

高速クラスター粒子の配向と構造が
二次イオン放出に及ぼす効果に関する研究

2022

村瀬 龍

目次

第1章 序論	4
1.1 研究背景	4
1.2 本研究の目的および意義	10
1.3 本論文の構成	12
第2章 実験	14
2.1 高速クラスターイオンビームの発生	14
2.1.1 クラスターイオンの発生	14
2.1.2 クラスターイオンビームの加速と輸送	17
2.2 ビームラインおよび実験チャンバー	20
2.3 高速クラスタービームのエネルギー測定	21
2.4 入射クラスターの配向及び構造と二次イオンの同時測定システム	23
2.4.1 入射クラスターの配向及び構造測定	24
2.4.2 薄膜を透過したビームの価数選別	27
2.4.3 飛行時間型二次イオン質量分析計	28
2.4.4 同時測定に用いた回路	30
2.4.5 画像データ解析	32
2.5 アミノ酸薄膜標的	34
第3章 高速クラスターイオンに対する物質の阻止能の計算	38
3.1 概要	38
3.2 入射クラスターイオンの電荷密度	39
3.3 高速クラスターイオンの物質中での平均電荷	41
3.4 アミノ酸に対する誘電関数	42
3.5 数値計算に用いた阻止能の式	45
第4章 二次イオン放出における高速2原子クラスターの配向依存性	47
4.1 はじめに	47
4.2 実験	48
4.2.1 実験方法	48
4.2.2 分子軸角度の決定方法	50
4.3 実験結果	51
4.3.1 入射クラスターの分子軸配向測定	51

4.3.2	二次イオン収量の入射クラスター分子軸配向依存性	55
4.4	考察	58
4.5	まとめ	61
第5章	二次イオン放出における高速クラスターの配向と構造依存性	62
5.1	はじめに	62
5.2	実験	64
5.2.1	実験方法	64
5.2.2	入射クラスターの配向と構造の決定方法	64
5.3	電子的阻止能の計算	67
5.3.1	クラスターの幾何学的構造のモデル	67
5.3.2	クラスターを構成する原子の平均電荷	69
5.4	実験結果	71
5.4.1	入射クラスターの配向と構造	71
5.4.2	二次イオン質量スペクトル	72
5.4.3	二次イオン収量における入射クラスターのサイズと配向依存性	74
5.5	考察	76
5.6	まとめ	81
第6章	二次イオン放出における高速2原子クラスターの配向と エネルギー依存性	83
6.1	はじめに	83
6.2	実験方法	84
6.3	2原子クラスターに対する電子的阻止能の入射エネルギー依存性	85
6.3.1	電子的阻止能の計算	85
6.3.2	他の阻止能モデルとの比較	88
6.3.3	電子的阻止能の入射エネルギーと配向依存性	90
6.4	実験結果	90
6.4.1	出射したクラスター分解片の空間分布と電荷分布	90
6.4.2	二次イオン質量スペクトルにおける入射クラスターのエネルギー と配向依存性	94
6.4.3	二次イオン収量における入射クラスターのエネルギー と配向依存性	95
6.5	考察	97

6.5.1	二次イオン収量の電子的阻止能依存性	97
6.5.2	トラック構造と二次イオン収量との関係	99
6.6	まとめ	103
第7章	総括	105
付録 A	クラスターに対する電子的阻止能の数値計算コード	109
付録 B	Core-and-Bond モデルによる化合物の阻止能の計算	120
参考文献	124
発表一覧	132
学術論文	132
国際学会	134
謝辞	136

第1章 序論

1.1 研究背景

電離放射線と物質との相互作用に関する研究は、1895年の Röntgen による X 線の発見以来、古くからなされてきた。X 線、電子線をはじめとする電離放射線は、物質中の電子と相互作用を行い、原子を電離あるいは励起させることによって物質へ放射線のエネルギーを付与する。この電子的エネルギー付与の度合いは電離放射線の種類によって異なり、放射線の性質、すなわち線質を特徴づける物理量として線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer : LET) という量が定義されている。これは、放射線の飛跡に沿った標的の単位長さあたりに、電子系に付与されるエネルギーを表す量であり、単位は keV/ μm である。低 LET 放射線に分類される X 線、 γ 線、 β 線 (電子や陽電子) では、その飛跡における電離あるいは励起箇所は空間的に散在しており、その結果、電子的エネルギー付与密度が低くなることが特徴である。それに対して、高 LET 放射線に分類される陽子、 α 線、重イオンなどの粒子線あるいはイオンビームは、直線状の飛跡の狭い領域に非常に高い密度のエネルギーを付与することができるといった特徴を持つ。イオンビームによる物質中での電子的エネルギー付与において、粒子線の軌道に沿った高いエネルギー密度をもつ領域はイオントラックと呼ばれており、トラック形成に関する基礎研究とトラックによる物質改質を利用した応用研究が盛んに行われてきた [1,2]。

近年、上記で述べた陽子線、 α 線、重イオンビームよりもはるかに高い密度のエネルギーを付与することができる新たな線種として、複数の原子の集合体からなるクラスターを、静電加速器を用いて MeV エネルギーまで加速させた、高速クラスターイオンビームが注目されている。高速クラスターイオンビームと物質との衝突相互作用においては、クラスターイオンを構成する複数の原子が、原子の大きさに相当するサブナノメートルオーダーの非常に狭い領域に同時に衝突するため、局所的に非常に高いエネルギーを付与することができる。この効果を利用して、物質表面改質 [3,4] や、表面から放出される二次粒子を利用した物質分析 [5-8] などへの応用研究が、現在盛んに行われている。

この高密度の電子的エネルギー付与に起因して、高速クラスターイオンビームは従来の単原子ビームにはない特異な照射効果を示すことが、直近数十年の研究で明らかにされてきた。高速クラスタービーム照射においては、図 1.1 に

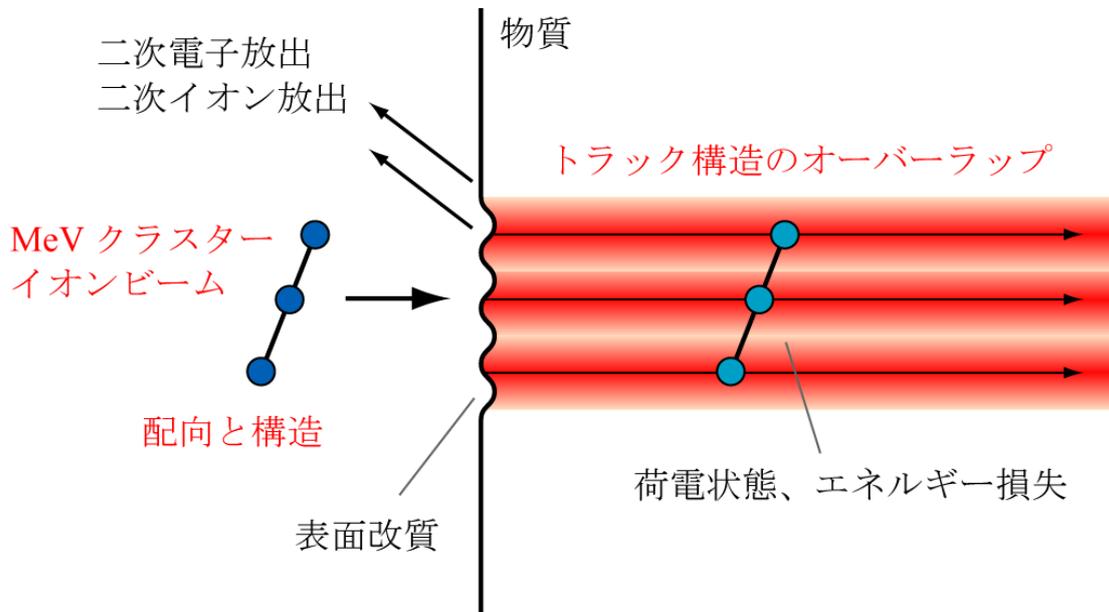


図 1.1 MeV クラスターイオンビームと物質との相互作用に現れる効果

示す通り、クラスターを構成する個々の原子同士が近接した状態で物質と相互作用をするため、個々の原子による電子励起の効果が干渉し、同じ速度の単原子イオンをクラスターイオンの構成原子と同じ数だけ別々に照射した場合とは異なる効果を示す。すなわち、構成原子数が n 個であるクラスターによって引き起こされる照射効果の大きさを $Y(n)$ 、単原子イオンビーム照射によって引き起こされる照射効果の大きさを $Y(1)$ とすると、

$$Y(n)/(n \cdot Y(1)) \neq 1 \text{ or } Y(n) - n \cdot Y(1) \neq 0 \quad (1.1)$$

という関係を示す。このようなクラスターサイズに対して非線形性を示す効果は、クラスターを構成している原子同士が互いに近接した状態で集団として相互作用することに起因しているため、「集団効果：collective effect」あるいは「近接効果：vicinage effect」と呼ばれている。近接効果の中でも特に、集団になることで 1 原子あたりの効果が単原子の時よりも大きくなる時、すなわち、 $Y(n) > n \cdot Y(1)$ の関係が成り立つとき、この効果を「正の近接効果」と呼び、逆に集団になることで 1 原子あたりの効果が弱くなる、つまり、 $Y(n) < n \cdot Y(1)$ の関係が成り立つとき、この効果を「負の近接効果」と呼ぶこととする。高速クラスタービームと物質との相互作用において、近接効果に関する研究が盛んに行われてきた。例えば、高速クラスターの物質中でのエネルギー損失に

関しては、1974年に Brandt *et al.* [9] が初めてクラスター粒子のエネルギー損失を実験的に調べた。彼らは水素クラスターイオン H_2^+ 、 H_3^+ を 60–150 keV/nucleon まで加速して薄膜標的に入射させ、透過した粒子のエネルギー損失を測定した。その結果、クラスターイオンの1原子あたりのエネルギー損失量は、同じ速度の単原子イオンと比較して増加するという正の近接効果を示した。さらに、標的の膜厚を系統的に変化させて測定を行い、エネルギー損失の増加分は、入射クラスターの標的内部での滞在時間が長くなるほど減少し 0 に漸近する、すなわち近接効果が消失することも明らかにした。これは、クラスターが物質中に滞在する時間が長いほど、構成原子同士が Coulomb 斥力によって離れる (=Coulomb 爆発) ことで互いに干渉しなくなり、集団としてではなく個々の原子として振る舞うようになるためである。また、誘電関数法によるエネルギー損失の理論計算との比較も行い、実験結果に現れた正の近接効果によるエネルギー損失の増分は、エネルギー損失の計算において入射クラスター全体の電荷密度を二乗する際に現れる干渉項に由来することも示した。この発見を皮切りに、高速クラスター粒子のエネルギー損失（標的物質の立場では阻止能）に関する研究が実験および理論の両面から盛んに行なわれ、様々なクラスターイオンに対する阻止能を具体的に計算で求めることができるようになった [10–19]。一方、エネルギー損失に関連するクラスターの性質として、重イオンクラスターの物質中における荷電状態についての研究がなされてきた [11,13,20–22]。Brunelle *et al.* [21] は 0.96–3.99 MeV/atom C_n^+ ($n = 1–10$) を、Maor *et al.* [22] は 4.2 MeV N_2^+ をそれぞれ薄膜標的に入射させ、標的内部でのクラスター分解によって生成したクラスター構成原子の電荷分布を測定した。いずれの場合においても、クラスター構成原子の平均電荷は、同じ速度の単原子イオンを薄膜に透過させた時の平均電荷よりも低くなる、負の近接効果が見られた。また、平均電荷に見られる負の近接効果は、入射クラスターのサイズが大きくなるほど顕著になることも分かった。これは、個々の構成原子の核電荷が作る静電ポテンシャルが、近接する他の構成原子のポテンシャルと重なり合うことでポテンシャルが深くなり、軌道電子をより強く束縛できるようになったためであると理解されている。クラスターの平均電荷についても、標的薄膜の厚さを増加させると単原子イオンの平均電荷に近づく傾向が見られている。これはエネルギー損失と同様に、標的膜厚の増加によって原子同士が離れることで、クラスターがもはや集団として振る舞わなくなることに起因するもので

ある。理論研究の発展により、エネルギー損失と同様に平均電荷についても、実験値を十分に再現できるモデル計算が提唱されている [11–13,23]。また、物質中における近接効果により、クラスターの作る静電ポテンシャルが単原子イオンのものよりも深くなることを裏付ける別の効果として、convoy 電子収量の増強効果が挙げられる。convoy 電子とは、高速イオン照射における薄膜からの二次電子放出現象において、薄膜前方にビームの速度と同じ速度で出射する電子のことであり、入射イオンと伴走するように物質中を進むといった特徴を持つ。Tomita *et al.* [24] は、高速クラスター照射下 (0.5 MeV C_n^+ ; $n = 1-4$) において、炭素薄膜からビーム進行方向に放出された二次電子に対して電子分光測定を行い、近接効果の詳細を調べた。その結果によると、全二次電子収量に関しては負の近接効果が見られ、一方で、convoy 電子の収量では正の近接効果が見られた。これは前述の通り、クラスターが作るポテンシャルの変化により、高いエネルギー準位に束縛される電子の数が単原子イオン入射時と比較して増加し、これらの電子が convoy 電子として薄膜から放出されたためである。

以上で述べたクラスターの物質中での振る舞いからわかるように、バルクにおいてはクラスターを構成する原子同士の距離が Coulomb 爆発で広がり、集団としての性質が消失してしまう。そのため、近接効果は物質の表面付近においてのみ表れる効果であることがわかる。高速クラスターと物質との衝突相互作用によって物質表面に生じる諸現象においても、近接効果が見られることが知られている。例えば、高速クラスター衝撃による電子励起によって表面から電子が放出される二次電子放出過程においては、二次電子の収量は入射クラスターのクラスターサイズに対して非線形になることが調べられている [24–27]。Rothard *et al.* [25] は、様々な単原子ビーム (H^+ 、 C^+ 、 O^+) と、それらから成る分子ビーム (H_2^+ 、 H_3^+ 、 CO^+) を様々な標的 (C、Al、Ti、Ni、Cu) に照射し、表面から放出される二次電子の収量を系統的に測定した。分子イオンビーム衝撃によって放出される二次電子の収量は、その分子を構成する同じ速度の単原子イオン照射による二次電子収量の和とは必ずしも等しくならず、大きくも小さくもなりうることを示した。この傾向はそれまでに知られていた、電子的阻止能における近接効果の傾向と類似していたことから、二次電子収量の変化は電子的阻止能の変化に起因していると考えられている。また表面を構成する原子分子が、電子励起によってイオン化して表面から放出される、スパッタリングあるいは二次イオン放出と呼ばれる過程についても精力的に研究が行われて

いる [28–34]。Boussofiane-Baudin *et al.* [31] は、MeV エネルギーをもつ金クラスター Au_n^+ ($n = 1-3$) 衝撃によってアミノ酸標的から放出される二次イオン収量について調べた。標的に入射する前に、クラスターを分解させるための薄膜を設置した場合としなかった場合について、二次イオン収量の測定を行った。その結果、薄膜を設置した場合は、入射原子あたりの二次イオン収量が入射クラスターのサイズに依らず同じ値になった。これは、薄膜透過によってクラスターが分解し、個々の原子イオンとして標的に入射したことを意味している。一方、薄膜を設置しなかった場合は、入射クラスターのサイズが大きいほど、入射原子あたりの二次イオン収量が高くなることが分かった。これは、二次イオン収量における正の近接効果に他ならない。これらの現象の他にも、半導体検出器の応答特性において、高速クラスターは入射クラスターサイズに対して非線形な出力を示すことが調べられてきている [19,35–37]。

以上で述べた近接効果の大きさは、入射速度やクラスターサイズ、といった入射クラスターのパラメータに依存する。Sigmund *et al.* [18] は、高速クラスターイオンに対する阻止能における入射速度およびクラスターサイズ依存性の傾向を探るため、クラスターを、構成原子を全て複合させた一つの原子とみなす単純なモデル（複合原子モデル）を提唱した。このモデルをもとに考察を進め、入射速度に応じて阻止能における近接効果の傾向が変わることを予測した。その結果によると、入射クラスターの速度がクラスターの持つ束縛電子の平均速度、すなわち、Thomas–Fermi 速度より低いときには、阻止能は負の近接効果を示し、逆に高いときには正の近接効果を示すことを見出した。また、この近接効果の度合いは、クラスターサイズが大きくなるにつれて大きくなることも示した。これらの効果は、前述の Brandt *et al.* [9] による計算と同様に、入射粒子の有効電荷を二乗した際に現れる干渉項に起因している。その後、高速クラスターイオンのエネルギー損失における入射速度依存性を調べる研究が行われ [17,35,38]、実験結果はおおむね、理論で予測された傾向に従うことが示された。

入射クラスターの速度やサイズに加えて、クラスタービームにおいては従来の単原子イオンビームでは問題では無かった、クラスターの分子軸の向きや立体構造といった分子の構造も、高速クラスターの相互作用を特徴づけるパラメータであると考えられる。高速クラスターイオンの分子軸配向に着目した研究として有名なものの一つに、Gemmell *et al.* [39–43] によってなされた、非等核2原子クラスターの薄膜中における分子軸配向効果に関する研究が挙げられる。

彼らは、3 MeV HeH⁺ビームをアモルファス炭素薄膜に入射させ、透過した際に HeH⁺から生成した H⁺の放出角度と運動エネルギーの同時測定を行った。放出角度の特定には角度スリットが用いられ、運動エネルギー測定では keV オーダーの高いエネルギー分解能が必要であるため、磁場型のエネルギー分析器が用いられた。その結果、透過した HeH⁺分子の分子軸の向きは等方的ではなく、ビームの進行方向に配向していることを示す結果が得られた。さらにこれらの配向効果の中でも、H⁺の方が He の後ろに位置しやすいという非対称性が観測された。これは、He イオンが物質中を進む際に、自身の後方に Wake ポテンシャルと呼ばれる電子分極によるポテンシャルを生成し、そのポテンシャルに H⁺が捉えられるためである。一方、分子軸配向の違いが高速クラスターのエネルギー損失に及ぼす効果についても調べられてきた。Heredia-Avalos *et al.* [44] は、アモルファス炭素薄膜を透過する高速 N₂⁺イオンに対して、分子軸がランダムな向きを向いている場合と、ビーム進行方向に配向している場合について、エネルギー損失量の計算を行った。その結果、ビーム進行方向に分子軸が配向している場合、分子軸の向きがランダムな場合よりもエネルギー損失量が少なくなるという結果が得られた。その後 Kaneko *et al.* [12] は、クラスターサイズが6までのより大きな直鎖状の C_n⁺クラスターに対して、アモルファス炭素薄膜内でのエネルギー損失量を計算し、分子軸がビーム進行方向に配向しているクラスターの方が、それ以外の場合よりもエネルギー損失量が小さくなるという先の計算結果と同様な結果を見出している。近年、高速クラスターの立体構造の違いが、クラスターの物質中における荷電状態に影響を与えることも明らかにされてきている。Chiba *et al.* [45] は、3.0 MeV C₃⁺クラスターが炭素薄膜を透過した際の荷電状態について、クラスターの構造が直鎖状の時と環状の時で平均電荷に違いが見られ、直鎖状のクラスターの方が環状クラスターよりも平均電荷が高くなることを示した。彼らは、薄膜透過によって分解し Coulomb 爆発で広がった粒子の二次元的な位置を検出することで分子の立体構造を特定する、「薄膜透過 Coulomb 爆発法」と呼ばれる手法を用いて、C₃⁺クラスターの立体構造と荷電状態との相関を調べた。以上のように、物質中での高速クラスターの性質は、入射クラスターの速度やサイズといったパラメータだけではなく、分子軸の向きや立体構造といったクラスター特有の幾何学的なパラメータにも影響を受けることが明らかにされてきている。

