

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760826

研究課題名（和文） 重イオン照射による生体分子の多重電離分布の直接測定

研究課題名（英文） Direct measurements of degrees of multiple ionization of biomolecules induced by energetic heavy ions

研究代表者

間嶋 拓也 (MAJIMA TAKUYA)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50515038

研究成果の概要（和文）：生体内における放射線相互作用の基礎として、真空中に孤立させた1生体分子と高速イオンの衝突素過程の解明を目指した多重同時計測システムの開発を行った。放出電子個数を直接測定し、さらに生成イオンとの同時測定を行うことにより、従来は困難であった構成原子数の多い多原子分子からの多重電離分布や、特定の多重電離状態からの解離過程の追跡が可能となった。さらに、速度分布イメージング法の導入を行い、各分解片イオンの運動量ベクトルの情報を得た。

研究成果の概要（英文）：A multiple coincidence measurement system for collision experiments between fast ions and isolated biomolecules has been developed to elucidate physical processes in the first stage of radiation effects in biological systems. The number of emitted electrons has been measured to directly obtain degrees of multiple ionization of large molecules. Coincidence measurements between the number of electrons and product ions revealed fragmentation processes from transient highly excited ions with specific charge states. Furthermore, momentum vectors of fragment ions were obtained by applying the velocity map imaging technique.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：放射線物理，原子衝突

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：高速イオン衝突，同時測定，多重電離，分子解離，多重分解，放射線物理

### 1. 研究開始当初の背景

近年の粒子線がん治療の成功は、高速イオンによる放射線効果の最も重要な応用例のひとつであるが、現象の複雑さと観測の困難さから、詳細な反応機構については目を瞑っているのが現状である。初期のエネルギー付与から最終的な放射線効果に至る道筋を、原子分子レベルで理解することは、学術的にも重要なテーマとして広範な領域から探求が進められている。放射線物理・化学の観点から生体中での衝突過程を模擬するとき、その

主要成分が水であるため、生体は水分子の集合体として近似されるのが一般的である。しかし、重粒子線照射において重要性が示唆されているように、今後、生体分子自身との直接衝突過程を含めた理解が不可欠であり、孤立生体分子と高速イオン衝突過程の基礎研究が強く望まれている。

高速イオン衝突研究の歴史は古く、水分子に対する過程は詳細に知られている。一方、生体分子のような巨大分子については実験的にも理論的にも取り扱いが難しく、ほとんど研究が進んでいない。比較的サイズの大き

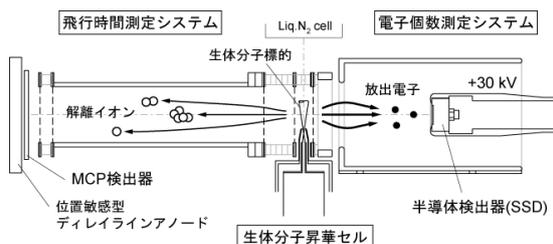


図1 生成イオンの飛行時間と放出電子個数同時測定システムの概略図

い分子としては炭化水素分子に対する解離イオン種の測定があるのみで、例えば多重電離という最も基本的な物理量についてすら実は良く分かっていないのが現状である。近年の分子科学の発展や測定技術の進歩により、このような複雑な衝突対象を扱える準備がようやく整ってきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、生体内における放射線相互作用の基礎として、真空中に孤立させた1生物分子と高速イオンの衝突素過程の解明を目指した新たな多重同時計測システムの開発を行うことを目的とする。装置の詳細については後述するが、本手法の特徴は、放出電子個数を直接測定する点にある。これにより、これまで難しかった、MeV エネルギー重イオン照射に伴う生物分子の多重電離分布を直接得ることが可能となり、さらに、衝突によって一時的に生成される高電離状態からの解離過程を価数毎に分けて測定することができる。また同時に、生成される解離イオンの画像分光を行うことにより、解離イオン間の運動量ベクトルの相関を求め、多重電離状態を規定した解離反応機構の解明を行う。

## 3. 研究の方法

実験は、京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センターの1.7MV タンデム加速器を用いて行った。測定では0.5~1.2 MeVの炭素イオンビームを用いた。約0.5 mm 四方程度に切り出したビームを標的分子に衝突させ、それに伴い生成される二次イオンと

