

1. 基礎研究

物質とフォトンや加速粒子の相互作用

北里大学 丑田 公規
東京工業大学 河内 宣之

1 はじめに

放射線化学は、一言で言ってしまえば「電離放射線（光子の場合と加速された様々な素粒子の場合がある）」と物質の相互作用と、その結果として起こる化学変化を論じる学問分野である。近年ビームテクノロジーの発展で、エネルギー、時間領域、線エネルギー付与（LET）もしくは阻止能の異なる、新しい放射線源や線種が登場し、その応用展開や現象の理解のために、過去のデータや理論を引っ張り出すケースが多くなっている。われわれが既刊「放射線化学のすすめ」の9-1（以下「すすめ」と略記）^{1,2)}でまとめた内容は過去の古典的な取り扱いのダイジェストとしてお役に立ったかもしれない。かつて放射線化学の根幹であった「放射線と物質との相互作用」は老練のバイプレーヤーのように、渋い演技を見せるために劇中に登場するだけであった。

しかし「すすめ」発刊以後、2011年の福島第1原子力発電所の事故が起こり、我々を取り巻く状況は大きく変わってしまった。一般ニュースにベクレル（Bq）あるいはシーベルト（Sv）という単位が飛び交い、毎日のように環境に放出された核物質が「安全か」「安全でないか」と議論される一方で、「科学的には有意に放射線による健康被害は出ていない」という従来の科学者の立場と「自然放射線があるとは言え、余計な人工の環境放射線はゼロにして欲しい」という社会的要求とは依然としてミスマッチしたままである。そこには低レベル放射線の生物影響や内部被曝の影響が十分に解明されていないという科学的弱点の他に、線量

当量（Sv線量）による議論の限界を示している様に思う。本稿では我が学会で見慣れた立場とは少し違った論点で、若い研究者の方達の糧となるよう、少しいろいろなことを整理しておこうと思う。どうか副読本だと思って「すすめ」を片手に考え直してもらいたい。

2 エネルギー付与と思想の限界

Svは言うまでもなくGyからの換算単位で、実態は吸収線量＝被照射物の質量あたりの総エネルギー付与量である。Svに変換するには生物的效果の換算係数であるRBEをかけるわけだが、たとえば、生物への効果が1000倍になるとするならば、Gy線量は0.1%の精度を必要とすることを覚悟しなければなるまい。

先人たちが、なぜ「エネルギー付与」にこだわり、全てを考えようとする経緯に至ったかを少しこだわって考えてみよう。

たとえば空気のイオン化効率に基づいたレントゲンという単位を今でもよく使うのは、霧箱、電離箱に始まる放射線の検出法の歴史と、その終着点としてのガイガー・ミュラー（GM）管が特に環境放射線を計測する汎用機器として有効であったからである。

同様にGy線量もその誕生の経緯は「それが計れて容易に利用できるから」というプラグマティズムに基づいていたと考えてよい。広島長崎の原爆投下から70年、ビキニ水爆と第五福竜丸事件から61年経過するが、そこに放射線化学会50周年というスケールを置いて考えてみれば、放射線化学は、マクロ、ミクロにかかわらず多様なエネルギー付与とその効果を裏付けてきた学問分野であることは明確で、50年の間じゅう放射線管理や利用の現場で十分に有効であった。何Gy照射したら物質はどうなるのか？と考えると、同じGy線量でも空間分布や化学的效果が違えば、LETや阻止能を使って「線質効果」として理解し、SvのRBEの算出においても取り入れている。すべてを規格化する共通言語として総エネルギー付与を意味する吸収線量Gyがそこにある。

Interactions of Photons and/or Accelerated Particles with Various Materials
Kiminori USHIDA (Kitasato University), Noriyuki KOUCHI (Tokyo Institute of Technology),
〒252-0373 相模原市南区北里 1-15-1 北里大学理学部
TEL:042-778-8314, FAX: 042-778-9953,
E-mail: ushidak@kitasato-u.ac.jp

