

# 孤立微小液滴内の生体分子に対する 高速イオンビーム分析法の開発

間嶋拓也\*

Development of fast ion beam analysis for biomolecules in isolated micro droplets

Takuya Majima\*

A technique that allowed us to irradiate liquid droplets with MeV-energy ion beams under a vacuum condition to reveal radiation reaction mechanism of biomolecules in liquid water. As the first demonstration of the experiment, micro droplets of water and ethanol are irradiated with 1.5 MeV  $H^+$  and 2.0 MeV  $C^{2+}$  ions. The droplet diameter is estimated to be about a few  $\mu m$  from the energy loss spectra of ions penetrating through droplets. Mass spectra of secondary negative ions from the water droplets and ethanol droplets induced by collisions of 2.0 MeV  $C^{2+}$  ions exhibit emission of cluster ions of  $(H_2O)_nOH^-$  ( $n = 1 - 15$ ) and  $(C_2H_6O)_nC_2H_5O^-$  ( $n = 1 - 8$ ), respectively.

## 1. はじめに

高速イオンによる液体内の分子の電離・励起過程は、生体における放射線相互作用の基礎として極めて重要である。しかし、反応領域はイオン飛跡近傍のナノメートルサイズの領域（イオントラック）に限られ、また誘起される原子・分子レベルの反応は  $fsec \sim \mu sec$  という非常に短い時間で進行するために、その詳細な過程を捉えることは容易ではない。生体に対する放射線影響を左右する初期過程を理解するためにも、その複雑な反応機構の解明が望まれている。液体標的は実験的にも理論的にも取り扱いが難しい。実験的には、水などの液体試料は高い蒸気圧により真空環境を悪化させるため、通常的手法では、真空環境下で行われるイオン照射実験の適用は困難である。そのため、従来はイオンビームを大気圧下に引き出して液体試料に照射を用い、分光測定などによって生成物の分析などが行われてきた。これにより水分子などの反応初期過程は詳細に研究が進められているが、生体分子のような複雑な分子の反応生成物を分光測定から直接同定することは難しく、研究が進んでいないが現状である。

本研究では、これらの課題に対する新たなアプローチとして、微小液滴を用いた新たな実験システムの開発を行った。大気圧化で生成したマイクロメートルサイズの微小液滴を真空槽内に引き出し、そこへ MeV イオンビームを照射して、衝突によって放出される正負二次イオンの質量分析が可能なシステムを開発した。微小液滴を用いることにより蒸発分子量を抑え、液体標的を真空内でも扱うことが可能となった。また二次イオンの質量数の情報から、トラック近傍で初期に生成される分子種の情報がより直接的に捕えられるものと期待できる。我々の研究室では、過去に液体分子線からの二次イオン質量分析に既に成功しているが [1]、それと比較すると、測定領域の真空度が大幅に改善されるという技術的な利点と、より小さなサイズへの展開によって有限サイズ効果から新たな知見が得られる可能性があるという点に特徴がある。今後、液体試料に生体分子などの様々な分子を溶解させて二次イオン質量分析を行うことにより、液体環境下での分子反応過程の理解が進むものと期待できる。

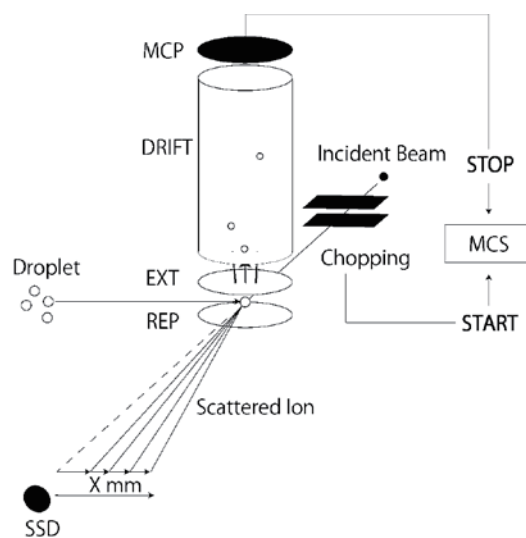


図 1. 実験セットアップ概略図

2014年3月10日 受理

\* 豊田理研スカラー（京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センター）

## 2. 実験方法

図1に実験セットアップの概略図を示す。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所有の2MVペレットロン加速器を用いて行った。大気圧中で生成した微小液滴を、多段の差動排気により高真空槽内に導き、液滴分子線[2]として導入した。加速器から引き出した2 MeV  $C^{2+}$ イオンビームを液滴分子線と交差させた。交差領域の真空度は $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  Pa程度に保たれている。前方散乱したイオンのエネルギースペクトルを半導体検出器で測定し、液滴透過に伴うエネルギー損失量から、液滴のサイズ分布を求めた。また、衝突によって生成された二次イオンは、静電場で鉛直方向に引き出し、飛行時間測定法によって質量分析を行った[3]。