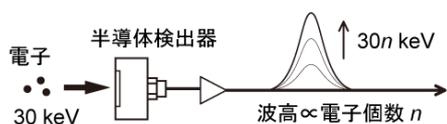


図2 電子個数直接測定法の模式図

放出電子を、ビーム軸と垂直方向にそれぞれ逆方向に引き出して検出した(図1)。

二次イオンについては、飛行時間測定法を用いて質量分析を行った。さらに、イオンの検出には位置敏感型のディレイラインアノードを設置したMCP検出器で行い、2次元の検出位置の情報を得た。一方、電子の検出には、+25~+30 kV程度にフローティングさせた半導体検出器を用いた。半導体検出器は、検出器に入射した粒子の運動エネルギーに比例した高さのパルス信号を生成する。例えばある衝突イベントで $n$ 重電離に伴って、 $n$ 個の電子が放出された場合、30 kVでフローティングさせた半導体検出器で測定すると、 $30n$  keVに相当する波高を持ったパルス信号が生成されることになる。したがって、この波高を分析することにより、各衝突イベントにおける放出電子個数の情報を直接得ることができる。衝突後の入射イオンは、静電偏光器によって価数毎に軌道を分別し、特定の価数状態のイオンのみを選別して検出した。これを飛行時間測定のトリガーとして用いることにより、異なる電荷変換衝突毎の情報を得た。これらの生成イオンおよび放出電子の信号を全てイベント毎に記録しておくことで、実験後にそれらの詳細な相関関係を洗い出すことが可能となる。

孤立生物分子標的は、粉末試料を150~200度程度に加熱して昇華させることによって得られる。昇華させた分子蒸気はノズルを通して、ビーム状に切り出す。ノズルの目詰まりを防ぐために、ノズルは昇温できる構造とした。同時計測システムの開発においては、チャンバー内に炭化水素やフロン系ガスを薄く満たし、多原子分子標的の試験として用いた。

従来の解離イオン運動量ベクトルの導出方法は、全ての解離イオンを検出して重心位置を決めることを前提としているため、構成原子数が多い生物分子のような巨大分子には適用できない。そこで、個々のイオンの検出位置から直接、運動量ベクトルを求めることを可能とするために、レーザー分光の分野で開発された速度分布イメージング法を本システムに応用した。

## 4. 研究成果

図3に、1.2 MeV  $C^{2+}$ とエタン分子の1電子損失衝突における飛行時間スペクトル、25 kVに昇圧した半導体検出器から得られた波高スペクトル(以下、電子個数スペクトルと呼ぶ)、およびそれらの2次元相関マップを示す。生成イオン種としては、(1)炭素間の結合は保ったまま水素原子が脱離したものの $C_2H_n^+$  ( $n=0-6$ ), (2)炭素間の結合が切れたものの $CH_n^+$  ( $n=0-3$ ), (3)水素の原子および

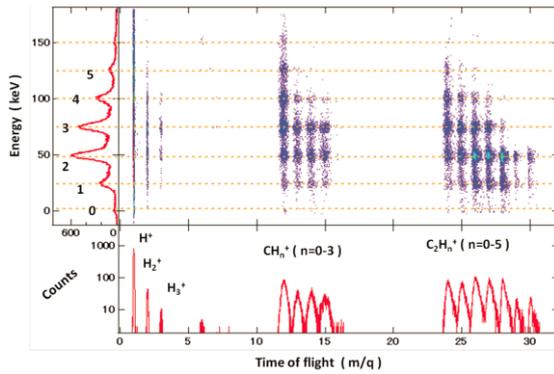


図3 1.2 MeV  $C^{2+}$ とエタン分子の1電子損失衝突における、飛行時間—電子個数相関マップ

分子イオン  $H_n^+$  ( $n=1-3$ )が検出されている。このおおまかな構造は、過去の電子衝撃やの実験でも知られおり、それらと比べると、高速重イオン衝突は、解離の度合いがより高いことなどが分かる。

次に、電子個数スペクトルを見ると、2個目のピーク (50 keV 相当) が最も高く、6個目 (150 keV 相当) 辺りまで分布が伸びていることが分かる。1電子損失衝突の測定なので、検出された電子のうちの1つは、入射粒子から失われたものである。したがって、標的分子の多重電離度合いとしては、 $C_2H_6^{5+**}$ 程度までが生成されていることが分かる。

2次元相関マップを横方向に切り出すことで、各多重電離状態に対応する飛行時間スペクトルが得られることが分かる。多重電離の度合いが高くなるにつれ、分子の不安定性が高くなり、生成イオンの分布が質量の小さい方へシフトしていく様子がよく分かる。また逆に、相関マップを縦方向に切り出すと、各イオンが生成される時、どのような電離状態を経て生成されたかが分かる。一般にイオン衝突では、複数の電離・電子励起過程が重層的に起こるため、エネルギー付与量もしくは多重電離度合いは統計的に分布する。しかし、興味深いことに  $H_3^+$ イオンの生成においては、約95%が2価イオン  $C_2H_6^{2+**}$ を経て

