討論会の話題から

第59回放射線化学討論会

高速重イオン照射に伴う微小液滴からの正負二次イオン質量分析手法の開発

京都大学大学院工学研究科
間嶋 拓也*, 北島 謙生, 大西 佳樹, 斉藤 学, 土田 秀次, 伊藤 秋男

1 はじめに

高エネルギーの荷電粒子が液体中を通過すると，液体中の分子は電離・励起され，それに引き続き様々な物理化学的な反応が誘起される．特に，炭素イオンなどの重イオンが照射された場合，飛跡近傍の局所的な領域に高いエネルギーが付与されるため，多重電離・励起された分子が高密度で生成される．これにより，多重分解に伴う解離片を含む複雑なラジカル種やイオン種が反応中間体として生成されると考えらえる．その原子・分子レベルでの反応メカニズムの解明は，生体への放射線影響を含む，様々な放射線作用の初期過程を理解するための基礎として重要である．液体中での放射線化学過程の研究は古くから行われており，これまでに多くの知見が蓄積されているが，従来の手法だけでは，複雑な分子種を網羅的に分析するには限界があると考える．そこで本研究では，生成イオン種の分析に質量分析法の適用が有効と考え，それを実現するための新たな実験装置の開発を行った[1)]．

質量分析の測定は，高真空環境で行う必要がある．しかし，水などの液体試料は高い蒸気圧を持ち，真空環境を悪化させるため，通常の方法では真空環境下での照射は困難である．本研究では，微小な液滴を標的として用いることにより真空環境の悪化を抑え，真空槽内での液体標的の取り扱いを実現した．開発した実験システムでは，大気圧下で生成した微小液滴を高真空槽内にビーム状に導入し，加速器からのイオンビームと交差させた．さらに，重イオン照射に伴って表面から放出される正負二次イオンの質量分析を行うため，飛行時間測定システムを導入した．二次イオンの情報から，トラック近傍で初期に生成される各種イオン種の情報が得られると期待できる．我々のグループでは，過去に液体分子線からの二次イオン質量分析に成功しているが[2)]，それと比較すると，測定領域の真空度の改善による測定精度の向上という技術的な利点がある．本発表では，エタノール液滴に対して行った最初の測定結果について報告した．

2 実験方法

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．装置の概略をFig. 1に示す．大気圧下で生成したマイクロメートルオーダーのエタノール液滴を真空槽内に導入し，加速器から引き出したイオンビームと交差させた．液滴の生成手法としては，今回の測定では，真空槽に吸引させた液体分子線の分裂現象を利用した方法[3)]を用いたが，導入液滴の数量と安定性の向上，サイズ制御とその評価方法の確立を目指して，現在も幾つかの方法を試験し，改良を続けている．入射イオンビームは，1 MeVのH^+と2 MeVのC^{2+}を用いた．また衝突領域の真空度は，多段の差動排気により，液滴導入時でも10^{-4}〜10^{-3} Paの高真空に保たれている．

まず，1 MeV H^+を照射し，前方方向に散乱したH^+を半導体検出器（SSD）で検出し，そのエネルギースペクトルを測定した．液滴透過に伴うエネルギー損失量から，液滴のサイズを評価した．次に，2 MeVのC^{2+}

Development of an experimental system for positive and negative secondary ion mass spectrometry from microdroplets induced by fast heavy ions
Takuya Majima*, Kensei Kitajima, Yoshiki Oonishi, Manabu Saito, Hidetsugu Tsuchida and Akio Itoh (*Kyoto University*),
〒611–0011 京都府宇治市五ヶ庄
TEL: 0774–38–3972, E-mail: majima@nucleng.kyoto-u.ac.jp

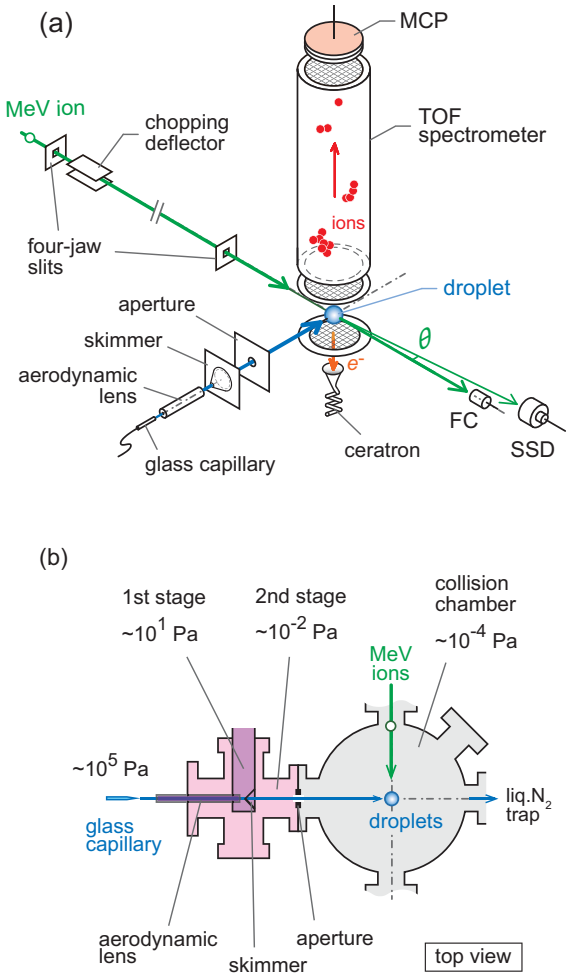

Figure 1.　(a) 実験セットアップ全体の概略図と，(b) 大気圧下で生成した微小液滴を高真空チャンバーへ輸送するための差動排気システムの概略図[1]．Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

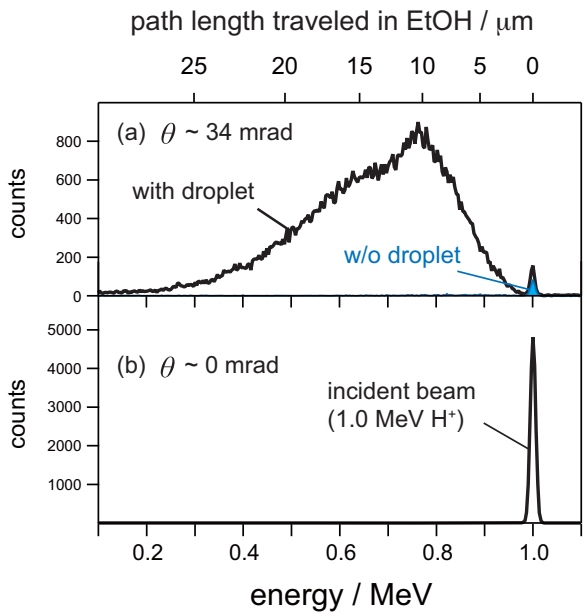

Figure 2.　1 MeV H^+ イオンを入射したときの，(a) 前方散乱（θ = 34 mrad）されたイオンのエネルギースペクトルと，(b) 入射イオンを直接測定したときのエネルギースペクトル[1]．(a) では，液滴標的を導入していない条件でのスペクトルも重ねて比較している．Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

の衝突によって液滴表面から放出された二次イオンを鉛直方向に引き出し，飛行時間測定法によってその質量分析を行った．引き出し電場の極性を変えることにより，正もしくは負の二次イオンの測定を個別に行った．別々に測定した正負二次イオンの強度を規格化するため，ビームライン下流に設置したファラデーカップ（FC）によって入射イオンビームの総量をモニターした．飛行時間測定は，以下の 2 種類の測定モードで行った．ひとつはビームチョッピングモードであり，ビームラインに設置されている静電ディフレクタを用いて入射イオンビームをパルス化し，そのパルス化と同期した信号を飛行時間測定のトリガー信号として用いた．もう一つは，二次電子トリガーモードであり，衝突によって放出された二次電子を飛行時間分析管とは反対方向に引き出して検出し，これを飛行時間測定のトリガー信号として用いた．なお後者のモードの適用は，正イオンの分析の場合に限られる．