## 3. 結果・考察

1.5 MeV  $H^+$ イオンを水の液滴に照射したときの散乱イオンのエネルギースペクトルを図2に示す。前方散乱イオンのエネルギースペクトルは、エネルギー損失の無視できる鋭いピークと、エネルギー損失の量が数十~数百 keVの幅をもつ太いピークで構成されることが分かった。前者は残留気体との散乱によるものであり、後者は入射ビームが液滴内部を透過し、そのエネルギーの一部を失ったものであることがわかる。エネルギー損失量から液滴のサイズを見積もると最大で約22  $\mu m$ であることがわかった。さらに詳細な液滴サイズ分布を導出するため、モンテカルロ計算コードGeant4を用いた計算を行った。様々なサイズの液滴に対してエネルギー分布を計算し、実験結果を再現するようにそれらを重ね合わせ、液滴サイズ分布を求めた。その結果、直径が1~数 $\mu m$ を中心としたサイズ分布を持つ液滴が導入されていることが分かった。

次に、水液滴への2.0 MeV  $C^{2+}$ イオン照射によって生成された負の二次イオン質量スペクトルを図3に示す。高質量側にクラスターのピークが続いているのが観測された。これらは $OH$ イオンを核とした $(H_2O)_n OH^-$ クラスターイオンである。このスペクトルでは約15量体程度までのピークを確認することができる。さらに、エタノール標的に対する測定も行い、エタノールの解離負イオンに加え、プロトン脱離したエタノール負イオンを核としたクラスターイオン $(C_2H_5O)_n C_2H_5O^-$ が検出された。このような負イオンやクラスターイオンは、通常、凝縮系からのみ形成されるため、これらの存在によって液滴表面から放出された二次イオンを正しく捉えられていることが確認できた。負イオンやクラスターイオンが気相分子から生成されることは考えにくいから、これらは明らかに、液滴からの二次イオンが捕らえられていることを示している。

## 4. まとめ

真空内での微小液滴へのMeVイオンビーム照射システムを開発し、散乱イオンのエネルギースペクトルの測定および液滴からの二次イオン質量分析を初めて行った。今後はマイクロメートル以下の液滴生成や各種生体分子イオンからの二次イオン質量分析へと展開していく。

## 5. 謝辞

液滴導入システムの開発にあたっては、学習院大学の河野淳也准教授からご指導をいただきました。また、研究助成を賜りました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝いたします。

## REFERENCES

- (1) M. Kaneda et al. J. Chem. Phys., 132, 144502 (2010).
- (2) J. Kohno et al., Chem. Phys. Lett., 420, 146 (2006).
- (3) 間嶋拓也, 原子衝突学会第38回年会, ホットトピック講演(理化学研究所), 2013年11月16日

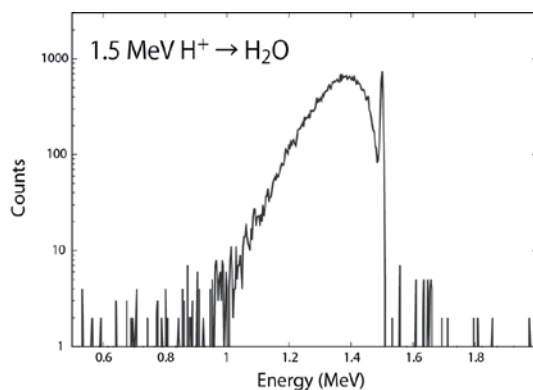


図2. 前方散乱した $H^+$ イオンのエネルギースペクトル。入射イオンエネルギーは1.5 MeV。

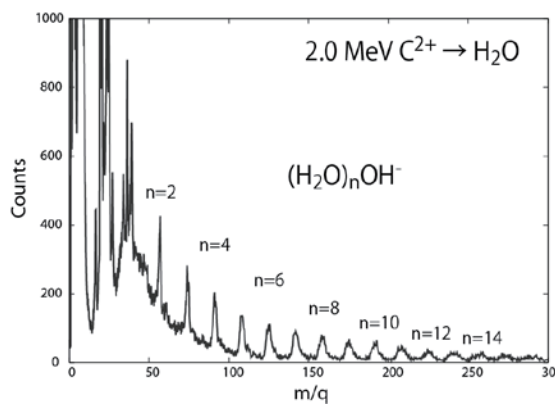


図3. 2.0 MeV  $C^{2+}$ イオンによって水液滴表面から放出された水クラスターイオンのサイズ分布。