

原子衝突学会誌「しょうとつ」  
2022年1月17日発行  
第19巻第1号

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.19 Issue1

2022

## 解説（第22回若手奨励賞受賞研究）

イオンビームによる液相分子の放射線物理化学に関する研究

北島謙生

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



**Electronics Optics Research Ltd.**

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ



<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



**株式会社 サイエンス ラボラトリーズ**

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社



<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>



<http://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

# しょうとつ

第 19 卷 第 1 号



THE ATOMIC COLLISION  
SOCIETY OF JAPAN

## 目 次

---

解説(第 22 回若手奨励賞受賞研究) イオンビームによる液相分子の放射線物理化学に関する研究	北島謙生 ... 1
大森賢治教授の紫綬褒章受章に寄せて	素川靖司 ... 17
第 29 回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長 ... 17
原子衝突学会第 46 回年会 優秀ポスター賞の選考結果	顕彰委員会委員長 ... 18
原子衝突学会第 46 回年会 ホットピック講演の学生会員発表者	顕彰委員会委員長 ... 18
研究室紹介のウェブページ公開開始のお知らせ	広報渉外委員会委員長 ... 19
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 19
ユーザー名とパスワード	... 19

---

## イオンビームによる液相分子の放射線物理化学に関する研究

北島謙生

北海道大学低温科学研究所 〒060-1819 札幌市北区北19条西8丁目

kitajima@lowtem.hokudai.ac.jp

令和3年8月31日原稿受付

本稿では MeV エネルギーのイオンビームが液体中で誘起する放射線物理および化学過程に関する研究について解説する。高速イオン衝突により液体中の分子は直接的な電離や励起を受けるとともに、発生した二次粒子（電子やラジカル）からの損傷を受ける。イオンの飛跡近傍では複雑な反応生成物が生じうるが、その生成過程には未知の点が多い。そこで真空内液滴標的を用いたイオンビーム照射実験により液体中の反応過程を明らかにし、特に生命科学分野で重要となる放射線の生体への影響における役割について考察する。

### 1. 序論

MeV エネルギーのイオンビームは、生命科学、大気科学、宇宙惑星科学にいたる様々な自然科学の分野において重要な役割を果たしている。例えば、生命科学分野では粒子線がん治療や植物育種への応用、また、宇宙放射線による複雑な分子の合成などが挙げられる。高速イオンが物質に入射すると、構成分子の電離・励起およびエネルギー緩和による様々な物理化学過程が誘起されるため[1]、その素過程の解明のために、固体や気体標的を用いたイオン衝突の研究が数多く存在する。

一方で、液体標的を用いたイオンビームによる物理化学過程の研究は発展途上にある。イオンビームと液体の相互作用に関する研究は、主に水を主成分とする生体への放射線影響における素過程として重要であり、本会誌の解説記事でも関連したテーマが取り上げられている[2, 3]。イオンビームは X 線やガンマ線と異なり、高い線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer; LET) を持つために重い生物学的効果を付与する。その特異な効果を利用して、例えば、陽子や炭素のイオンビームを用いた粒子線がん治療では、放射線抵抗性をもつ低酸素環境のがん細胞に対しても効果的に治療できることが知られる。近年では、化学療法と併用され、放射線感受性をもつ薬剤 (放射線増感剤) を腫

瘍中に投与することで高い治療成果をあげている[4]。また、植物へのイオンビーム照射法は他の放射線照射法と比べて細胞の突然変異を誘発しやすいことから、新たな観賞用植物等の育種技術として活用されている[5]。これらの過程は、DNA 鎖切断や塩基損傷が近接した領域 (20 塩基対以内) に複数形成されたとするクラスターDNA 損傷の概念によって説明され、細胞の突然変異や細胞死との間に強い相関を持つと考えられている[6]。イオンビームによって生体に誘発される損傷は分子レベルで発生し、細胞や組織、個体レベルに伝搬することから、一連の生物学的影響を解明するうえで、イオンビームによる初期の分子損傷過程を理解することが重要である。

液体中における放射線分解の初期過程に関する研究は長年行われてきたが[7-9]、従来の実験手法の制約から、イオンビームによる液体中のラジカルやイオンといった中間生成物に関する知見が不足していた。近年では理論的研究が先行しており、Geant 4 や PHITS といった計算コードでは放射線物理過程から化学過程、あるいは生物過程までをモンテカルロ計算により再現する研究が進められている。その結果、液体中に形成される nm オーダーの反応領域の解析が可能となり、実験的なアプローチが困難な DNA 損傷過程の実体が明らかにされてきた

[10–13]. 一方、イオンビームによる液体中の物理化学過程に関する実験的研究は、上述した理論研究に比べて未だ十分でないのが現状である。

本研究では、液体へのイオンビーム照射による放射線物理化学に関する実験的研究に取り組み、液体中の物理化学過程の解明を目的とした。そのために微小液滴を用いた二次イオン質量分析に着手し、イオンビーム照射下で液体中に生成された中間生成物の測定を行った。その結果、イオンビームの飛跡近傍においてラジカルや二次電子が関与する物理化学過程について明らかにした。本稿ではまず、イオンビームによる放射線物理過程および化学過程の概要について述べ、そして中間生成物の検出方法について述べる。その後、4節以降において本研究で得られた成果について述べる。

## 2. イオンビームによる放射線物理化学

本節では、イオンビームにより液体中で誘起される放射線物理および化学過程について概観する。

### 2.1. 分子の電離・励起

MeV エネルギーのイオンは、主に標的分子との非弾性衝突を起こし、フェムト秒の時間オーダーで分子の電離や励起、電荷移行といった電子的な素過程を引き起こす。イオンとの衝突により液体中の分子は高励起状態を形成し、特に重イオンほど、標的となる分子の多重分解や多重電離を生じやすい。MeV エネルギーのイオン衝突では、物質の阻止能は一般に電子的阻止能が優勢であることが知られ、物質の阻止能は以下の Bethe-Bloch の式によって記述される [1, 7, 8, 14].

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z_2 Z_1^2}{m_e v^2} \left[ \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle (1 - \beta^2)} - \beta^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 $Z_1$ ,  $Z_2$  はそれぞれ入射イオンと標的原子の原子番号、 $m_e$  は電子の質量、 $v$  は入射イオンの速度、 $c$  を光速として  $\beta = v/c$ 、 $\langle I \rangle$  は標的分子の平均励起エネルギーである。(1)式は入射粒子と標的原子との間の相互作用ポテンシャルを摂動として扱うボルン近似により求め

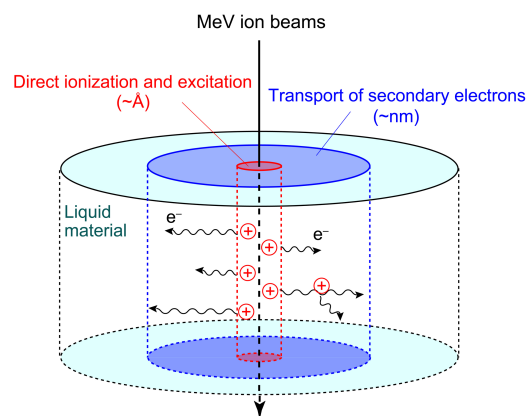


図 1. MeV イオンビームにより液体中に形成される飛跡構造（トラック）の模式図。飛跡近傍の半径 1 Å 程度の領域では分子の多重電離・励起が起こり、その際に生成された二次電子が周囲に輸送され、周辺分子とさらなる反応を引き起こす。

たもので、内殻補正や密度効果の補正を加え、代表的な阻止能の計算コードである SRIM などで用いられている [15].

水のような誘電体との衝突では、付与される電子励起エネルギーにより、トラックと呼ばれる短寿命の高エネルギー密度領域が物質中に形成される。図 1 にイオンビームにより形成されるトラックの構造を示す。トラックの中心付近では分子の多重電離により、プラズマに似た局所的な高エネルギー付与領域が形成される [16]. 特に、イオンビームと直接的な衝突が起こる半径 1 Å 程度の領域はトラックコアと呼ばれる。なお、電離された領域が孤立して存在する場合、各領域はスパークと呼ばれており、多数のスパークが密接した状態をトラックとみなすことができる。トラックコア近傍では多量のイオンやラジカルが形成され、その周囲には様々な運動エネルギーを持った二次電子が放出される。この二次電子の輸送領域はペナumbラと呼ばれ、数 nm ほどの径を持つ。二次電子は周囲の分子と衝突を繰り返してやがて熱化し、水和電子となる。水和電子の形成に要する時間スケールは、ポンプ・プローブ法による実験から数百フェムト秒と求められている [17]. また、励起状態の水分子は 1 ps 以内に緩和するか [18], もしくは H, OH ラジカルへと解離する。ラジカルやイオン、水和電子といった中間生成物はその後液体中を拡散し、さらなる物

