

## 放射線物理化学過程に関する最近の進展 (前編)

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

甲斐 健師\*

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構

横谷 明德, 藤井 健太郎, 渡邊 立子

We calculated cross sections, stopping powers, and energy loss rates for rotational and phonon-mode excitations caused by the impact of an electron in an energy region from 0.1 meV to 100 eV injected into liquid water. We performed calculations assuming an optical approximation with the dielectric functions that are experimentally reported in the literature. The values for rotational excitation processes in the liquid phase are less by three orders of magnitude than those in the gas phase because of the screening effect of neighboring water molecules on the interaction between the incident electron and water molecules. These results suggest that the cross sections in the liquid phase are significantly different from those in the gas phase. The values for phonon-mode excitations in the liquid phase are close to those reported for amorphous ice. Furthermore, we observed that the energy loss rates, which are derived from the stopping power, depend significantly on the electron energy, particularly below 1 eV. The values obtained here will allow us to precisely estimate the decelerating process of an electron in liquid water to predict radiation effects such as chemical processes in water radiolysis or biomolecular damage induction strongly involved in low energy electron processes.

**Keywords:** liquid water, electron impact, cross sections, stopping powers, energy loss rates, rotational and phonon excitations

Recent progress of radiation physicochemical process (first part)

Takeshi KAI\* (*Japan Atomic Energy Agency*), Akinari YOKOYA, Kentaro FUJII and Ritsuko WATANABE (*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*), 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4  
TEL: 029-282-5583, FAX: 029-282-6122,  
E-mail: kai.takeshi@jaea.go.jp

## 1 はじめに

著者らは、放射線物理化学過程に注目し、低エネルギー領域における液体水の電子衝突断面積を計算し、水中における低エネルギー電子の減速過程の基礎研究をシミュレーションにより行ってきた。それらの研究成果を基に、孤立スパーの様な最も簡単な系において、DNA 内部から電離した 2 次電子が関与する修復され難いクラスター DNA 損傷生成過程を新たに理論予測した。これら一連の研究成果を本稿前・中・後編として解説する。

## 2 放射線による DNA 損傷研究

細胞中に高エネルギー荷電粒子 (1 次電離放射線) が照射されると、荷電粒子が細胞中に進入する中、媒質との相互作用により、半径 10 nm 程度の微小領域に、2 次生成物である電離した低エネルギー 2 次電子やフリーラジカルが生成される。この微小領域は孤立スパーとよばれ、放射線作用の最小単位であり、高エネルギー荷電粒子の飛跡に沿って疎らではあるが無数に生成される。また、X 線や  $\gamma$  線のような高エネルギー光子を照射しても、コンプトン効果、光電離、および Auger 過程により高エネルギー電子が生成され、その高エネルギー電子も同様に細胞中に無数の孤立スパーを生成する。これらの 1 次電離放射線や高エネルギー電子は、媒質との衝突によるエネルギー付与を繰り返すことにより徐々に減速し、電子線の場合、エネルギーが数百 eV 程度になるトラックエンド近傍で最も密にエネルギーを付与する。この 2 次生成物が密集する領域はブロップとよばれ放射線作用が最も高い領域となる。これらの 1 次電離放射線、および 2 次生成物が細胞中の DNA と相互作用すると、DNA の鎖切

断, 塩基損傷, DNA から塩基が脱離した AP サイトのような不可逆的な損傷が生成される。細胞には DNA 損傷を修復する酵素が備わっているが, この修復作用が正常に機能しないと, 最終的に染色体異常や細胞死のような生物影響を誘発する要因の 1 つになると考えられている。

放射線により生成された DNA 損傷のほとんどは, 損傷を除去する酵素の働きにより数時間以内に修復される。しかしながら, DNA の 1 もしくは 2 ヘリカルターン (約 7 nm) 以内に複数個の損傷が局在化して生成されると, DNA の化学修飾変化, および複雑な構造的ゆらぎが原因となり修復酵素の働きが阻害される。このような損傷が局在化したタイプの損傷はクラスター DNA 損傷とよばれている<sup>1,2)</sup>。しかしながら, 実際の放射線照射実験では, DNA 損傷の空間分布を数 nm 単位で詳細に分類することは非常に困難であるため, 塩基損傷, AP サイトまたは鎖切断等を人工的に組み合わせ, 様々なタイプのクラスター DNA 損傷を人工合成し, 修復酵素と作用させることで, クラスター DNA 損傷の修復効率を調べる研究がなされている<sup>3)</sup>。これらの研究成果から, クラスター DNA 損傷のタイプは更に大きく 2 つに分類できることがわかってきた。