しかし一方で福島事故以降, 新たな核時代に突入したと見るならば, エネルギー付与思想の限界や不備をいまいちど意識した方が良いのではないかと個人的には考えるようになった。つまりもう少し微細な情報が得られた方がいいのではないかと強く願うのが, 科学者としての素直な立場であるという見解である。「自分は放射線化学を研究しているから, 隅々まで知っているが, そもそも吸収線量は精度よく求まらない。」などと, 後ろ向きな学術的主張を繰り返すのは慎みたいと戒めている。

3 放射線の初期過程

ある長老の先生から, 放射線化学の心髄はその初期過程の解明にあると言われたことがある。「初期過程」とは光子や粒子による高エネルギー励起が起きてから, たかだか 10 ピコ秒 (ps) に起きることで, この題名のように「物質とフォトンや加速粒子の相互作用」に片付けられている。ベートーベンの第 5 交響曲「運命」で言えば最初の 4 音 (ジャジャジャジャー) の 3 秒に対応すると思えばいい。交響曲を第 4 楽章まで聴いても 35 分くらいだから, それは 7 ns になる。放射線化学反応として取り扱う時間範囲には秒のオーダーもあるから「運命」を聞き始めて 100 年くらい先になる。ビッグバンではないが最初の 10 ps で全ての「運命」が決まるという思想は, 因果律に基づいているとはいえかなり横着なものだ。しかし, 初期過程ですら, それを知るということは 21 世紀になっても困難な作業で, パルスラジオリシスに代表される時間分解測定や最終生成物分析も, 未だに「初期過程の死骸を集めている」「靴の底から足の裏を搔いている」と揶揄される状態にあることは変わらないのである。

4 振動子強度を用いた初期過程の理解³⁾

放射線化学の初期過程を記述する理論体系では, 光子だけでなく高速粒子の励起についても, さらには 2 次電子についても「振動子強度 (f 分布)」によって共通に書き下されていることに注意したい。 f 分布は通常エネルギーの関数 f とした上でその微分形

$$\frac{df}{dE}(E) \quad (1)$$

で書き表されることが多い。光子についての励起断面積は

$$\int \left[\frac{df}{dE}(E) \right] dE \quad (2)$$

に比例し, 光学近似を用いれば荷電粒子についても, 励起断面積は

$$\int \left[\frac{df}{dE}(E) \right] \left(\frac{dE}{E} \right) \quad (3)$$

に比例する。このように一見便利に用いられる振動子強度は通常の 1 光子の吸収スペクトルで得られる表式と寸部変わりはない。不思議な話だが, 個々の束縛励起状態への 1 光子吸収の振動子強度を連続状態への励起とつないで用いることもある。

$$\frac{df}{dE} = \left(\frac{df}{dE} \right)_{\text{cont}} + \sum_n f_n \delta(E_n - E) \quad (4)$$

これも放射線化学で用いられる f 分布が量子論を離れ「現象論的な物理量」であることを背景にしている。つまり赤外領域から X 線, ガンマ線領域まで f 分布が何らかの測定や理論計算で決まっていれば, 吸収と透過の割合が決まるので, そのあとに続く「初期過程」で何が起きようがとりあえずトータルのエネルギー付与量の計算は支障がないと考えている「キセル乗車」である。しかし, これが考え出された当時は, 実在の物質での全領域のスペクトルの実測例は少なかったことからわかるように, モデル化した物質 (たとえば水) の上での理論体系に過ぎないのである。これは, 1. で述べたように, もともと放射線化学の初期過程の研究が「エネルギー付与量の理論的裏付け」つまり「吸収線量測定」のために作られたという歴史的背景と密接な関係があるだろう。「とりあえず使える」ことを終着点とすることで満足するようになっていたのである。つまり「初期過程」はこの段階で, ほとんど置いてきぼりになってしまっていることに気づくだろう。