理化学的な反応を引き起こす。なお、生体環境で生成された二次電子による分子の損傷過程は近年注目を集めており、理論的研究などが盛んに進められている[19, 20]。イオンビームによる二次電子の放出過程については10節において詳述する。

## 2.2. 中間生成物の拡散・再結合

上記の放射線分解過程で生成した中間生成物はその後液体中を拡散し、生成物同士の再結合を経て、別の生成物へと変化しうる。これらの反応はナノ秒の時間オーダーで進行する。イオンビームの場合、X線や電子線と比べてLETが高く、その飛跡近傍で複雑な反応生成物を生成しうる。水の場合、LETが高くなるにつれて、HやOHといったラジカルが高密度に生成され、これらの反応生成物(H<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の収量が増加することが知られる[21]。これは、近接したラジカル同士の再結合が促進されたことに起因する。初期の電離により生成した正イオンの一部は二次電子とのクーロン力により引き合い、互いに再結合反応を起こす(ジェミニートイオン再結合)[8]。さらに、放射線との反応により生成したプロトン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)や水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)もまたプロトン移動やブラウン運動により、水中を拡散する[22]。生体中ではOHラジカル等が拡散し、DNAがもつ核酸塩基に対して酸化的損傷を引き起こし、DNA鎖切断を誘起すると考えられている。

液体中に生成した中間生成物はマイクロ秒までに系内に均一に分布し、最終生成物となる。これらの最終生成物の検出手法には既に多くのものが確立されている[23]。代表的な手法としてクロマトグラフ法がよく知られている。また、生成物を捕捉するスカベンジャーを含有させる手法や、電気伝導度の測定からイオン収量を測定する手法も利用されている。

## 3. 放射線中間生成物の検出

従来の最終生成物の検出手法に比べ、ラジカルやイオンといった中間生成物の検出手法は未だ限られている。本節では代表的な中間生成物の検出手法について述べる。

### 3.1. 分光学的手法

代表的な検出手法としてパルスラジオリシスが挙げられる。主な検出対象は水和電子やラジカル(H, OH)といった比較的単純な活性種であり、その種類に応じて発光・吸収測定が利用される。生成物の収量をピコ秒からナノ秒オーダーの時間分解能で追跡することができ、放射線によって起こる物理化学過程の解明に貢献している。25°Cの水に対するMeVの電子線照射では、100 psの時間スケールで、水和電子やOHラジカルの収量が吸光測定から決定されている[24,25]、また、イオンビーム照射でも、蛍光測定から1 nsの時間スケールで水和電子およびOHラジカルの収量が調べられている[26,27]。これらは放射線化学過程で二次反応を誘起する重要な活性種であり、パルスラジオリシスにより初期の反応過程について理解が進みつつある。

### 3.2. 二次イオン質量分析法

本研究では、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS)を用いたイオンビームによる中間生成物の系統的な測定を行った。トラック内では、付与された電子励起エネルギーの一部が、構成原子または分子の運動エネルギーに移行する。その結果、物質ではスパッタリングが生じ[28]、物質表面からは様々な二次粒子が放出される。放出される二次粒子の多くは原子や分子であり、このうち10<sup>-4</sup>程度の割合でイオン種が含まれる[29, 30]。SIMSの場合、試料表面の生成物を高感度に検出できるという利点がある。放出の時間スケールは分子動力学法により数psであることが示されており[31]、この時間スケールに対応する中間生成物が二次イオンとして検出される。

SIMSは一般的に高真空環境が必要であり、液体に適用するためには真空環境を保持しながら液体を導入する特殊な手法が必要となる。室温での水の蒸気圧は3 × 10<sup>3</sup> Pa程度であり、真空下での液体のSIMSは困難であるとされてきた。当研究室では、これまでに真空内での

液体標的へのイオン衝突実験を試み、液体分子線[32–36]および液滴[37–41]を用いた SIMS が可能となった。

まず液体分子線は、加圧した液体をマイクロ径のノズルから真空中に導入する手法であり、SIMS の標的として水やエタノール、アミノ酸（グリシン、プロリン、ヒドロキシプロリン）の水溶液が使用されている[32–36]。液体分子線の場合、標的が固定されているため、ガラスキャピラリーなどで生成したマイクロビームにより、標的の位置を特定して照射することができる。一方で高真空環境の保持が難しく、質量分析の高分解能化や高感度化が容易でないといった問題があった。

一方、液滴を標的とした場合、真空中に導入する液体が微量であることから、液体分子線と比べて高真空環境を実現することができ、より高感度な質量分析が可能である。当研究室では液滴を標的として、メタノール、エタノール、グリシン水溶液に対する SIMS の測定結果を報告してきた[37–41]。本研究では、液滴を用いたイオンビームによる SIMS により、トラック内の反応生成物を高感度に検出し、得られた結果から、その生成過程について考察する。

#### 4. 実験手法

本実験は、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の 2 MV タンデム型ペレトロン加速器を用いて行った。使用した実験セットアップの概略図を図 2 に示す。真空中に多段の差動排気を設置し、微小液滴を飛

行させ、イオンビームと交差させた。イオンビームと液滴の衝突により液滴表面から放出された二次イオンを飛行時間型質量分析法により検出した。ビームチョッピングにより入射イオンをパルス化し、二次イオンがマイクロチャンネルプレート (MCP) に到達するまでの飛行時間を計測した。イオンビームと液滴との衝突領域における真空度は  $1 \times 10^{-4}$  Pa 程度に保持されている。

本研究では 0.4–8.0 MeV の炭素イオンを使用した。これらのエネルギーは、水中でイオンからのエネルギー付与量が極大となるブラッグピークと呼ばれる領域に相当する。実験の開始当初は、ガラスキャピラリーの先端から噴出する液体ビームの分裂現象を利用し、液滴を真空中へと導入していた[42, 43]。しかし、本手法ではイオンとの衝突領域に到達する標的の数密度が小さく、二次イオン質量スペクトルのシグナルノイズ比が不十分であった。エタノール溶液を用いた予備実験では、解離イオンやクラスターイオンの放出は確認できたが[37]、当初期待されたラジカルが関与した中間生成物は観測されなかった。

そこで液滴標的の密度を増やし、質量分析の感度を高めるために、超音波霧化と呼ばれる液滴生成手法を用いることとした[44]。これは溶液セルの底に MHz オーダーの超音波を照射し、溶液中にキャビテーションを起こすことで液滴を生成するものである。生成される液滴のサイズは、2–3  $\mu\text{m}$  程度である[45]。溶液セル内は 1 気圧のアルゴンガス雰囲気とした。アルゴン

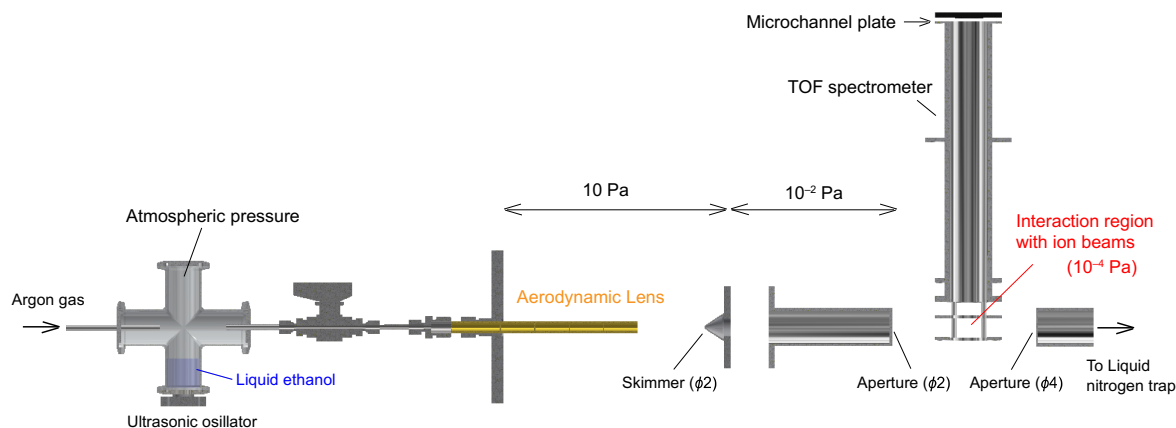


図 2. 本研究の実験セットアップ (文献 38 より転載)。



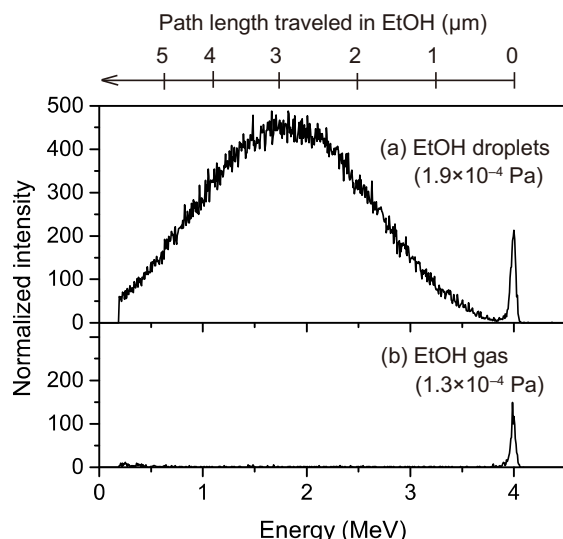


図 3. 4.0 MeV  $C^{3+}$ による(a)エタノール液滴および(b)エタノールガスからの散乱イオンのエネルギースペクトル (文献 38 より転載).