1 つ目のタイプは互いの損傷部位が数 nm 以内に局在化したクラスター DNA 損傷で, 修復酵素の損傷部位への結合を強く阻害し, 修復酵素が DNA の損傷部位を取り除く作用 (損傷除去) が正常に機能しないタイプである。この理由として, 修復酵素のサイズが数 nm 程度であるため, 数 nm 以内に密集した損傷部位へのファン・デル・ワールス力による結合力が極端に低下することが主な要因であると考えられている。この場合, 放射線により生成された損傷は不適切なゲノムコードとして残り, DNA の誤った複製を繰り返すことで染色体異常を誘発し, 細胞が将来的に発癌する可能性があると考えられている。2 つ目のタイプは損傷部位が数 nm 以上離れて局在化したクラスター DNA 損傷で, 修復酵素の損傷部位の一部への結合にあまり影響を与えない。この場合, 修復酵素による損傷除去が促進され, その部位は正常な DNA 構成分子が新たに結合するまでの間, 一時的に DNA 鎖切断となる。そのため, 損傷が除去された部位から数 nm 離れた場所に放射線照射による 1 本鎖切断部位が対岸の鎖に存在していると, 損傷除去の結果として変換された鎖切断と合わせ, 2 本鎖切断が生じる。この場合, DNA 複製等の機能が失われ, 最終的な生物影響として発癌に関与しない細胞死にいたる可能性が考えられている。たとえば, 数塩基対以内 (損傷の相対距離が 1 nm 以

内) に生成された 2 つの塩基損傷から構成されるクラスター DNA 損傷は, 塩基除去修復酵素 (グリコシラーゼ) の結合を強く阻害する一方, これら塩基損傷の相対距離が数塩基対以上 (損傷の相対距離が 1 nm 以上) であれば, 修復酵素は損傷部位を除去可能である。すなわち, 放射線が照射された細胞の最終的な生物影響は, 各損傷部位の種類や空間分布 (相対距離) に強く依存することがわかる。そのため, 放射線により生成される DNA 損傷の空間分布についての研究は, 細胞が発癌にいたるか, または細胞死にいたるかの運命を予測するための主な要因の 1 つになる。

今日まで, 様々な要因が DNA 損傷の空間分布に影響を与えることが知られているが, それらの放射線作用は大まかに “間接効果” と “直接効果” に分類される<sup>4,5)</sup>。間接効果は, 水の放射線分解により生成される OH ラジカルのような拡散性のフリーラジカルによる作用で, ピコ・ナノ秒の時間スケールで媒質中を拡散し, DNA と相互作用する。この間接効果については, 実験, および計算機を利用したモデルシミュレーションの両面からよく研究されている。また, 間接効果と直接効果の比率はおおよそ 3 対 1 であると考えられているが, 間接効果は拡散性の反応であるため, 損傷の収量は多いが DNA 上にまばらに反応し, クラスター化への寄与は少なく, そのほとんどが修復される可能性が高いと考えられる。その一方, 直接効果は, 1 次放射線, および生成された 2 次電子による直接的なエネルギー付与によるもので, 低エネルギー電子の電離や電子的励起の平均自由行程は数 nm と非常に短く, 媒質と密に反応する<sup>6)</sup>。放射線照射による DNA 損傷の空間分布を推定するには, これらの間接効果・直接効果共に解明する必要があるが, 特に, 2 次電子のような低エネルギー電子の放射線作用は, 半径 10 nm の微小空間領域においてフェムト秒オーダーの短時間に起こる現象であるため, 実験による測定, および理論シミュレーションを用いた解析が共に困難である。そのため, 低エネルギー 2 次電子の放射線作用は, DNA 損傷の空間分布を推定するために重要であると考えられているが, 未だに多くの不確定要素が存在する。

### 3 放射線物理化学過程研究の現状

近年の DNA 損傷に対する, 低エネルギー電子の放射線作用についての研究に注目する。これまで, 電離や電子的励起の閾値エネルギー以下である亜励起電子エネルギー (約 7 eV) 以下の電子を DNA に照射しても, 2 本鎖切断のような細胞死を誘発しやすい DNA 損

傷はあまり生成されないと考えられていた。2000 年になり、カナダの Sanche グループにより、電離により生じる 2 次電子のエネルギーにほぼ等しい、3 eV–20 eV という非常に低いエネルギーの電子線を用いた DNA 照射実験が行われた<sup>7)</sup>。その結果から、DNA 鎖切断の収量は 10 eV 付近で最大値を示し、亜励起電子エネルギー以下の領域においても、DNA の 2 本鎖切断が生成されることがわかった。これは入射電子の解離性電子付着によるもので、解離性電子付着は電子が一時的に分子の解離状態にトラップされることで負イオン分子の電子状態が不安定になり、分子が解離する現象である。この研究成果がきっかけとなり、2000 年以降、低エネルギー電子による解離性電子付着に着目した DNA 損傷の実験的研究が注目され始めた。

電子のエネルギーが更に低い 1 eV 以下になると、電子は媒質分子の振動励起、フォノン励起、および回転励起を誘発し、更に弾性散乱による運動量移行を繰り返しながら徐々に熱化していく。ここで、振動励起は水分子内部の原子の振動、フォノン励起は水分子自身の振動を示す。水のような極性分子液体中で熱化した電子は、その後、水分子の作る捕捉サイトに捕まることで一時的に水和前電子（束縛エネルギー：-1.0 eV–-1.5 eV）となり、その水和前電子は、周囲の水分子の配向分極が完了すると、より寿命の長い水和電子（束縛エネルギー：-3 eV）になる<sup>8)</sup>。これら一連の水和過程の中で、Wang らは、フォトリシス法を用い、一時的（約 500 fs）に存在する水和前電子が DNA 構成分子を分解することを見出した<sup>9)</sup>。これは水中の負イオン DNA 構成分子の解離エネルギーが、水和前電子の束縛エネルギーとほぼ同程度であるために誘発される現象で、解離性電子移行とよばれている。一方、水和電子は負イオン DNA 構成分子の解離エネルギーよりも深く束縛されるため、DNA 構成分子の解離状態に電子が移行することができず、解離性電子移行を誘発しない。これらの状況から、水和前電子の寿命は非常に短いため、DNA から離れた位置で生成された水和前電子は、DNA に接近する前に水和電子になることが考えられる。すなわち、DNA 近傍である DNA 水和層において生成された水和前電子が解離性電子移行に関与することが予測される。このように低エネルギー電子の放射線作用は、電離や電子的励起のみならず、解離性電子付着、および解離性電子移行により誘発されることが実験的アプローチによりわかってきた。