高速クラスターの幾何学的なパラメータの違いは、物質中でのクラスターの

性質の他に、二次粒子放出などの物質表面における照射効果に対しても、影響を及ぼすと予想される。しかしながら、このような効果について調べた研究例はほとんどなく、クラスターの幾何学的な構造の違いが、照射効果に及ぼす効果は未解明である。数少ない研究例として、二次電子放出過程における高速クラスターの分子軸配向効果に関する研究がある。Azuma *et al.* [27] は、8 MeV He_2^+ ビームを炭素薄膜に入射させた際に薄膜の前方および後方に放出される二次電子の個数分布を測定した。それと同時に、薄膜透過によって生成した He 分解片の広がりや、角度スリットと半導体検出器を用いて測定することで分子軸配向を決定し、配向の違いが二次電子の収量に及ぼす効果について調べた。その結果、後方に放出される二次電子においては配向の違いによる差は見られなかったのに対して、前方に放出される二次電子では、ビーム軸と平行な分子軸を持つ He_2^+ ビームの方が、垂直な分子軸を持つものよりも二次電子収量を3%程度増加させることが分かった。このような効果が引き起こされる要因については、未だ明らかにされていない。このように、高速クラスターの幾何学的構造の違いが、物質表面での諸現象に及ぼす効果についてはほとんど明らかにされておらず、特に二次イオン放出過程などの、二次電子放出以外の照射効果においては実験的な研究例がなく、これまでほとんど明らかにされていない。高速クラスターイオンの衝突時の配向や立体構造が変化すると、阻止能における干渉項の大きさが変わるだけでなく、イオントラックなどの空間的な励起領域の形状も変化すると予想されるため、照射効果もこれらの影響を受けて変化すると考えられる。

1.2 本研究の目的および意義

図 1.2 に、研究背景における本研究の位置づけと、本研究の目的および意義を示す。前節で述べたように、MeV エネルギーを持つ高速クラスタービームによる照射効果においては、クラスターの構成原子数に対して照射効果の大きさが非線形性を示す「近接効果」という特異な効果が起きることが調べられてきた。この効果は入射エネルギーやクラスターサイズといったパラメータに依存することが調べられてきたが、それ以外にも入射クラスターの分子軸配向や構造の違いによっても入射粒子の性質（エネルギー損失、荷電状態）や照射効果が影響を受けることが指摘されてきた。しかしながら、二次粒子放出などの照射効果、とりわけ二次イオン放出過程については、入射クラスターの立体的構

電離放射線と物質との相互作用：LET、トラック構造

新奇の電離放射線：高速クラスターイオンビーム

- 従来の放射線ビームでは達成困難な**超高密度**の電子的エネルギー付与
- 集団効果/近接効果=構成原子同士の相互作用による**非線形効果**
- 関与するパラメータ：入射エネルギー、クラスターサイズ、**配向**、**構造**

入射粒子の性質

- エネルギー損失、阻止能
- 荷電状態

照射効果

- **二次粒子放出** 未解明な点が多い
- 表面改質

その起源：クラスターイオンの立体的構造がもたらすトラック構造の変化が鍵

本研究の目的・意義

MeVクラスターイオンの**配向と構造**が二次粒子放出過程に及ぼす効果を解析
クラスター照射効果における**非線形効果の起源**を明らかにする

図 1.2 研究背景と本研究の目的・意義

造の変化が及ぼす効果に関する研究例が少なく、未解明な点が多い。入射クラスターの立体的構造が変化することにより、物質中でのイオントラックの構造が変化すると考えられることから、二次イオン放出過程においても影響が見られることが予想される。本研究の目的は、高速クラスター照射により誘起される二次イオン放出過程における近接効果について、入射クラスターイオンの幾何学的な特徴である分子軸配向と構造の違いが及ぼす効果を明らかにすることである。そこから、これまで未解明であった近接効果の非線形性の起源の一端を明らかにできることが期待される。そのためには、入射クラスターイオンの幾何学的な情報と、それによってもたらされる照射効果の情報を同時に 1 イベントごとに測定する必要がある。それを実現するため、本研究では、Microchannel plate 検出器を用いた薄膜透過 Coulomb 爆発法と、透過型二次イオン質量分析法を組み合わせた同時測定システムを構築した。本手法の最大の特長は、加速器で発生させた高速クラスターイオンの分子軸の向きや立体構造などの幾何学的な情報を 1 イベント毎に記録しながら、その時に放出される二次イオンの種類および収量を測定できることである。二次イオン質量分析法には古くから用いられている、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた [46]。測定で得られた 1 イベントごとのデータから、入射クラスターの分子軸の向きや

立体構造ごとに二次イオン質量スペクトルを再構成し、それらのスペクトルパターンあるいはピーク強度の違いから、入射クラスターの立体構造が二次イオン放出に及ぼす効果について解明することを試みた。また標的には、アミノ酸であるフェニルアラニンおよびグリシンの薄膜を用いた。標的にアミノ酸を用いた理由としては、アミノ酸からのスパッタリングや二次イオン放出に関する研究は、従来の単原子イオンビームを用いて盛んに行われてきており [47-51]、その発生機構に関するモデルも多く提唱されている [52-58] ことから、実験結果の解釈に有利であると考えたことが挙げられる。

本研究では、まず、最も単純なクラスターイオンである 2 原子クラスターに対して、分子軸配向の違いが二次イオン収量に及ぼす効果について調べた。次に、入射クラスターを 3 原子および 4 原子から成るより大きなクラスターに拡張し、分子軸配向だけではなく、幾何学的構造の違いがもたらす効果について調べた。最後に、クラスターの入射エネルギーを変化させることで、分子軸配向効果にどのような影響が見られるのかについて調べ、さらにイオントラック構造の重なりとトラック領域に付与されたエネルギー量の観点から、高速クラスター照射により誘起される二次イオンの収量を統一的に整理できるモデルを考察した。本研究は、高速クラスターイオン照射における二次イオン放出において、これまで未解明であった入射クラスターの幾何学的な特徴による効果を、世界で初めて実験的に明らかにしたものである。入射クラスターの幾何学的な特徴は近接効果におけるキーパラメータの一つであり、本研究はこれまで未解明であった近接効果の起源に迫るものである。本研究の成果は、少数クラスターによる照射効果を詳細に解明することだけではなく、 C_{60} といったより大きな分子構造を持つクラスタービームによる照射効果の解明にもつながるものと考えられる。また、これら基礎過程の解明によって、高速クラスターを一次プローブビームとした物質表面分析といった、高速クラスタービームの応用技術がより発展することも期待される。

1.3 本論文の構成

本論文は全 7 章で構成されている。本章では本研究の研究背景、研究目的、および研究の意義について述べた。

第 2 章では、実験に用いた装置の詳細について説明する。具体的には、タンデム型静電加速器を用いた高速クラスターイオンビームの発生方法と実験チャ

ンバーまでのビーム輸送について述べたのち、高速クラスタービームのエネルギー測定方法、本研究を行うために構築した薄膜透過 Coulomb 爆発法と飛行時間型二次イオン質量分析法との同時測定システムの詳細と得られたデータの解析手法、および今回標的として用いたアミノ酸薄膜の作製方法について述べる。

第 3 章では、第 5 章以降で用いる高速クラスター粒子に対する阻止能の計算について述べる。誘電関数法による入射粒子の配向および構造を考慮した高速クラスター粒子に対する阻止能の計算方法の概要について述べたのち、その計算の中で用いられた Brandt-Kitagawa モデルによるクラスター構成原子の電荷密度分布の取り扱い、クラスター粒子の平均電荷の計算、および標的電子の誘電応答を記述する誘電関数の取り扱いについて説明する。

第 4 章では、高速 2 原子クラスターイオン照射によりフェニルアラニン薄膜から前方に放出される二次イオン収量における、入射クラスターの分子軸配向の効果について述べる。薄膜透過 Coulomb 爆発法を用いた測定結果と、分子軸配向の決定方法について述べたのち、分子軸配向が二次イオン収量に与える効果についての実験結果と、それらが引き起こされる要因について考察する。

第 5 章では、入射クラスターの幾何学的な構造による照射効果の違いを明らかにするため、高速 2-4 原子クラスターイオン照射によってグリシン薄膜から放出される二次イオン収量について、入射クラスターの立体構造を特定しながら測定を行った結果について述べる。立体構造と分子軸配向を考慮に入れた阻止能の計算結果と比較し、幾何学的な構造の違いがもたらす効果について考察する。

第 6 章では、高速 2 原子クラスターイオン照射によりグリシン薄膜から放出される二次イオン放出過程において、分子軸配向効果がビームの入射エネルギーに対してどのような影響を受けるかについて述べる。クラスター構成原子が作る個々のイオントラックの重なり具合に着目し、分子軸配向効果が生じる条件について考察する。

最後に第 7 章では、全体の総括と今後の展望について述べる。

第2章 実験

2.1 高速クラスターイオンビームの発生

本節では、高速クラスターイオンビームを発生させる際に用いたタンデム加速器について述べる。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 (Quantum Science and Engineering Center : QSEC) に設置されている、2.0 MV タンデム型ペレトロン加速器 (6SDH-2, National Electrostatics Corp., Middleton, Wisconsin) を用いて行った。図 2.1 は加速器の概略図である。加速器はイオン源、加速器本体、およびビームラインから成る。以下では、高速クラスターイオンビームの発生方法について、クラスターイオンの発生方法とビーム加速、輸送方法に分けて述べる。

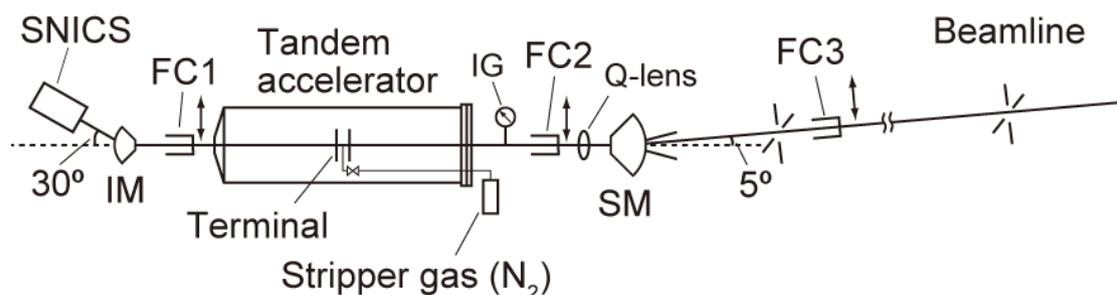


図 2.1 タンデム型ペレトロン加速器の概略図

2.1.1 クラスターイオンの発生

クラスターイオンの発生には、Middleton タイプ [59] の Cs スパッタ型負イオン源 (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering : SNICS) を用いて行った。図 2.2 に SNICS の原理を示す。Oven から発生させたセシウム蒸気を、高温の電熱線である Ionizer に付着、熱イオン化させ、Cs⁺イオンを生成させる。生成した Cs⁺イオンを、負の電圧 (-6 kV) が印可されたグラファイトのカソード標的に衝突させることで、スパッタリングにより、カソード表面から原子、分子、クラスターが真空中に放出される。その中で負イオン (価数は 1 価) となっているものを電場で引き出し、静電レンズで収束させることで負イオンからなるビームが生成される。その際に、1 価の負イオンはカソードに印加した電圧 (-6 kV) と引き出し電圧 (-22 kV) の両方により 28 keV の運動エネルギーに前段

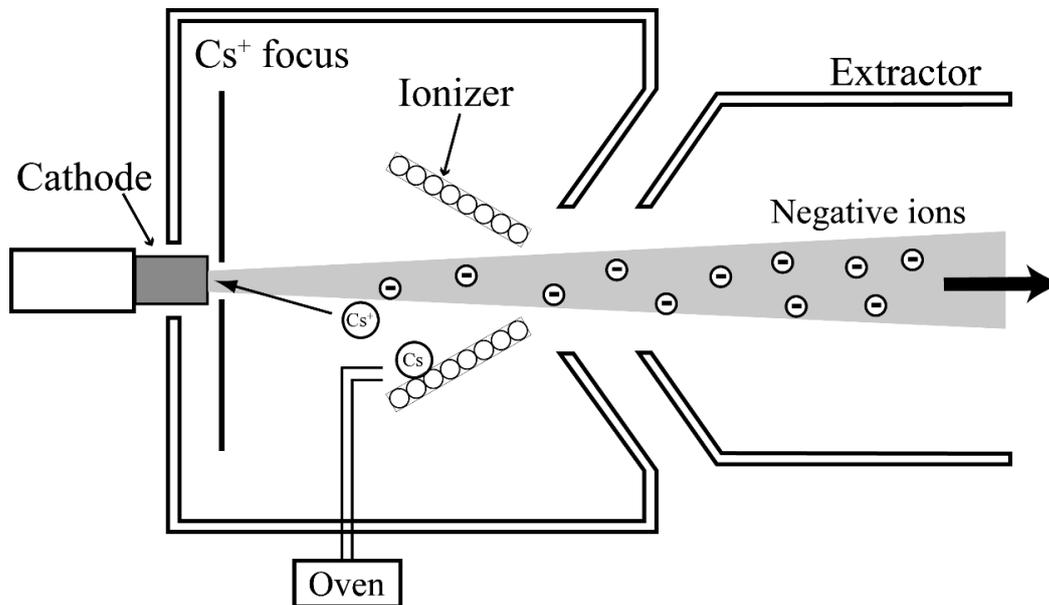


図 2.2 SNICS イオン源の概略図

加速される。得られた負イオンビームには単原子イオンや、構成原子が異なるクラスターイオンなど質量の異なるイオンが含まれる。そのため Injector 電磁石の磁場による質量分析を用いて、加速したい質量の負イオンのみを選別する。この質量分析における磁場 B の強さは、荷電粒子の質量、運動エネルギー、電荷をそれぞれ m 、 E 、 qe 、曲率半径を r とすると、一定の磁場中を運動する荷電粒子が受ける力のつりあいの式から、以下の式(2.1)で与えられる。

$$B = \frac{\sqrt{2mE}}{qer} \quad (2.1)$$

ここで e は素電荷 (1.602×10^{-19} C) である。 E は負イオンの質量に依らず 28 keV で一定であるので、磁場の強さは質量の平方根に比例する。この性質を用いて、磁場の強さを適切に設定することで、目的の質量を持つ負クラスターイオンを加速管に導入することができる。図 2.3 は、イオン源で生成した負イオンの質量に対するビーム強度を示した質量スペクトルである。横軸は負イオンの質量、縦軸は負イオンのビーム電流を示している。電磁石の磁場は電磁石に流す電流に比例するため、Injector 電磁石に流す電流を変化させながら、偏向直後の加速管に設置された Faraday cup (FC1) を用いてビーム電流を測定することで質量スペクトルの測定を行った。図の横軸を電磁石の電流から質量に変換する際には、

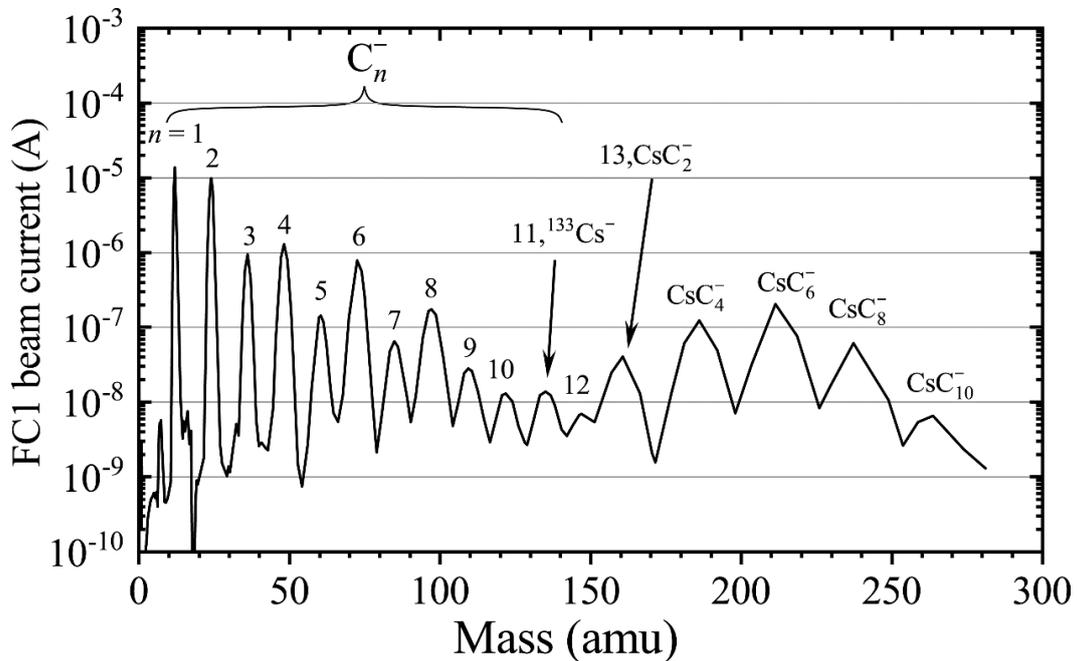


図 2.3 SNICS イオン源から生成する負イオンの質量スペクトル
(カソード：グラファイト)

式(2.1)の関係式を用いた。図から、単原子の質量の整数倍の質量に周期的にピークが現れていることがわかる。これは、C 原子が複数個結合した状態でカソードからスパッタされて、負クラスターイオン C_n^- が生成していることを表している。その他にも、スパッタに用いた Cs を含む負イオンのピークも確認できる。ビーム強度のクラスターサイズ依存性を見ると、ビーム強度は構成原子数すなわちクラスターサイズ n が大きくなるにつれて小さくなる傾向にあることがわかる。また、 n が偶数のとき強度が強く、逆に n が奇数の時は強度が弱いといったようなクラスターサイズに対する偶奇性が見られる。この偶奇性は、負の炭素クラスターの電子配置によるクラスターの安定性に起因している [60]。これら負クラスターの質量と Injector 電磁石に流す電流の関係を示した結果が図 2.4 である。縦軸は負クラスターイオンの質量の平方根、横軸は Injector 電磁石に流す電流値である。式(2.1)の通り、質量の平方根と電磁石に流す電流値、すなわち磁場の間に関係が成り立っている。実験では、使用したい質量の負クラスターイオンのみを加速管に導き、加速する。

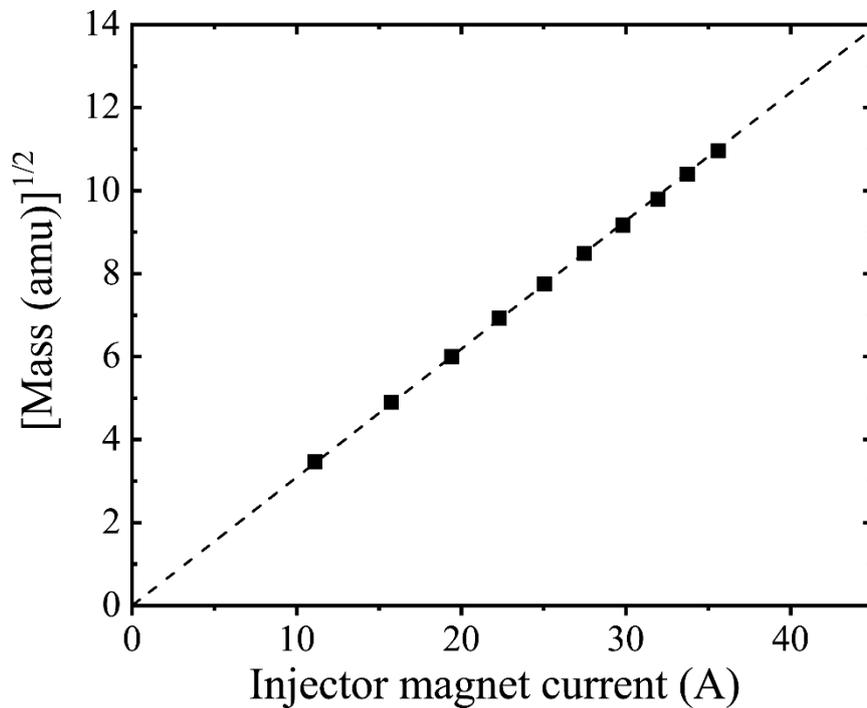


図 2.4 SNICS イオン源から生成する負炭素クラスターイオンの質量と Injector 電磁石の電流との関係

2.1.2 クラスターイオンビームの加速と輸送

タンデム型ペレットロン加速器における加速方式について述べる。タンデム型加速器は、入射加速管、中央部（ターミナル）、出射加速管の 3 つの部分からなる。入射加速管と出射加速管の端部が接地されており、ターミナル部は、金属と絶縁体を交互につないだペレットチェーンを高速回転(800 ~ 1140 rpm)させることで電荷を蓄積させる Van de Graaff 型の昇圧方式によって、正の高電圧+V が印加されている。また、ターミナル部にはクラスタービームの荷電変換を起こすための Stripper gas (N₂) を加速管に導入するための Metering valve が備え付けられており、ガスの流量を微調整することができる。まず、Injector 電磁石により質量選別された負クラスターイオンはターミナル部に向かって加速される。ここで Stripper gas と衝突させることで、負イオンから電子をはぎ取り q 価の正イオンに変換させる。その後、ターミナルとの電位差によって、加速管の反対側へと再加速される。加速後の正イオンの運動エネルギー E は、2 度の加