5 f 分布による取り扱いの限界

ところが, おかしな点はいくらでもある。振動子強度は物質固有の物理量ではない。たとえば多光子過程は時間あたりのフォトン密度に依存する。もちろん孤立分子の光吸収スペクトルは液体とは異なり, 振動構造には温度依存性がある。凝縮相でもスペクトルはしょっちゅう変化する。つまり環境や実験条件によって十分に变化しうる物理量なのである。たとえば「すすめ」でも用いた電磁波の振動数で記述した半経験的なローレンツ波形を示す古典振動子強度の定義

$$\sigma_{\text{abs}}^n(\omega) = \frac{Ze^2}{m_e c \epsilon_0} \frac{\omega_n \gamma \omega^2}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + (\omega_n \gamma)^2 \omega^2} \quad (5)$$

において「 γ が緩和過程に関係している」との表現をしたが、吸収後の電子状態の位相緩和、振動緩和、誘電緩和なども振動子モデルにおける光子の吸収線形に変化を来すことに注意したい。今は数 10 アト秒の時間分解能が達成された実験結果も提出されているので、電子状態の位相緩和ですらも実験的に明らかにされつつあるから、光吸収断面積を表す新しい式やモデルもまだまだ現れるに違いないのである。

つまりこれら f -分布を利用した理論が確立された当時は、吸収スペクトルと言えば、余り強くない光強度（多くは紫外可視領域の光）で測定される物理量であったし、頭の中でそれを X 線領域まで外挿して捉えていたに過ぎないし、さほど禁制遷移の取率を意識する必要はないと考えられていたのだろう。

また光子にしても粒子にしても放射線により最初に起きる励起は、孤立した単一量子過程で、他の励起とオーバーラップや相乗効果がなく、励起の数が増えても、ただ数が増えるだけ（加成性のみ）であると捉えている。つまり協同現象は排除されている。その前提で f -分布だけであらゆるエネルギー付与を説明することができるかとされているのである。古典的な f -分布の取扱では、当時そういう現象しかなかったというだけの理由で、放射線励起のイベントが、まばらな励起であることを前提としていることに注意したい。だから高密度励起や凝縮相で起きることを説明する上で、この取り扱いが必ずしも正しい答えにたどり着くわけではないのである。

たとえば実験科学的には、最近の放射光の登場によって、X 線領域までの f -分布やイオン化効率が、さまざまな物質ごとに測定されるようになって余り時間が経っていない。Thomas-Kuhn-Reiche の総和則

$$\sum_n f_n = Z \quad (6)$$

あるいは

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{df}{dE} \right) dE = Z \quad (7)$$

についてすらも、個々の物質について誤差の範囲で確認されるようになってきたばかりで、仮想的な物質にモデルを適用していた virtual な思想から、Spectroscopy の助けを借りて実験的に物質のバラエティや個性を議論できる「物理化学」あるいは「化学物理」の手中に f -分布がようやく降りてきたばかりなのである。

このあたりで、化学分野で用いられている電磁波と孤立原子・分子の相互作用の理論が、多くの近似を含んでいることを、あらためて、見ておこう^{4,5)}。具体的

に思いつくままに挙げてみる。

- i) 光を電磁波として扱う。そうすると光の自発的放出が出てこないで、苦し紛れに電磁場の量子化による結果を形式的に導入して、現象論的につじつまを合わせてしまうこと（まるで、Bohr の水素原子の理論のように、後付けの理論である）。
- ii) 光がインコヒーレントであると決め付けることによる近似（たとえば早期のイオン化はコヒーレントな過程である可能性が高い。自動イオン化などではこの見極めは重要になる）。
- iii) 電磁波のベクトルポテンシャルの 2 乗項（いわゆる AA 項）を無視してしまう近似（AA 項は言うまでもなく直接多光子過程に関連している）。
- iv) 回転波近似（光吸収のコヒーレンスを量子統計力学的に議論する Bloch のベクトルモデルはこの近似に基づいている）。
- v) 原子の場合、原子核質量を無限大とする近似、分子の場合、各々の原子核の質量は無限大としないが、その重心の質量は無限大とする近似。すなわち、反跳は無視できるとする近似（反跳は気相のみならず凝縮相のエネルギー付与でも問題になる）。
- vi) 光の電場との相互作用のみを考慮し、磁場との相互作用は無視する（分子配向や常磁性物質において影響が大）。さらに電場が時間のみに依存し、場所に依存しないとする近似（実際は屈折率による異方性があったり、impulsive な波や進行波であったりする）。