二次電子トリガーモードでは，二次電子の検出信号処理におけるパルス波高の検出しきい値を変化させることにより，液滴表面からの二次イオンと，蒸発した気相分子からの生成イオンの寄与を分けて評価した．二次電子検出における出力パルス信号の高さは，同時に検出される電子の個数の増加に伴って高くなる．すなわち，1 回の衝突で放出される電子の個数が多いイベントほど波高が高くなる．蒸発した気相分子との衝突では 1 電子電離が主要なイベントである一方，液滴との衝突では複数の電子が同時に放出されると考えられる．したがって，波高しきい値を上げることにより，気相分子との衝突イベントを排除し，液滴由来の成分を強調させることができた．

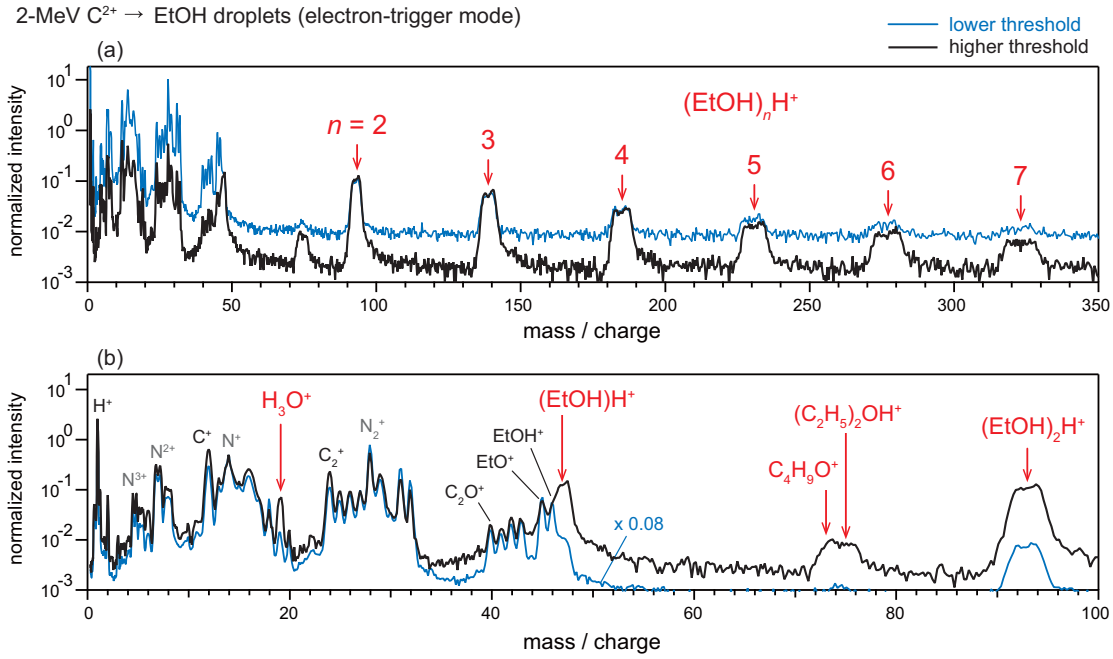

Figure 3.　2 MeV C^{2+} イオンの衝突によってエタノール液滴から放出された二次イオンの質量スペクトル．測定は二次電子トリガー法で行い，2 つの異なる波高しきい値の結果を示している．(b) は低質量側の拡大図で，スペクトル形状を比較するために縦方向にシフトさせている[1]．
Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

3　結果・考察

1 MeV H^+ イオンをエタノール液滴に照射した場合の，前方散乱イオンのエネルギースペクトルを図 2 に示す．エネルギー損失の無視できる鋭いピークと，数百 keV 程度の幅をもつ太いピークを持つスペクトルが得られた．前者は残留気体や蒸発した気相のエタノール分子との散乱によるものであり，後者は入射イオンが液滴内部を透過したことによってその運動エネルギーの一部を失ったことによるものである．グラフの上軸には，SRIM2008[4] の飛程データから求めた，各エネルギー損失量に対応するエタノール中の透過距離を示している．これより，約 25 μm 以下の液滴が導入されていることがわかった．