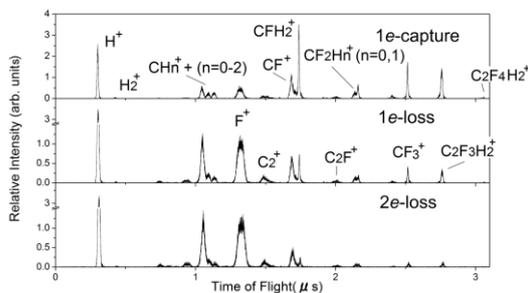


図4 580 keV  $C^+$ とフロン134a分子  $CFH_2CF_3$ の衝突における飛行時間スペクトルの電荷変換条件依存性。

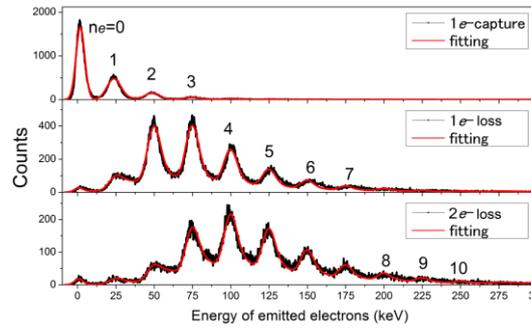


図5 580 keV  $C^+$ とフロン134a分子  $CFH_2CF_3$ の衝突における電子個数スペクトルの電荷変換条件依存性。

生成されることが分かった。高速イオン衝突による多原子分子の解離過程においてもこのような選択的な解離経路を持つことは、今後の他の多原子分子での解離過程を議論する上で重要な知見であると考えられる。

図4に580 keV  $C^+$ イオンとフロン分子の1電子捕獲、1, 2電子損失衝突における生成イオンの飛行時間スペクトルを示す。また図5には、対応する電子個数スペクトルを示す。電子損失の方がより近接衝突に対応しており、入射イオンからの損失電子の数を差し引いても8重電離程度まで分布が伸びており、また分解度合いも高くなっていることがよく分かる。

相関マップを詳しく見ると、電子個数の情報が、飛行時間スペクトルのみでは不足している情報を補い、解離過程に関する詳細な知見が得られる。例えば、質量電荷比が51のピークの起源とし、 $CFH_2CF_3^{2+}$ と  $CHF_2^+$ が考えられるが、飛行時間スペクトルのみからは実際にどちらが検出されているのか区別はできない。本測定では、電子個数の情報を組み合わせることにより、主に後者が生成されていることが分かった。ちなみにこの解離生成イオンは、単純に標的分子の結合が切断されるだけでは生成されない構造となっており、H原子とF原子の位置が交換されてから解離に至っていることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

(1) T. Majima, G. Santambrogio, C. Bartels, A. Terasaki, T. Kondow, J. Meinen, and T. Leisner, “Spatial distribution of ions in a linear octopole radio-frequency ion trap in the space-charge limit”, Phys. Rev. A 85, 053414(1-7) (2012). DOI: 10.1103/PhysRevA.85.053414(査読有)

(2) T. Murai, T. Majima, Y. Adachi, M. Imai, H.

Shibata, H. Tsuchida, and A. Itoh, "Collision induced Multiple Ionization of Polyatomic Molecules by Coincidence Measurements of Product Ions and the Number of Electrons", Annual Report of Quantum Science and Engineering Center 14, 1-2 (2012). (査読無)

(3) T. Nishio, T. Majima, T. Kishimoto, M. Imai, H. Shibata, H. Tsuchida, and A. Itoh, "Measurement of The Number of Spectrum of Secondary Electrons by Using An Avalanche Photodiode Detector", Annual Report of Quantum Science and Engineering Center 14, 3-5 (2012). (査読無)

(4) T. Sato, T. Majima, K. Hashimoto, K. Hashimoto, Y. Zama, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Okuno, H. Tanuma, and T. Azuma, "Microhydration of the methylene blue cation in an electrospray ion source", Eur. Phys. J. D 63, 189-194 (2011).

DOI: 0.1140/epjd/e2010-10526-y(査読有)

(5) Y. Nakai, T. Majima, T. Mizuno, H. Tsuchida, and A. Itoh, "C<sub>60</sub> fragmentation in charge changing collisions of slow and high-Z Au<sup>+</sup> ions", Phys. Rev. A 83, 053201 (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevA.83.053201(査読有)

(6) A. Itoh, T. Mizuno, and T. Majima "Multiple ionization and fragmentation of polyatomic molecules by fast heavy ions" J. Phys.: Conf. Ser. 288, 012027(1-9) (2011).

