

1P078

高速イオン照射下におけるエタノール液滴内での 分子間プロトン移動反応

(京大院工)

○北島謙生, 間嶋拓也, 大西佳樹, 土田秀次, 伊藤秋男

Intermolecular proton transfer reactions in ethanol droplets under fast ion irradiation

(Kyoto Univ.)

○K. Kitajima, T. Majima, Y. Oonishi, H. Tsuchida, and A. Itoh

【序】 生体への放射線影響を解明する上で、MeV エネルギーの高速イオンが液体中で誘起する物理化学的な反応は、生体影響を発現させる初期過程として重要である。我々のグループでは、これらの分子レベルの反応過程を解明するために、真空中に導入した液体標的への高速イオン照射による二次イオン質量分析に取り組んでいる。最近、新たな液体標的として微小液滴を用いた測定システムを開発した[1]。その最初の実験として、エタノール液滴に対する測定を行い、プロトン付加および脱離によって形成された正負クラスターイオンの放出を確認した[1,2]。これらの生成過程は、高速イオン照射による局所的な高いエネルギー付与に伴って誘起されるプロトン移動反応の情報を有していると考えられるが、その詳細なメカニズムはよく分かっていない。本研究では、入射イオン量のモニターを行うことによって、正負の生成イオンの相対的な収量の比較を可能とした。正負クラスターイオンの収量比から、プロトン移動反応に伴うクラスターイオンの生成メカニズムについて考察する。

【実験】 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。大気中で生成した μm 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 4 MeV C^{3+} イオンビームと交差させた。衝突領域の真空度は、多段の差動排気により、 10^{-4} – 10^{-3} Pa 程度に保たれている。液滴との衝突によって生成された正または負の二次イオンをそれぞれ電場の向きを変えて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。このとき入射ビームを静電ディフレクタでパルス化し、パルスと同期した信号をトリガー信号として用いた。正負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によって入射ビーム量をモニターした。

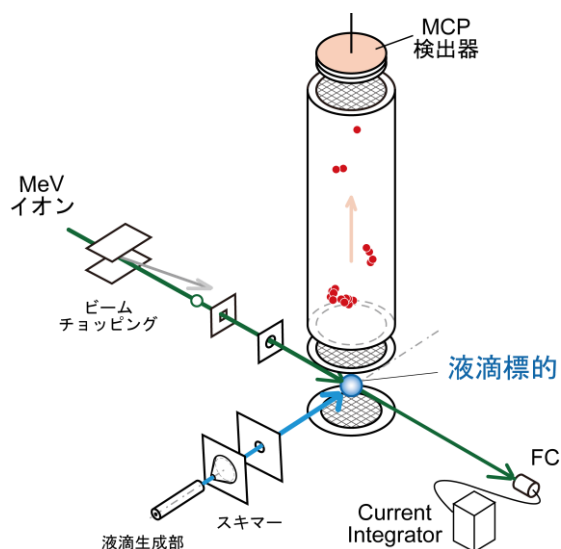


図 1 実験セットアップ図

【結果】 本測定では、10 量体程度までの、正クラスターイオン $(\text{EtOH})_n \text{H}^+$ 、および負クラスターイオン $(\text{EtOH})_n \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ を検出した。図2に正負クラスターイオン強度のクラスターサイズ(n)分布を示す。正クラスターイオンは負イオンに比べて1.0~2.5倍程度の収量をもつことが分かった。また正負クラスターイオンはサイズの増大に伴い $\exp(-kn)$ に従って減衰する傾向をもち、それぞれの減衰係数は $k = 0.34, k = 0.23$ と求められた。なお過去の、エタノールの液体分子線標的でも、指数関数的に減衰する分布が報告されているが、その係数は正負でほぼ同じであった[3]。

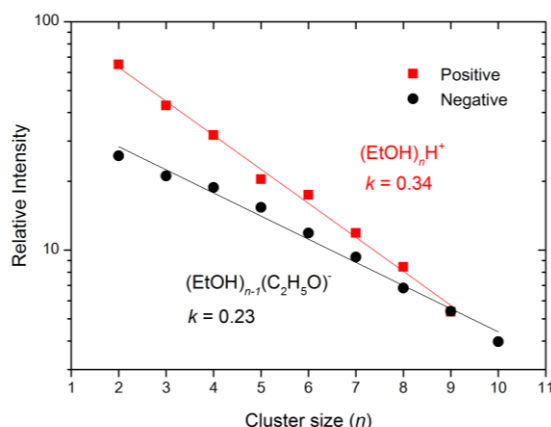


図2 $(\text{EtOH})_n \pm \text{H}^+$ のクラスターサイズ分布。

【考察】 80 ケルビンの氷標的に対して行われた先行研究では、負クラスターイオンの強度が正イオンに対して 1/100 程度であるという結果が報告されており[4]、今回の結果とは大きく異なる。氷標的におけるクラスターイオンの生成過程としては、正イオンでは入射イオンによる分子の電離過程、負イオンでは標的中で生成した二次電子の付着過程が提案されている。今回は、相対的な負イオンの強度が大幅に上がっており、電子付着以外のメカニズムを考える必要がある。その候補として、分子間のプロトン移動反応によるイオン対生成 ($\text{H}^+ \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) が考えられる。この過程により、プロトン付加・脱離イオンが同程度生成されることが説明できる。水の場合、イオン対生成に必要な活性化エネルギーはおおよそ 0.7–0.8 eV 程度と報告されている[5]。4 MeV C^{3+} を照射した場合、標的分子に対するエネルギー付与量を算出すると[4]、飛跡近傍の数 nm 程度の領域ではイオン対生成が起こりうると見積もられる。

また正クラスターイオンの強度が負イオンより上回っている分は、入射イオンの飛跡近傍での電離に起因して生成された正クラスターイオンの収量分と考えられる。それらの比から、 $n = 2-9$ のサイズの正クラスターイオンの生成における、電離とイオン対生成の寄与の比はおおよそ 1 : 1.3 となる。液体標的では分子の電離過程に加え、イオン対生成過程の寄与が高い可能性があることを示唆する結果であると考えられる。

【謝辞】 液滴導入システムの開発にあたって、学習院大学の河野淳也准教授から多くのご指導を頂きました。ここに感謝申し上げます。

[1] T. Majima et al, J. Phys. Conf. Ser. 635, 012021 (2015).

[2]北島他, 第9回分子科学討論会(2015).

[3] M. Kaneda et al, J. Phys. Chem. 132, 14 (2010).

[4] V. M. Collado et al., Surf. Sci. 569, 149 (2004).

[5] M. Eigen and L. de Maeyer, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 247, 505 (1958).