次に飛行時間スペクトルの測定例として，正の二次イオンに対する質量スペクトルを Fig. 3 に示す．ここに示したものは，二次電子トリガーモードで測定したものであり，2 つの異なる波高しきい値で測定した結果を重ねて比較している．低質量側には，主に，エタノール分子の解離イオンが見えている．液滴取り込み時に，大気も共に吸引されるため，大気由来の窒素や酸素分子からの解離イオンも含まれている．高質量側には，プロトン付加したエタノールクラスターイオン $(EtOH)_nH^+$ のシリーズが検出されている．クラスターイオンは，放出時に持っている運動エネルギーのために飛行時間がばらつき，ピーク幅が大きく広がっている．ピーク幅から計算すると，約 1 eV 程度の運動エネルギーで放出されていることがわかった．波高しきい値を高く設定すると，低質量側のイオンのピーク強度は大きく減衰するのに対し，クラスターのピーク強度はほとんど変化していないことがわかる．ベースラインも下がったことによって，クラスターのピークはより明瞭になり，質量数 75 付近に埋もれていた新たなピークも現れた．したがって，これらの高質量側のイオンは液滴由来の生成イオンであることがわかる．

Figure 3(b) は，質量数が 100 以下の領域を拡大したものである．ただし，ピーク形状を詳細に比較するため，高しきい値で設定したスペクトルを 0.08 倍し，重ねてプロットしている．エタノール分子イオン $EtOH^+$ より低質量側のピーク形状は概ね一致しており，しきい値を上げたときに，どれも同程度の比率で減衰したことがわかる．すなわち，低質量側の生成イオン種

は，ほとんどが気相分子由来であると考えられる．ただし，スペクトル形状を注意深く比較すると，H_3O^+ のピークは，しきい値を上げたときの減衰が少ないことに気が付く．したがって，この H_3O^+ は，液滴由来のイオンを検出しているとものと考えられる．また，気相分子から大量に生成される $EtOH^+$ のピークに埋もれてピークを成していなかった，プロトン付加エタノールイオン $(EtOH)H^+$ も，しきい値を上げることにより強く現れた．また，質量数 75 付近のピークは，ピーク形状やピーク位置を詳細に分析した結果，プロトン付加したジエチルエーテル $(C_2H_5)_2OH^+$ と，そこから水素分子が脱離したイオンの，2 つのピークから構成されていると同定した．これらのイオンは，重イオン衝突によって液滴中で誘起された反応によって生成されたものと考えられる．反応機構の考察については，文献 1 を参照いただきたい．

負イオンについても同様に飛行時間スペクトルを得た．負イオンの場合は二次電子トリガーモードが適用できないが，気相分子からの寄与が元々少ないため，チョッピングモードでも液滴由来の低質量の生成イオンを十分に判別することができた．また高質量側には，プロトン脱離したエタノールクラスターイオン $(EtOH)_n(C_2H_5O)^-$ のシリーズが検出された．これらの負イオン種の生成過程や正イオンとの比較などの詳細については，近日投稿予定の論文の中で議論する予定である[5]．

4　まとめ

高速重イオンの照射に伴って生成されるイオン種の網羅的な分析を目的に，飛行時間質量分析法を用いた新たな測定システムを開発した．高真空槽内に導入したマイクロメートルオーダーのサイズのエタノール液滴に，2 MeV C^{2+} を照射し，衝突によって表面から放出された正負の解離・反応生成物イオンとプロトン付加・脱離したクラスターイオンの検出に成功した．

〈謝　辞〉

実験システムの立ち上げにおいて，当時学生の西尾達哉氏，技術職員の内藤正裕氏，佐々木善孝氏にご協力いただきました．液滴の生成・導入に関しては，学習院大学の河野淳也教授にご助言いただきました．また本研究は，豊田理化学研究所平成 25 年度豊田理研スカラーの助成を受けました．この場をお借りして感謝申し上げます．

〈参 考 文 献〉

1) T. Majima, K. Kitajima, T. Nishio, H. Tsuchida, A. Itoh, J. Phys.: Conf. Ser., 635 (2015) 012021.
2) M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, Y. Iriki, H. Tsuchida, A. Itoh, J. Chem. Phys., 132 (2010) 144502.
3) A. Gañán-Calvo, Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 285.
4) J. F. Ziegler, J. P. Biersakc, M. D. Ziegler, SRIM2008, available from http://www.srim.org.
5) K. Kitajima, M. Majima, Y. Oonishi, M. Saito, H. Tsuchida, in preparation.