DOI: 10.1088/1742-6596/288/1/012027(査読有)

(7) T. Murai, T. Majima, T. Kishimoto, H. Tsuchida, and A. Itoh, "Coincidence measurements between fragment ions and the number of emitted electrons in heavy ion collisions with polyatomic molecules", Annual Report of Quantum Science and Engineering Center 13, 1-3 (2011). (査読無)

(8) T. Kishimoto, T. Murai, T. Majima, H. Tsuchida, and A. Itoh, "Dissociation of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> induced by fast heavy ion collisions", Annual Report of Quantum Science and Engineering Center 13, 4-6 (2011). (査読無)

[学会発表] (計 12 件)

(1) 吉田慎太郎, 安達泰之, 間嶋拓也, 今井誠, 土田秀次, 柴田裕美, 伊藤秋男, 「高速イオン-気相分子衝突における解離イオンの Velocity Map Imaging 測定」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26~29 日(広

島大学, 東広島市)

(2) 吉田慎太郎, 安達泰之, 間嶋拓也, 今井誠, 柴田裕美, 土田秀次, 伊藤秋男, 「高速重イオンの荷電変換衝突における C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子の解離イオン速度分布イメージング」, フォーラム 2 1-イオンビームを用いた物理とその応用-, 2013 年 1 月 12 日(京都府立大学, 京都市)

(3) T. Majima, Y. Adachi, S. O. Yoshida, T. Murai, T. Kishimoto, M. Imai, H. Shibata, H. Tsuchida and A. Itoh, "Direct Measurements of Multiple Ionization of Isolated Polyatomic Molecules Induced by Fast Ion Collisions", 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, (October 25-27, 2012Kyoto, Japan).

(4) T. Nishio, T. Kishimoto, T. Majima, M. Imai, H. Shibata, H. Tsuchida, and A. Itoh, "Measurement of the number spectrum of secondary electrons by using an avalanche photodiode detector", 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids, (October 21-25, 2012, Kyoto, Japan).

(5) 安達泰之, 吉田慎太郎, 間嶋拓也, 今井誠, 土田秀次, 柴田裕美, 伊藤秋男, 「高速重イオン衝突による多原子分子からの生成イオン・放出電子個数の同時測定」, 原子衝突学会第 37 回年会, 2012 年 7 月 28~29 日(電気通信大学, 調布市)

(6) 西尾達哉, 岸本孝則, 間嶋拓也, 須田慎太郎, 中野祐司, 東俊行, 今井誠, 柴田裕美, 土田秀次, 伊藤秋男, 「アバランシェフォトダイオードによる二次電子個数分布の測定」, 日本物理学会 2012 年年次大会, 2012 年 3 月 24~27 日(関西学院大学, 西宮市)

(7) 村井太郎, 安達泰之, 間嶋拓也, 今井誠, 土田秀次, 柴田裕美, 伊藤秋男, 「高速重イオン衝突によるエタン分子からの H<sub>3</sub><sup>+</sup>生成機構」, 日本物理学会 2012 年年次大会, 2012 年 3 月 24~27 日(関西学院大学, 西宮市)

(8) T. Majima, "Correlation between multiple ionization and fragmentation of molecules in fast heavy ion collisions", Joint Symposium on Collision Processes of Highly-Charged Ions and Related Topics, (February 3, 2012, Hachioji, Japan).

(9) 間嶋拓也, 村井太郎, 岸本孝則, 土田秀次, 伊藤秋男, 「気相分子からの解離イオン-放出電子個数の同時測定システムの開発」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月

21～24 日（富山大学，富山市）

(10) 村井太郎，岸本孝則，間嶋拓也，土田秀次，伊藤秋男，「放出電子個数測定によるフロン分子の特異な解離反応過程の解明，日本物理学会 2011 年秋季大会，2011 年 9 月 21～24 日（富山大学，富山市）

(11) 岸本孝則，村井太郎，間嶋拓也，土田秀次，伊藤秋男，「高速重イオン衝突に伴うエタン分子からの解離イオン相関測定」，日本物理学会 2011 年秋季大会，2011 年 9 月 21～24 日（富山大学，富山市）

(12) T. Murai, T. Majima, T. Kishimoto, H. Tsuchida and A. Itoh, “Coincidence measurements between fragment ions and the number of emitted electrons in heavy ion collisions with polyatomic molecules”, 27th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions, (July 27 – August 2, 2011, Belfast, UK).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/people/majima/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

間嶋 拓也 (MAJIMA TAKUYA)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50515038

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし