

エタノール液滴からの高速イオン誘起反応中間体の検出

京大院工

○北島謙生, 間嶋拓也, 水谷汐里, 斉藤学, 土田秀次

Detection of fast ion-induced reaction intermediates from ethanol droplets

○Kensei Kitajima¹, Takuya Majima^{1,2}, Shiori Mizutani¹, Manabu Saito¹,
Hidetsugu Tsuchida^{1,2}

¹*Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Japan*

²*Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Japan*

【Abstract】

We have performed a mass spectrometric study of negative secondary ions emitted from ethanol droplets in collisions of MeV-energy heavy ions to reveal complex reaction intermediates formed around the ion trajectory. We have succeeded in measuring various reaction-product ions such as hydrocarbon ions or deprotonated glycol ions from ethanol, in addition to the fragment ions and deprotonated cluster ions as we previously reported. This is achieved with the aid of a new system using ultrasonic atomization with argon gas flowing for droplet formation. In this work, we report newly detected product ions and discuss the production processes of the ions.

【序】

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過程は、生体内の放射線損傷機構の初期過程を理解する上で重要である。特に重イオン照射においては、飛跡近傍(イオントラック)で様々な反応中間体が生成されると考えられ、その詳細な知見が必要とされている[1, 2]。これまで、分光測定や化学的手法が取り組みられてきたものの[3]、重イオン衝突によって生成される多くの複雑な中間生成物についての理解には限界がある。我々は反応中間体に関する系統的な情報を得ることを目的に、高速イオン照射下における微小液滴からの二次イオン質量分析を行っている[4]。従来の液体分子線標的を用いた測定に比べ[5]、衝突領域の高真空化を実現し、質量分解能の向上を図ることに成功した。前回の発表では、エタノール液滴から放出されるプロトン付加およびプロトン脱離した正負クラスターイオンの強度を測定し、分子間のプロトン反応過程について議論した[6]。最近になり、新たにバッファガスを用いた新たな液滴輸送システムを導入し、二次イオンの検出感度を大きく向上させることに成功した。本発表では、エタノール液滴を用いて新たに検出された反応生成物イオン種を報告し、これらの生成過程について考察する。

【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。これまでの大気中における液滴生成手法[6]を改良し、1 気圧の Ar 雰囲気下で純エタノール溶液 (99.5 vol%, 和光純薬工業) を 1.6 MHz の超音波により霧化した。生成したエタノール液滴を、微細孔から真空槽内に導入してビーム状に引き出し、加速器からの 4.0 MeV C³⁺イオンビームと交差させた。衝突領域の真空度は、多段の差動排気システムにより 10⁻⁴ Pa 以下に保たれている。液滴との衝突により生じた負の二次イオンを電場で引き出し、MCP 検出器を備えた飛行時間型質量分析計によって質量電荷比を求めた。

【結果・考察】

図1に、エタノール液滴から得られた負の二次イオンの質量スペクトルにおいて、質量電荷比0-130の範囲を拡大した図を示す。液滴を大気ガス雰囲気から導入した測定[6]と同様に、 $C_2H_mO^-$ ($m=0, 1, 3, 5$), $C_2H_m^-$ ($m=0, 1$), OH_m^- ($m=0, 1$), CH_m^- ($m=0-2$)といった解離イオンや、 $(EtOH)C_2H_mO^-$ ($m=1, 3, 5$), $[(EtOH)_2(CH_2OH)]-H^-$, $[(EtOH)_2(H_2O)]-H^-$ といったプロトン脱離クラスターイオンが観測された。本研究ではこれらに加え、微量ながら $C_3H_m^-$ ($m=0-2$), $C_4H_m^-$ ($m=0, 1$)といった、炭素原子を3個以上含む炭化水素負イオンが検出された。さらに図中の*で示された領域に、様々な反応生成物イオンが観測された。

$C_3H_m^-$ や $C_4H_m^-$ といった炭化水素負イオンは、エタノール中で生成された C_2H^- などの炭化水素分子同士の反応により生成したものと考えられる[7]。また反応生成物イオン種は質量電荷比の値から、 $[(CH_3CHOH)(CH_2OH)]-H^-$, $[(CH_2OH)_2]-H^-$ や、そこから H_2 脱離したものとして説明できる。エタノール中では CH_3CHOH , CH_2OH といったラジカルが多く生成することがすでに知られており[8]、それらが重合した各種のグリコール分子からプロトン脱離することにより生成したと考えられる。これは、ラジカル生成物が高密度に生成される重イオン衝突の特徴を表していると考えられる。

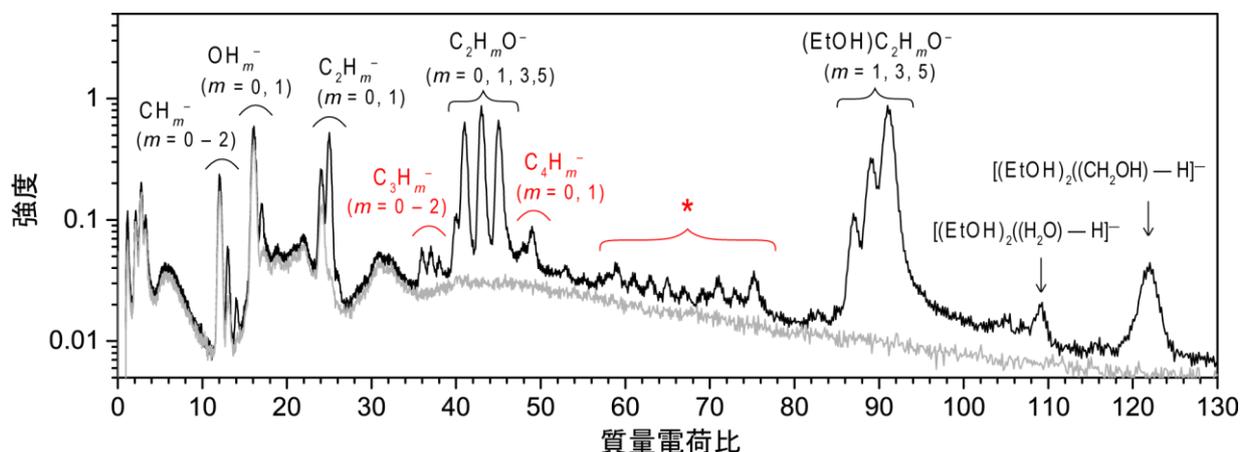


図1 4.0 MeV C^{3+} によるエタノール液滴からの負イオン質量スペクトル（黒線）。灰色の線は、エタノール蒸気およびArガスに対する測定から再現したバックグラウンドのスペクトル。

【参考文献】

- [1] R. Breton *et al.*, Br. J. Radiol., 87, 1035 (2014).
- [2] M. Bernal *et al.*, Phys. Med., 31, 861 (2015).
- [3] A. Mozumder., Fundamentals of Radiation Chemistry (Academic Press, 1999).
- [4] T. Majima *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 635, 012021 (2015).
- [5] M. Kaneda *et al.*, J. Phys. Chem. 132, 14 (2010).
- [6] 北島他, 第10回分子科学討論会, 1P066 (2016).
- [7] S. Stoykov *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 2160 (2001).
- [8] G. R. Freeman, NSRDS-NBS 48, (1974).