

第 61 回放射線化学討論会

真空内微小液滴への重イオン照射：  
前方散乱イオン相関測定法による生成イオン質量分析の高度化

京都大学大学院工学研究科

水谷 汐里, 間嶋 拓也\*, 北島 謙生, 斉藤 学, 土田 秀次

1 はじめに

高エネルギーの重イオンが液体中を透過するとき、飛跡近傍に高いエネルギーが付与されるため、溶質・溶媒分子の解離に伴う様々なラジカルやイオン種が反応中間体として生成されると考えられる。我々は、重イオン照射における初期の物理化学的過程を理解することを目的に、液体試料に対する質量分析的な研究を進めている。一般に、水などの液体は高い蒸気圧によって真空環境を悪化させるため、質量分析測定に求められる高真空環境下でのイオン照射を実現するためには、特殊な方法が必要となる。最近、我々は、高真空下へ液体試料を導入する手法のひとつとして、微小液滴を用いた方法を開発し、エタノール液滴標的からの二次イオン種の分析結果などを報告した<sup>1-4)</sup>。しかし、以下の2点が重要な課題として残されていた。1つは、正イオンの測定において、膨大な気相分子由来の解離イオンが生成される点である。これによって、液滴から放出される正の解離イオンの検知が難しく、その詳細な分析にいたっていない。もう1つの課題は、標的サイズの微小化による影響が不明である点である。ナノサイズ領域になると、誘起される反応や二次イオン放出過程において、マクロな標的とは異なる有限サイズの効果が見られる可能性がある。この情報を分析することにより、イオン飛跡近傍の局所的な情報を得るこ

とも期待できる。

そこで本研究では、(1) 液滴表面から放出される正の解離イオンの分析、および (2) 液滴微小化による放出二次イオン種の変化を評価すること、の2つを目的として、「前方散乱イオン相関測定法」の開発を新たに行なった。この測定法では、微小な角度だけ散乱した入射イオンを検出して、二次イオン飛行時間 (TOF) 質量分析測定のトリガーとする。また、散乱イオンのエネルギーも同時に記録して、二次イオン質量分布との相関を得る。散乱イオンを検出することにより、液滴と衝突せずに素通りした大量の入射イオンを避けることができ、また液滴標的と比べて散乱断面積の小さな気相分子由来のイベントの影響を抑制することができる。さらに、入射イオンのエネルギー損失量は、Fig.1

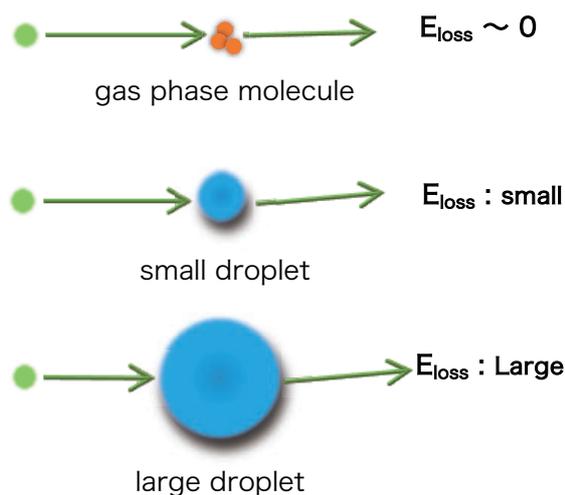


Figure 1. Difference of the amount of energy loss in each collision event.

Heavy-ion irradiation of microdroplets in vacuum: Coincidence measurements between secondary ions and forward-scattered outgoing projectiles Kyoto University  
Shiori MIZUTANI, Takuya MAJIMA\*, Kensei KITAJIMA, Manabu SAITO and Hidetsugu TSUCHIDA (Graduate School of Engineering, 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