一方、計算機シミュレーションでは、飛跡構造コードが主に利用され、水の放射線分解過程の計算結果を基に、DNA 損傷の空間分布の推定が行われてきた<sup>10,11)</sup>。

飛跡構造コードは放射線作用における一連の物理、物理化学、化学過程を含むため、DNA 損傷の空間分布を推定するための非常に有効なツールである。飛跡構造コードのほとんどは、電子衝突断面積の結果から、解離性電子付着の収量は電離や電子的励起の収量に比べて比較的少ないと考え、電離および電子的励起のみが考慮されている。そのため、電子線のカットオフエネルギーは電離や電子的励起が誘発されない 7 eV となっている<sup>11)</sup>。しかしながら、Sanche グループの実験により、解離性電子付着のクラスター DNA 損傷への寄与も検討課題の 1 つとなってきた。このカットオフエネルギー以下の電子は、解離性電子付着を除き、水分子の振動励起、フォノン励起、および回転励起を誘発し、更に弾性散乱による運動量移行を繰り返すことで徐々に減速し熱化するのであるが、これらの液相の励起断面積の実験および計算値が共に存在していなかったため、熱化過程についての詳細なシミュレーションは行われていない。その代わりに、熱化した電子の位置は、Konovalov らによる熱化距離 (0.2 eV–2 eV) の実験結果<sup>12)</sup> を基に推定された空間確率分布<sup>13)</sup> を用いて確率的にサンプリングすることで決定し、そこに水和電子が生成されると仮定している。また、飛跡構造コードはモンテ・カルロ法を基礎としているため、荷電粒子の動力学計算は行われていない。そのため、ジェミニネートイオン対再結合のような、2 次電子と親カチオンとのクーロン力が関与するような物理現象は含まれていない。実験によりクラスター DNA 損傷に関与する可能性がある物理現象が指摘され始めたにも関わらず、DNA 損傷を対象とした物理化学過程のシミュレーション研究は、考慮されているがパラメータ化されていない物理現象や、考慮されるべき物理現象が含まれていないなど、2000 年以降、あまり進展していない。

#### 4 本研究の目的

上述のように、これまでの低エネルギー 2 次電子の減速過程のシミュレーションは不確定要素が多い。そこで、本研究では、meV 以上の電子衝突断面積を利用した、水中における電子の減速シミュレーションを行い、その結果を基に、クラスター DNA 損傷の生成に低エネルギー 2 次電子がどのように関与するか理論予測することを研究目的とした。

これらの研究目的を達成するために、著者らは、まず、電子の熱化をシミュレートするために必要となる液相の回転・フォノン励起断面積を新たに計算した。その知見を活かし、液相の振動励起断面積を推定

し、既存の実験値（エネルギー損失率）と比較検討した。それらの計算結果を基に、水中における電子の熱化について、従来予測と異なる点について議論した成果<sup>14)</sup>を前編で解説する。前編で得られた液相の断面積や既存の断面積を利用し、著者らが独自に開発している時間発展を含む電子挙動計算コードを用い、水中に照射された電子の熱化過程をシミュレートした。その際、入射電子の熱化距離に対するエネルギー依存性や、時々刻々変化する減速電子の空間確率分布・エネルギー分布を求めた。その計算結果を基に、電子の熱平衡化と水和前過程の関係について議論した成果<sup>15)</sup>を中編で解説する。本計算コードは水中の電子挙動を計算する際、ニュートン方程式を解く機能も実装しているため<sup>16)</sup>、媒質内に生成されたカチオンが作るクーロン場中を運動する電子の挙動を計算することも可能である。そこで、本計算コードを利用し、水中で電離した2次電子の動力学計算を行い、水中のクーロン場内で減速している電子の空間確率分布を計算すると共に、電離、電子的励起、解離性電子付着が誘発される衝突数の空間分布も計算した。これらの計算結果を基に、DNA 内部から電離した2次電子が関与する修復され難いクラスター DNA 損傷の新たな生成過程について予測した成果<sup>17)</sup>を後編で解説し、今後の展望について述べる。

## 5 電子衝突断面積の研究背景および計算方法

気相における電子と水分子の衝突断面積は、様々な分子過程において、実験および理論計算において報告されている。Itikawa と Mason はこれらの値を基に各分子過程の断面積推奨データを報告している<sup>18)</sup>。固相については、Sanche グループにより、アモルファスアイス薄膜を用いた断面積の測定結果が報告されている<sup>19)</sup>。彼らの実験では、電子のエネルギーが 1.7 eV–100 eV の領域において、フォノン・振動励起断面積の個別の実験値の他、解離性電子付着、電子的励起および電離断面積を足し合わせたデータが報告されている。Mozumder は Sanche グループによりなされたアモルファスアイスの実験結果を基に、入射電子のエネルギーが 0.5 eV のとき、エネルギー損失率が  $2.1 \times 10^{13}$  eV/s になると見積もっている<sup>20)</sup>。液相についての電子照射実験は非常に困難で、光学近似を用いた電子的励起および電離の断面積および阻止能の理論計算値が報告されている<sup>21)</sup>。電子的励起および電離が誘発されないエネルギー領域について、Fröhlich と Platzman は 1 eV–10 eV のエネルギー領域において、水

のエネルギー吸収と誘電緩和の観点から、エネルギー損失率が  $1 \times 10^{13}$  eV/s 程度になると理論予測している (Platzman 予測)<sup>22)</sup>。これらの背景から、1 eV 以下の領域において、液相の基礎データはほとんど報告されていないのが現状である。本研究では、まず、凝縮相における電子衝突過程の計算方法を述べ、1 eV 以下の低エネルギー領域の衝突過程となる回転励起、およびフォノン励起に関する断面積、阻止能、およびエネルギー損失率を計算する。

電子衝突における凝縮相の平均自由行程および阻止能は、誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  により特徴づけられる。ここで、 $q$  と  $\omega$  は電子の運動量移行およびエネルギー移行である。電子と凝縮相の衝突において、媒質のエネルギー吸収と電場の遮蔽効果は  $\epsilon(q, \omega)$  を用いて表される。ここで、遮蔽効果は媒質による分極効果を表している。原子単位系を用い、平均自由行程の逆数  $\lambda^{-1}(E)$  は以下の式で表される<sup>23)</sup>。

$$\lambda^{-1}(E) = \int d\omega \tau(E, \omega), \quad (1)$$

ここで、 $\tau(E, \omega)$  は微分平均自由行程の逆数で以下のように表される。

$$\tau(E, \omega) = \frac{1}{\pi E} \int_{q^-}^{q^+} \frac{dq}{q} \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right),$$

ここで、 $q^+$  および  $q^-$  は運動量移行の最大値と最小値であり、

$$q^{\pm} = \sqrt{2}(\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \omega}),$$

また、 $E$  は入射電子のエネルギーで、 $\text{Im}(-1/\epsilon)$  はエネルギー損失関数とよばれている。誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  を測定することや理論計算で求めることは非常に困難であるため、エネルギー損失関数を光学的誘電関数  $\epsilon(0, \omega)$  を用いて以下の (2) 式のように展開する。

$$\text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right) = \int_0^{\infty} d\omega' \omega' \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(0, \omega)} \right) \times \frac{\delta(\omega - (\omega' + q^2/2))}{\omega}, \quad (2)$$

ここで、

$$\text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(0, \omega)} \right) = \frac{\epsilon_{\text{Im}}}{\epsilon_{\text{Re}}^2 + \epsilon_{\text{Im}}^2} = \frac{\epsilon_{\text{Im}}}{|\epsilon(0, \omega)|^2},$$

であり、 $\epsilon_{\text{Re}}$  および  $\epsilon_{\text{Im}}$  は光学的誘電関数の実部と虚部で、分子はエネルギーの吸収を表し、分母は誘電率による分極効果を表している。(1), (2) 式を用いて、平均自由行程の逆数  $\lambda^{-1}(E)$  は Ashley により、(3) 式のよ

うに求められた<sup>24)</sup> .

$$\lambda^{-1}(E) \approx \frac{1}{2\pi E} \int_0^{E/2} d\omega' \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(0, \omega')} \right) L \left( \frac{\omega'}{E} \right), \quad (3)$$

ここで,

$$L(a) = (1-a) \ln \frac{4}{a} - \frac{7}{4}a + a^{3/2} - \frac{33}{32}a^2 \quad (a \ll 1),$$

である. 同様の計算手法で阻止能  $S(E)$  も以下の式で計算できる<sup>24)</sup> .

$$S(E) \approx \frac{1}{2\pi E} \int_0^{E/2} d\omega' \omega' \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(0, \omega')} \right) G \left( \frac{\omega'}{E} \right), \quad (4)$$

ここで,

$$G(a) = \ln \left( \sqrt{\frac{e2}{8a}} \right) - \frac{3}{4}a - \frac{a}{4} \ln \frac{4}{a} + \frac{1}{2}a^{3/2} - \frac{a^2}{16} \ln \frac{4}{a} - \frac{31}{48}a^2,$$

また, 断面積  $\sigma(E)$  とエネルギー損失率  $R(E)$  は,  $\sigma(E) = \lambda^{-1}(E)N^{-1}$ , および  $R(E) = S(E)v$  により求められる. ここで,  $N$  は  $3.0 \times 10^{22}$  分子数/cm<sup>3</sup> であり,  $v$  は電子の速度の絶対値である.