これらのうち、ii) と iii) は、明らかにレーザー場に対しては、不適当である。さらに、

- vii) 入射光の偏光についての“安易な”平均化（分子側にブラウン運動などによる回転はあっても放射線照射の瞬間は電磁波と分子の配向は固定されている。励起の瞬間には、液体はガラスのように振る舞うことを銘記したい）。
- viii) 分子の配向、あるいはエネルギーを左右しない量子数（たとえば縮重状態を記述する）についての“安易な”平均化。

は、現代的な視点からは、やりすぎであろう。vii) は、おそらく、光との相互作用理論（時間に依存する摂動論に基づく）が、誕生したころは、入射光の偏光を自在に制御できなかったことに由来していると思われるし、viii) も分子の様々な意味での偏り（偏極）を制御

できなかったことに由来しているのだろう。ところが現在では、偏光していない光を用いることのほうがまれである。ではなぜ、vii) で述べた入射光の偏光についての“安易な”平均化が、深刻な問題を引き起こさないのか、という、現状では、分子側が偏っていない条件で実験をすることが多いからである。しかし、分子制御技術の進歩により、偏った分子を対象とすることが普通になりつつあるので、vii) の入射光の偏光についての“安易な”平均化が今後いつそう問題となるだろう。また viii) で述べたエネルギーを左右しない量子数の存在は、エネルギー固有状態の記述における基底関数の選択という、量子力学において最初に注意を払うべき問題を引き起こす（つまり基底関数の最適な選択は、実は後で起きる励起に依存してしまうということ）。縮重したエネルギー準位の存在は、悩みの根源であるとともに、量子力学の世界を面白いものにする原動力でもある。このへんで、学部で学ぶ“縮重していない準位の摂動法”と“縮重した準位の摂動法”を思い出すのも悪くないであろう。

6 中間状態 (Doorway State) の重要性

2. で述べたように「初期過程が後続過程の全てを決める」という考え方が正しいならば、初期過程の量子収率、その空間分布（異方性や次元性）、凝縮相では温度分布、圧力分布（多くの場合変化はない）などの物理化学的パラメータが精密に決まれば、因果律に基づいて（ある種の線形および非線形応答過程として）後続過程のケミストリーは全て導かれるはずである。

その中で気相の孤立分子を用いるなどして、State-To-State Chemistry の考え方で最初の励起過程を詳しく調べるアプローチは、過去に超励起状態の提唱など重要な成果を上げてきたが、今でも重要な研究である。内殻励起も重要であるし、リユードベリ状態やオージェ過程を含んだ様々な中間励起状態の存在を、初期過程の「入り口状態 (Doorway State)」として明らかにすることは、放射線化学全体で取り組むべきだと、1989年の第6回放射線化学セミナーでも述べた⁶⁾が、今でもそう思っている。

確かに通常の物質系、特に凝縮系では、実験的に見られる多くのプロセスにおいて、中間励起状態は中間状態に過ぎず、最終状態として「単なるイオン化」としてしか観測されないことが多い。放射線化学では、むしろ「イオン化だけが起きるから光化学に比べて反応がきれいだ」と宣伝してきた経緯もある。また後述する「2次電子のしわざ」によって、吸収線量や反応

の量子収率の精度はさらにぼやけたものになってしまうという現実もある。

しかし、逆に「イオン化とは何か？」という発問を続けることで、イオン化やそれ以外の励起につながる Doorway State を明らかにすることは、放射線化学では常に意識すべき課題でもあると思っている。確かに熱化したイオンが生成しているが、それは一体どういう過程で生成したのか？ 超励起状態経由なのか？ オージェ過程などの多光子過程を経ているのではないのか？ たたき出された2次電子はどのように熱化するのか？ など。イオン化はイオン化ではあるけれども「単なるイオン化」などでは絶対でないことをもう一度確認したい。