速で得られる運動エネルギーの合計となるので、以下の式(2.2)で表される。

$$E = E_0 + (q + 1)eV \quad (2.2)$$

E_0 は負イオンが加速器に入射する前のエネルギーであり、今回はイオン源からの前段加速エネルギーである 28 keV となる。本研究で用いたクラスターイオンは 1 価の正イオンであるので $q = 1$ となり、加速されたクラスタービームの運動エネルギーは $E = E_0 + 2eV$ となる。加速されたビームは、加速管の出口に設置された、四重極レンズで収束されたのち、再度 Switching 電磁石の磁場による偏向を受けて、加速管に対して 5° 偏向したクラスター専用ビームラインへ導入され、ビームライン上の Faraday cup (FC3) で検出される。目的のエネルギーと質量を持つクラスタービームをビームラインに導入するため、Injector 電磁石と同様に式(2.1)の関係を用いて Switching 電磁石の磁場を決定した。この関係式において、曲率半径 r は一定であり、用いたクラスターの価数は 1 価のみなので、 $q = 1$ と一定になることから、分母の qer が一定となる。従って Switching 電磁石の磁場は、式(2.1)の右辺の分子にあたるクラスター粒子の運動量に比例する。図 2.5 は、クラスター粒子の運動量と Switching 電磁石の電流あるいは磁場との関係を示している。縦軸は加速後のクラスターの運動量、下の横軸は Switching 電磁石の電流の測定値、上の横軸はテスラメータで測定した Switching 電磁石の磁場を示している。加速エネルギーはいずれも 0.4 MeV/carbon atom である。図から、クラスターの運動量と磁場の間に線形の関係が成り立っていることが分かる。他の加速エネルギーのビームを用いる実験についても、この結果に基づいて加速後のビームを選別し、目的の運動エネルギーとサイズを持つクラスターのみをビームラインに導入した。

次に、加速器における高速クラスタービームの発生効率について述べる。加速された高速クラスタービームの強度は、Stripper gas の圧力に依存する。図 2.6 に、Stripper gas 圧に対する高速クラスタービームの強度の関係を示す。横軸は Stripper gas 圧を示すパラメータとして、出射加速管に設置された電離真空計(IG)で測定した真空度を、縦軸はビームラインの Faraday cup (FC3) で測定した高速クラスタービームのビーム電流量を示している。図から、圧力が低い領域と高い領域ではいずれも、ビーム電流量が低下している。これは、圧力が低い領域では荷電変換があまり起こらず、得られる正クラスターイオンの強度が低くなるためである。一方、圧力が高い領域では、単原子ビーム ($n = 1$) とクラ

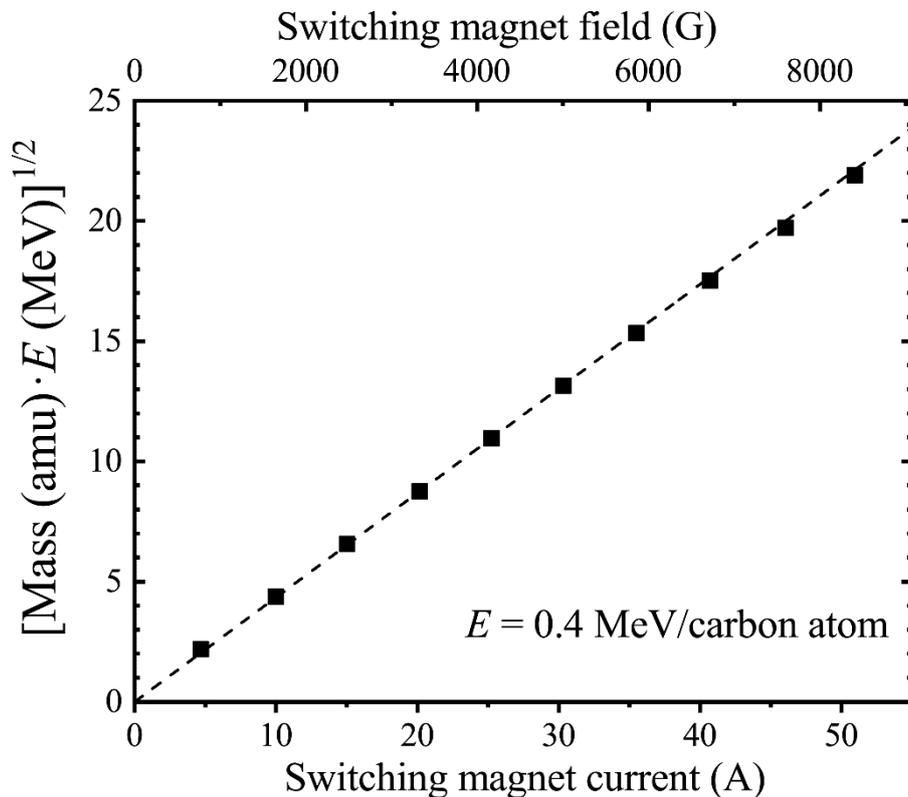


図 2.5 加速したクラスター粒子の運動量と Switching 電磁石の電流および磁場との関係 (加速エネルギー E : 0.4 MeV/carbon atom)

スタービームとで減少の仕方に異なる傾向が見られており、クラスタービームの方が単原子ビームよりも、圧力の増加に対して急激に強度が減少している。これは圧力が高い領域になると、Stripper gas との衝突確率が増加し、衝突によってクラスター粒子が原子状に分解しやすくなるためである。一方で単原子ビーム ($n=1$) においては、荷電変換が促進されるため多価イオンが増加し、相対的に 1 価のビーム強度は低下するものの、クラスター粒子のような分解するチャンネルはないため、ガス圧の増加に伴う減少の傾きは小さくなる。高速クラスタービームの発生効率における Stripper gas 圧依存性に関する実験結果は他の加速器施設でも報告されており [61–63]、その中でも、(1) クラスタービームの強度はある Stripper gas 圧で極大となる、(2) Stripper gas 圧が増加した時のビーム量の減少の傾きはクラスタービームの方が単原子ビームよりも大きい、といった今回得られた 2 つの特徴が見られている。実験では Stripper gas の流量を調節し、使用するクラスタービームの電流量が最大になるように最適化を行った。

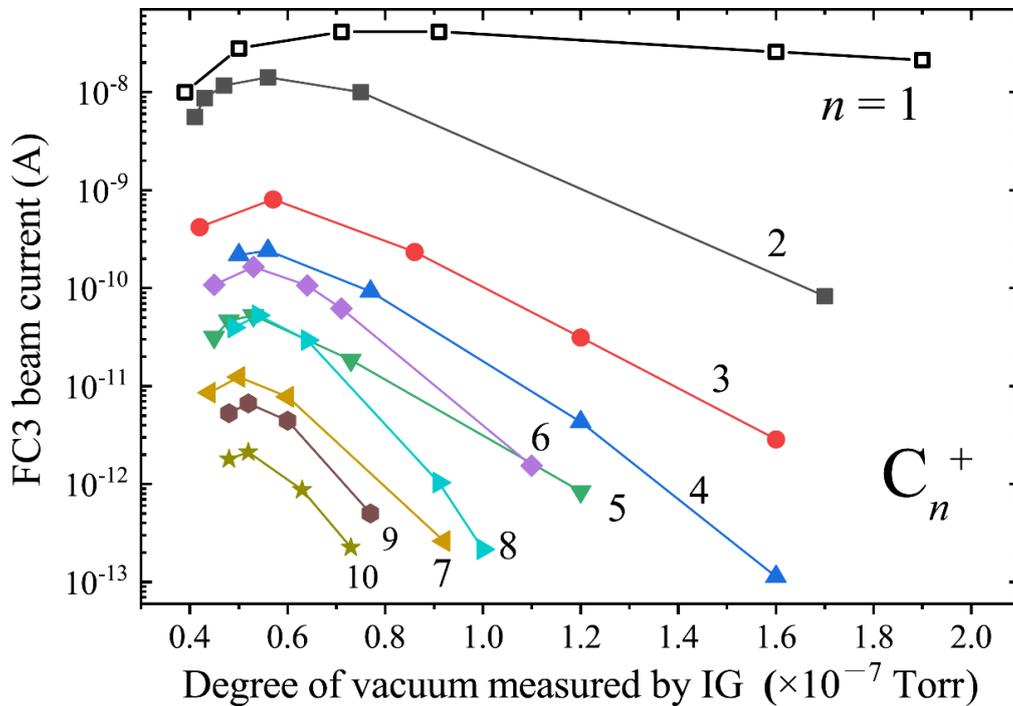


図 2.6 得られた高速クラスタービーム強度の IG 圧力依存性。IG の値は Stripper gas 圧に応じて変化する。(ビーム：0.4 MeV/atom C_n^+)

2.2 ビームラインおよび実験チャンバー

本節では実験に使用したビームラインおよび実験チャンバーについて説明する。実験は、加速管に対して 5° の偏向角を持つクラスタービーム専用ラインを用いて行った。図 2.7 はビームラインの詳細図である。Switching 電磁石で偏向されたビームは、2210 mm 離れた 2 つの X-Y スリットによって、ビームスポットサイズが $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ 、発散角が 0.5 mrad 以下になるようにコリメートされたのち、実験チャンバー内の薄膜標的へ照射される。ビームラインの真空度は 2 台のターボ分子ポンプによって 10^{-6} Pa 以下に保たれており、ビーム輸送中に残留ガスとの衝突によってクラスターイオンが分解する効果を抑制している。

薄膜標的は、直線導入器の先端に取り付けられた板状の試料ホルダーに設置されており、実験チャンバー上蓋のフランジに直線導入器を取り付けることで、

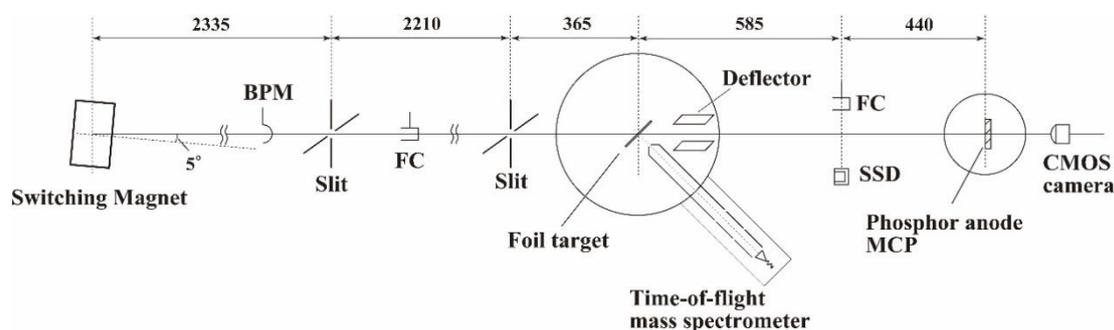


図 2.7 ビームライン詳細図

ビーム軸上から標的を移動させることができる。直線導入器は、導入軸の周りに対する角度が可変となっており、実験では二次イオン信号の計数率が最大となるように、薄膜標的の面が入射ビームに対して 45° （後述する二次イオン質量分析計の口に対して平行）になるように調整を行った。薄膜を透過したクラスターイオンは標的との衝突時に分解し、複数の原子状分解片イオンとなって薄膜出口から出射する。出射イオンの価数は入射速度に応じた平衡荷電分布に従った分布を持つ。Coulomb 爆発の解析を行うためには、1 イベント毎において出射イオンの価数を特定する必要がある。そのため、標的の下流には、出射イオンの価数選別を行うための平行平板型静電ディフレクタが設置されている。2 枚の平板の間を通過するビームをイオンの価数に応じて上下方向に振り分け、後述する蛍光アノード型 Microchannel plate (MCP) 検出器上において別々のスポットとして検出することで、検出位置から価数を特定できるようになっている。標的チャンバーの下流には検出器チャンバーが設置されており、Faraday cup、半導体検出器 (SSD)、および薄膜透過 Coulomb 爆発法で用いる蛍光アノード型 MCP 検出器が備え付けられている。

2.3 高速クラスタービームのエネルギー測定

実験に際して、クラスタービームが Switching 電磁石で偏向されてから標的に入射するまでの間にビームラインで分解していないことを確かめる必要がある。本研究では、Si 半導体検出器 (Solid State Detector : SSD) によるエネルギー測定を用いて、入射クラスターの分解の割合を調べた。図 2.8 に、検出に用いた回路を示す。用いた SSD は CANBERRA 製の PIPS 検出器 (PD25-12-100AM)

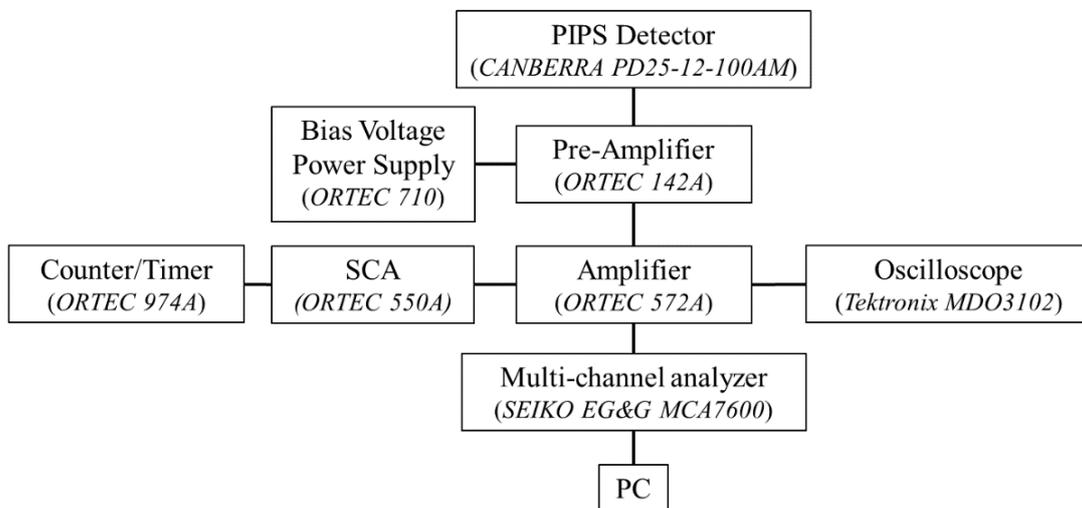


図 2.8 SSD を用いたエネルギースペクトル測定用の回路図

である。SSD の検出面積は 25 mm^2 、空乏層厚は $100 \text{ }\mu\text{m}$ である。検出器のバイアス電圧は $+40 \text{ V}$ を印加した。検出器で得られた電子正孔対の信号を、電荷敏感型の前置増幅器 (ORTEC 142A) で増幅したのち、増幅器 (ORTEC 572A) でさらに増幅し、出力電圧の波高を多重波高分析器 (SEIKO EG&E MCA7600) を用いて分析することでエネルギースペクトルを得た。測定の際には、信号のパイルアップと照射損傷によるエネルギー分解能の低下を防ぐため、ビームの計数率が 100 cps 以下になるように調整した。

図 2.9 に得られたエネルギースペクトルの例を示す。図は、加速器から得られた 3.6 MeV C_4^+ ビームの測定結果を示している。横軸は波高チャンネル、縦軸はその収量を表している。600 から 700 チャンネル付近に中心を持つ最も収量が高いピークは、 C_4 の検出信号に対応している。それに対して 190 チャンネル、350 チャンネル、510 チャンネルに見られる収量の低いピークはそれぞれ、 C_4 と同じ速度を持つ C 、 C_2 (もしくは 2C)、 C_3 (もしくは 3C) の検出信号に対応するピークである。これらはビーム輸送中に、残留ガスとの衝突やスリットのエッジで分解したビーム成分に由来している。スペクトルの全収量に対する分解ビーム成分の収量の割合は約 0.6% 程度となり、ビーム輸送中におけるクラスタービームの分解の割合は無視できるほど小さい。実験の際には、ビームを通し直す度にエネルギー測定を行い、分解ビーム成分の収量が 1% 以下である

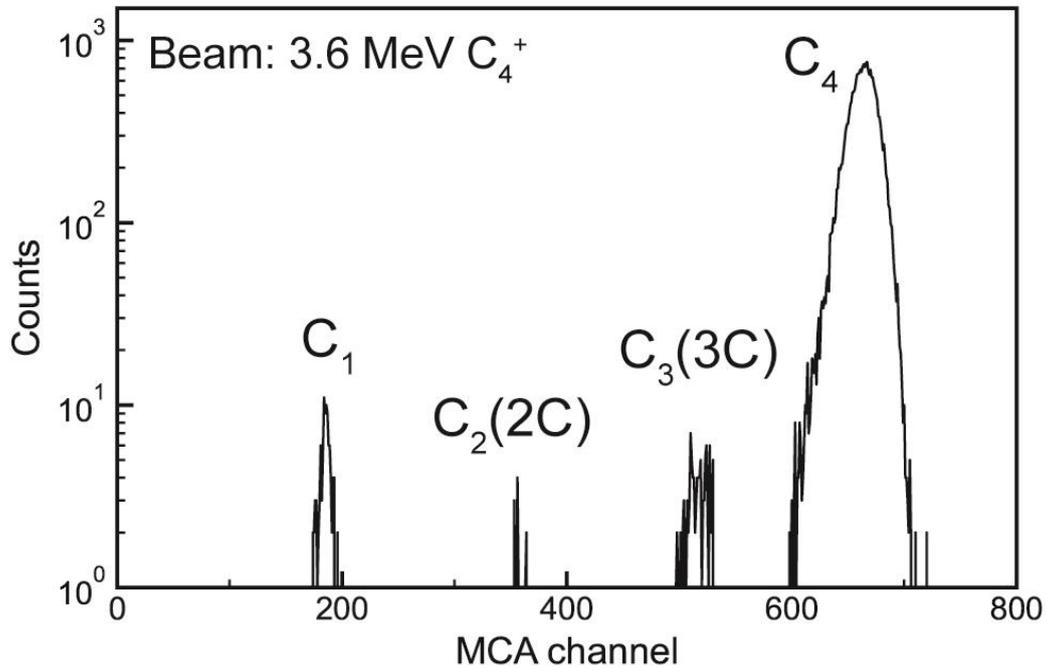


図 2.9 半導体検出器によるエネルギースペクトルの例
(入射粒子：3.6 MeV C₄⁺)

ことを確認した。

2.4 入射クラスターの配向及び構造と二次イオンの同時測定システム

本研究では、入射クラスターの分子軸配向と構造が二次イオン放出に及ぼす影響について調べるため、薄膜透過 Coulomb 爆発法と二次イオン質量分析を組み合わせた同時測定システムを用いた。図 2.10 に実験セットアップの全体図を示す。測定系は、直線形の飛行時間型二次イオン質量分析計と、蛍光アノード型の矩形 Microchannel plate (MCP) 検出器、および Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (CMOS) 高速カメラから構成されている。MCP 検出器と CMOS カメラを用いた高速クラスターの立体構造解析に関する研究は Chiba *et al.* [20,45,64] によって行われており、本研究では彼らの開発したシステムを参考に計測システムの構築を行った。本節では、これら測定系を構成する装置の詳細