上記のように, 媒質の光学的誘電関数がわかると, 断面積, 平均自由行程, 阻止能, エネルギー損失率が計算可能である. 電子的励起および電離が誘発されるエネルギー領域については, Heller らにより光学的誘電関数が測定されている<sup>25)</sup>. そのデータを基に, Tomita らは液相の電子衝突による電子的励起および電離が関与する光学的誘電関数のフィッティング関数を求め, 断面積を求めている<sup>11)</sup>. 今日まで, マイクロ波および遠赤外領域における光学的誘電関数は, 様々な実験グループにより報告されている. Yada らはこれらのデータを基に, 光学的誘電関数を (5) 式のようなフィッティング関数で表し, それぞれのパラメータを決定した<sup>26)</sup>.

$$\begin{aligned} \epsilon(0, \omega) = & \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + i\omega\tau_2} \\ & + \frac{A_T}{\omega_T^2 - \omega + i\omega\gamma_T} + \frac{A_L}{\omega_L^2 - \omega + i\omega\gamma_L} \\ & + \epsilon_\infty, \end{aligned} \quad (5)$$

ここで, (5) 式の第 1, 2 項目は回転モードであり, 配向分極に対応し, 第 3, 4 項目はフォノンモードであり, イオン分極に対応し, 第 5 項目は電子分極に対応している. また, (5) 式の各パラメータは Yada らの文献<sup>26)</sup> に掲載されており, 回転・フォノン励起についての断面積, 平均自由行程, 阻止能およびエネルギー損失率が計算可能になる. Figure 1 に, (5) 式から得られ

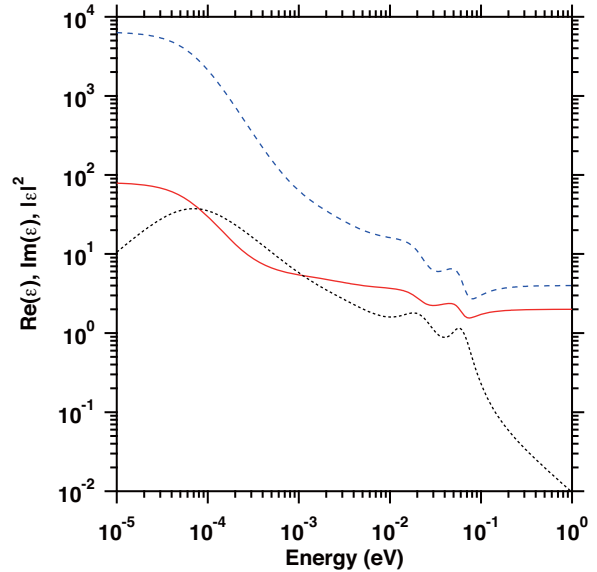


Figure 1. Energy dependence on real part, imaginary part, and square of the absolute value of the optical dielectric function. Solid line; imaginary part, dotted line; real part, dashed line; square of the absolute value.

た光学的誘電関数の実部 (点線), 虚部 (実線), および絶対値の二乗 (破線) の値を示す. これらの結果から, エネルギーの減少に伴い, 誘電関数の虚部 ( $\epsilon_{\text{im}}$ ) が増加するため, エネルギーの吸収率は増加する一方, 分極による双極子の長距離ポテンシャルの遮蔽効果 ( $|\epsilon(0, \omega)|^2$ ) もまた増加する. これらの増加率は, エネルギーの減少に伴い, エネルギー損失関数の分母の方が大きいため, 凝縮相特有の分極効果が回転・フォノン励起断面積の減少に大きく寄与することがわかる. Figure 2 に, (5) 式から得られるエネルギー損失関数の結果 (実線) を示す. 比較のために, 電子的励起および電離のエネルギー損失関数の結果 (破線)<sup>11)</sup> も示す. これらの結果から, 回転・フォノン励起のエネルギー損失関数は, 電子的励起および電離のエネルギー損失関数よりも 3 分の 1 程度と若干小さく, 回転・フォノン励起断面積は電子的励起・電離断面積 (最大値:  $3 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>)<sup>11)</sup> よりも若干小さくなることが予測される.

## 6 結果と議論

この節では, 本研究における液相の回転・フォノン励起の断面積, 阻止能およびエネルギー損失率の計算

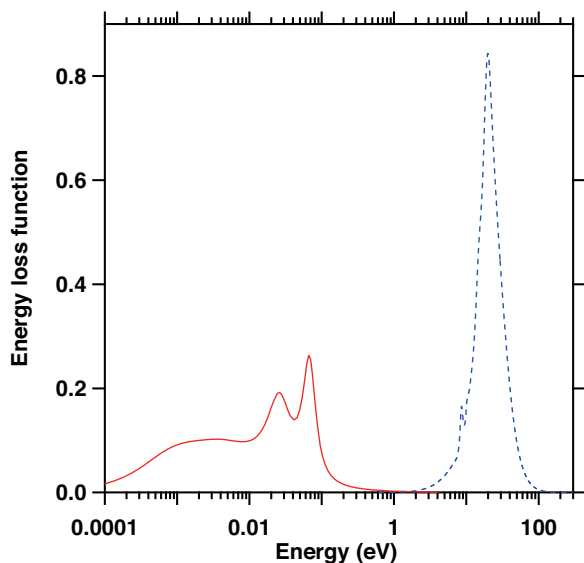


Figure 2. Energy dependence on energy loss functions. Solid line; rotation and phonon excitation, dashed line; electronic excitation and ionization.

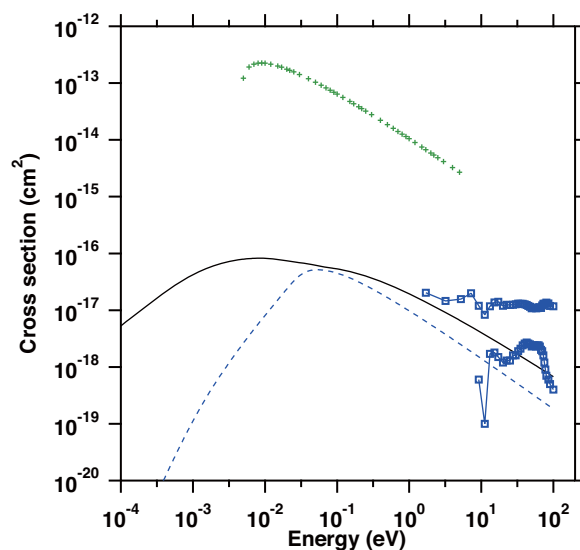


Figure 3. Cross sections of rotational excitation and translational phonon processes by electron impact. Solid line; rotational excitation for a liquid phase, dashed line; translational phonon for a liquid phase, +; rotational excitation for a gas phase<sup>18)</sup>, □; translational phonon in amorphous ice<sup>19)</sup>.

値と、気相の推奨データ、およびアモルファスアイスの実験値を比較検討し、その結果について議論する。Figure 3 に液相の回転・フォノン励起断面積の計算値、気相の回転励起断面積の推奨データ、およびアモルファスアイスのフォノン励起断面積の実験値を示す。本研究の計算条件(297 K)はアモルファスアイスの実験条件(14 K)と媒質の温度がかなり異なるが、液相のフォノン励起断面積の計算結果(破線)は、アモルファスアイスの実験値( )と概ね近い値・傾向を示す。その一方、液相の回転励起断面積の計算結果(実線)は気相の推奨データ(+)と比べ3桁以上減少する。回転励起の場合、気相と凝縮相とでは、水分子間の結合や Fig. 1 で示した配向分極の影響が強く関与することで、断面積の値が極端に減少することが考えられる。凝縮相の場合、液相のフォノン励起断面積の計算値とアモルファスアイスの実験値は概ね一致した。この結果から、振動励起断面積も、凝縮相であれば液相と固相で大きく異なることが予測される。振動励起断面積については、励起閾値以上のエネルギー領域において気相の推奨データが報告されているが、固相の場合、1.7 eV 以下のエネルギー領域においては報告されていない。これらの断面積の実験値を Fig. 4 に示す。アモルファスアイスの結果( )は気相データ( )と比べ1桁程度低い、断面積の形状は概ね等し

いことがわかる。そこで、凝縮相の振動励起断面積については、1.7 eV 以上のエネルギー領域については、アモルファスアイスのデータを採用し、1.7 eV 以下のエネルギー領域については、気相のデータをアモルファスアイスのデータに結合することで推定した(実線)。その結果も Fig. 4 に示す。

気相の場合、回転励起断面積は入射電子のエネルギーに対して概ね  $1/E$  に比例して増加する<sup>27)</sup>。これは、水分子は空間内に孤立しているため、その他の水分子の影響をほとんど受けず、水分子の永久双極子モーメントが作るポテンシャルは長距離にまで到達することや、電子のド・ブロイ波長もエネルギーの減少と共に増加することに由来する。その結果、電子と水分子の相互作用領域が広範囲におよび、たとえば電子のエネルギーが 25 meV のとき、回転励起断面積は  $1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  にまで到達する。しかしながら、凝縮相の場合、水分子は密集しているためその周囲の分子の影響を受ける。永久双極子の長距離ポテンシャルの遮蔽効果は Fig. 1 に示されるように、低エネルギー領域に行くにつれて劇的に増加する。そのため、入射電子が低速化しても、分極による長距離ポテンシャルの遮蔽効果が増加するため、回転・フォノン励起断面積は、

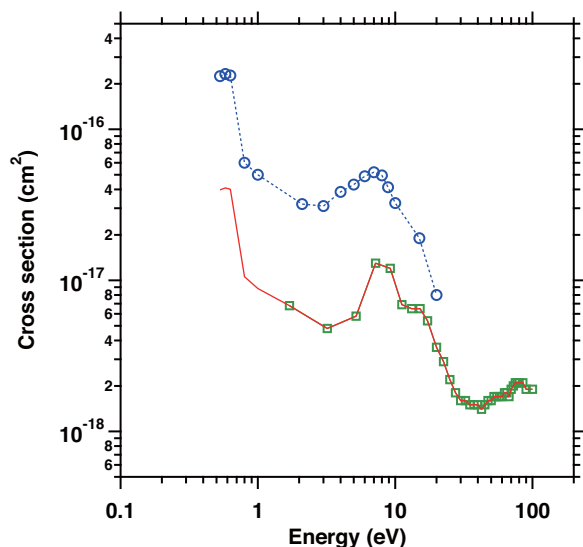


Figure 4. Cross sections of stretching-vibrational excitation by an electron impact. Solid line; present study,  $\circ$ ; for a gas phase<sup>18)</sup>,  $\square$ ; for amorphous ice<sup>19)</sup>.

