パルスラジオリシスの結果に比べ、重イオンビームの高密度励起による減衰特性に違いが見られた。電子線励起の場合、長寿命成分があるのに対し、高速重イオンビームでは、単純な指数関数減衰を仮定すると、約85nsの時定数で減衰した(黒線)。電子線励起の場合に比べて明らかに速く減衰している。図3の右に示したように、高速重イオン励起では、ピレンカチオンラジカルと消滅する電子も同時に高密度に生成されるために、電子線励起の場合と比較して短時間で消滅す

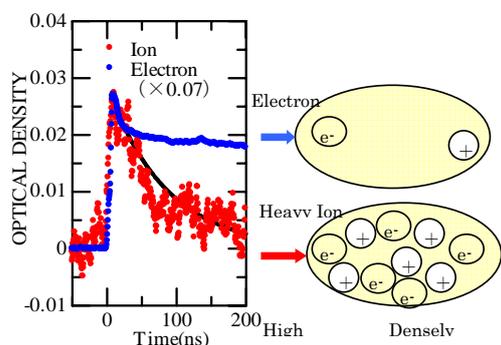


Fig.3 Transient absorption kinetics of pyrene cation radical in 100mM pyrene CH_2Cl_2 solution at 440nm induced by the heavy ion beam (Red) and the electron beam (Bleu).

ると思われる。また、ピレン濃度の依存性を

1mM、10mM、100mMで調べた。ピレンカチオンラジカルの過渡吸収強度はピレン濃度に依存して増加したが、高濃度領域ではピレン濃度に単純比例しなかった。イオンビームが生成するピレンカチオンラジカル濃度の飽和が起こっている可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① M. Taguchi, A. Kimura, R. Watanabe and K. Hirota, Estimation of yields of hydroxyl radicals in water under various energy heavy ions, *Radiation Research*, 171, 254-263 (2009). referred
- ② J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, S. V. Anishchik, Y. Yoshida, S. Tagawa, Picosecond pulse radiolysis: dynamics of solvated electrons in ionic liquid and geminate ion recombination in liquid alkanes, *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1233-1238 (2008). referred
- ③ S. Nakagawa, M. Taguchi, N. Ohta, and K. Hirota, Degradation of Hydroxymaleimide in 2-Propanol by Irradiation of Energetic Heavy Ions (I) -Air-saturated system-, *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 1230-1232 (2008). referred
- ④ A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, and K. Hirota, Study on the reaction of chlorophenols in room temperature ionic liquids with ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1253-1257 (2008). referred
- ⑤ T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, H. Shibata, S. Kurashima, M. Taguchi and K. Hirota, "Extension of the Heavy Ion Beam Pulse Radiolysis Using Scintillators", *JAEA-Review* 2008-055, 158(2008). referred

[学会発表] (計 13 件)

- ① T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, K. Norizawa, H. Shibata, M. Taguchi, S. Kurashima, T. Kojima, K. Hirota, Development of Heavy Ion Beam Pulse Radiolysis in a Single Ion Nano-track, The 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Sep. 29, 2008,

Osaka, Japan.

- ② M. Taguchi, S. Kurashima, G. Baldacchino, A. Kimura, Y. Sugo, Y. Katsumura, and K. Hirota, Heavy ion pulse radiolysis system in TIARA facility of JAEA/Takasaki, The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, August 2008, Tokyo, Japan.
- ③ 楊金峰、近藤孝文、菅晃一、法澤公寛、田口光正、小嶋拓治、吉田陽一、重イオンビームパルスラジオリシスの研究, 第 51 回放射線化学討論会, 2008, 10, 15-17, つくば市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

楊 金峰 (YANG JINFENG)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：90362631

(2) 研究分担者

吉田 陽一 (YOSHIDA YOICHI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：50210729

小嶋 拓治 (KOJIMA TAKUJI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用部門・研究員
研究者番号：80354934

田口 光正 (TAGUCHI MITSUMASA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用部門・研究員
研究者番号：60343943

近藤 孝文 (KONDOH TAKAFUMI)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教
研究者番号：50336765

(3) 連携研究者