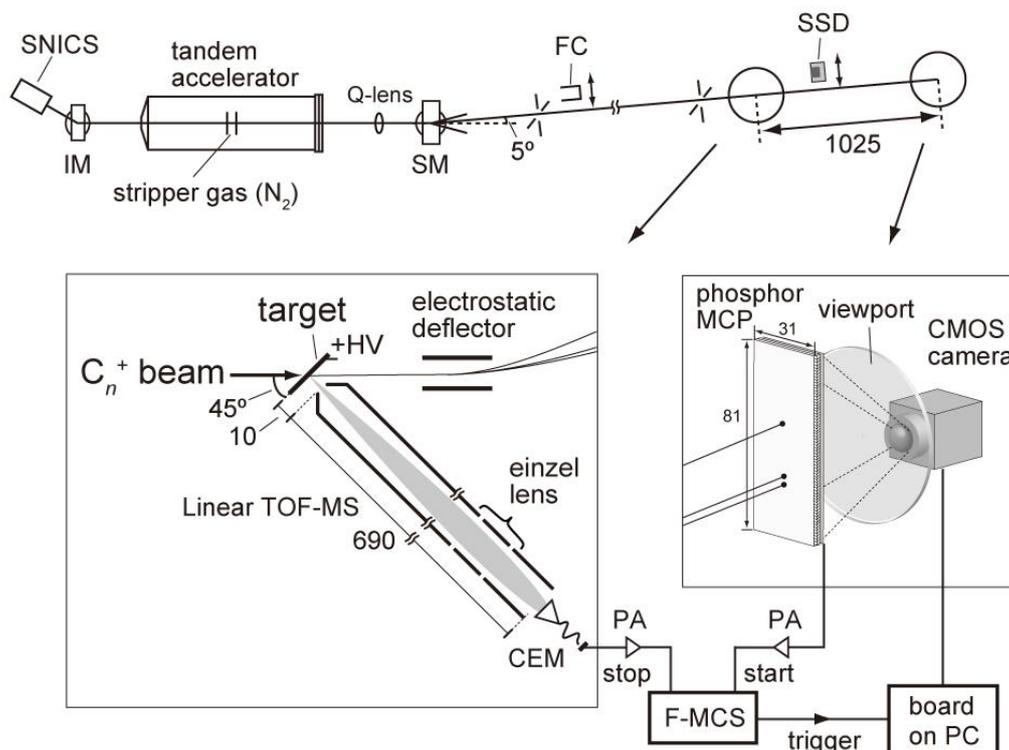


図 2.10 実験セットアップの全体図

と、同時測定法における信号処理方法、並びに得られた画像データの解析手法について述べる。

2.4.1 入射クラスターの配向及び構造測定

薄膜を透過したクラスタービーム分解片の検出には、浜松ホトニクス社製の蛍光アノード型 Microchannel plate (MCP) 検出器 (F2813-22P)を用いた。用いた MCP の有感面積は $31 \times 81 \text{ mm}^2$ であり、市販されている同タイプの検出器の中で最大の有感面積を持っている。図 2.11 に MCP の検出原理図を示す。MCP は直径が十数 μm 程度 (今回使用したものは直径 $15 \mu\text{m}$) の孔 (チャンネル) が無数に開けられたガラス製の板であり、図 2.11 はそのチャンネルの断面図を示したものである。入射粒子がチャンネルの内壁に衝突すると、内壁から二次電子が放出される。チャンネルの出口には正のバイアス電圧が印加されているため、チャンネル入口で発生した二次電子は出口に向かって加速され、内壁に衝突してさらに二次電子を放出させる。この過程が繰り返し起こることで、二次

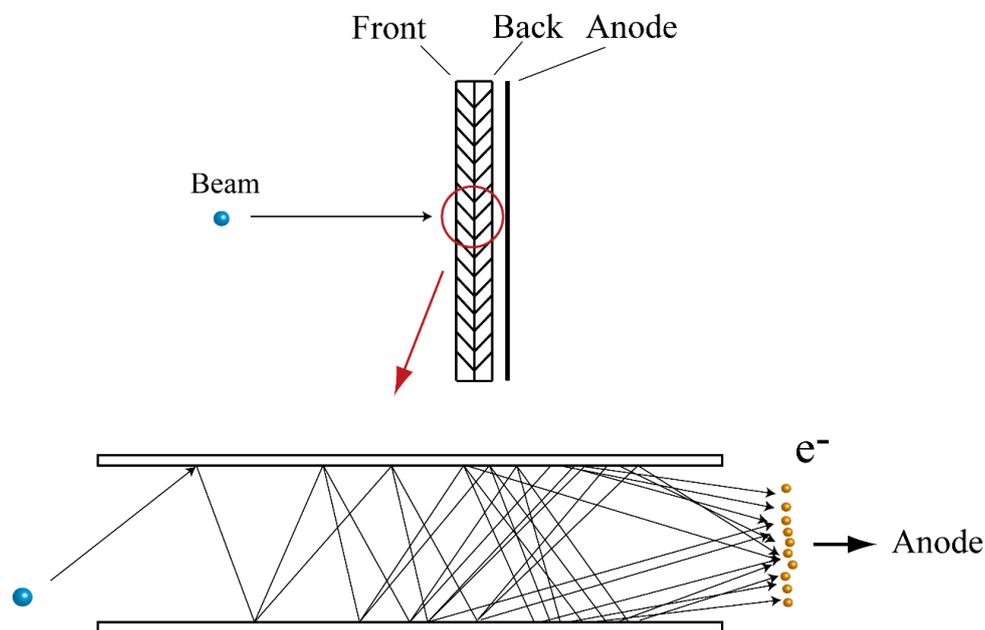


図 2.11 Microchannel plate 検出器の測定原理

電子数はチャンネル出口において、入射時のおよそ $10^6 - 10^7$ 倍まで増倍される。増倍された二次電子はさらに高い正のバイアスがかけられたアノードに向かって加速され、衝突する。今回用いたアノードには蛍光物質(P43, $Gd_2O_2S:Tb$)が塗布されており、二次電子が衝突することによって一定時間発光する（発光寿命：1 ms 程度）性質を持つため、イオンを検出した位置を検出面裏面から輝点として確認できる（図 2.12 左図）。それと同時にアノード電極からパルス電圧信号が出力されるため、後述する高速カメラや飛行時間型二次イオン収量質量分析のためのスタートトリガーとして使用する。

MCP 検出器上での粒子の検出位置を記録するために、本研究では Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (CMOS)を用いた高速カメラを用いて蛍光アノード画像の取り込みを行った。用いた CMOS カメラは Mikrotron 社製の EoSens MC1362（図 2.12 右図）であり、グレースケールの 8 bit、 400×1024 画素の画像を高速度で取り込むことができる。カメラを真空チャンバー外側から MCP 後方に設置し、石英ガラス製のビューポートを通して、MCP 蛍光アノードの撮影を行った。カメラの露光時間は、蛍光アノードの発光寿命（1 ms）を考慮し、2 ms に設定した。なお実験時には外からの光をさえぎるため、遮光布でカメラと MCP 検出器の周りを覆った。カメラで撮影された画像は、計測

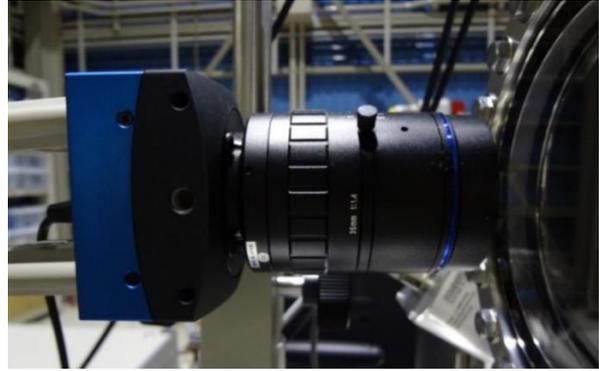
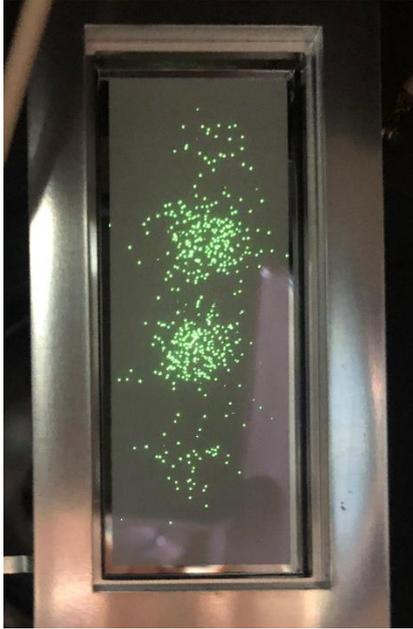


図 2.12 ビーム測定時の MCP 検出器の蛍光アノード面の様子 (左図) と CMOS カメラ。右側はビューポート。(右図)

用 PC の PCIe スロットに取り付けられたフレームグラバードによって処理され、PC に取り込まれる。フレームグラバードは NI 社製の PCIe-1473R を用いた。このモデルは Field Programmable Gate Array (FPGA) をボード上に搭載しており、取り込んだ画像をボード上でリアルタイムに処理することができる。本研究では、画像の全ての画素データを保存せずに、ある閾値以上の輝度を持った画素の座標のみをボード上で抽出し保存した。これにより保存するデータを軽量化し、画像の取り込みとデータの保存を並行して行うことが可能である。輝点のないバックグラウンドの明るさは、カメラの最大輝度の 5% 以下であったため、輝点を判別するための閾値は最大輝度の 10% に設定した。シャッターのトリガーには、後述する通り MCP からの電気信号をトリガーとして動作する Fast Multi-Channel Scaler (F-MCS) からのロジック信号を用いた。カメラのパラメータ制御 (露光時間、フレームレート等) はカメラ付属のソフトウェア MC ControlTool を、輝点データの取得は LabVIEW による自作プログラムを用いて行った。

2.4.2 薄膜を透過したビームの価数選別

薄膜を透過したクラスター分解片の検出位置から入射クラスターの分子軸配向を計算する際には、クラスター分解片の電荷の情報が必要となる。本研究では、平行平板型静電ディフレクタを用いて、クラスター分解片の軌道を価数に応じて振り分けることで、電荷の情報を取得した。図 2.13 に、平行平板型静電ディフレクタによるクラスター分解片の価数選別の原理図を示す。運動エネルギー E 、価数 q を持つ、クラスター分解片が、長さ l 、電極間ギャップ d 、印加電圧 V の平行平板の間を通過する場合を考える。この時、平行平板の間には一様な電場 V/d が上向きにかかっており、それによってクラスター分解片は上向きへと偏向を受ける。ディフレクタで偏向を受けた分解片は、ディフレクタを通過した後はそのまま直進し、偏向される前の位置から y だけ変位した位置に検出される。この時の変位 y は、分解片と静電ディフレクタの条件から以下の式(2.3)で表される。

$$y = \frac{qeV}{4E} \frac{l}{d} (l + 2L) \quad (2.3)$$

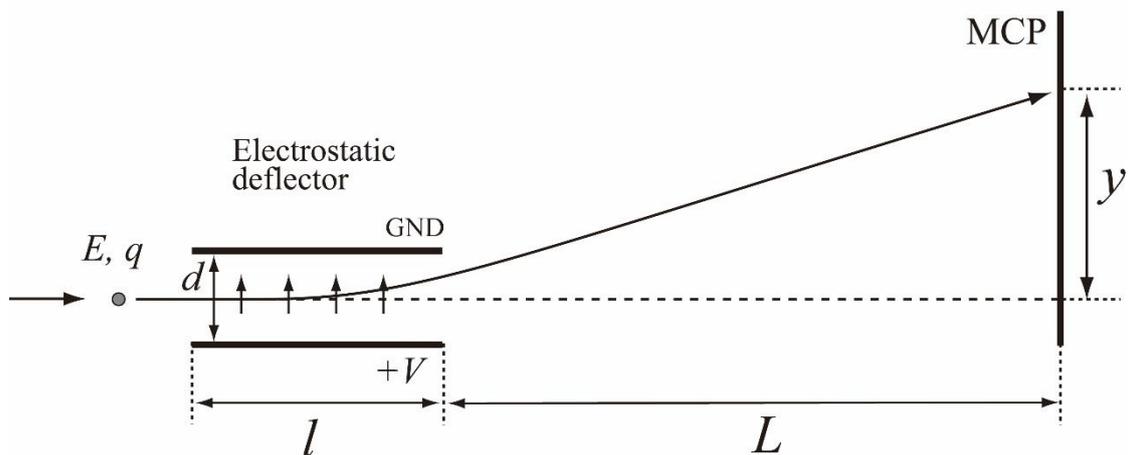


図 2.13 平行平板型静電ディフレクタによるクラスター分解片の価数選別の原理図

この式から、 y は同重の分解片では q に比例することがわかるため、それぞれのクラスター分解片の y を測定することで、出射粒子の価数がわかる。なお、 y は運動エネルギー E にも依存するため、標的の膜厚が厚い場合にはエネルギー損失による E のばらつきによって、 q が正しく分析できないことが考えられるが、本研究で用いた薄膜標的の膜厚は 10 nm 程度と十分薄く標的でのエネルギー損失も十分小さいため、そのような効果は見られない条件となっている。

2.4.3 飛行時間型二次イオン質量分析計

本研究では、二次イオン種の同定に、飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry : TOF-SIMS) を用いた。まず TOF-SIMS の原理について説明する。図 2.14 は、最も簡単な TOF-SIMS の原理図である。バイアス電圧 $+V$ が印加された試料から初期運動エネルギーがゼロで放出された、質量 m 、電荷 ze の二次イオンは、領域 1 において電場により、接地された分析器の入口まで加速される。その後、分析器内部の無電場領域である領域 2 をドリフトしたのち、分析器出口に設置された検出器によって検出される。二次イオンが試料から放出されてから、検出器で検出されるまでの飛行時間を t とすると、 t は以下の式(2.4)で表される。

$$t = t_1 + t_2 = l \sqrt{\frac{2m}{zeV}} + L \sqrt{\frac{m}{2zeV}} = \left(l \sqrt{\frac{2}{eV}} + L \sqrt{\frac{1}{2eV}} \right) \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.4)$$

ここで t_1 、 t_2 は、それぞれ領域 1、2 をイオンが通過するのにかかる時間を表す。式(2.4)から、飛行時間 t は二次イオンの質量電荷比 m/z の平方根に比例することがわかる。したがって、飛行時間 t を測定することで二次イオンの質量電荷比 m/z を測定することができる。上記では、最も簡単な直管型を例に取ったが、他の飛行時間型二次イオン質量分析法として、試料から引き出した二次イオンを再度電場で逆向きに加速させて検出するリフレクトロン方式や、静電トラップを用いて二次イオンを同じ軌道上で複数回周回させたのちに検出するマルチターン方式などが開発されている。いずれも飛行距離を延ばし、二次イオンの初期運動エネルギーにばらつきがある場合の補償を行うことで、質量分解能を向上させることを目的として開発されたものであるが、基本的な原理は上記で説明したものと同様である。本研究では、薄膜標的から放出された正の二次イオンの質量および収量を、直管の飛行時間型質量分析計を用いて測定した。標

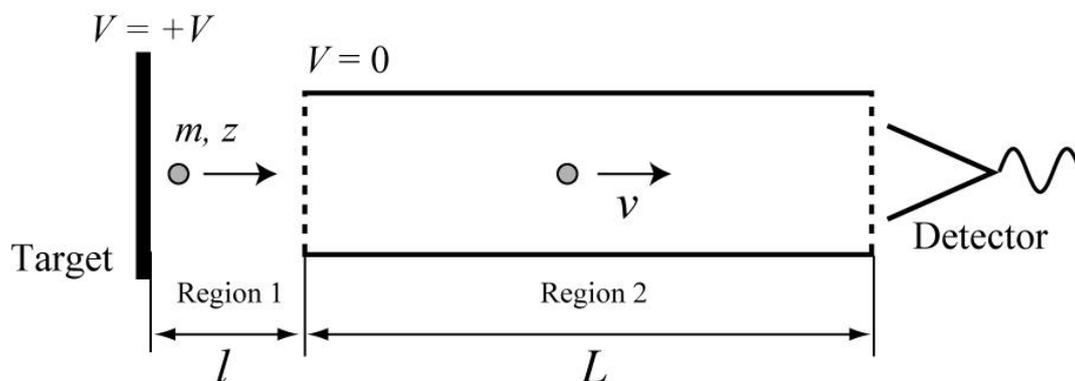


図 2.14 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) の原理

的から生成した二次イオンが分析計を通り検出器で検出するまでの軌道を、イオン軌道計算ソフト SIMION で計算することで、生成した二次イオンが検出できることを確認した。図 2.15 に、用いた質量分析計の模式図と SIMION によって計算された二次イオンの軌道を示す。青く塗りつぶされた領域は、様々な初期条件（放出角度： $0-25^\circ$ 、初期エネルギー： $0-10$ eV）で標的から放出した二次イオンの軌道を示している。図の左に示された標的から放出された正の二次イオンは、高電圧 (+3.50 kV) が印加された標的と接地された分析計の入口との間に生じる電場によって右方向に加速され、直径 3.2 mm の分析計の入口を通過してドリフト領域を飛行したのち、Channel Electron Multiplier (CEM) 検出器 (Photonis 社製, 4869) で検出される。電子励起によって生成する二次イオンの典型的な初期運動エネルギーは数 eV 程度 [49] であり、標的から放出された二次イオンの中には、分析器の軸に対して横方向の初期運動量を持つものも存在する。そのためドリフト領域の間には、二次イオンの軌道を収束させるための Einzel レンズが備えつけられており、分析器の軸に対して横方向の運動量を持った二次イオンを検出器に導くことができる。イオンの軌道計算結果においても、広がった二次イオンの軌道が Einzel レンズによって収束している様子が確認できる。標的に印加する電圧は、標的の印加電圧と検出される二次イオンの計数率の関係を実験的に調べ、計数率が印加電圧の増加に対して増加しなくなる、飽和領域の電圧に決定した。この操作を行うことで、横方向の初期運動量を持つものも含めて、放出された二次イオンが全て分析計の入口に入るような実験条件となっている。標的と分析計の入口との間の距離は 1.0 cm であるため、この時の加速電場の強度は 3.50 kV/cm である。一方、レンズに印加する電圧

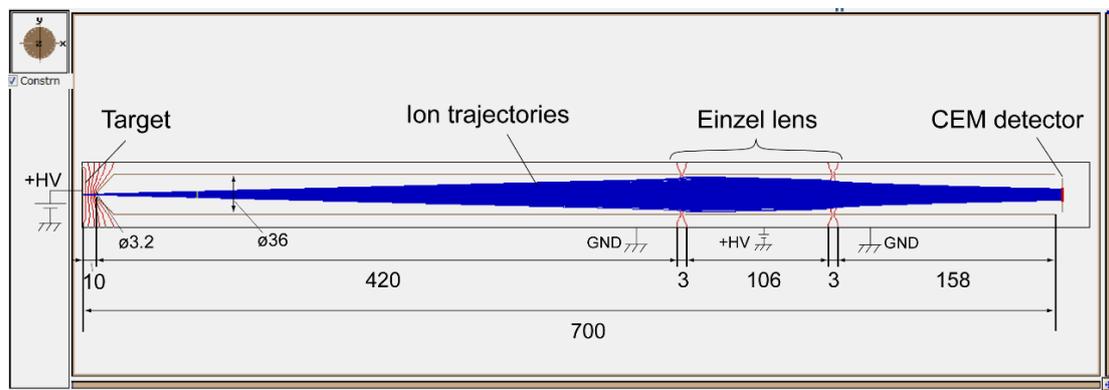


図 2.15 本研究で用いた質量分析計での二次イオンの軌道をイオン軌道計算ソフト SIMION で計算した結果

(+2.05 kV) は、飛行時間質量スペクトルの質量分解能と二次イオンの計数率が最適になるように設定した。この時のスペクトルピークの半値幅 Δm は、フェニルアラニンの親イオン ($m/z = 166$) に対して 1.0 であったことから、本測定条件での質量分解能 $R = m/\Delta m$ は 166 である。

計測のスタートトリガーには、2.4.1 節で説明した蛍光アノード型 MCP を用いて検出した入射ビームの信号を用いた。トリガー信号が検出されてから、二次イオンの信号が検出されるまでの時間差を、二次イオンの飛行時間として測定した。飛行時間の測定には、FAST Comtec 社製の Fast Multi-Channel Scaler (F-MCS: MCS6A) を用いた。このスケーラの時間分解能は 0.4 ns であり、本実験に十分なものとなっている。また、マルチイベントの取得が可能であるため、1 つのスタートトリガーに対して複数の二次イオンが放出されたイベントについても、放出された全ての二次イオンの飛行時間を測定することができる。

2.4.4 同時測定に用いた回路

本研究では、薄膜透過 Coulomb 爆発法および二次イオン質量分析の両測定を同期させて 1 イベント毎の情報を全て記録する、同時測定法（コインシデンス測定法）を用いた。本節ではそのための信号処理方法について説明する。図 2.16 に計測で用いた回路の概要図を示す。また図 2.17 には、それぞれの検出器の信号の時間的な関係を表すタイミングダイアグラムを示す。同期測定のスタ

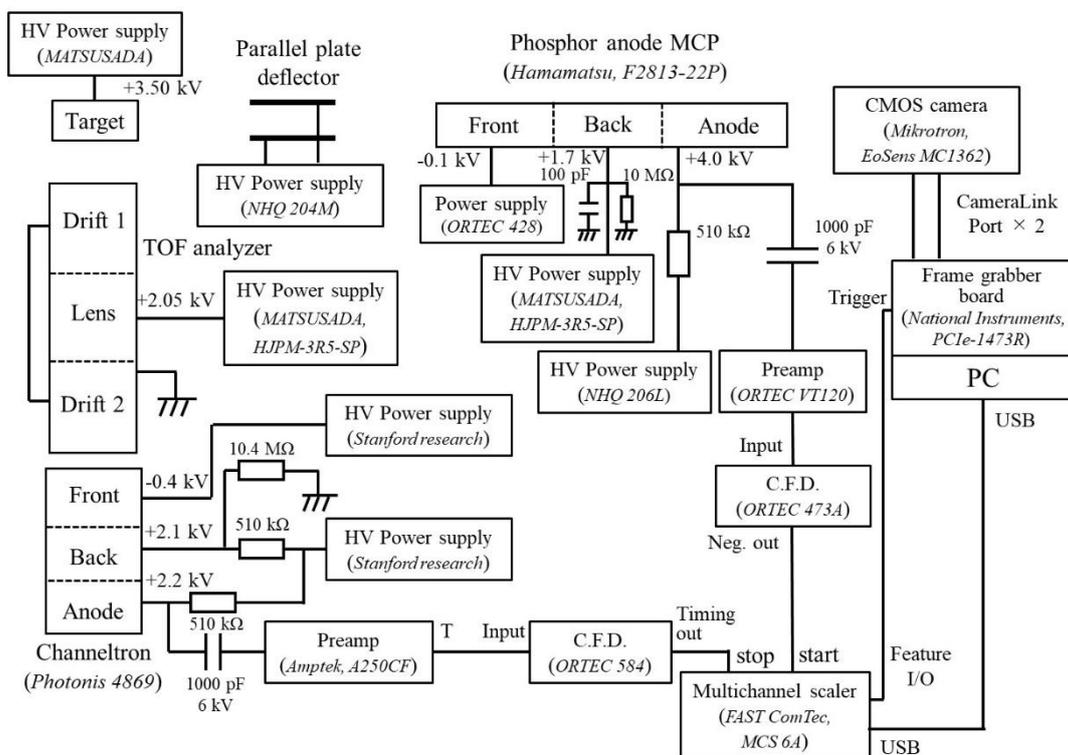


図 2.16 薄膜透過 Coulomb 爆発と飛行時間型二次イオン質量分析の同時測定に用いた回路図

トリガーには、薄膜を透過したビームを MCP で検出した際のパルス信号を用いた。MCP アノードの出力信号を高速プリアンプで増幅し、constant fraction discriminator で波形を整形したのち、F-MCS の start 端子に入力した。スタート信号が入力されたタイミングで F-MCS が計測を始め、あらかじめ設定された sweep 時間内に stop 端子に入力した二次イオン信号の検出時刻を、二次イオンの飛行時間 (TOF_{meas}) として記録する。この測定された飛行時間 TOF_{meas} は、ビームが標的に衝突してから MCP で検出されるまでの時間差 $t_{\text{T-MCP}}$ 分だけ、実際の飛行時間 TOF_{act} とは異なるが、 $t_{\text{T-MCP}}$ は二次イオン種に依らず一定であるため、解析で補正することで二次イオンの m/z を求めることができる。sweep 時間は、目的とする二次イオンの質量が十分測定できる範囲である $25.6 \mu\text{s}$ に設定した。薄膜透過 Coulomb 爆発法で用いるカメラのシャッタートリガーには、F-MCS でスタート信号が入力されたタイミングで生成されるロジック信号を用いた。F-MCS からのロジック信号は前述のフレームグラバボー

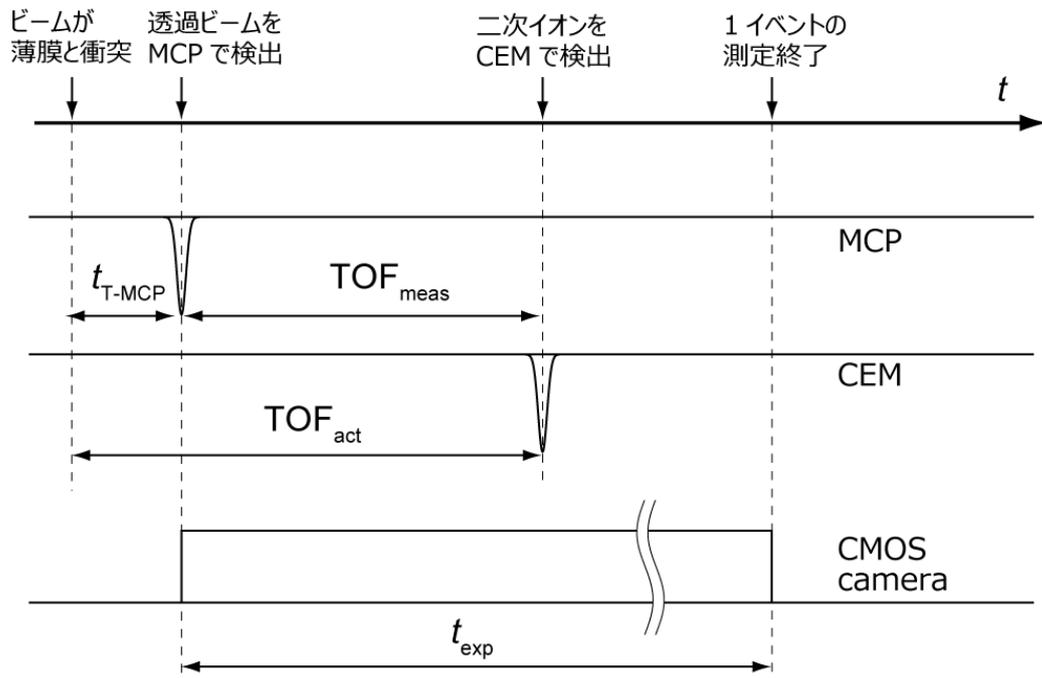


図 2.17 同時測定における各検出器のタイミングダイアグラム

ードに入力され、それをトリガーとして画像1枚の取得が始まるように設定した。露光時間 t_{exp} は、前述の通り 2 ms に設定されている。画像の取得が終了したところで 1 イベントの測定が完了し、次のイベントのトリガーが検出されるまでスタンバイ状態となる。測定は、イベント番号とデータを対にしたリスト形式で保存するリストモードで行っており、両測定間でイベント番号を照合することにより同時測定の解析を行った。実験の際には両測定データのイベント数が一致することを確認することで、同期性が保たれていることを担保した。入射ビームのカウントレートは、前後のイベントで MCP アノードの輝点信号が重ならないように 100 cps 程度に設定して測定を行った。またビームの照射蓄積によって薄膜標的が損傷することを防ぐため、照射した積算ビーム量をモニタリングし、1 スポット当たりの照射フルエンスが 10^{12} C atoms cm^{-2} を超えないように注意しながら実験を行った。このフルエンスは、アミノ酸標的がイオン照射によって照射損傷を受ける目安のフルエンスとされている [65]。

2.4.5 画像データ解析

本節では、CMOS カメラで得られた画像データの解析手法について説明する。

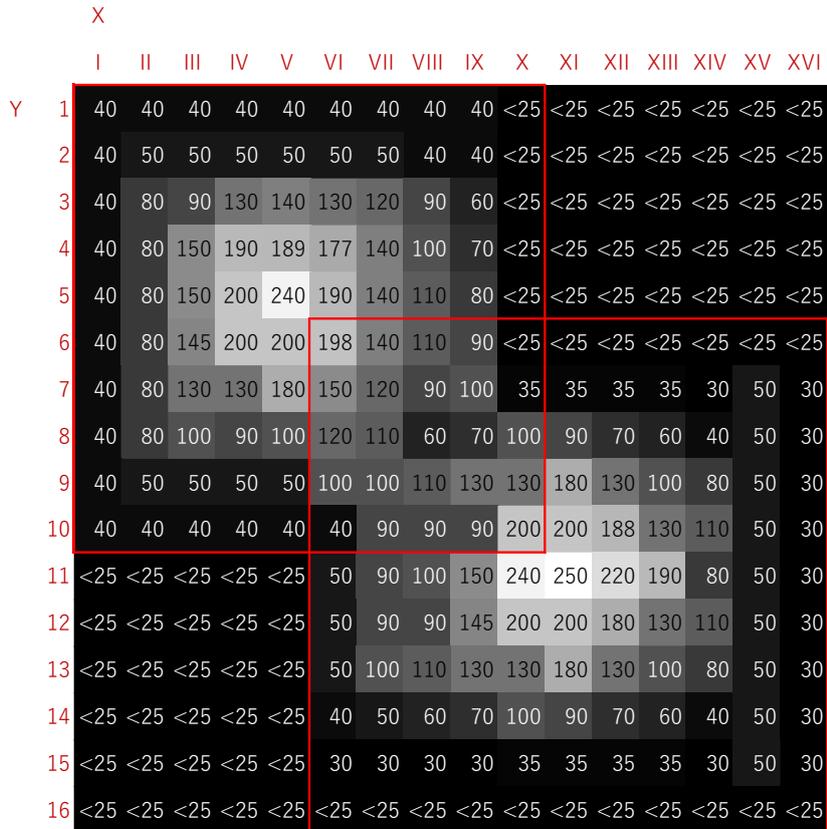


図 2.18 画像上における輝点の処理方法

2.4.1 節で述べた通り、取得された画像データは、CMOS カメラを制御しているフレームグラバボード上の FPGA で画像処理されており、一定以上の輝度を持つ画素の情報のみが保存されている。しかし、この状態では輝点 1 つを構成する複数の画素の情報が全て含まれているため、輝点の中心の座標が分からない。そこで、得られた画像データからさらに不要な画素の情報を取り除くことで、輝点の座標、すなわち粒子の検出位置のデータを求めた。図 2.18 は、画像データから輝点の座標を求める際の処理方法を説明するために示した、実際の画像データを模擬した図である。マス目は画像上の画素に対応しており、図は 2 つの輝点を検出した際のデータを模擬している。マス目に書かれた値は輝度を数値で表した値であり、8 bit の整数 (0-255) で表されている。保存される輝度の閾値を、最大輝度 (255) の 10% である 25 に設定したため、図中の”< 25”と書かれている画素の情報は、測定データとしては保存されていない。

得られた画像のデータから、以下の手順によって輝点の座標を求めた。

1. 画像の中で最も明るい画素（図では XI-11）を 1 つ目の輝点の座標とする。
2. 手順 1 で選んだ座標の周りの ± 5 画素（図では右下の赤い四角で囲まれた画素）以内にある画素は、同じ輝点を構成する画素であると判断して、画像から除外する。
3. 1、2 の処理が終わった画像に対して、再度 1、2 の処理を繰り返す。

以上の処理を、該当する画素がなくなるまで繰り返すことで、画像中の輝点の座標を全て求めることができる。図 2.18 の場合、上記の一連の処理を 2 回繰り返すことで、2 つの輝点の座標を、XI-11、V-5 と求めることができる。手順 2 において、除外する画素の範囲を ± 5 画素としたのは、典型的な輝点の大きさが 10 画素分であったためである。以上で述べた画像処理の性質から、10 画素分よりも近い距離に検出された 2 つの輝点は画像上では 1 つの輝点のように見えてしまうため、2 つの点として正しく認識することができない。そのため、画像上での 10 画素分がこの計測システムの空間分解能となる。画像上での 1 画素は、検出器上で 0.08 mm に対応しているため、本計測システムの空間分解能は、0.8 mm となる。

2.5 アミノ酸薄膜標的

本研究では、クラスタービームの解離によって生成した分解片が、標的原子との衝突で大角散乱せずに、互いの Coulomb 斥力のみによって広がっていくことが望ましい。そのため標的として、可能な限り薄い自立薄膜を用いる必要がある。以下では、標的となる自立薄膜の作製方法について説明する。

アミノ酸薄膜の基板となる炭素薄膜には、Arizona Carbon Foil 社 (The Arizona Carbon Foil Co., Inc., USA) から購入した、膜厚公称値 $1.0 \mu\text{g cm}^{-2}$ のアモルファス炭素膜を使用した。炭素薄膜は、購入時にはスライドガラス基板状に剥離剤を挟んで炭素が蒸着された状態で保存されている。そのため自立薄膜を作製するために、炭素薄膜をスライドガラスから水面に浮かべ、自作の金属フレームですくい取る方法によって、自立した炭素薄膜を作製した。図 2.19 に、金属フレーム上に作製した薄膜の写真を示す。金属フレーム中心部の孔を覆っている



図 2.19 自作の金属フレーム上に作製した自立薄膜標的

ように見えるのが薄膜本体である。金属フレームの孔、すなわち薄膜試料が自立している部分の直径は 1.5 mm である。その後、自立炭素薄膜状にアミノ酸薄膜を形成するため、アミノ酸の粉末を熱して昇華させて薄膜を形成する、真空蒸着を行った。蒸着実験は、京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング工学専攻ナノ物性工学研究室の真空蒸着装置（ULVAC 社製 EBH-6）を用いて行った。図 2.20 に蒸着時のセットアップ図と実際の写真を示す。自立炭素薄膜付きの金属フレームを、蒸着面を下に向けた状態でやぐら状に組んだ治具に固定する。薄膜の真下に、アミノ酸粉末試料を乗せた銅製の抵抗加熱ヒータを設置し、ベルジャー容器内部の真空引きを行った後、ヒータの加熱を行った。容器内部の到達真空度は 2.7×10^{-4} Pa であった。ヒータ上のアミノ酸粉末の様子を目視で確認しながら蒸着を行い、粉末が全て昇華して目視で確認できなくなったところで蒸着を終了した。粉末試料が全て等方的に昇華したと仮定すると、蒸着されたアミノ酸薄膜の厚さ t は以下の式(2.5)で見積もられる。

$$t = \frac{m}{2\pi d^2 \rho} \quad (2.5)$$

ここで m (g) はアミノ酸粉末の重量、 d (cm) は炭素薄膜基板－粉末試料間の距離、 ρ (g cm^{-3}) はアミノ酸の密度を表している。本研究ではアミノ酸として、フェニ

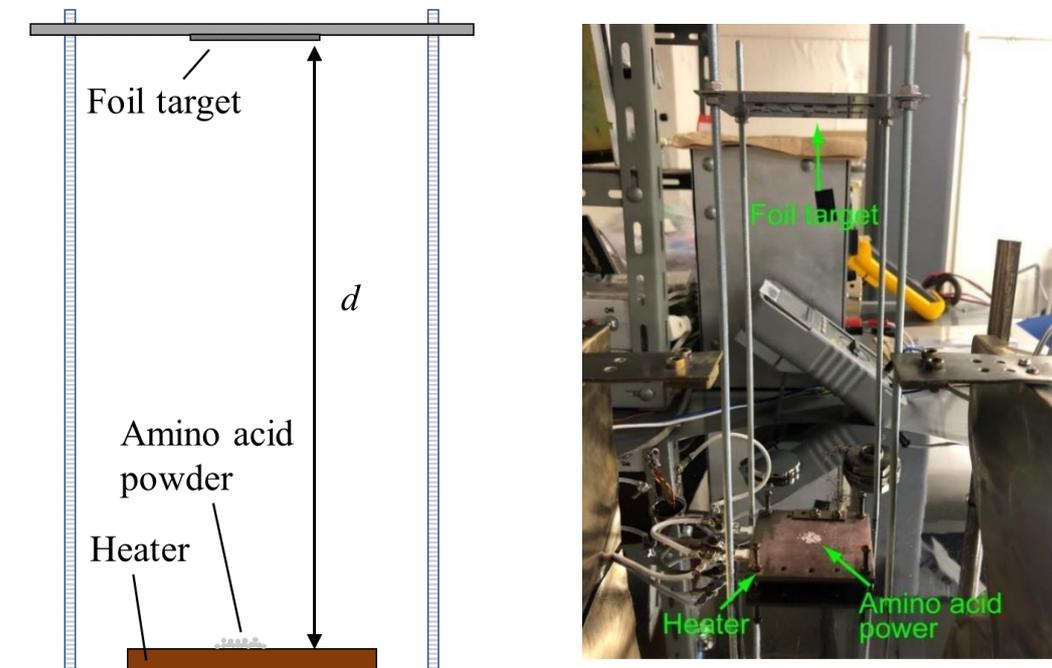
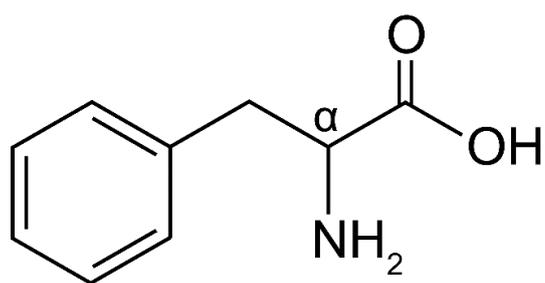
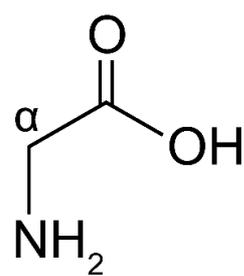


図 2.20 蒸着時の模式図（左図）と実際の蒸着時の写真（右図）



Phenylalanine



Glycine

図 2.21 フェニルアラニンとグリシンの構造式

ルアラニンおよびグリシンを用いた。図 2.21 にそれぞれの分子の構造式を示す。図中に示されている α は、カルボキシル基が結合している炭素である α -炭素 (C_α) を表している。表 2.1 に、フェニルアラニンとグリシンの蒸着で用いたパラメータを示す。なお d はフェニルアラニン蒸着時、グリシン蒸着時ともに 24 cm であった。アミノ酸薄膜の厚みは、基板となる炭素薄膜の厚みに対して同等になるように決定した。また、蒸着の際にはヒータの温度が、アミノ酸の熱分解温度 [66,67] を超えないように、熱電対でヒータの温度をモニターしながら加熱を行った。

表 2.1 アミノ酸薄膜作製蒸着時パラメータ

	Phenylalanine	Glycine
密度 ρ (g cm^{-3})	1.29	1.16
粉末重量 m (mg)	3.5	3.6
薄膜厚さ t (nm)	8	9
ヒータ最大温度 ($^{\circ}\text{C}$)	244	246
アミノ酸の熱分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	273	250
[66,67]		

第3章 高速クラスターイオンに対する物質の 阻止能の計算

3.1 概要

ここでは第5章と第6章で用いる、入射クラスターの分子軸配向や立体構造を考慮した、高速炭素クラスタービームに対するアミノ酸の阻止能の計算について説明する。計算は、誘電関数理論に基づいて行った [9,10,13,14,16]。一般に、誘電関数理論における荷電粒子に対する電子的阻止能 S_e は、以下の式(3.1)や、そこから派生した式(3.2)で表される。

$$S_e = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{v} \int d^3k \int d\omega \frac{i\vec{k} \cdot \vec{v} \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v})}{k^2 \varepsilon(k, \omega)} |\rho(k, \omega)|^2 \exp(i(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v})t) \quad (3.1)$$

$$S_e = \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \omega \Phi(k, \omega) \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right], \quad (3.2)$$

$$\Phi(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi |\rho(k, \omega)|^2$$

$\rho(k, \omega)$ は波数空間における入射粒子の電荷密度を、 $\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(k, \omega)]$ は標的物質の電子系の誘電応答を、それぞれ示している。入射クラスターイオンの構造によって変化するのは、 $\rho(k, \omega)$ と、 $\rho(k, \omega)$ の絶対値の二乗を積分して得られる $\Phi(k, \omega)$ の部分だけなので、この部分を配向および構造に応じて変えることで、様々なクラスターサイズ ($n = 1-4$)、配向 (Parallel, Perpendicular)、構造 (Linear, Ring) のクラスターイオンに対する阻止能が計算できる。炭素クラスターを構成する個々のイオンは、物質中において束縛電子を持った非点電荷イオンなので、束縛電子の電荷密度分布を記述する必要がある。本研究では、個々のイオンの電荷密度分布に Brandt-Kitagawa モデルを適用し、様々な立体配置を持つクラスターに対する阻止能を計算した。以下では、使用した誘電関数の計算方法、Brandt-Kitagawa モデルによる入射粒子電荷密度の取り扱い、束縛電子の数を計算するために用いた Kaneko によるクラスター粒子に対する平均電荷の計算フォーマリズム、これらを組み合わせて導出した阻止能の計算式 (実際の数値計算に使用したもの) について述べる。