ガスは液滴を真空中に輸送するためのキャリアガスとしての役割を担うだけでなく、質量分析におけるピークの重なりを避ける役割がある。生成した液滴はエアロダイナミックレンズと呼ばれる粒子の収束機構を透過する[46]。これは筒状の構造に複数のレンズを挿入し、ガスの流れによって粒子のビームを作る装置で、ナノ粒子の輸送等に使用されている[47]。

本研究では、上述した超音波霧化法を用い、測定に応じてエタノール (>99.5%, 和光純薬)、メタノール (99.8%, ナカライテスク) といったアルコール類に加え、アミノ酸の一種であるグリシン (99%, ナカライテスク) の水溶液から生成された液滴を標的とした。

## 5. イオンビームによる液滴径評価

まず、イオンビームとの衝突領域に到達した液滴のサイズを評価するために、エタノール液滴を用いて散乱イオンのエネルギー分布測定を行った。散乱角 34 mrad の方向に半導体検出器 (SSD) を設置した。4.0 MeV  $C^{3+}$ 照射において、エタノール液滴およびエタノールガスにより散乱したイオンのエネルギースペクトルを図 3 に示す。横軸は散乱イオンのエネルギー、縦軸は入射ビーム量で規格化した散乱イオン収量を表している。また、上軸はエネルギー損失量に対応するエタノール中の炭素イオンの透過距離である。透過距離の算出には SRIM コ

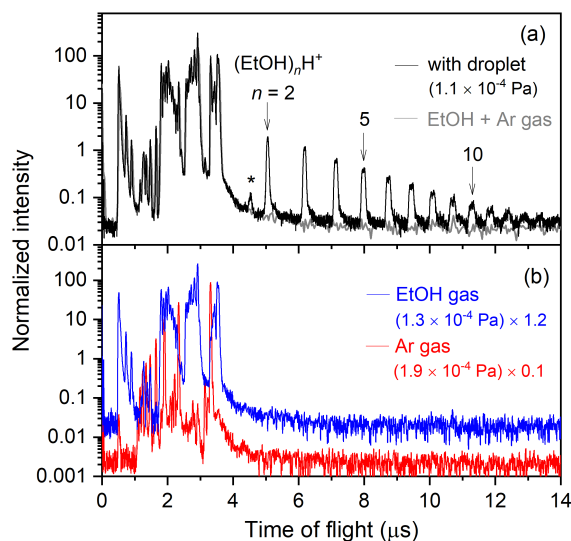


図 4. (a) 4.0 MeV  $C^{3+}$ によるエタノール液滴およびバックグラウンドガスからの正イオン質量スペクトル. (b) 4.0 MeV  $C^{3+}$ によるエタノールガスとアルゴンガスからの正イオン質量スペクトル (文献 38 の図を一部改変).

ードを用いた[15]。図 3 (a)では、2つのピーク構造が観測できる。一つは 4.0 MeV 付近の鋭いピークであり、もう一つは低エネルギー側に広がるブロードなピークである。前者は入射イオンとエタノールガスとの衝突による散乱イオンに対応している。エタノールガスのみを導入した図 3 (b)においても同様のピークが観測されている。ほとんどエネルギー損失がないことから、気相分子との二体衝突で散乱したイオンに起因している。一方、低エネルギー側のブロードなピークは、入射イオンが液滴を透過してエネルギーを失ったものである。上軸に示したイオンの透過距離から、真空中に導入されたエタノール液滴は直径 3  $\mu\text{m}$  程度の大きさで、超音波霧化法で予測される液滴径と一致していることが分かる。

## 6. 中間生成物の二次イオン質量分析

真空中に導入したエタノール液滴に対して二次イオン質量分析を行った。これまでの放射線化学に関する先行研究から、エタノール溶液では H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  といった多種のラジカルが観測されている[48, 49]。したがってエタノール液滴からは、これらのラジカルが関与した反応生成物が検出されると期待される。

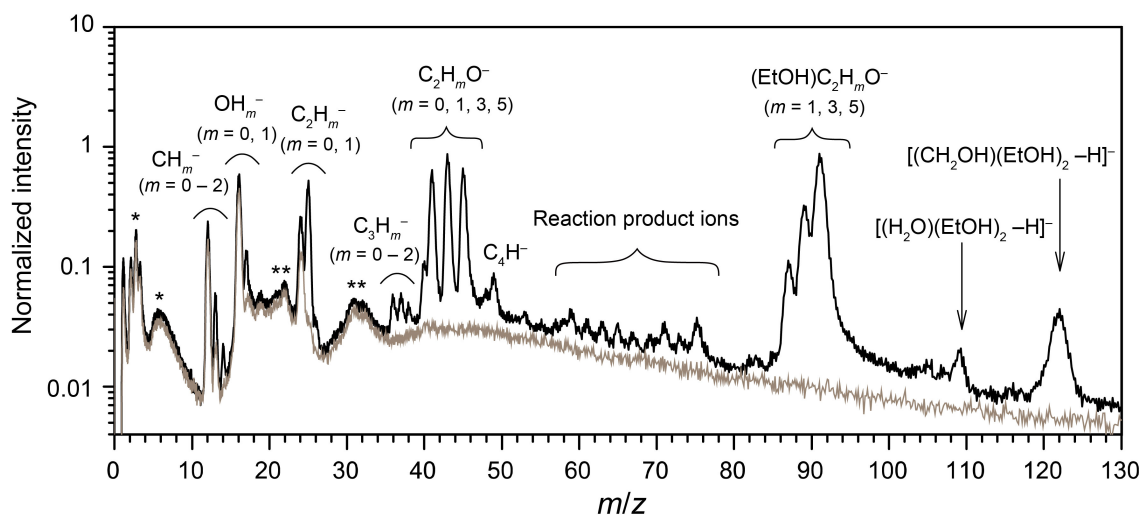


図 5. 4.0 MeV  $C^{3+}$ によるエタノール液滴（黒色）およびバックグラウンドガス（灰色）から得られた負イオンの質量スペクトル（文献 38 より転載）。

入射イオンには 4.0 MeV の  $C^{3+}$ を使用した。エタノール液滴からは正および負のイオン種がいずれも顕著に観測された。まず、図 4 (a)に示すように、正イオン測定では低質量側にエタノール分子からの解離片 ( $CH_mO^+$ ,  $C_2H_mO^+$  など) が検出された。さらに、高質量側にはクラスター  $[(EtOH)_n+H]^+$  が  $n=14$  程度まで検出されている。図 4 (b)には、バックグラウンド測定として、エタノールガスとアルゴンガスをそれぞれ  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa および  $1.9 \times 10^{-4}$  Pa 導入した際に得られる質量スペクトルを示している。これらのスペクトルの足し合わせから、図 4 (a)の解離イオンのスペクトルを良く再現することができた。したがって、図 4 (a)において  $4 \mu s$  より早い時間領域に観測された解離イオンは、主に液滴から蒸発したエタノールガスと、キャリアガスであるアルゴンに由来している。

さらに図 4 (a)において、飛行時間  $4.5 \mu s$  付近に検出された微量のイオン (\*) は  $m/z=75$  であり、これは液滴中で生成したプロトン付加ジエチルエーテル ( $(C_2H_5)_2OH^+$ ) である。これはプロトン付加エタノール ( $(EtOH)H^+$ ) とエタノール分子との分子間脱水反応を経て生成されたもので、紫外線の多光子吸収により、エタノールの液体分子線標的でも観測されている[50]。

正イオン測定では、蒸発ガスとの衝突に起因するバックグラウンドにより、液滴からの解離イオンのピークは明瞭でなかった。一方、負イオン測定の場合、図 5 に示すように解離イオン

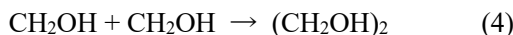
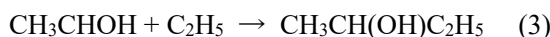
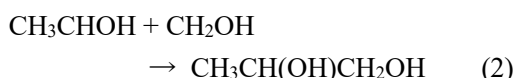
( $C_2H^-$ ,  $C_2HO^-$ ,  $C_2H_3O^-$ ,  $C_2H_5O^-$ ) およびクラスター  $[(EtOH)_n-H]$ 、さらには質量 60 から 80 付近に微量の反応生成物が検出された。負イオン測定では、気相からの負イオン生成の断面積がきわめて小さく、正イオン測定と比べてバックグラウンドの寄与を低減できる利点がある。同様の解離イオンは、エタノール分子への電子照射でも確認されており、エタノールの解離性電子付着により生成されうる[51, 52]。エタノール分子では、 $O^-$  や  $OH^-$  といった多重分解片が支配的であったのに対して、本研究ではむしろ解離度の低い  $C_2HO^-$ ,  $C_2H_3O^-$ ,  $C_2H_5O^-$  といったイオンが多かった。これは、液体環境においてイオンビームにより付与されたエネルギーが周囲の溶媒分子へと散逸し、エタノールの多重分解が抑制されたためと考えられる。同様の解離抑制効果は保護効果として、生体環境でも注目されている。なお、エタノールガスを用いたバックグラウンドガスの測定では、 $H^-$  や  $C^-$ ,  $O^-$  といった多重分解イオンが検出されている。これらの生成起源については議論を進めており、現段階では、イオン衝突時に高励起状態のエタノール分子が形成され、そこから負イオンが生成されたものと考えている。

質量 60 から 80 付近には、微量ではあるが複数のピークが検出されている。これらはエタノール溶液から新たに観測されたピークであり、溶液中で生成したラジカル同士の反応生成物に由来するものと考えられる。さらに  $C_3^-$ ,  $C_3H^-$ ,

$C_3H_2^-$ ,  $C_4^-$ ,  $C_4H^-$ といった炭化水素の負イオンが検出されており、トラック内での複雑な物理化学的反応を示唆している。

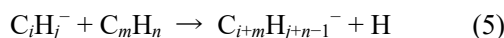
## 7. ラジカル同士の反応生成物

図5の質量60から80付近に観測されたピークの起源について考察する。これらはジオール化合物やプロパノール、ブタノールなど、ラジカル同士が結合した反応生成物として同定することができる。エタノール溶液では、 $CH_2OH$  や  $C_2H_5$ ,  $CH_3CHOH$  といったラジカルが生成され、以下に示すようなラジカル同士の再結合反応が進行しうる。



本測定では、上記の反応生成物からプロトン脱離したイオン種として、質量75, 73, 61のピークが観測された。なお、プロトン脱離のメカニズムは明らかでないものの、低エネルギー電子の付着に伴う水素原子の脱離や、周辺の分子やイオンによるプロトンの引き抜きが進行する可能性が考えられる。またイオンビームによる局所的な高温環境により、2,3ブタンジオール( $CH_3CHOH$ )<sub>2</sub>からの脱水反応(-H<sub>2</sub>O)で生じた2-ブタノン  $CH_3COC_2H_5$  のイオンが質量71のピークを形成しうる。このような脱水反応は高温環境でかつプロトンが多量に存在する酸性環境で進行しやすい[53]。トラック内では10<sup>4</sup>K程度まで温度が上昇し、多量のプロトンが生成されることが示されている[54]。さらに分子の水素脱離(-H<sub>2</sub>)が進行することで、質量2ずつずれた位置にピークを形成しうる。

上記に加え、 $C_3^-$ ,  $C_3H^-$ ,  $C_3H_2^-$ ,  $C_4^-$ ,  $C_4H^-$ といった炭素クラスターおよび炭化水素負イオンが検出された。同様の負イオン種は以下の不飽和炭化水素のプラズマ過程でも観測されている[55]。



特にトラックコアは高いエネルギー密度を持つことから、同様のプラズマ過程が進行し、(5)式のイオン分子反応を経て、炭素クラスターや

炭化水素負イオンが生成されたものと考えられる。トラック内で進行しうるプラズマ過程については理論的な検証が進みつつある[56]。既に述べた通り、二次イオンの放出時間スケールは数ピコ秒のオーダーであることから[31]、分子の拡散距離はせいぜい1Å程度である。したがって、トラックコア内の近接した領域に分布するラジカルやイオンが上記の反応を引き起こしていると考えられる。

## 8. プロトン付加及び脱離イオン生成

本測定では、プロトン付加および脱離クラスターイオンに加え、 $CH_2OH$  や  $H_2O$  が付加したクラスターイオンを検出した。これらのクラスターサイズ(*n*)分布を図6に示す。これまでの液体分子線を用いた測定では、クラスターイオン[(EtOH)<sub>*n*</sub>-H]<sup>-</sup>が*n*=14程度まで観測されたが[33]、本研究では質量分析の高感度化により*n*=24程度まで観測されている。

上記のクラスターイオンの生成過程について考察する。まずプロトン付加および脱離クラスターイオンの収量を比べると、*n*<7ではプロトン付加イオンが多いが、*n*≥7になるとその収量はほぼ同一である。これはクラスターサイズに応じて異なる生成過程が関与する可能性を示唆している。まず、*n*<7について考える。エタノールの放射線分解では、初期の電離により(EtOH)H<sup>+</sup>が生成される一方で、放出された二次電子はエタノール分子の解離性電子付着によりEtO<sup>-</sup>を生成しうる。(EtOH)H<sup>+</sup>とEtO<sup>-</sup>の収量(G値またはプライマリ収量と呼ばれる)はそれぞれ4.5, 1.3と見積もられており[57]、プロトン付加イオンが3.5倍ほど多い。

ゆえに本研究では、直接的な電離および二次電子による解離性電子付着が、*n*<7の正および負のクラスターイオン生成に関与し、それぞれの収量に差異が生じた可能性がある。一方、*n*≥7の領域では、トラック内に付与された高い内部エネルギーにより、分子間のプロトン移動反応として(EtOH)<sub>2</sub> → (EtOH)H<sup>+</sup> + EtO<sup>-</sup>が起こりうる。エタノールへのkeVイオン照射では同様のプロセスが提唱されており[58]、この場合、プロトン付加イオンと脱離イオンが同程

度生成されうる。

同様のプロトン付加および脱離クラスターイオンは、これまでの  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  などが凝縮した極低温氷の SIMS でも観測されている[59, 60]. この場合,  $\text{H}_3\text{O}^+$  や  $\text{NH}_4^+$  といったプロトン付加イオンの生成が支配的であり, 脱離イオンはその収量の一桁以下でしかなかった. ところが, 本研究では, プロトン付加イオンと脱離イオンの収量はせいぜいファクターで異なる程度である. ゆえに, 本研究で観測されたプロトン付加および脱離イオンの生成過程は, 液体特有で進行する可能性が示唆される. また, 最近の研究では, 極低温氷の表面における負イオン ( $\text{OH}^-$ ) は, 容易にバルクの分子からプロトンを引き抜くことが明らかとなっている[61]. この場合, 氷と液体表面での負イオンの安定性が異なる可能性があり, イオンビーム照射下での表面の反応として, 今後さらなる議論の余地がある.

さらに本測定では, サブピークとして  $(\text{CH}_2\text{OH})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  と  $(\text{H}_2\text{O})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  のクラスターイオンが検出されており, これらの生成過程について考察する. まず, 前者については, トラック内で生成した  $\text{CH}_2\text{OH}$  ラジカルがエタノールクラスターに結合したものと考えられる. 図 6 より, そのクラスターサイズ分布は,  $[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  と同様のべき乗に従って減少していることが分かる. 一方,  $(\text{H}_2\text{O})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  は, 異なるクラスターサイズ分布を示しており,  $\text{H}_2\text{O}$  の起源は, エタノール溶液中に存在する不純物の水と考えられる. これは, エタノールクラスター  $[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  に水分子が取り込まれる確率を考慮することで説明できる. エタノール溶液中には一定の割合で不純物の水が分布している. ゆえに, エタノールクラスターに水分子に付着する確率は, クラスターのサイズが大きいくほど増加する. つまり,  $[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  の収量はべき乗に従い減少する一方で, エタノールクラスター中に水分子が取り込まれる確率は増加するため, 両者が競合し,  $(\text{H}_2\text{O})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  のみ他のクラスターと異なる振舞いを示したと考えられる[38]. ゆえに,  $\text{CH}_2\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  では異なる起源を持ち, 図 6 の

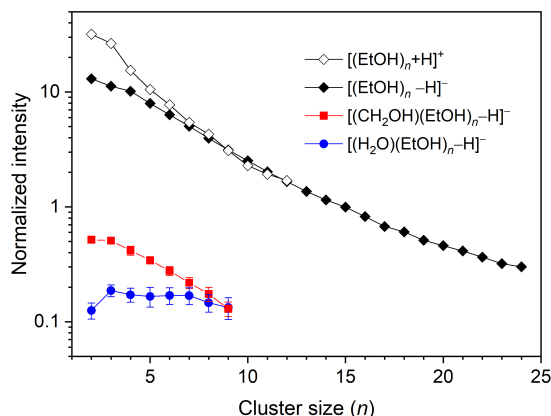


図 6. エタノール液滴から放出された  $[(\text{EtOH})_n\pm\text{H}]^\pm$ ,  $(\text{CH}_2\text{OH})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  および  $(\text{H}_2\text{O})[(\text{EtOH})_n\text{-H}]^-$  のクラスターサイズ ( $n$ ) 分布 (文献 38 より転載).

分布が形成されたものと考えられる.

## 9. 電子的能量付与の効果

MeV エネルギーのイオンは標的の電子系と相互作用しエネルギーを損失するため, 物質の阻止能は電子的阻止能 ( $S_e$ ) が支配的である. したがって  $S_e$  が増大するほど, 解離片やラジカル同士の反応生成物が生成されやすくなると期待される. そこで, 液体への電子的エネルギー付与量と中間生成物との相関を調べるために, 電子的阻止能をパラメータとして, 二次イオン収量の測定を行った.

電子的阻止能と二次イオン収量との相関は, これまでに金属や半導体, 生体分子薄膜などに対して調べられている[62, 63]. その結果, イオンビーム照射下で二次イオン収量は  $S_e$  のべき乗に従って増加することが示されている. 本研究では, 0.4 から 4.0 MeV の炭素イオンビームをメタノール液滴に照射し, 検出されたイオン種に対して  $S_e$  依存性を調べ, それぞれの生成過程について考察した.

メタノール液滴でもエタノールと同様に, 解離イオンとクラスター, そして反応生成物が検出された. まず正イオン測定では, プロトン付加ジメチルエーテル  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$  およびメタノールクラスター  $(\text{MeOH})_n\text{H}^+$  が観測された. 一方, 負イオン測定では, 解離イオンとして  $\text{CH}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  およびメタノールクラスターイオン  $[(\text{MeOH})_n\text{-H}]^-$  が検出されている. 同様

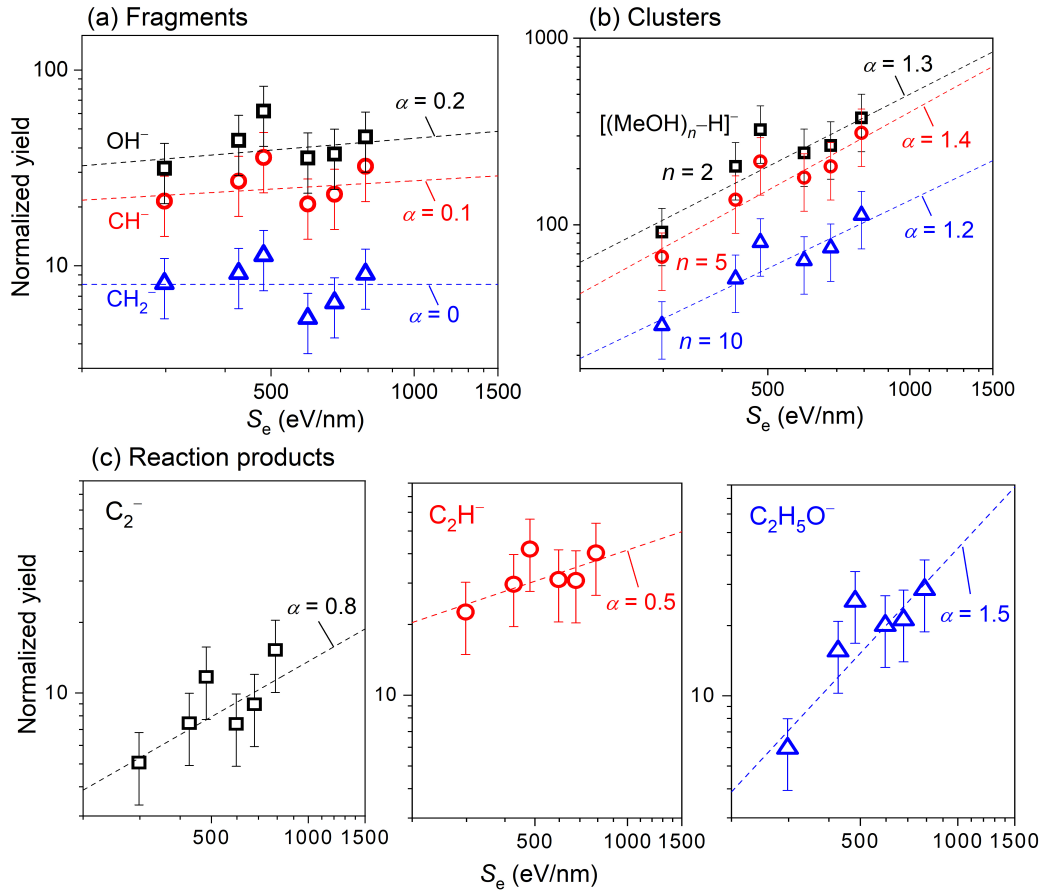


図 7. メタノール液滴における二次イオン収量の電子的阻止能依存性. (a)多重分解片 ( $\text{CH}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ), (b)クラスター $[(\text{MeOH})_n\text{-H}]^-$  ( $n = 2, 5, 10$ ), (c)反応生成物 ( $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) の結果を示す. 破線はべき関数  $S_e^\alpha$  によるフィッティング結果である.

の解離イオンはメタノール氷への低エネルギー電子衝撃においても観測されている[64]. さらに, 反応生成物として  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{HO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  が検出された. これらは炭素原子を二つ含むイオン種であり, 二つ以上のメタノール分子が関与している. 図 7 に示すように, 二次イオンの収量は  $S_e$  のべき乗 ( $\alpha$ ) に従って増加したものの, 興味深いことに, 生成物の種類に応じて異なる依存性を示すことが分かった. メタノール分子の多重分解片 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ ) の収量は  $S_e$  によらずほぼ一定であるが, クラスター $[(\text{MeOH})_n\text{-H}]^-$  などの大きなイオン種は  $\alpha > 1$  となり,  $S_e$  に強く依存することが分かった.

この現象を説明するために, 図 8 に示すトラック構造をもとに考察する. 先述したように, トラック内には, 飛跡中心からの距離に応じてトラックコアとペナンプラの領域が形成される. トラックコアは高いエネルギー付与により,

分子の多重分解が進行しやすい[62]. トラックコアのエネルギー密度は,  $E_c = S_e / (2\pi r_c^2)$  の関係式から求めることができる[65]. ここで,  $r_c$  はトラックコアの半径であり, ボーア半径  $a_0$ , ボーア速度  $v_0$ , 入射イオンの速度  $v$  とすると  $r_c = a_0 v / v_0$  である. 一方, ペナンプラはトラックコアから放出された二次電子によるエネルギー付与領域であり, そのエネルギー密度は  $E_p = S_e / 2(2\pi r^2 \ln r_p)$ , ( $r_c < r < r_p$ ) と書ける. ここで,  $r_p$  は  $\delta$  線の最大飛程である.

トラックコアのエネルギー密度を電子的エネルギー付与量から見積もると, 本研究で用いた  $S_e$  の範囲では表 1 に示すように 225–850 eV/molecule である. したがって, 付与されたエネルギーにより, メタノール分子の多重分解は十分に起こりうる. 一方, 本研究では多重分解片の  $S_e$  依存性がほとんど見られなかったことから, トラックコアでは分子解離に使用されるエネルギーは飽和し, 余剰のエネルギーが他

のプロセスへと散逸したものと考えられる。イオンビームの飛跡からは多量の二次電子が放出されるため、余剰エネルギーの多くは二次電子の運動エネルギーへと移行し、二次電子との反応を経て主にクラスターの脱離量が増加したと考えられる。以上の結果から、本研究では、イオンビームのブラックピークに相当する数百 eV/nm の高 LET 領域においてトラックコアでの分子の多重分解が飽和し、むしろ周辺領域での損傷が増大することを明らかにした。

## 10. 水環境における二次電子の生成

イオンビームによる生体損傷過程を明らかにする上で、水環境における生体分子の損傷過程は重要である。イオンビームは標的の電子系にエネルギーを付与し、生成した二次電子が生体分子を損傷させる場合（直接作用）と、ラジカルが損傷させる場合（間接作用）が起こりうる。また水環境の役割として、孤立分子と比べて生体分子の解離片が大きく抑制されることが報告され、注目を集めている[66, 67]。

MeV エネルギーのイオンが細胞に照射されると、細胞を構成する水分子との衝突が支配的となり、多量の二次電子が生成される。二次電子のうち、比較的高エネルギーのものは $\delta$ 線と呼ばれる。従来は、このような高エネルギーの二次電子が生体分子と衝突し、生体分子を損傷させると考えられてきたが、近年では低エネルギー電子の影響が注目されている。2000年に Sanche らが低エネルギー電子（3–20 eV）により、生体分子が損傷しうることを示した[68]。生体分子に電子が衝突すると、特定のエネルギーで負イオンの共鳴状態が形成され、生体分子

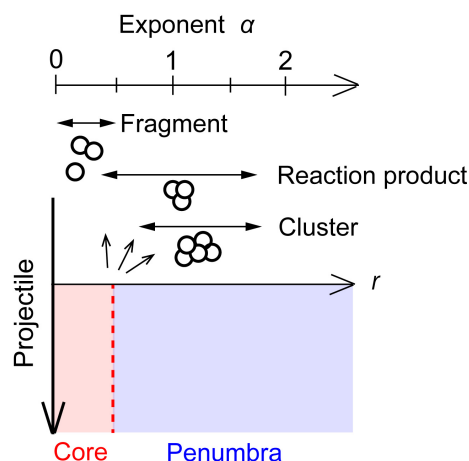


図 8. トラック構造の模式図と  $S_e$  のべき乗の相関（文献 39 の図を一部改変）。

の解離が進行しうる。本会誌でもこれまでに、低エネルギー電子と DNA の衝突をテーマとした解説記事が執筆されている[69]。

イオンビームにより生成された二次電子はトラックコアの持つポテンシャル（トラックポテンシャル）を受けながら広がり、周囲にペナumbraを形成する。二次電子の放出過程は、自由電子ガスモデルや二体衝突モデルなどが提唱されている[70]。立体角 $\Delta\Omega$ に  $W$  から  $W+\Delta W$  のエネルギーを持った二次電子が放出された場合、二重微分断面積が得られ、角度方向について積分することで、次式のように二次電子の微分生成断面積を得る。

$$\frac{d\sigma}{dW} = \int \frac{d^2\sigma}{dWd\Omega} d\Omega \quad (6)$$

さらに、イオンビームにより生成される二次電子のエネルギー分布について、次の Rudd らによるエネルギー微分断面積の半径公式から導出できる[70]。

Projectile energy (MeV)	$S_e$ (eV/nm)	$r_c$ (nm)	$E_c$	
			(keV/nm <sup>3</sup> )	(eV/molecule)
0.4	298	0.06	12.7	850
0.8	427	0.09	9.08	610
1.0	482	0.10	8.19	550
1.5	597	0.12	6.76	454
2.0	680	0.14	5.78	388
4.0	790	0.19	3.36	225

表 1. メタノール溶液におけるトラックコアの半径とエネルギー密度の値。

$$\frac{d\sigma(W, T)}{dW} = Z_{\text{eff}}^2 \sum_i \frac{4\pi a_0^2 N_i}{I_i} \left(\frac{R}{I_i}\right)^2 \times \frac{(F_1(v_i) + F_2(v_i)\omega_i)(1 + \omega_i)^{-3}}{1 + \exp[\Lambda(\omega_i - \omega_c)/v_i]} \quad (7)$$

ここで、 $Z_{\text{eff}}$ は入射イオンの有効電荷、 $I_i$ はある電子軌道*i*のイオン化ポテンシャル、 $N_i$ は電子軌道*i*に存在する電子数、 $a_0$ はボーア半径、 $R$ はリドベルグエネルギーである。このとき生成された二次電子の平均エネルギーは(7)式、および以下の(8)式を用いて算出できる。

$$\langle W \rangle = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty W \frac{d\sigma}{dW} dW \quad (8)$$

例えば、0.3 MeV/uの炭素イオンビームが水中の水分子と衝突した際に放出される二次電子の平均エネルギーは50 eV以下であり[71]、ほとんどが低エネルギー領域の電子である。Sancheらの研究以降、解離性電子付着によるDNA構成要素の損傷が明らかとなり、低エネルギー電子の役割が注目を集めるようになった[68]。近年の粒子線がん治療では、イオンビームによる二次電子を積極的に利用して、放射線抵抗性の高いがん細胞に対して治療効果を高める方法が開発されている[72]。

## 11. 水環境における生体分子の損傷

本研究では、イオンビームによる生体分子の損傷過程を調べるために、アミノ酸の一種であるグリシン(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, Gly)の水溶液を用いたSIMS実験を行った。0.8から8.0 MeVの炭素イオンビームを照射した。グリシン水溶液の濃度は0.1 mol/Lとし超音波霧化により液滴を生成した。グリシンと水の分子数比に換算すると1/556であり、グリシン分子に比べ水分子の数が圧倒的に多い。したがって、液滴に入射したイオンビームのほとんどは水分子と衝突すると考えられる。

正イオン測定において、グリシン分子から最も顕著に観測された解離イオンはCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>である。これはグリシン分子内のC-C結合が切断されることにより生成されたものである。また、高質量側にはグリシンのプロトン付加クラ

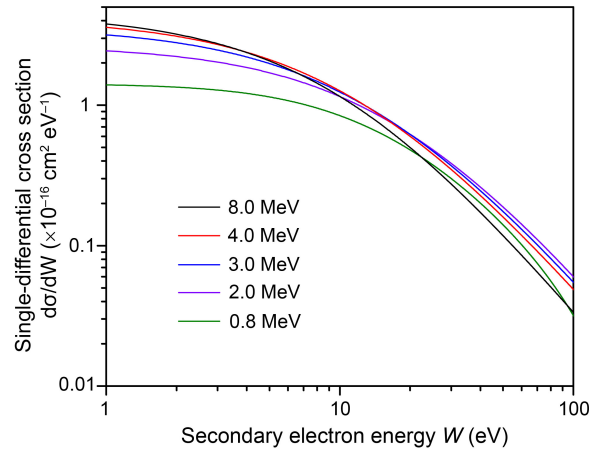


図9. 水分子から放出された二次電子のエネルギースペクトル。炭素イオンのエネルギーが0.8, 2.0, 3.0, 4.0, 8.0 MeVの場合について示している(文献40より転載)。

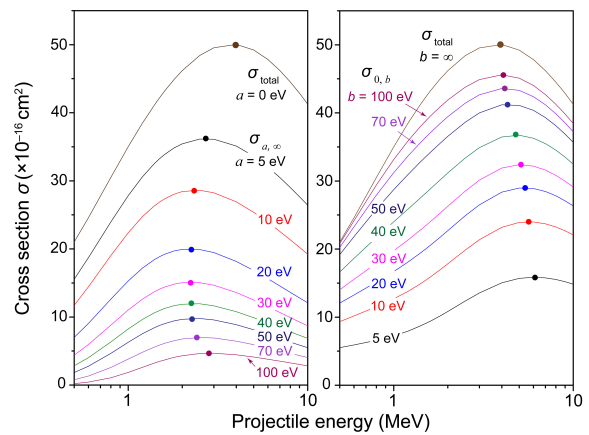


図10. 二次電子の全断面積 $\sigma_{\text{total}}$ と部分生成断面積 $\sigma_{a,b}$ . 各スペクトルのピーク位置に点を付してある(文献40より転載)。

スターイオン Gly<sub>n</sub>H<sup>+</sup>および水クラスターイオン(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sup>+</sup>が検出された。グリシンクラスターが検出されているのは、真空中で液滴が蒸発冷却することで液滴の温度が低下し、グリシンの一部が凝集したためと考えられる。なお、グリシン分子の多重分解によるC<sup>+</sup>やCH<sup>+</sup>といった正のイオン種は観測されていない。

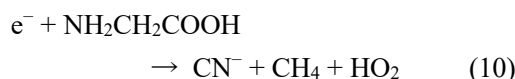
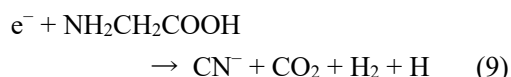
一方、負イオン測定ではCN<sup>-</sup>, HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, [Gly-H]<sup>-</sup>が主に観測された。興味深いことに、これらのピークは気相グリシン分子への解離性電子付着においても観測されている。また、微量なイオンとしてOCN<sup>-</sup>も検出されたが、これはイオン照射によるグリシン結晶の放射線分解でも報告されている[73]。本研究では、グリシンの凝集体としてクラスターが生成されていることから、これらの解離によりOCN<sup>-</sup>が生成

された可能性がある。

## 12. 異なるエネルギーの二次電子の影響

検出された正および負イオンの生成過程について考察する。まず  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  はグリシン分子内の C-C 結合の切断により生成したもので、気相グリシンへの電子衝撃でも確認される。解離に必要な電子のエネルギー (Appearance energy) は 10 eV 程度であり [74], グリシンで生じやすい解離経路である。液体分子線へのイオンビーム照射でも顕著に観測された解離イオンである [35]。

一方、負イオンとして、 $\text{CN}^-$  は気相グリシンへの低エネルギー電子照射でも観測されており [75–77], 以下の解離性電子付着による反応が考えられている。



同じ質量電荷比のイオンとして  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  も想定されるが、 $\text{C}_2\text{H}_2^-$  と  $\text{CN}^-$  の電子親和力はそれぞれ 0.49 eV と 3.7 eV であり、圧倒的に  $\text{CN}^-$  のほうが大きい。ゆえに本測定では  $\text{CN}^-$  が顕著に観測されたものと考えられる。また、 $\text{HCO}_2^-$  はグリシン分子の C-C 結合が切断され生成したものである。 $\text{HCO}_2^-$  の電子親和力も 3.5 eV と高く、負イオンとして安定に存在しうる。

グリシン水溶液の場合、これまでのアルコール溶液と異なり、ラジカル同士の反応生成物は検出されなかった。ラジカルは水素原子の引き抜きを容易に引き起こすが [78], 上述した解離イオンの生成過程をラジカル反応では説明できない。解離イオンの生成には二次電子が関与していると考えられ、本研究ではイオンビームによる二次電子のエネルギー分布について、(7)式で示した Rudd らによる半経験式を用いて算出した。

図 9 に 0.8 から 8.0 MeV の炭素イオン照射において、水分子から放出される二次電子のエネルギー分布を示す。(8)式で全エネルギー範囲に渡り積分することで、二次電子の生成断面積 ( $\sigma_{\text{total}}$ ) を導出することができる。しかし、本

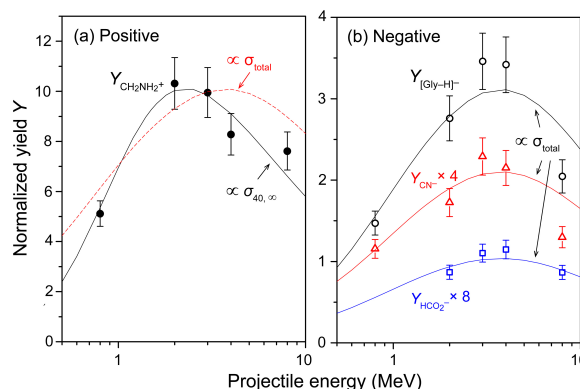


図 11. グリシンに由来する解離イオン (a)  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ , (b)  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCO}_2^-$ ,  $[\text{Gly-H}]^-$  の入射エネルギー依存性. 図中の曲線は実験結果に合うよう  $\sigma_{\text{total}}$  および  $\sigma_{40, \infty}$  をそれぞれ定数倍したものである (文献 40 より転載)。

研究では、異なるエネルギー領域の二次電子が生体分子の損傷に関与していることを着想し、以下のようにエネルギー微分断面積の積分範囲を分割し、二次電子の部分生成断面積を計算した。

$$\sigma_{a,b}(E) = \int_a^b \frac{d\sigma(W, E)}{dW} dW \quad (11)$$

(11)式を用い、積分範囲  $a, b$  の値を変化させたところ、二次電子の部分生成断面積は図 10 のように変化することが分かった。 $a, b$  の値によって、部分生成断面積のピーク位置は明らかに変化していることが分かる。本研究で観測された解離イオンの入射エネルギー依存性を再現したところ、図 11 に示すように、正イオンではおよそ 40 eV 以上の二次電子、負イオンでは全二次電子の生成断面積とよく一致することが分かった。気相グリシンへの電子衝撃 (70 eV) において、 $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  は主要な解離イオンとして検出されている [74]。ゆえに、高エネルギーの電子は分子の電離を引き起こし、生体環境においても同様に、正の解離イオンを生成しうるということが分かった。一方、負イオンの生成については、熱化する過程で全ての二次電子がグリシン分子の解離に寄与しうることを明らかにした。現在はより詳細な解析が進み、理論研究との比較から、13–100 eV の二次電子が正の解離イオン生成に寄与し、13 eV 以下の低エネルギー電子が負イオン生成に関与していることが明らかにされている [79]。



### 13. まとめ

本研究では、真空内液滴を用いた二次イオン質量分析法により、イオンビームによる液体中の物理化学過程を明らかにした。メタノールおよびエタノール溶液からはトラック内で生成された解離イオンやクラスターイオンに加え、微量のラジカル反応生成物が観測された。これらの生成物はイオン種に応じて異なる電子的阻止能依存性を示し、トラックの構造を反映して生成されることが分かった。さらに、グリシン水溶液を用いた実験では、水環境で生成された二次電子が周辺分子の損傷を引き起こし、異なるエネルギーの二次電子が正および負の解離イオン生成に関与しうることを明らかにした。著者はその後、宇宙環境でもイオンや電子といった電離放射線が重要な役割を果たすことに着目し、宇宙の分子進化の基礎として、氷表面での物理化学過程に関する研究を進めている。

### 14. 謝辞

本研究の成果は京都大学大学院工学研究科の土田秀次先生、間嶋拓也先生、斉藤学先生、および同大学院生であった西尾達哉氏、大西佳樹氏、水谷汐里氏との共同研究によって得られたものである。この場を借りて深く御礼を申し上げます。また、本研究は文部科学省・科学研究費助成事業の支援により行われた。

### 参考文献

- [1] 藤本文範, 小牧研一郎, *イオンビーム工学: イオン・固体相互作用編* (内田老鶴圃, 1995).
- [2] 横谷明德, 鶴飼正敏, 岡壽崇, 甲斐健師, 渡邊立子, 藤井健太郎, *しょうとつ* **11**, 33 (2014).
- [3] 森林健悟, *しょうとつ* **11**, 73 (2014).
- [4] H. Wang, X. Mu, H. He, and X.-D. Zhang, *Trends Pharmacol. Sci.* **39**, 24 (2018).
- [5] H. Yamaguchi, *Breed. Sci.* **68**, 71 (2018).
- [6] J. A. Nickoloff, N. Sharma, and L. Taylor, *Genes* **11**, 99 (2020).
- [7] A. Mozumder and Y. Hatano, *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications* (CRC press, 2003).
- [8] A. Mozumder, *Fundamentals of Radiation Chemistry*, (Academic Press, 1999)
- [9] Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder, *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces* (CRC Press, 2010).
- [10] M. A. Bernal, M. C. Bordage, J. M. C. Brown, M. Davidková, E. Delage, Z. El Bitar, S. A. Enger, Z. Francis, S. Guatelli, V. N. Ivanchenko, M. Karamitros, I. Kyriakou, L. Maigne, S. Meylan, K. Murakami, S. Okada, H. Payno, Y. Perrot, I. Petrovic, Q. T. Pham, A. Ristic-Fira, T. Sasaki, V. Štěpán, H. N. Tran, C. Villagrasa, and S. Incerti, *Phys. Med.* **31**, 861 (2015).
- [11] S. Incerti, M. Douglass, S. Penfold, S. Guatelli, and E. Bezak, *Physica Medica* **32**, 1187 (2016).
- [12] Y. Matsuya, T. Kai, T. Sato, T. Liamsuwan, K. Sasaki, and H. Nikjoo, *Phys. Med. Biol.* **66**, 06NT02 (2021).
- [13] J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, P. Arce, M. Asai, T. Aso, E. Bagli, A. Bagulya, S. Banerjee, G. Barrand, B. R. Beck, A. G. Bogdanov, D. Brandt, J. M. C. Brown, H. Burkhardt, P. Canal, D. Cano-Ott, S. Chauvie, K. Cho, G. A. P. Cirrone, G. Cooperman, M. A. Cortés-Giraldo, G. Cosmo, G. Cuttone, G. Depaola, L. Desorgher, X. Dong, A. Dotti, V. D. Elvira, G. Folger, Z. Francis, A. Galoyan, L. Garnier, M. Gayer, K. L. Genser, V. M. Grichine, S. Guatelli, P. Guèye, P. Gumplinger, A. S. Howard, I. Hřivnáčová, S. Hwang, S. Incerti, A. Ivanchenko, V. N. Ivanchenko, F. W. Jones, S. Y. Jun, P. Kaitaniemi, N. Karakatsanis, M. Karamitros, M. Kelsey, A. Kimura, T. Koi, H. Kurashige, A. Lechner, S. B. Lee, F. Longo, M. Maire, D. Mancusi, A. Mantero, E. Mendoza, B. Morgan, K. Murakami, T.

- Nikitina, L. Pandola, P. Paprocki, J. Perl, I. Petrović, M. G. Pia, W. Pokorski, J. M. Quesada, M. Raine, M. A. Reis, A. Ribon, A. Ristić Fira, F. Romano, G. Russo, G. Santin, T. Sasaki, D. Sawkey, J. I. Shin, I. I. Strakovsky, A. Taborda, S. Tanaka, B. Tomé, T. Toshito, H. N. Tran, P. R. Truscott, L. Urban, V. Uzhinsky, J. M. Verbeke, M. Verderi, B. L. Wendt, H. Wenzel, D. H. Wright, D. M. Wright, T. Yamashita, J. Yarba, and H. Yoshida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **835**, 186 (2016).
- [14] 山崎泰規, 粒子線物理学 (丸善, 1994).
- [15] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *SRIM, -The Stopping and Range of Ions in Matter* (Maryland, 2008).
- [16] K. Moribayashi, *Radiat. Phys. Chem.* **184**, 109436 (2021).
- [17] Y.-I. Yamamoto and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 5510 (2020).
- [18] J. Lock and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **117**, 1708 (2002).
- [19] T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, T. Toigawa, and R. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2838 (2018).
- [20] T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, and R. Watanabe, *J. Phys. Chem. A* **120**, 8228 (2016).
- [21] M. S. Kreipl, W. Friedland, and H. G. Paretzke, *Radiat. Environ. Biophys.* **48**, 11 (2009).
- [22] D. Marx, *ChemPhysChem* **7**, 1848 (2006).
- [23] 日本放射線化学会, 放射線化学のすすめ: 電子、イオン、光のビームが暮らしを変える、産業をつくる (学会出版センター, 2006).
- [24] C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **80**, 1267 (1976).
- [25] C. D. Jonah and J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **81**, 1974 (1977).
- [26] G. Baldacchino, T. Maeyama, S. Yamashita, M. Taguchi, A. Kimura, Y. Katsumura, and T. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **468**, 275 (2009).
- [27] S. Yamashita, M. Taguchi, G. Baldacchino, and Y. Katsumura, *Charg. Part. Phot. Interact. Matter Recent Adv. Appl. Interfaces*, Chapter 13 (CRC Press, 2010).
- [28] R. E. Johnson and W. L. Brown, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **198**, 103 (1982).
- [29] M. L. Yu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **18**, 542 (1986).
- [30] Z. Šroubek, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **44**, 317 (1989).
- [31] J. Sunner, *Org. Mass Spectrom.* **28**, 805 (1993).
- [32] M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, A. Nishimura, Y. Iriki, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata, and A. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267**, 908 (2009).
- [33] M. Kaneda, M. Shimizu, and T. Hayakawa, *J. Chem. Phys.* **132**, 144502 (2010).
- [34] S. Nomura, H. Tsuchida, R. Furuya, K. Miyahara, T. Majima, and A. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **365**, 611 (2015).
- [35] S. Nomura, H. Tsuchida, R. Furuya, T. Majima, and A. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **389**, 28 (2016).
- [36] S. Nomura, H. Tsuchida, A. Kajiwara, S. Yoshida, T. Majima, and M. Saito, *J. Chem. Phys.* **147**, 225103 (2017).
- [37] T. Majima, K. Kitajima, T. Nishio, H. Tsuchida, and A. Itoh, *J. Phys: Conf. Series*, **635**, 012021 (2015).
- [38] K. Kitajima, T. Majima, T. Nishio, Y. Oonishi, S. Mizutani, J.-Y. Kohno, M. Saito, and H. Tsuchida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **424**, 10 (2018).
- [39] K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, and M. Saito, *Eur. Phys. J. D* **72**, 169 (2018).
- [40] K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, and M. Saito, *J. Chem. Phys.* **150**, 095102 (2019).
- [41] T. Majima, S. Mizutani, Y. Mizunami, K. Kitajima, H. Tsuchida, and M. Saito, *J. Chem. Phys.* **153**, 224201 (2020).
- [42] A. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 285 (1998).
- [43] D. P. DePonte, U. Weierstall, K. Schmidt, J. Warner, D. Starodub, J. C. H. Spence, and R.

- B. Doak, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 195505 (2008).
- [44] Y. F. Yano, J. Douguchi, A. Kumagai, T. Iijima, Y. Tomida, T. Miyamoto, and K. Matsuura, *J. Chem. Phys.* **125**, 174705 (2006).
- [45] R. J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.* **34**, 6 (1962).
- [46] P. S. K. Liu, R. Deng, K. a. Smith, L. R. Williams, J. T. Jayne, M. R. Canagaratna, K. Moore, T. B. Onasch, D. R. Worsnop, and T. Deshler, *Aerosol Sci. Technol.* **41**, 721 (2007).
- [47] M. Nachbar, H. Wilms, D. Duft, T. Aylett, K. Kitajima, T. Majima, J. M. C. Plane, M. Rapp, and T. Leisner, *Atmos. Chem. Phys.* **19**, 4311 (2019).
- [48] G. R. Freeman, *Radiation Chemistry of Ethanol: A Review of Data on Yields, Reaction Rate Parameters, and Spectral Properties of Transients*, NSRDS-NBS **48**, 44 (1974).
- [49] J. J. J. Myron and G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **43**, 381 (1965).
- [50] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, and T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **100**, 10041 (1996).
- [51] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger, *J. Phys. Chem. A* **111**, 3424 (2007).
- [52] B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, and M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3163 (2007).
- [53] P. Vollhardt and N. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function*, (W. H. Freeman and Company, 2015).
- [54] V. Kanike, J. Meesungnoen, and J.-P. Jay-Gerin, *RSC Adv.* **5**, 43361 (2015).
- [55] S. Stoykov, C. Eggs, and U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2160 (2001).
- [56] K. Moribayashi, *JPS Conf. Proc.* **1**, 013089 (2014).
- [57] A. B. Sazonov, N. V. Marchenko, and A. V. Nikitin, *High Energy Chem.* **49**, 223 (2015).
- [58] M. Kosevich, G. Czira, O. Boryak, V. Shelkovsky, and K. Vekey, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1411 (1997).
- [59] V. M. Collado, L. S. Farenzena, C. R. Ponciano, E. F. Da Silveira, and K. Wien, *Surf. Sci.* **569**, 149 (2004).
- [60] R. Martinez, C. R. Ponciano, L. S. Farenzena, P. Iza, M. G. P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien, and E. F. da Silveira, *Int. J. Mass Spectrom.* **253**, 112 (2006).
- [61] K. Kitajima, Y. Nakai, W. M. C. Sameera, M. Tsuge, A. Miyazaki, H. Hidaka, A. Kouchi, and N. Watanabe, *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 704 (2021).
- [62] A. Hedin, P. Hkansson, B. Sundqvist, and R. E. Johnson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **31**, 1780 (1985).
- [63] N. Imanishi and S. Ninomiya, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **5**, R9 (2004).
- [64] M. C. Boyer, M. D. Boamah, K. K. Sullivan, C. R. Arumainayagam, M. Bazin, A. D. Bass, and L. Sanche, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22592 (2014).
- [65] P. A. Ingemarsson, A. Hedin, B. U. R. Sundqvist, T. A. Tombrello, and R. E. Johnson, *Radiat. Eff. Defects Solids* **108**, 205 (1989).
- [66] B. Liu, S. Brøndsted Nielsen, P. Hvelplund, H. Zettergren, H. Cederquist, B. Manil, and B. A. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 133401 (2006).
- [67] S. MacLot, M. Capron, R. Maissonny, A. Śawicki, A. Méry, J. Rangama, J. Y. Chesnel, S. Bari, R. Hoekstra, T. Schlathölter, B. Manil, L. Adoui, P. Rousseau, and B. A. Huber, *ChemPhysChem* **12**, 930 (2011).
- [68] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. a. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [69] 市川行和, *しょうとつ* **4**, 3 (2007).
- [70] M. E. Rudd, Y.-K. Kim, D. H. Madison, and T. J. Gay, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 441 (1992).
- [71] E. Surdutovich and A. V. Solov'yov, *Eur. Phys. J. D* **68**, 353 (2014).
- [72] R. Schürmann, S. Vogel, K. Ebel, and I. Bald, *Chemistry – A European Journal* **24**, 10271 (2018).
- [73] W. Portugal, S. Pilling, P. Boduch, H. Rothard, and D. P. P. Andrade, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **441**, 3209 (2014).
- [74] J. Tamuliene, L. G. Romanova, V. S. Vukstich,

- and A. V. Snegursky, *Chem. Phys.* **404**, 36 (2012).
- [75] S. Gohlke, A. Rosa, E. Illenberger, F. Brüning, and M. A. Huels, *J. Chem. Phys.* **116**, 10164 (2002).
- [76] S. Ptasinska, S. Denifl, A. Abedi, P. Scheier, and T. D. Märk, *Anal. Bioanal. Chem.* **377**, 1115 (2003).
- [77] A. Mauracher, S. Denifl, A. Aleem, N. Wendt, F. Zappa, P. Cicman, M. Probst, T. D. Märk, P. Scheier, H. D. Flosadóttir, O. Ingólfsson, and E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5680 (2007).
- [78] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, L. A. Montero, and A. Vivier-Bunge, *J. Comput. Chem.* **22**, 1138 (2001).
- [79] H. Tsuchida, T. Kai, K. Kitajima, Y. Matsuya, T. Majima, and M. Saito, *Eur. Phys. J. D* **74**, 212 (2020).

---

## 2021 年度 役員・委員会

### 会長

長嶋泰之（東京理科大学）

### 幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

### 運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

小田切丈（上智大学）

久間晋（理化学研究所）

高峰愛子（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

樋山みやび（群馬大学）

山崎優一（東京工業大学）

岡田邦宏（上智大学）

北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

土田秀次（京都大学）

中野祐司（立教大学）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

渡部直樹（北海道大学）

### 常置委員会

編集委員会

委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会

委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会

委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会

委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会

委員長：永田祐吾（東京理科大学）

---

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,  
土田秀次, 富田成夫, 中野祐司, 山崎優一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 19 卷 第 1 号 (通巻 104 号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2022

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2022 年 1 月 17 日

配信: 原子衝突学会事務局 <[acr-post@bunken.co.jp](mailto:acr-post@bunken.co.jp)>