7 2次電子をどう考えるか？

6. で述べたように、励起イベントと、後続の緩和による多数のイオン化イベントが起きたあとには、1次的なイオン化によって生成した高速の電子（2次電子）による2次的なイオン化プロセスが起きる。これがある意味放射線化学の宿命であり、Doorway State の情報を消し去ってしまう効果や、物質内に起きる生成物（励起状態、カチオン種、電子）の空間分布を再配置する効果を与える。これが「2次電子のしわざ」で、結局放射線の効果は「どれも似たようなもの」になってしまう。だから「光化学反応より放射線化学反応は単純だ」と売り込めたし、放射線のほとんどを「電離放射線」といって片付ける根拠もここにある。しかし、「どれも似たようなもの」になる中で、各線種を LET や阻止能で標準化すると、うまい具合に放射線の効果が整理される。このことを背景にこれらを「線質効果」と呼ぶストーリーが生まれた。そこを再度たどってみよう。

イオン化においては、光子や荷電粒子の衝突などにより過剰なエネルギーが与えられたとき、親イオン (P^{+*}) と電子 (e^-) に別れ、残ったエネルギーは運動量を保存しながら、両者に分配されるが、反跳された親イオンをある程度の励起状態 (P^{+*}) にするにしても、ごく短い時間には、過剰エネルギーのほとんどを、非束縛電子の運動エネルギーに押しつけた方がいいので、実際分子はそうのように振る舞う。つまり、その結果、ほとんどの場合で高速電子が弾性散乱によりはじき出されると見なすほうが実態に近いことになる。

そこで、再度ゲームを振り出しに戻し、1次電子も2次電子も n 次電子も全ての電子を平等に考え、それらが 100% エネルギー付与の担い手であるとごつく

り考える (別の言い方をすると再イオン化せず励起状態にとどまった親イオン (P^{+*}) の熱緩和エネルギーやその熱化時間などは無視する). そうなると, 物質内に発生して最終的に熱化する高速電子は全て直線的に走って, 媒体内で連続的に制動を受けエネルギーを放出するとまとめられる. つまり放射線エネルギーの物質への付与過程は, 全て高速電子の制動による連続的かつ直線的なエネルギー付与であるといういささか大胆な近似 (continuous slowing down approximation: CSDA) を用いているのである. これは当然運動エネルギーが小さく分子の束縛状態と相互作用するような電子 (亜励起電子) には当てはまらない.

電子がその運動エネルギーを $T + dT$ から T へ減速するまで走る距離の総和が, その電子の由来にかかわらず媒質内ごとに一定であるという仮定を置き, 媒質側から眺めてその距離の総和を $y(T)$ とする. 横軸がエネルギーなのでこれをデグラデーションスペクトルという. たとえば「すすめ」¹⁾ で用いた荷電粒子に対する (17) 式は, 本項 (3) 式の 1 つの形であり, 運動エネルギー T を持った荷電粒子が, E_0 にある分子にある励起 S (励起状態になってもイオン化でもよい) をもたらす励起断面積を与える.

$$Q_s(T) = \left(\frac{Ca_0^2 R^2}{T} \right) \ln(c(E)T) \times \int_{E_0}^T \left[\frac{df}{dE}(E) \right] \left(\frac{dE}{E} \right) \quad (8)$$

ここに

$$C = 2^8 \pi^5 \varepsilon_0^2 \hbar^4 c^2$$

また $c(T)$ はほぼ定数の緩やかな関数である. この式は 2 次電子にも使えて, T で分類した 2 次電子を積分して, 励起イベント S の起きる個数は

$$N_s = N \int_0^{T_0} y(T) Q_s(T) dT \quad (9)$$

となる. 形だけ見れば, N_s に対しても本項 (3) の原則はいつこうに変わっていないというのがわかる. なんだけかほっとするが, 実はこれで初期過程における様々な多様性が一気に失われた気がしてがっかりもする. Doorway State などの初期過程の詳細を解明しても, 大きな変化はなく無意味なように感じられてしまうからだ. しかし, それは「何桁かの誤差範囲で一致すれば真実」という工学的発想で, 最初に述べたように, 「あくまで初期過程の真理を追究しようとする」理学的立場や, 「エネルギー付与を高精度に求めようとする」立場ならば話は変わってくる.

ここで LET と $y(T)$ の関係を再度考えると単位は別

にして

$$\left\langle \frac{dy(T)}{dT} \right\rangle \approx \frac{1}{LET} \approx [\text{Stopping Power}] \quad (10)$$

であることに気づく ($\langle \rangle$ は「いわゆる平均」を表す). つまり, 放射線化学において線質効果を LET で議論しているのは, ほとんどの放射線効果は 2 次電子によって起きるものだという, 便利ではあるが, 少し投げやりな開き直った考えを裏書きしていることになる. 果たしてこれは現在ある様々な放射線, あるいはこれから未来に現れる様々な放射線もしくは量子ビーム全てに当てはめることができるかということ, それは否であろう. 様々なネグレクトされた過程の寄与を最初から洗い直さなければならない. 合うはずのない理論で解析したり, 逆に外れるはずのない近似で合っていると主張したりするのは, どう考えてもまずい.

8 まとめにかえて (若手の皆さんに)

今放射線化学会で使われている論法や近似をよく眺めると, 過去に積み上げられた歴史に大いに依存していることがわかる. ある過ぎ去った時代に特定の放射線や加速器しかなく, それらを用いるために展開された論理や近似方法を先人達が苦勞しながら編み上げていったことがよくわかる. しかし, それらの近似や, 論理が現状と必ずしも一致しないのも事実で, これからどんどん新しい放射線デバイスが登場するからには, 成り立たなくなる話もたくさんあるだろう. いわゆる「突っ込みどころ満載」ということになる. 今, 目の前に展開している話をそのままのものとせず, 全く新しい解釈や解析法を作り出して欲しいものだと思う.

本項の中だけでも, いくつかとっかかりが見いだせたのではないかと. 筆者としての fancy idea をいくつか示しておこう.

- 1) f -分布という物理量の危うさ. 不備が生じる事はないのだろうか?
- 2) 量子的な離散現象 (ポアソン分布的) を足し合わせるだけで多数の励起が関わる現象 (ガウス分布的) を議論できるかどうか.
- 3) 生成する様々な高エネルギー励起状態の違いが反映される放射線化学現象が見いだせないかどうか?
- 4) 個々のイオン化イベントがどのような Doorway State を通じて得られたのかを知ることでできる実験は存在しないだろうか?

- 5) 放射線のエネルギー付与で2次電子などの高速電子によらない部分の寄与はどうなっているのか？ 親イオン側の緩和（熱化）や亜励起電子の緩和（熱化）の寄与は本当に小さいのだろうか？
- 6) LET や阻止能で標準化できない放射線化学反応は見いだされないだろうか？
- 7) 吸収線量を高精度で再現できる手法は確立されないのだろうか？ またそれにより線量当量や内部被曝量の正確な見積はできないものだろうか。

〈参 考 文 献〉

- 1) 丑田 公規, 河内 宣之, 9-1 節 放射線と物質の相互作用, in: 日本放射線化学会 (Ed.), 放射線化学のすすめ 電子, イオン, 光のビームがくらしを変える, 産業をつくる, 学会出版センター, 2006.
- 2) 1) の参考文献,
<http://www.radiation-chemistry.org/textbook/reference/chap09.html>.
- 3) J. Bednar, Theoretical Foundations of Radiation Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 1990.
- 4) 高柳 和夫, 第 4 章第 4 節, in: 朝倉物理学体系 原子分子物理学, 朝倉書店, 2004.
- 5) B. H. Bransden, C. J. Joachain, Chapter 4, in: Physics of Atoms and Molecules, second ed., Person Education, Harlow, 2003.
- 6) (このセミナーの記録) 放射線化学, 48 (1989) 44.