3.2 入射クラスターイオンの電荷密度

本研究では、入射クラスターイオンの電荷密度 $\rho(\vec{r})$ を複数のクラスター構成原子の電荷密度の和として扱う。図 3.1 に入射クラスターの電荷密度のモデル図を示す。この時クラスターの電荷密度は、以下の式(3.3)のように表される。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \rho_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.3)$$

ここで n は入射クラスターのサイズ（原子数）を、 ρ_i 、 \vec{R}_i はそれぞれ i 番目のクラスター構成原子の電荷密度と位置ベクトルを表している。個々のクラスター構成原子は、核電荷と束縛電子からなる非点電荷であるため、クラスター構成原子の電荷密度 ρ_i は以下の式(3.4)のようにそれぞれの電荷密度の和で表される。

$$\rho_i(\vec{r} - \vec{R}_i) = e[Z\delta(\vec{r} - \vec{R}_i) - \rho_i^*(\vec{r} - \vec{R}_i)] \quad (3.4)$$

ここで核電荷は、原子の中心に集中した分布を持つ点電荷 $Ze\delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$ として扱っている。一方で束縛電子の電荷密度は、原子核を中心とした分布を持つ。Brandt and Kitagawa [68] は、物質中を進行する原子の持つ束縛電子の電荷密度 ρ_i^* を以下の式として、非点電荷イオンの有効電荷を計算した。

$$\rho_i^*(r) = \frac{N_i}{4\pi\Lambda_i^3} \frac{\Lambda_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{\Lambda_i}\right) \quad (3.5)$$

$$\Lambda_i = \frac{0.48 \left(\frac{N_i}{Z}\right)^{\frac{2}{3}}}{Z^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{1}{7} \frac{N_i}{Z}\right]} a_0 \quad (3.6)$$

a_0 は Bohr 半径であり、 $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ m である。 N_i は i 番目の構成原子の束縛電子数、 Λ_i は束縛電子による遮蔽の強さを示す遮蔽距離である。このモデルは Brandt–Kitagawa (BK) モデルと呼ばれている。

阻止能を計算するために用いる式(3.2)では、波数空間における電荷密度が必要となる。波数空間におけるクラスターの電荷密度は、式(3.3)に対して Fourier 変換を行うことで、以下の式(3.7)の形で与えられる。

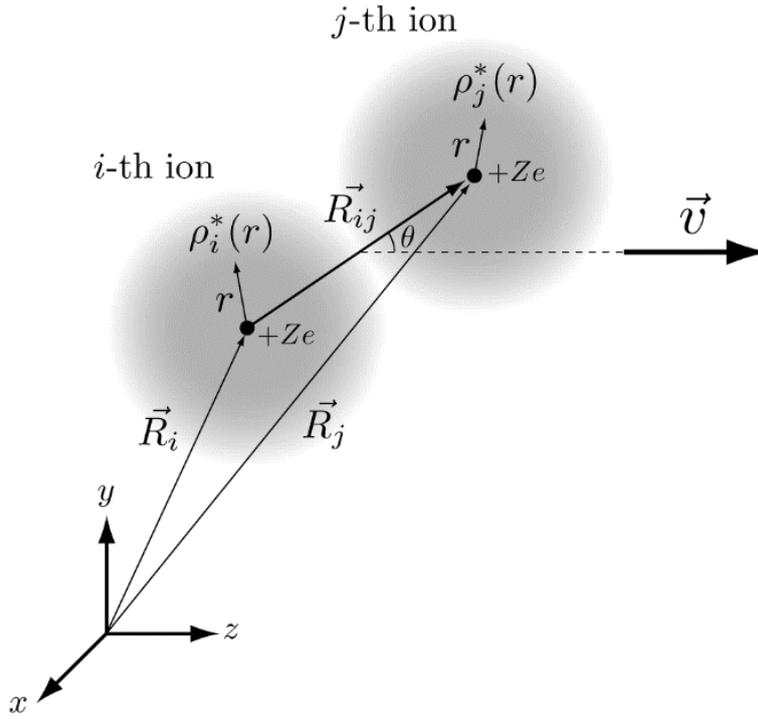


図 3.1 入射クラスターの電荷密度分布のモデル図

$$\rho(\vec{k}) = \sum_i^n \rho_i(\vec{k}) \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \quad (3.7)$$

ここで $\rho_i(\vec{k})$ は、波数空間での構成原子の電荷密度であり、 $\rho_i(\vec{r})$ を波数空間に Fourier 変換することで、以下の式となる。

$$\rho_i(\vec{k}) = e[Z - \rho_i^*(\vec{k})] \quad (3.8)$$

$\rho_i^*(\vec{k})$ は波数空間での束縛電子の電荷密度分布を示している。BK モデルにおいては、式(3.5)を Fourier 変換することで、

$$\rho_i^*(\vec{k}) = \frac{N_i}{1 + (k\Lambda_i)^2} \quad (3.9)$$

と $\rho_i^*(\vec{k})$ が求められ、構成原子全体の電荷密度 $\rho_i(\vec{k})$ は、

$$\rho_i(\vec{k}) = Ze - \frac{N_i e}{1 + (k\Lambda_i)^2} = Ze \frac{q + (k\Lambda_i)^2}{1 + (k\Lambda_i)^2} \quad (3.10)$$

$$q = 1 - \frac{N_i}{Z} \quad (3.11)$$

となる。束縛電子数 N_i は、原子の平均電荷を Q_i としたとき、 $N_i = Z - Q_i$ である。クラスターイオンの平均電荷の計算方法については、次節で説明する。

3.3 高速クラスターイオンの物質中での平均電荷

高速クラスターイオンの物質中での原子あたりの平均電荷は、単原子イオンのそれと比較して小さくなるのが、実験的に知られている [21]。これは、束縛電子が複数の原子核の電荷を受けることによって静電ポテンシャルが深くなり、電子の束縛エネルギーが単原子の時よりも大きくなるためである。Kaneko *et al.* [12,13] は、原子イオンおよび分子イオンの平均電荷について、自己無撞着場計算に基づいた、各構成原子に対する平均電荷の計算フォーマリズムを提唱した。

まず原子イオンに対する平均電荷の計算方法を示す。物質中でのイオンの平均電荷は物質の種類にほとんど依存せず、入射イオンの速度と核電荷にのみ依存することが知られている。原子イオンの平均電荷 Q は、入射イオンの速度 v 、イオンの核電荷 Z を用いて以下の式(3.12)で表される。

$$\frac{Q}{Z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dt \exp(-t^2), y = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{v}{v_b} \quad (3.12)$$

ここで v_b は束縛電子の平均速度であり、 $v_b = 1.045 Z^{2/3} v_0$ で表される。 v_0 は Bohr 速度で、光速 c の約 $1/137$ 倍 ($2.19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$) である。

一方、クラスターイオンにおいては、各構成イオンの束縛電子は、他の構成イオンとも相互作用するので、相互作用ポテンシャルを考慮に入れる必要がある。構成原子数が n 個であるクラスターイオンの、各構成イオンの平均電荷 Q_i は以下の式(3.13)–(3.15)で与えられる。

$$\frac{Q_i}{Z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dt \exp(-t^2), y = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{v}{v_b} \quad (3.13)$$

$$v_b = v_0 \left(1.092Z^{\frac{4}{3}} + 2 \sum_{j \neq i}^n V_{ji}(r_{ji}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

$$V_{ji}(r_{ji}) = \frac{Q_j}{r_{ji}} \quad (3.15)$$

V_{ji} 、 r_{ji} はそれぞれ原子単位系で表されたポテンシャルエネルギーと原子間距離である。この式からわかるように、 Q_i は他のイオンの電荷 Q_j の関数となっており、他のイオンについても同様であるため、 Q_i は陽には求まらない。そのため、自己無撞着になるまで、各 Q_i についての反復計算を行う必要がある。具体的な計算結果については、5.3 節と 6.3 節で述べる。

3.4 アミノ酸に対する誘電関数

誘電関数 $\varepsilon(k, \omega)$ の逆数 $\times (-1)$ の虚部 $\text{Im}[-1/\varepsilon(k, \omega)]$ は逆複素誘電関数で、エネルギー損失関数 (energy loss function, ELF) と呼ばれており、物質のエネルギー吸収を表すパラメータになっている。今回は、Ashley [69] によって提唱された optical-data モデルを用いて、以下の式(3.16)と式(3.17)から、optical energy loss function (OELF, optical limit ($k = 0$) 時のエネルギー損失関数) を $k > 0$ の領域に拡張する形で計算した。

$$\omega \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] = \int_0^\infty d\omega' \omega' \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(0, \omega')} \right] \delta(\omega - \omega_k) \quad (3.16)$$

$$\omega_k = \omega' + \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (3.17)$$

Tan *et al.* [70–72] は、様々なアミノ酸や DNA、核酸塩基、脂肪酸、タンパク質などの重要な生体分子に対する OELF の経験式を提案している。彼らは、この経験式を用いて、様々な生体物質の電子に対する阻止能 [70] や、陽子に対する阻止能 [71,72] の計算を行った。彼らが提案している OELF の経験式は以下の式(3.18)と式(3.19)で与えられる。

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{a(\hbar\omega)}{((\hbar\omega)^2 - b^2)^2 + c^2(\hbar\omega)^2} \quad (3.18)$$

$$b = 19.927 + 0.9807 \bar{Z}, \quad c = 13.741 + 0.3215 \bar{Z} \quad (\text{単位は eV}) \quad (3.19)$$

\bar{Z} は標的物質の平均原子番号を表している。また a は、OELF が以下の式(3.20)、式(3.21)で表される電子数に対する総和則を満たすように定められた規格化定数である。

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{\pi \omega_p^2}{2} \quad (3.20)$$

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

ω_p はプラズマ振動数であり、エネルギー損失に関わる電子の数密度 n に依存する。表 3.1 にグリシン($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)標的に対する各パラメータを示す。なお、実際の計算は a_0 、 v_0 、および Hartree エネルギー $E_0 = 27.2$ eV を 1 とする原子単位系で行った。図 3.2 に用いたグリシンの OELF グラフを示す。横軸は標的の電子系へのエネルギー移行を、縦軸はその大きさのエネルギー移行が起きる確率を示している。図から、エネルギー移行が $0.8 \sim 1.0$ au すなわち $22 \sim 27$ eV 程度のエネルギー移行が最も起こりやすいことがわかる。この OELF を、式(3.16)と式(3.17)を用いて $k > 0$ の領域に拡張することで得られた ELF のグラフを、図 3.3 に示す。 x 軸および y 軸はそれぞれ運動量移行 k とエネルギー移行 ω を示している。図において、 $k = 0$ の断面は、図 3.2 と同じグラフを示している。一方で、 $k > 0$ の断面を見ると、ピークの位置が高い ω 側へとシフトしていくことわかる。これは k と ω の間に成り立つ分散関係によるものである。

表 3.1 用いたグリシンのパラメータ

密度 ρ (g cm^{-3})	1.16
平均原子番号 \bar{Z}	4.0
電子密度 (価電子のみ) n (cm^{-3})	2.79×10^{23}
プラズマ振動数 ω_p (s^{-1})	2.98×10^{16}
プラズモンエネルギー $\hbar\omega_p$ (eV)	19.65

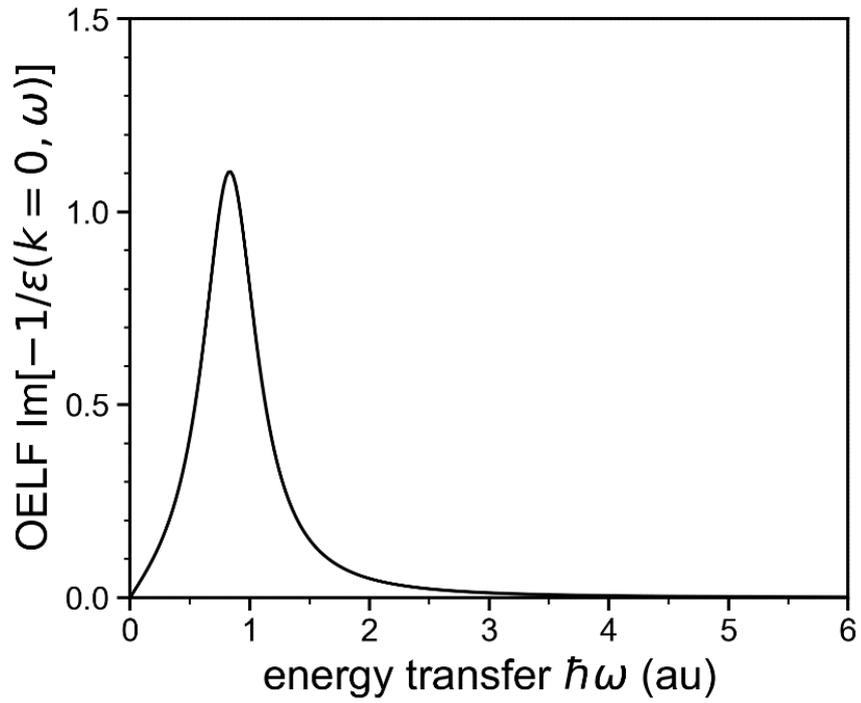


図 3.2 経験式を用いて計算したグリシンの optical energy loss function

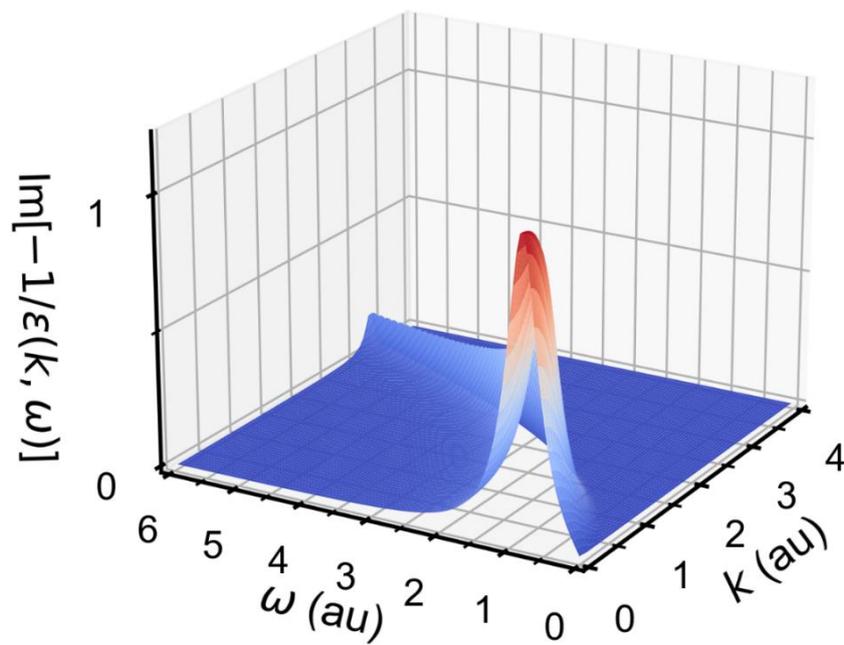


図 3.3 Optical-data モデルから計算したグリシンの energy loss function

3.5 数値計算に用いた阻止能の式

実際に数値計算に用いた阻止能の式を導出する。まず式(3.2)に式(3.16)を代入して変形すると、

$$\begin{aligned}
 S_e &= \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \omega \Phi(k, \omega) \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] \\
 &= \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \Phi(k, \omega) \int_0^\infty d\omega' \omega' \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(0, \omega')} \right] \delta(\omega - \omega_k) \quad (3.22) \\
 &= \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^\infty d\omega' \omega' \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(0, \omega')} \right] \int_0^{kv} d\omega \Phi(k, \omega) \delta(\omega - \omega_k)
 \end{aligned}$$

となる。2行目から3行目では、 ω と ω' の積分の順序を入れ替えている。ここで ω についての積分は、 kv と $\omega_k (= \omega' + \hbar k^2/2m)$ の大小関係に応じて、

$$\int_0^{kv} d\omega \Phi(k, \omega) \delta(\omega - \omega_k) = \begin{cases} \Phi(k, \omega_k) & (kv \geq \omega_k) \\ 0 & (kv < \omega_k) \end{cases} \quad (3.23)$$

となるので、不等式 $kv \geq \omega_k$ によって、 k, ω' の積分範囲が制約される。この不等式を解くと、 k, ω' の積分範囲は以下の式(3.24)および式(3.25)で与えられることがわかる。

$$k_1 = \frac{mv}{\hbar} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\hbar\omega'}{mv^2}} \right), \quad k_2 = \frac{mv}{\hbar} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{2\hbar\omega'}{mv^2}} \right) \quad (3.24)$$

$$0 \leq \omega' \leq \frac{mv^2}{2\hbar} \quad (3.25)$$

よって阻止能の式は、

$$S_e = \frac{2}{\pi v^2} \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{k} \int_0^{\frac{mv^2}{2\hbar}} d\omega' \omega' \Phi \left(k, \omega' + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(0, \omega')} \right] \quad (3.26)$$

となる。この式(3.26)において、入射クラスターの配向や構造の効果は Φ に入ることになる。そのため、これ以降は個々の入射クラスターの配向や構造に応じた Φ を具体的に計算し、積分を実行すればよい。個々のクラスターの構造に対する Φ の詳細については、5.3節と6.3節で述べる。また、数値計算に用いたプ

プログラムのソースコードを付録 A に示す。

第4章 二次イオン放出における高速 2 原子 クラスターの配向依存性

本章では、高速 2 原子クラスターイオン照射によりフェニルアラニン薄膜から前方に放出される二次イオンの収量と、入射クラスターの分子軸配向との相関を調べた結果について述べる。薄膜透過による Coulomb 爆発法を用いた測定結果と分子軸配向の決定方法について述べたのち、分子軸配向が二次イオン収量に与える影響について、物質中におけるクラスターの荷電状態の観点から考察する。

4.1 はじめに

高速クラスタービームは物質と相互作用をする際に、クラスターを構成する原子同士が互いに近接した状態で物質中を進行するため、構成原子同士の効果が互いに干渉し、物質中において単原子イオンとは異なる効果を示す。この効果は近接効果と呼ばれ、原子あたりのエネルギー損失 [9,16,38] や電荷状態 [11,21] といった物質中での性質に影響を与えることが知られている。特に荷電状態については、クラスター構成原子の核電荷が作る静電ポテンシャル同士が重なることにより電子の束縛エネルギーが大きくなるため、クラスターの物質中における電荷状態は、1 原子あたりで比較した場合、単原子イオンのそれよりも低くなるという負の近接効果が見られる。

近接効果では、入射クラスターの分子軸の向きや構成原子同士の核間距離が、効果の大きさを決める重要な要素となる。直鎖状の構造を持つクラスターを入射した際に分子軸の向きがビームの進行方向と平行な場合、複数の構成原子が原子レベルで同じ箇所に衝突するため、引き起こされる近接効果は顕著になることが予想される。これまで分子軸の向きによる効果は、主に入射クラスターのエネルギー損失について調べられてきた。Steuer *et al.* [73] は、ビーム軸に平行な分子軸を持つ 3.2 MeV O_2^+ の炭素薄膜中におけるエネルギー損失を実験的に測定し、その結果を Tape *et al.* [74] によって行われた、同じエネルギーのランダムな配向を持つ O_2^+ のエネルギー損失の測定結果と比較した。その結果、Tape *et al.* によって得られたランダムな配向を持つ O_2^+ のエネルギー損失では正の近接効果が観測されたのに対して、Steuer *et al.* により得られたビーム軸に平

行な分子軸を持つクラスターに対するエネルギー損失では負の近接効果が見られ、ビーム軸に平行な分子軸を持つクラスターのエネルギー損失は、ランダムな分子軸を持つクラスターのそれよりも小さくなることを見出した。このような、分子軸がビーム軸方向にそろったクラスタービームに対するエネルギー損失については、Heredia-Avalos *et al.* [44] や Kaneko *et al.* [12] によって理論計算も行われた。Heredia-Avalos *et al.* は $0.5 - 1.8 \text{ MeV/atom N}_2^+$ 、Kaneko *et al.* は $0.5 \text{ MeV/atom C}_n^+$ ($n = 2 - 6$) の直鎖状クラスターに対して、それぞれアモルファス炭素薄膜中でのエネルギー損失量をクラスターの配向の関数として計算し、いずれもビーム軸に平行な分子軸を持つクラスターに対するエネルギー損失量は、ランダム、あるいは垂直な場合と比べて小さくなるという結果が得られている。一方、物質中でのクラスターの荷電状態については、前述の通り負の近接効果 [11,21] が見られるが、その分子軸配向による効果については、研究例が少なく未解明な点が多い。

一方、Azuma *et al.* [27] によって調べられた、 8 MeV He_2^+ ビーム照射によって炭素薄膜から放出される二次電子収量に対する入射クラスターの配向依存性においては、前方に放出される二次電子の収量では、ビーム軸と平行な分子軸を持つ He_2^+ ビームの方が垂直な分子軸をもつものよりも、3%程度二次電子の収量を増加させることが分かっている。これは前述したエネルギー損失の配向依存性とは逆の傾向にあたる。このように、クラスターの物質中での特性や照射効果に対して入射クラスターの配向が与える影響は、明らかにされていない部分が数多く存在する。本研究で対象としている二次イオン放出は、入射クラスターのエネルギー損失、電荷状態、および二次電子生成に関与していることから、二次イオン放出はこれらの入射クラスター配向依存性の影響を受けると予想される。本章では、入射クラスターの分子軸配向が、二次イオン放出過程に及ぼす効果を調べた結果について述べ、その効果が引き起こされた要因について考察する。

4.2 実験

4.2.1 実験方法

図 4.1 に実験セットアップ全体の概要図を示す。第 2 章で述べたように、タンデム型ペレットロン加速器で発生させた 3.6 MeV C_2^+ ビームを、フェニルアラニンの標的薄膜に対して 45° の角度で薄膜裏面から入射させた。入射エネルギー

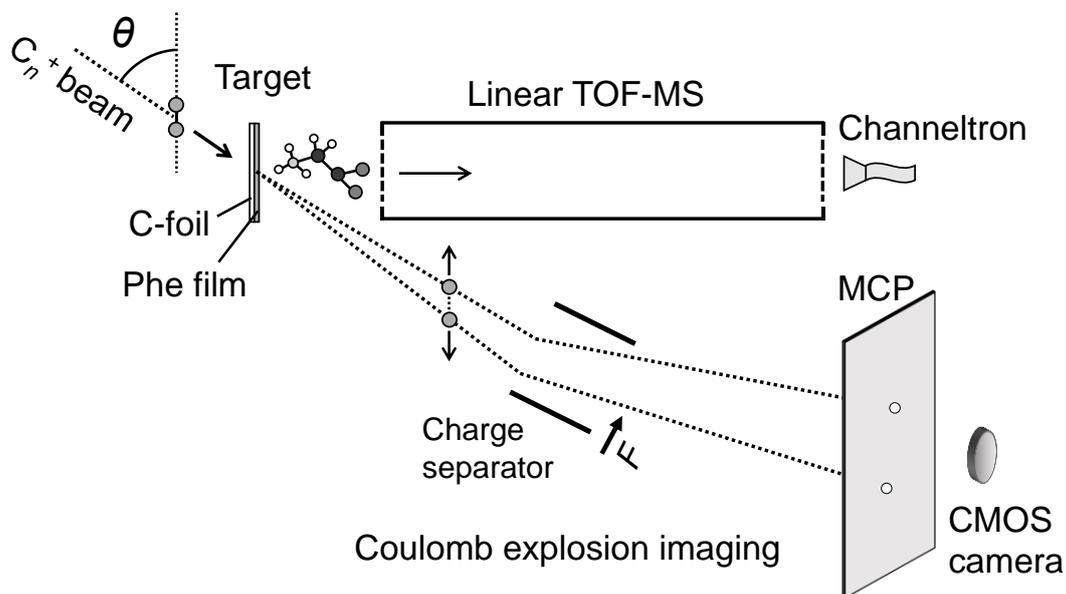


図 4.1 実験セットアップの概要図

は、用いた加速器で加速することができるエネルギーの上限のエネルギーに設定した。その理由は、入射エネルギーが高いほうが、薄膜透過 Coulomb 爆発法による分子軸配向の決定の精度が高くなることが期待されるからである。これは、入射エネルギーが高い方が、(1)散乱による発散が小さくなる、(2)クラスタの電荷状態が高くなる、という 2つの要因によって、透過後のビームの広がりにおいて Coulomb 爆発に起因するものが支配的となるためである。薄膜を透過した際に C_2^+ の解離によって生成した 2つの C^{q+} 分解片を、平行平板型静電デフレクタで価数に応じて偏向させたのち、蛍光アノード型 MCP で検出し、検出位置の情報を CMOS カメラで記録した。MCP での 2 点の検出位置には、分解する前の入射ビームの分子軸配向の情報が含まれており、後述の方法によって分子軸配向角を決定した。同時に薄膜出口から前方に放出された正の二次イオンを、ターゲットに印加した電圧 (+3.50 kV) によって加速させ、飛行時間型質量分析器のドリフト領域を通過させたのち、CEM 検出器を用いて測定した。透過ビームが MCP で検出されたタイミングを start、二次イオンが CEM 検出器で検出されたタイミングを stop として F-MCS を用いて飛行時間を測定し、二次イオンの質量スペクトルを得た。測定は、全ての事象の情報をリスト形式で保存する、event-by-event モードで行った。

4.2.2 分子軸角度の決定方法

分子軸角度は、出射分解片の検出位置のデータを、薄膜透過 Coulomb 爆発モデルを用いて解析することで求めた。図 4.2 に Coulomb 爆発モデルの概要図を示す。左から入射した高速 2 原子クラスターは、薄膜標的に入射した際に標的最表面において束縛電子の一部を失い、2 つの原子イオン C^{i+} , C^{j+} として、標的内部を Coulomb 斥力の影響によって広がりながら進行する。この過程は Coulomb 爆発と呼ばれている。この時 Coulomb 斥力によって 2 粒子が得る運動量 \vec{p}_C の向きは入射時の分子軸の向きと同じであるため、Coulomb 爆発後の運動量は入射時の分子軸の向きの情報が含まれている。具体的には入射時の分子軸とビーム軸のなす角を配向角 θ とすると、 θ は以下の式(4.1)で書ける。

$$\theta = \arcsin\left(\frac{p_0 \lambda}{p_C 2L}\right) \quad (4.1)$$

ここで、 p_0 はクラスター構成原子の初期運動量であり、原子あたりの加速エネルギーを E_0 、炭素原子の質量を m とすると $p_0 = \sqrt{2mE_0}$ で与えられる。 p_C は Coulomb 爆発で 2 粒子に与えられる運動量であり、Coulomb ポテンシャルエネルギー ε とすると、 $p_C = \sqrt{m\varepsilon}$ と書ける。ポテンシャルエネルギー ε については、価数が $i+$ および $j+$ であるような 2 粒子が核間距離 r_0 の距離にいるときのポテンシャルエネルギーなので、 $\varepsilon = i \cdot j e^2 / r_0$ で与えられる。ここで、 e^2 は素電荷の二乗であり、 $e^2 = 14.4 \text{ eV \AA}$ である。 L は標的から MCP 検出器までの距離で、1025 mm である。 λ は MCP 検出器上における 2 輝点の検出位置の距離である。 C_2^+ の初期核間距離 r_0 は、第一原理計算で求められた $1^4\Pi_g$ 状態の核間距離であ

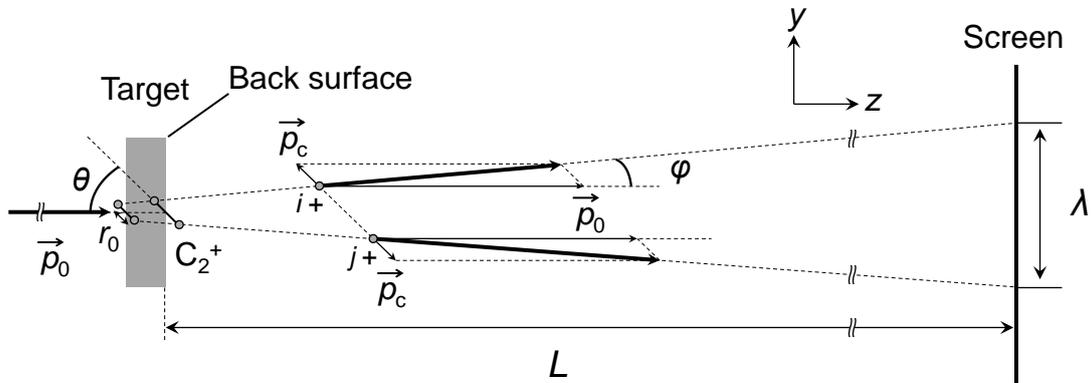


図 4.2 Coulomb 爆発モデルを用いた 2 原子クラスターの分子軸配向計算方法

る 1.27 \AA [75] と仮定した。

4.3 実験結果

4.3.1 入射クラスターの分子軸配向測定

図 4.3 は薄膜を透過した C_2^+ ビームの分解によって生成した分解片イオン C^{q+} の検出位置を積算した二次元分布である。左図は MCP 検出器上での粒子の強度分布を示しており、 X と Y は検出器上での座標を表している。右図にはその強度分布を X 方向に足し合わせた、 Y 方向についての一次元分布をプロットしている。図中の矢印は、静電ディフレクタに印加されている電圧による電場の向きを示している。左図を見ると、二次元分布には 4 つのスポットが見られていることがわかる。各スポットは C^{q+} 分解片イオンの価数に対応しており、右図に示されているように $q = 1-4$ のイオンが確認されている。また、右図で示

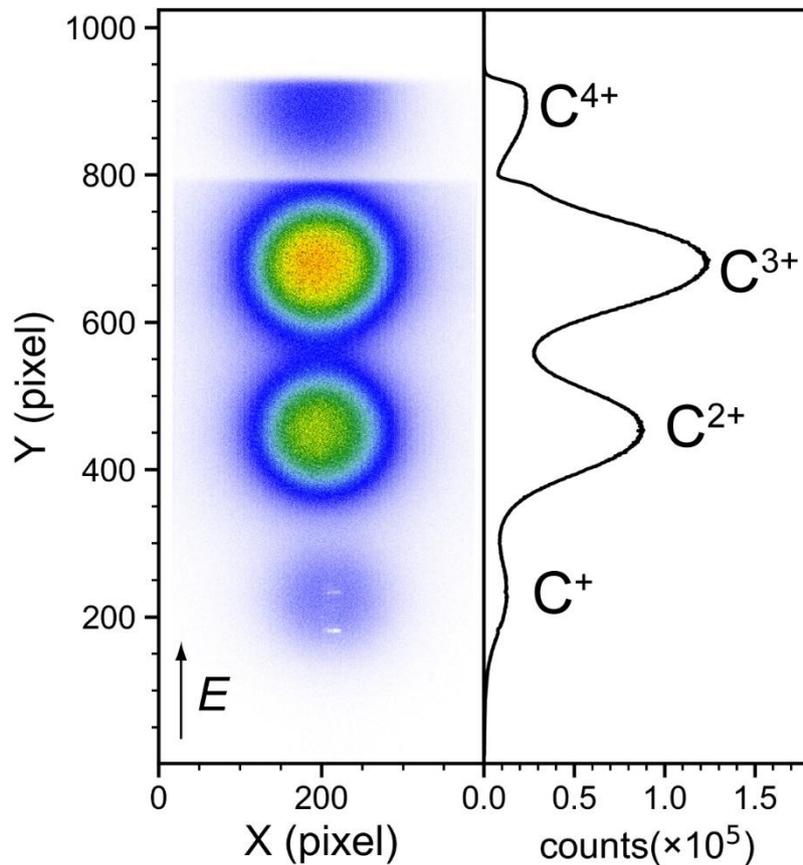


図 4.3 薄膜透過 Coulomb 爆発法で測定された、薄膜を透過したクラスター分解片の空間分布の積算データ (入射ビーム: $3.6 \text{ MeV } C_2^+$)

された分布のピークの高さからもわかるように、イオンの収量は 3 価が最も多く、次いで 2 価、4 価、1 価の順になっている。これは、物質中におけるイオンの平均電荷状態に起因するものである。物質中でのイオンの平均電荷は、入射イオンの速度によって決まることが知られている [76]。4 価のスポットの上部に見られる分布の陰は、出射分解片イオンが静電ディフレクタの上の電極に衝突したことによってできたものである。この積算分布の結果において、各イオン価数に対するスポット同士の距離は十分に離れているため、分解片の検出位置からその分解片の価数を決定することができる。この結果で得られた検出位置と出射分解片の価数の関係を用いて、以下では 1 イベント毎の測定結果とその解析方法について説明する。

図 4.4 の左図に、ビーム軸と(a)平行および(b)垂直な C_2^+ から生成した 2 つの炭素原子分解片 C^{2+} 、 C^{3+} を検出した際のイベント（以下ではこのようなイベントを、“(2, 3)” のように価数の組み合わせで示すこととする）の典型的な二次元検出像を示す。黄色い点が 2 つの分解片の検出位置を示している。これらの分解片は薄膜を出射した後、静電ディフレクタによる電場と分解片同士にはたらく Coulomb 斥力の両方を受け、図中の y 軸方向に偏向を受けたのち検出器で検出されたものである。左図の点線は、静電ディフレクタによる偏向のみを受けた場合に予想される、分解片の検出位置を示している。Coulomb 斥力による偏向のみを見るため、右図に静電ディフレクタによる偏向の効果を引いた図を示す。黒い点は左図の黄色い点と同じく分解片の検出位置を示しており、赤い点は静電ディフレクタによる偏向の効果を引いた後の点を示している。静電ディフレクタによる変位 y_q は電荷 q の関数であり、2.4.2 節の式(2.3)を用いて計算される。本実験でのパラメータを代入すると、 $y_2 = 33 \text{ mm}$ 、 $y_3 = 50 \text{ mm}$ となる。以下では、分子軸が平行な場合と垂直な場合について赤い点の特徴に着目する。図右上に示した(a)の結果を見ると、静電ディフレクタによる偏向の効果を引いた後の 2 つの検出位置は、1 つの点に重なっている。これは、分解片がビーム軸に対して横方向の Coulomb 斥力を受けなかったことを示しており、このことから、入射クラスターの分子軸は、ビーム軸に対して平行であるといえる。一方、図右下に示した(b)の結果を見ると、静電ディフレクタによる偏向の効果を引いた後の 2 つの検出位置は、互いにある距離 λ だけ離れた異なる 2 つの点となっている。これは、2 つの分解片はビーム軸に対して、横方向の Coulomb 斥力を受けていることを示しており、このことから入射クラスターの分子軸はビ

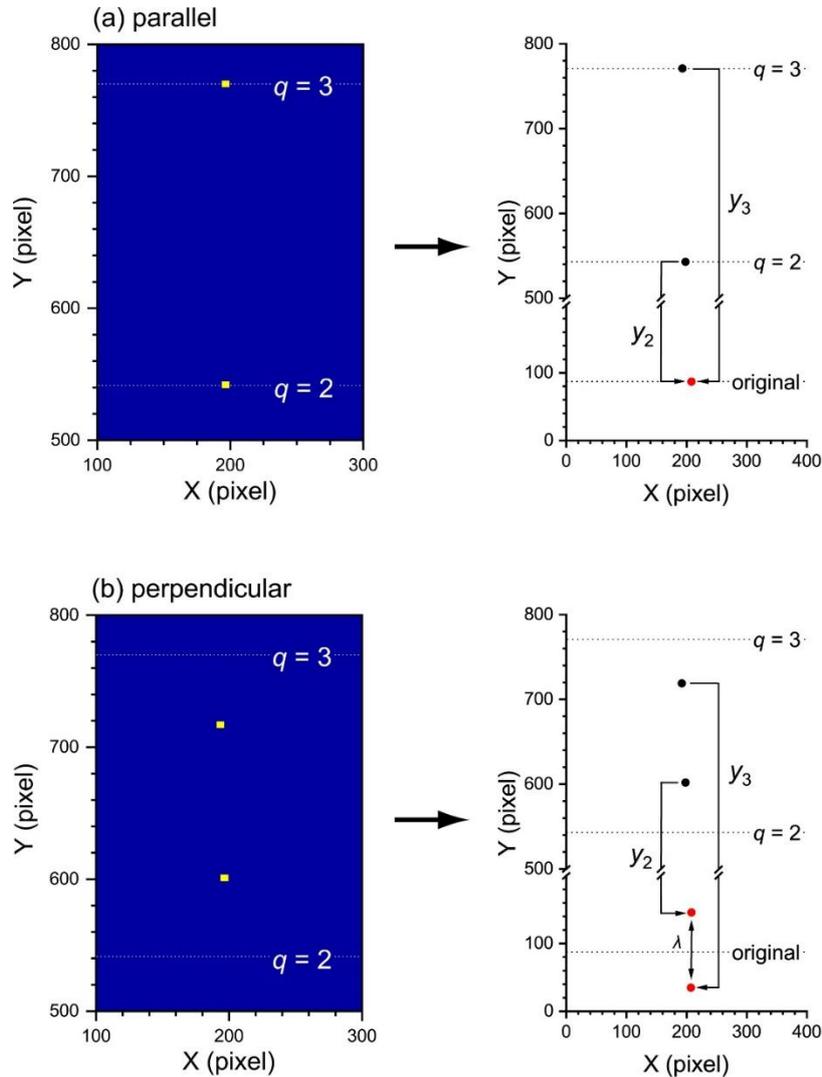


図 4.4 薄膜透過 Coulomb 爆発法の測定結果の一例（左図）と静電ディフレクタによる偏向の効果を引きいた図（右図）。(a)入射クラスターの分子軸がビーム軸と平行な時 (b)垂直な時

ーム軸に対してある角度で傾いていることがわかる。図右下のケースの場合 $\lambda = 8.9 \text{ mm}$ であり、4.2.2 節の式(4.1)を用いて、対応するビーム軸と分子軸のなす配向角 θ に変換することができる。式(4.1)に、 $\lambda = 8.9 \text{ mm}$ 、 p_c に分解片のペアの価数が (2, 3) であるときの値を代入して θ を計算すると、配向角 $\theta = 90^\circ$ となることから、分子軸はビーム軸に対して垂直であることがわかる。

図 4.4 に示した結果は、異なる価数による出射電荷ペアの結果の例であった。一方で、(1, 1)、(2, 2)、(3, 3)、(4, 4)といった、同じ価数による出射電荷ペアの

結果もイベントの中にも含まれている。その場合には、静電ディフレクタによる変位が同じであるため、配向角が 0° に近い場合、すなわち配向が平行な場合には 2 つの分解片の検出位置が重なってしまい、異なる 2 つの分解片として識別できない。従って、同じ価数からなる出射電荷ペアにおいては、計測可能な分子軸の配向角に下限が存在する。式(4.1)の λ に Coulomb 爆発計測システムの空間分解能である 0.8 mm を代入して計算すると、検出可能な配向角 θ の下限は、(1, 1)ペアで 12.7° 、(2, 2)ペアで 6.3° 、(3, 3)ペアで 4.2° 、(4, 4)ペアで 3.2° となる。以下では、平行あるいは垂直とみなす分子軸配向角に幅を設け、ビーム軸と分子軸のなす配向角 θ について、 $\theta = 0-30^\circ$ であるときの配向を「平行」、 $\theta = 60-90^\circ$ であるときの配向を「垂直」と呼ぶこととする。また、配向角が $\theta = 0-90^\circ$ までの全ての値を取る状態を、配向が「ランダム」であると呼ぶこととする。

図 4.5 に、薄膜から出射したクラスター分解片の電荷分布を示す。電荷分布は、入射クラスターの配向（ランダム、平行、垂直）ごとに異なる色の棒グラフで示されている。横軸は出射した分解片の電荷ペアを、縦軸は各電荷ペアの存在比率を示している。縦軸は、各々の配向において全ての電荷ペアの比率を足し合わせると 1 になるように規格化されている。図を見ると、全ての配向に