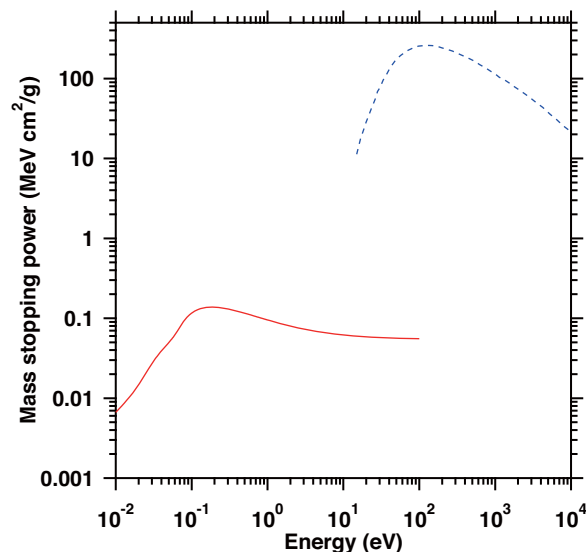


Figure 5. Mass stopping powers for liquid water by electron impact. Solid line; rotational excitation plus total phonon (present), dashed line; electric excitation plus ionization<sup>21)</sup>.

電子的励起・電離断面積の最大値( $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ )<sup>11)</sup>よりも若干小さい, Fig. 3の実線で示されている最大値 $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 程度の値を示すことがわかる.

Figure 5に,本研究による回転・フォノン励起を足し合わせた,液相における電子の阻止能の計算結果(実線)を示す.比較のため,液相における電子的励起・電離の阻止能の結果(破線)<sup>21)</sup>も示す.本研究の結果から,阻止能の値は200 meV付近においてピークが存在し,電子的励起・電離の阻止能の計算結果よりも3桁程度小さい.これは電子的励起・電離に比べ,回転・フォノン励起の閾値エネルギーが3桁程度小さいことに由来する. Figure 6に本研究による回転・フォノン励起を足し合わせた液相のエネルギー損失率の計算結果(実線)を示す. Platzman予測では,入射電子のエネルギーが1 eV–10 eVのとき, $1 \times 10^{13} \text{ eV/s}$ 程度であり,本計算結果とよく一致する. Mozumderが見積もった結果( $\square$ )も Fig. 6に示す. 本研究の回転・フォノン励起を足し合わせた計算結果は, Sancheグループの実験結果から Mozumderが見積もった値より低いことがわかる.そこで,回転・フォノン励起に, Fig. 4で示した振動励起の結果も加えたエネルギー損失率の値(破線)も示す.その結果,本研究の液相のエネルギー損失率は実験結果とよく一致した.本研究で予測した振動励起断面積もまた,電子の減速過程を

シミュレートする際に有用であることが予測される.

入射電子のエネルギーが1 eVのとき,先行研究の結果ではエネルギー損失率が $1 \times 10^{13} \text{ eV/s}$ 程度であると考えられていたため,電子は約50 fsで熱化すると予測されていた<sup>20)</sup>.この熱化時間は,1 eV以下のエネルギー領域においても電子のエネルギー損失率が一定であるとの仮定のもと予測された.その結果,水中における電子の熱平衡化は非常に速いと予測されていたため,水中で減速した電子は熱平衡化した後,水の捕捉サイトに捕まり,水和前電子になると予測されてきた.しかしながら,本研究における新たな理論予測では,エネルギー損失率はエネルギーの減少に対して一定ではなく,特に1 eV以下の領域に対して急激に減少する.今日まで, Mozumderによる評価<sup>20)</sup>を基に,水中における電子の熱化は非常に速いと考えられてきたが,電子の熱化時間は従来予測に比べ,ゆっくり起こる現象であることが新たに予測され,電子の熱平衡化と水和前過程は同時並行して進行する可能性も考えられるようになった.

## 7 まとめおよび今後の展開

本研究により幅広い低エネルギー領域(0.1 meV–100 eV)において,液相の回転励起およびフォノン吸収過程における断面積,阻止能およびエネルギー損失

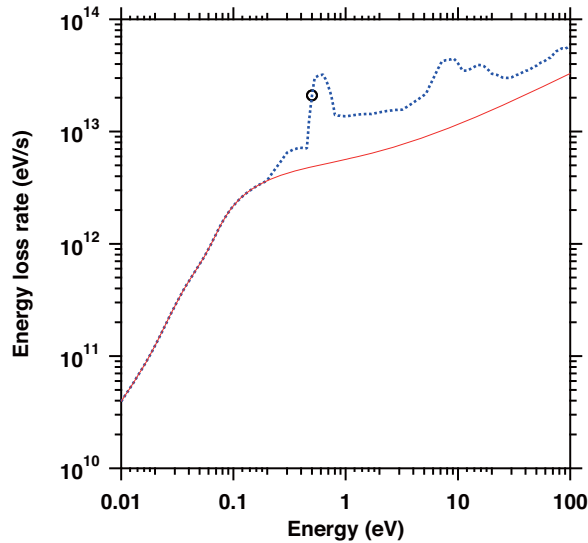


Figure 6. Energy loss rates for water by an electron impact. Solid line; rotational and phonon excitations for liquid water, dotted line; rotational, phonon and vibrational excitations for liquid water, ; experimentally reported value for amorphous ice<sup>20</sup>).