に模式的に示すように、気相分子によって散乱された場合と、液滴内での多重散乱によって散乱された場合で大きく異なる。気相分子によって前方散乱されたイオンのエネルギー損失量は、入射エネルギーに比べて無視できるほど僅かである一方、液滴によって散乱されたイオンは有意なエネルギー損失を示す。従って、エネルギー損失のあったイベントのみを選び出すことで、液滴と衝突したイベントのみを選択的に分析することができる。また、エネルギー損失量の大きさはイオンが液滴内を透過した距離に応じて連続的に分布するため、その大きさから液滴内透過距離の情報も得ることができる。本発表では、「前方散乱イオン相関測定法」を用いて得られた最初の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 (QSEC) の 2 MV タンデム型ペルトロン加速器を用いて行った。衝突チャンバーの概略を Fig. 2 に、測定システムの概略を Fig. 3 に示す。エタノール液滴は、超音波霧化法を用いて生成し、真空中に導入した。加速器から引き出した 4 MeV  $C^{3+}$  を液滴に照射し、6 mrad の方向に前方散乱したイオンを半導体検出器 (SSD) で検出した。この検出信号をスタート信号とし、TOF 測定法により、液滴表面から放出される二次イオンの質量分析を行った。同時に、前方散乱したイオンのエネルギーを測定した。測定値の情報は、検出イベントごとにリストモードで記録した。これにより、測定後に望みのイベントのみを選び出し

て解析することが可能となった。なお、実験中の衝突チャンバーの真空度は約  $10^{-4}$  Pa に保った。

## 3 結果と考察

### 3.1 液滴表面から放出される正の解離イオンの分析

有意なエネルギー損失のあったイベントのみを選択して分析することにより、TOF スペクトル中の気相由来の成分を取り除くことができた。過去の測定では、液滴表面から蒸発した気相成分から生じた  $C_2H_n^+$ 、 $CH_n^+$  などの様々な種類の解離イオンが検出されてお

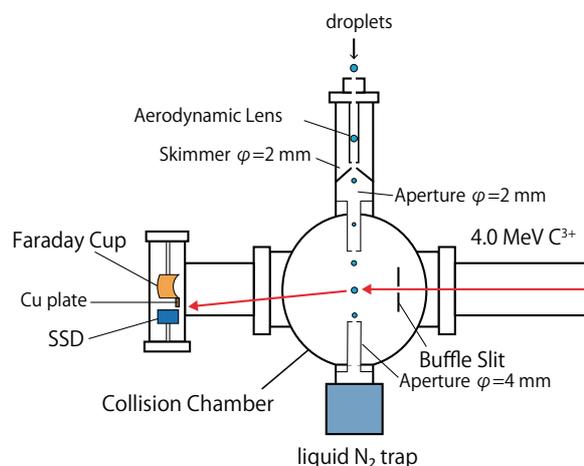


Figure 2. Schematic diagram of the collision chamber.

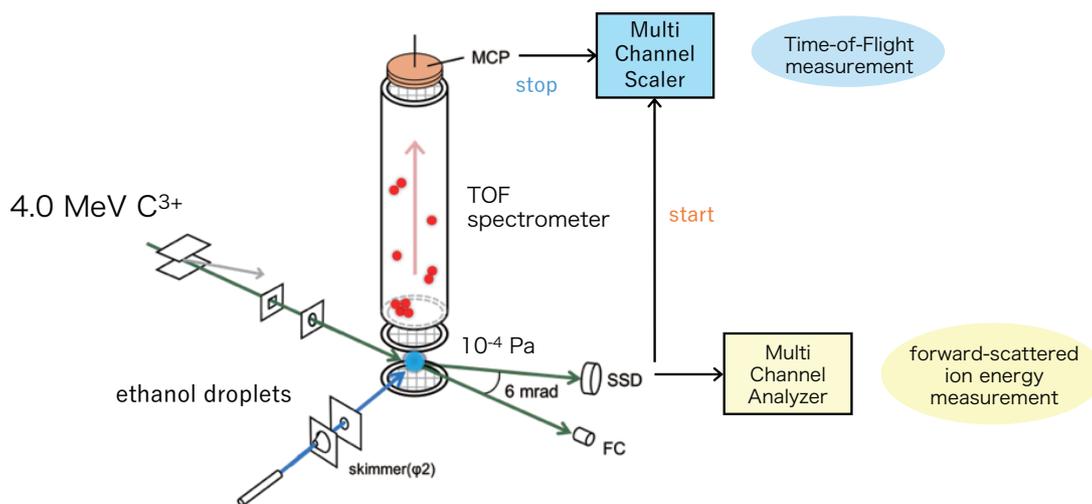


Figure 3. Schematic diagram of the measurement system.