率の計算が初めてなされた。本研究では水に注目したが、計算手法自体は一般的なものであるため、光学的誘電関数が既知の様々な液体媒質への展開も期待される。本研究の液相の計算結果は気相・アモルファスアイスの先行研究の結果と検証され、これらの基礎データは、水中における電子の熱化過程を解明するための重要な基礎データになること期待される。放射線によるDNA損傷の空間分布の推定を行う上で、電子の熱化と水和前過程の関係を解明することは非常に重要であると考えられるため、今後の展開として、本計算結果を利用した、水中における電子の熱平衡化と水和前過程の関係についての研究成果を本稿中編で解説する。

#### 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(15H02823)、ならびに日本原子力研究開発機構内競争的研究資金制度(H25, H26)の援助を受けて行われました。また、共同研究者の東京農工大学・鶴飼正敏教授から放射線物理過程の観点から様々なご助言を頂き、大阪大学産業科学研究所・吉田陽一教授および同研究室の方々から

は、放射線化学過程の観点から様々なご助言を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) D. T. Goodhead, *Int. J. Radiat. Biol.*, 65 (1994) 7.
- 2) J. F. Ward, *Prog. Nucl. Res. Molec. Biol.*, 35 (1988) 95.
- 3) A. G. Georgakilas, P. O'Neill, R. D. Stewart, *Radiat. Res.*, 180 (2013) 100.
- 4) P. O'Neill, E. M. Fielden, *Adv. Radiat. Biol.*, 17 (1993) 53.
- 5) H. Nikjoo, P. O'Neill, W. E. Wilson, D. T. Goodhead, *Radiat. Res.*, 156 (2001) 577.
- 6) W. A. Bernhard, D. M. Close, in *Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications*, A. Mozumder, Y. Hatano (eds.) (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004), Chap. 15, pp. 431–470.
- 7) B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science*, 287 (2000) 1658.
- 8) C.-R. Wang, T. Luo, Q.-B. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 4463.
- 9) C.-R. Wang, J. Nguyen, Q.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 11320.
- 10) H. Nikjoo, P. O'Neill, D. T. Goodhead, M. Terrissol, *Int. J. Radiat. Biol.*, 71 (1997) 467.
- 11) H. Tomita, M. Kai, T. Kusama, A. Ito, *Radiat. Environ. Biophys.*, 36 (1997) 105.
- 12) V. V. Konovalov, A. M. Raitsimring, Yu. D. Tsvetkov, *Radiat. Phys. Chem.*, 32 (1988) 623.
- 13) R. H. Ritchie, R. N. Hamm, J. E. Turner, W. E. Bolch, in *Computational Approaches in Molecular Radiation Biology: Monte Carlo Methods (Basic Life Sciences)*, M. N. Varma, A. Chatterjee (eds.) (Plenum Press, New York, 1994), pp. 33–48.
- 14) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, R. Watanabe, *Radiat. Phys. Chem.*, 108 (2015) 13.
- 15) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, R. Watanabe, *Radiat. Phys. Chem.*, 115 (2015) 1.
- 16) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, M. Higuchi, R. Watanabe, *Radiat. Phys. Chem.*, 102 (2014) 16.
- 17) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, R. Watanabe, 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (2014).
- 18) Y. Itikawa, N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34 (2005) 1.



- 19) M. Michaud, A. Wen, L. Sanche, *Radiat. Res.*, 159 (2003) 3.
- 20) A. Mozumder, *Radiat. Phys. Chem.*, 32 (1988) 287.
- 21) J. C. Ashley, *Radiat. Res.* 89 (1982) 25.
- 22) H. Frohlich, R. L. Platzman, *Phys. Rev.*, 92 (1953) 1152.
- 23) J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Kgl. Danske Vid. Sels.*, 28 (1954) 1.
- 24) J. C. Ashley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 50 (1990) 323.
- 25) J. M. Heller Jr., R. N. Hamm, R. D. Birkhoff, L. R. Painter, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 3483.
- 26) H. Yada, M. Nagai, K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 464 (2008) 166.
- 27) K. Takayanagi in *Electron-Molecule Collisions*, I. Shimamura, K. Takayanagi (eds.) (Plenum Press, New York, 1984), Chap. 1, pp. 1-87.
- エネルギー学研究センター特任研究員．2008年日本原子力研究開発機構特定課題推進員．2011年同機構博士研究員．2014年同機構研究員．2015年同機構研究副主幹（現職）．博士（工学）．専門：原子分子物理，放射線物理．
- 横谷 明德：国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 主席研究員（現職）．理学博士．専門：放射線生物物理学．
- 藤井 健太郎：2000年広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士後期過程修了．同年，日本学術振興会特別研究員．2001年日本原子力研究所入所，国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 主幹研究員（現職）．博士（理学）．専門：放射線化学，放射線生物，放射光科学，表面科学．

## 著者略歴

甲斐 健師：2005年宮崎大学大学院物質エネルギー工学専攻博士後期課程修了．2005年大阪大学レーザー

渡邊 立子：国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 主幹研究員（現職）．博士（理学）．専門：放射線生物物理学．