り、液滴由来のピークが埋もれてしまっていた。本測定ではこのような気相由来の解離イオンを3-4桁程度減少させることができた。これにより、液滴由来の正の解離イオンの質量スペクトルを得ることができた。エタノール液滴由来の特徴的な正の解離イオンとして、質量数19の $\text{H}_3\text{O}^+$ や、質量数29の $\text{COH}^+$ もしくは $\text{C}_2\text{H}_5^+$ が生成されることがわかった。また、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$ の生成も観測された。

### 3.2 液滴微細化による放出二次イオン種の変化

検出した前方散乱イオンのエネルギーをいくつかの範囲にわけ、各範囲に対応する二次イオンのTOFスペクトルを得た。代表的な二次イオンとして、プロトン付加エタノールクラスターイオン $[(\text{EtOH})_n + \text{H}]^+$ およびプロトン脱離エタノールクラスターイオン $[(\text{EtOH})_n - \text{H}]^-$ のサイズ分布を導出し、そのエネルギー損失量に対する依存性を比較した。 $[(\text{EtOH})_n - \text{H}]^-$  ( $n=1-10$ )では、前方散乱イオンのエネルギー損失量が小さい、つまり液滴透過厚さが短いものほど、 $n=3$ 以下のクラスターイオンの割合が減少することがわかった。このことは、サブマイクロオーダーの液滴からは小さいサイズのクラスターが放出されにくいことを示唆している。一方で、 $[(\text{EtOH})_n + \text{H}]^+$  ( $n=1-10$ )の分布は液滴透過厚さによらず一定で、 $n=2$ にピークを持っていた。このように、 $[(\text{EtOH})_n + \text{H}]^+$ と $[(\text{EtOH})_n - \text{H}]^-$ のサイズ分布が、液滴透過厚さに対して異なる依存性を持つという結果が得られた。本測定手法により、サブマイクロサイズにおける $[(\text{EtOH})_n + \text{H}]^+$ と $[(\text{EtOH})_n - \text{H}]^-$ の生成過程もしくは放出過程の違いを捉えることができたと考えている。

## 4 まとめ

今回我々は、液滴表面から放出される正の解離イオン種の分析、および液滴微細化による放出二次イオン

種の変化を評価することの2つを目的として、新たな測定法「前方散乱イオン相関測定法」の開発を行なった。本測定法により、これまで詳細に分析できていなかった液滴由来の正の解離イオンを分析することができた。また、サブマイクロオーダーのサイズ領域において、液滴透過厚さに依存した二次イオン分布の変化を捉えた。プロトン脱離クラスターイオンに関しては、クラスターサイズ分布が液滴透過厚さによって変化するが、プロトン付加クラスターイオンの分布は液滴透過厚さによらず一定であり、それらの生成・放出機構の違いを示唆する結果を得ることができた。

### 〈謝 辞〉

実験システムの開発において、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。また本研究は、科学研究費助成事業 基盤研究 C (研究課題 16K05015) の助成を受けました。最後になりましたが、本稿執筆のきっかけとなりました、第61回放射線化学討論会関係者の皆様には大変お世話になりました。この場を借りて、厚く御礼を申し上げます。

### 〈参 考 文 献〉

- 1) T. Majima, K. Kitajima, T. Nishio, H. Tsuchida, A. Itoh, *J. Phys.: Conf. Ser.* 635 (2015) 012021.
- 2) K. Kitajima, T. Majima, T. Nishio, Y. Oonishi, S. Mizutani, J. Kohno, M. Saito, H. Tsuchida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 424 (2018) 10.
- 3) K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, M. Saito, *Eur. Phys. J. D*, 72 (2018) 169.
- 4) K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, M. Saito. *J. Chem. Phys.*, accepted.