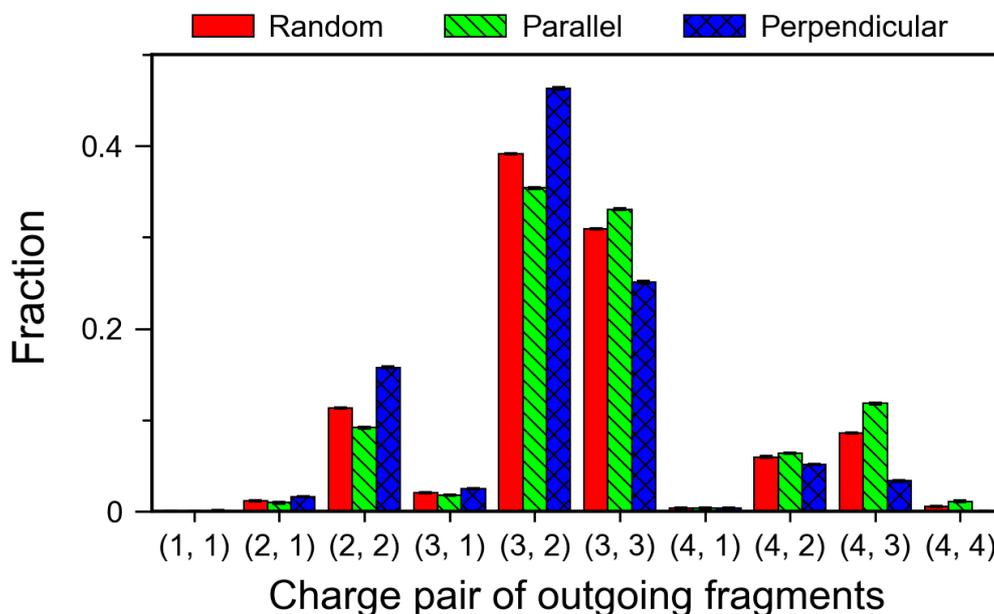


図 4.5 配向角ごとに示した、薄膜から出射したクラスター分解片の電荷ペアの分布

において(3, 2)ペアの収量が最も多く、次いで(3, 3)ペア、(2, 2)ペア、(4, 3)ペアの収量が多い。一方、出射分解片の電荷ペア分布は、入射分子軸の配向に依存して変化している。平行な配向を持つ分解片では、ランダムな分解片と比べて、(3, 3)ペア、(4, 2)ペア、(4, 3)ペアといった高価数ペアの比率が高くなっており、逆に、垂直な配向を持つ分解片では、(2, 2)ペアや(3, 2)ペアなどの低価数ペアの比率が高くなっている。このことに起因して、二次イオン収量においても入射クラスターの分子軸配向による影響が見られることが予想される。

4.3.2 二次イオン収量の入射クラスター分子軸配向依存性

図 4.6 はフェニルアラニン標的から放出された正の二次イオンの飛行時間質量スペクトルである。下の横軸は、飛行時間に対応する F-MCS のチャンネル数を、上の横軸は飛行時間から変換した二次イオンの質量電荷比 m/z を示している。縦軸は、入射クラスターの数で規格化された二次イオンの強度を表している。入射クラスターの各配向（ランダム、平行、垂直）に対する結果を、異

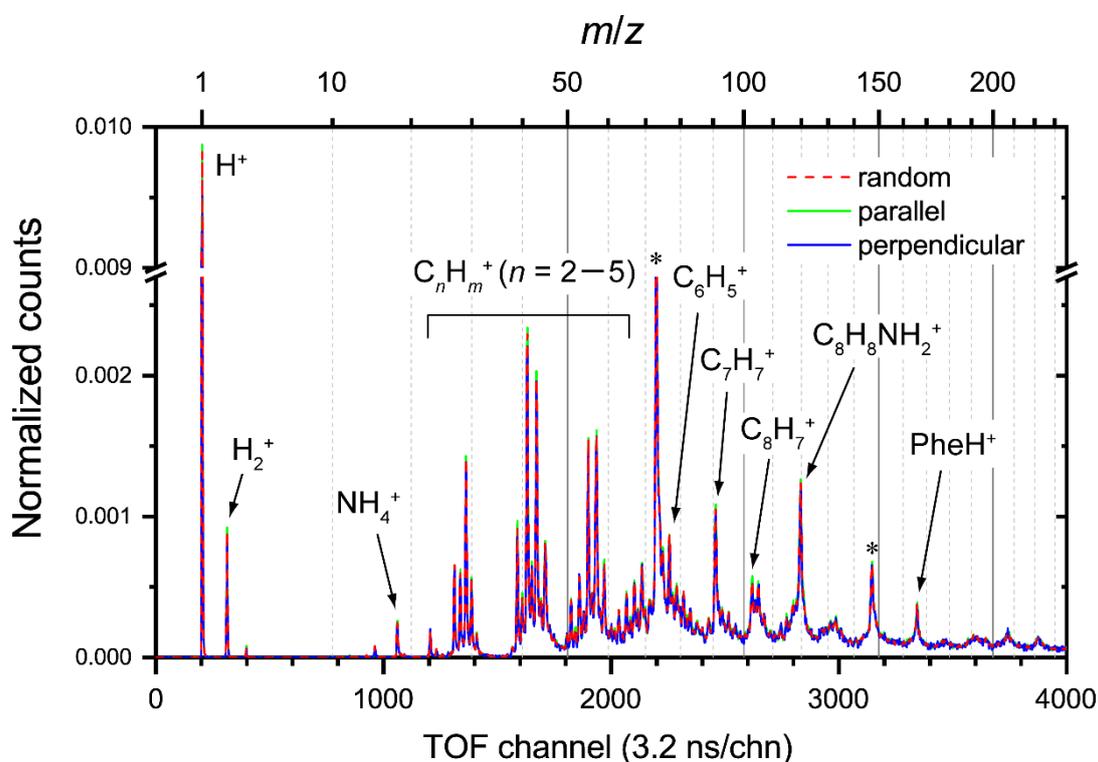
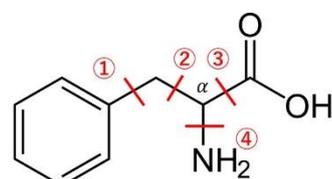


図 4.6 フェニルアラニン標的から放出された二次イオンの飛行時間質量スペクトル

なる色の線で示している。図において、複数の二次イオン種がピークとして観測されている。まず、生成されている二次イオンの種類とその生成起源について着目する。二次イオン種は、(i)フェニルアラニン由来とはっきりわかるもの、(ii)フェニルアラニン以外からも生成しうるもの、(iii)フェニルアラニン以外の分子に由来するもの、の3種類に大別される。(i)に該当するものは、 NH_4^+ 、 C_6H_5^+ 、 C_7H_7^+ 、 C_8H_7^+ 、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{NH}_2^+$ 、 PheH^+ である。図 4.7 に各二次イオン種の生成起源を示す。生成する二次イオンの種類は、フェニルアラニン分子内における結合の開裂の箇所によって決まっている。この中で例外として、 PheH^+ はどの結合も開裂せず親分子がプロトン化することによって生成する二次イオンである。これらの二次イオン種は、keV–MeV エネルギーの原子やクラスター衝撃によるフェニルアラニンを標的とした SIMS の先行研究においても生成することが報告されている [6,31,77–80]。一方、(ii)に該当する二次イオン種は、 H^+ 、 H_2^+ 、および $m/z = 20-70$ 付近に見られる炭化水素類である。これらの二次イオン種はフェニルアラニンからも生成することが知られているが、他の炭化水素類からも容易に生成するため、フェニルアラニン由来であると断定することはできない。さらに、(iii)に該当する二次イオン種としては、 $m/z = 73, 147$ に位置する比較的強度の強いピークに対応するイオン種が挙げられる。このピークは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)という物質に由来するピークである [81]。PDMS は一般にシリコーンと呼ばれており、工業製品の潤滑油として広く用いられている物質であることから、薄膜標的の作製、保存、もしくは取り扱いの際に大気中から表面に付着した汚染物質であると考えられる。

次に、二次イオン質量スペクトルの入射クラスター配向依存性について着目

- ◆ C_6H_5^+ ($m/z = 77$) : 結合①の開裂
- ◆ C_7H_7^+ ($m/z = 91$) : 結合②の開裂
- ◆ C_8H_7^+ ($m/z = 103$) : 結合③、④の開裂
- ◆ $\text{C}_8\text{H}_8\text{NH}_2^+$ ($m/z = 120$) : 結合③の開裂
- ◆ PheH^+ ($m/z = 166$) : 親分子のプロトン化



Phenylalanine

図 4.7 フェニルアラニン分子の開裂と二次イオン種の関係

する。まずスペクトルパターンに着目すると、観測されるピークの種類は入射クラスターの配向の違いによって大きくは変わらない。一方、ピークの高さについては、配向によって少しだけ異なっている。以下では、生成起源がはっきりとわかっている(i)の二次イオン種に着目して議論する。入射クラスターの分子軸配向が二次イオン収量に与える効果を考察するため、(i)の二次イオン種のピークについて各分子軸配向についてピークを積分した。図 4.8 は、ピークを積分することで求めた各二次イオンの収量を、入射クラスターの分子軸配向の関数として示した図である。図 4.8 から、2つの特徴が読み取れる。1つ目の特徴は、ビーム軸と平行な分子軸を持つ入射クラスターに対する二次イオン収量は垂直な分子軸の場合よりも、誤差を考慮しても明らかに収量が多いというこ

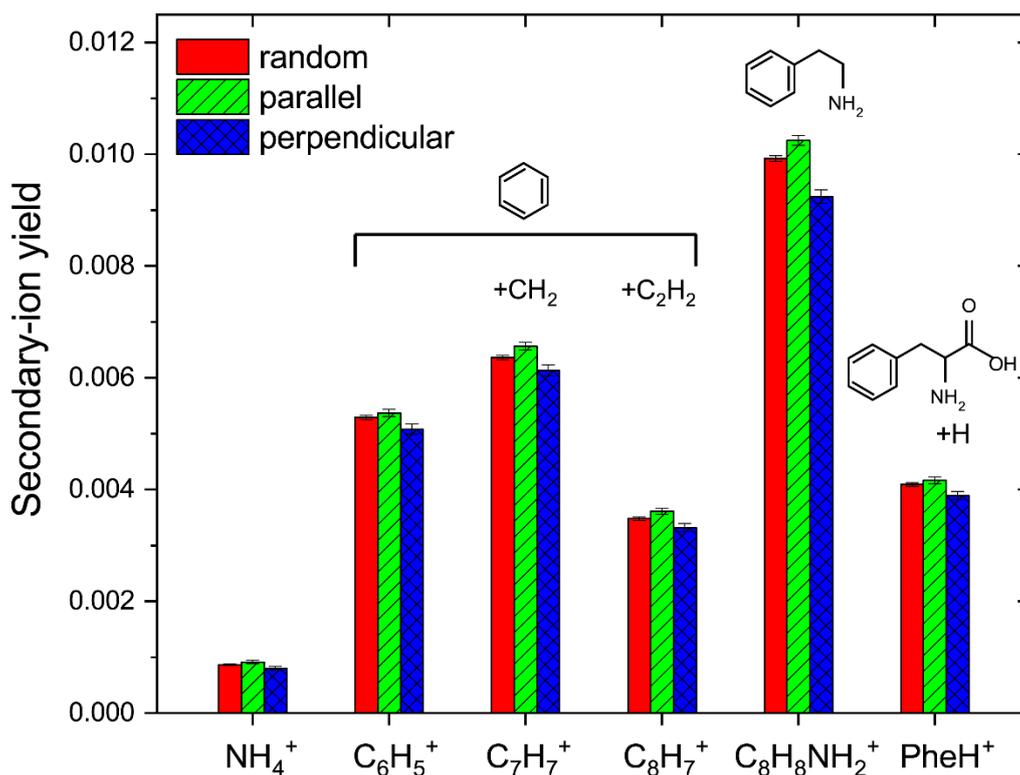


図 4.8 入射クラスターの分子軸配向ごとに示したフェニルアラニン標的からの二次イオン収量

表 4.1 各二次イオン収量の入射分子軸配向依存性。括弧の数字はイベントの総数から求めた統計誤差を示している。

Orientation	Secondary-ion yield ($\times 10^{-3}$)					
	NH ₄ ⁺	C ₆ H ₅ ⁺	C ₇ H ₇ ⁺	C ₈ H ₇ ⁺	C ₈ H ₈ NH ₂ ⁺	PheH ⁺
random	0.86 (1)	5.29 (4)	6.36 (4)	3.48 (3)	9.92 (5)	4.09 (3)
parallel	0.91 (3)	5.37 (6)	6.56 (7)	3.61 (5)	10.25 (9)	4.16 (6)
perpendicular	0.80 (4)	5.08 (9)	6.13 (10)	3.32 (7)	9.24 (12)	3.89 (8)
ratio para./perp.	1.14 (6)	1.06 (2)	1.07 (2)	1.09 (3)	1.11 (2)	1.07 (3)

とである。この傾向は、二次電子収量における入射クラスターの配向依存性を調べた先行研究の実験結果と同じ傾向である [27]。この結果を数値的にまとめたものが、表 4.1 である。表を見ると、全ての二次イオン種に対して、配向の違いによる二次イオン収量の大小関係が、平行 > ランダム > 垂直となっている。平行な時の収量と垂直な時の収量の差を定量的に評価するため、一番下の行にこれらの収量比を示した。この収量比は、二次イオン種に依らずほぼ 1.1 という値を示している。2つ目の特徴は、分解片の二次イオンである C₈H₈NH₂⁺の収量が最も高いことである。これは C₈H₈NH₂⁺が、アミノ酸分子の中でも切れやすい C-C_α 結合の開裂 (図 4.7) によって生成しているためである。この C-C_α 結合の開裂によって生成する二次イオン種は、他の様々なアミノ酸を標的とした SIMS の研究においても確認されている [77,78]。

4.4 考察

図 4.8 に示された、二次イオン収量における入射分子軸配向依存性が引き起こされる要因について調べるため、二次イオンとコインシデンスしたときの出射分解片の電荷状態に着目する。図 4.9 は、異なる配向に対して測定された、各二次イオン種とコインシデンスしたときの出射電荷ペアの存在比率を示した図である。図 4.5 で示した出射分解片の電荷ペア分布での分子軸配向依存性が、二次イオン種とコインシデンスした場合でも同様に見られている。これらの傾向は二次イオン種に依らないことから、今回着目したフェニルアラニン由来の二次イオン種は、全て類似した衝突過程によって生成されていることが示唆される。配向による電荷の違いをより詳しく見るため、以下の式(4.2)を用いて、出射分解片の平均電荷を計算した。

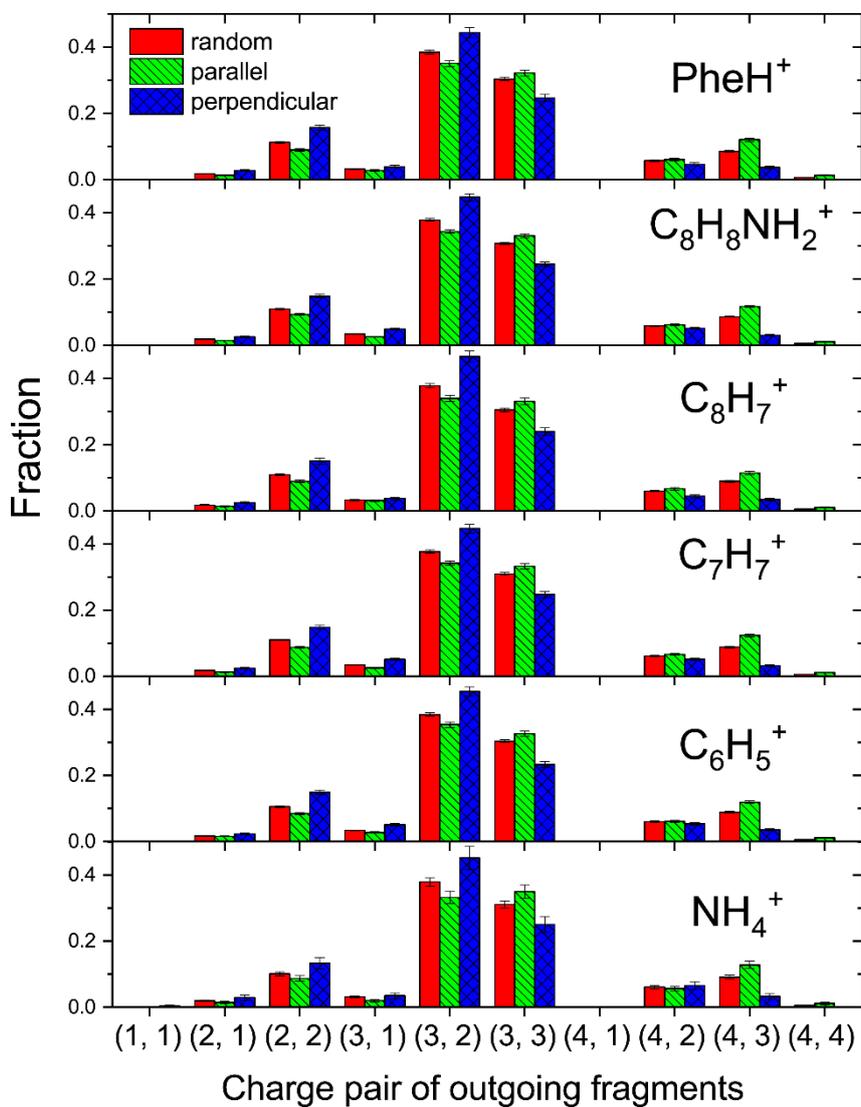


図 4.9 二次イオン種および分子軸配向ごとに示した入射クラスターの射出電荷ペアの比率

$$\bar{q} = \sum_{i,j,i \geq j}^4 \frac{1}{2} f_{ij} (i + j) \quad (4.2)$$

ここで f_{ij} は、図 4.9 で示した (i, j) 電荷ペアの存在比率を示している。表 4.2 に、式(4.2)から求めた出射粒子の平均電荷の結果を示す。ランダムな配向に対する平均電荷は、二次イオン種に依らずおよそ $\bar{q} = 2.69$ という値を取る。これは、

表 4.2 各二次イオン収量および配向ごとに測定された出射粒子の平均電荷。
括弧の数字は、イベントの総数から求めた統計誤差を示している。

Orientation	Average charge \bar{q} of outgoing C ions					
	NH ₄ ⁺	C ₆ H ₅ ⁺	C ₇ H ₇ ⁺	C ₈ H ₇ ⁺	C ₈ H ₈ NH ₂ ⁺	PheH ⁺
random	2.70 (5)	2.69 (2)	2.69 (2)	2.69 (3)	2.69 (2)	2.68 (2)
parallel	2.78 (9)	2.76 (4)	2.77 (3)	2.75 (4)	2.76 (3)	2.76 (4)
perpendicular	2.57 (13)	2.56 (5)	2.56 (5)	2.56 (6)	2.55 (4)	2.56 (6)
ratio para./perp.	1.08 (6)	1.08 (3)	1.08 (2)	1.07 (3)	1.08 (2)	1.08 (3)

Kaneko *et al.* [12] によって計算された、2 量体クラスターに対する平衡電荷である $\bar{q} = 2.71$ とよく一致している。一方、配向ごとの平均電荷の大小関係を見ると、平均電荷は全ての二次イオン種において、平行 > ランダム > 垂直となっている。配向が平行な時の平均電荷と垂直な時の平均電荷の比はおよそ 1.1 であり、この比は図 4.8 および表 4.1 で示した二次イオン収量の配向依存性における平行と垂直の比と近い値となっている。このことから、二次イオン収量と出射電荷には比例関係があることが結論付けられる。Sigmund *et al.* [18] が提唱している単純なモデルによると、原子番号が Z の原子からなる n 量体クラスターの有効電荷 q_{eff} は、低速極限では $q_{\text{eff}} = nZ$ 、高速極限では、 $q_{\text{eff}} = (nZ)^{1/3}(v/v_0)$ となる。ここで v 、 v_0 はそれぞれ入射クラスターの速度と Bohr 速度を表している。このモデルにおいては、複数の原子からなるクラスター粒子を 1 つの点電荷として扱っている。このモデルを用いて、今回の実験条件におけるクラスター構成原子あたりの平均電荷 q' を見積もる。今回の 3.6 MeV C₂⁺ の場合、 $n = 2$ 、 $Z = 6$ 、 $v = 2.45 v_0$ であり、入射速度 v は Bohr 速度 v_0 よりも大きいため、高速近似を適用し $q_{\text{eff}} = (nZ)^{1/3}(v/v_0)$ の関係式を用いる。この式を用いると、 q' は $q' = q_{\text{eff}} / n = (nZ)^{1/3} / n (v/v_0)$ で求められる。今回の条件を代入すると、 $q' = 2.80$ という値が得られる。興味深いことにこの値は、表 4.2 で示した配向が平行な時の平均電荷の値と同等の値となっている。前述したようにこの Sigmund のモデルでは、クラスターの構成原子の核が 1 つの点に集まっていると仮定している。この状況は、ビームの進行方向から見て、平行な配向を持つクラスタービームは標的上のほぼ 1 点に集まって衝突していることに類似している。以上の結果から、高速クラスターと物質との相互作用においては、分子軸配向が入射クラスターの有効電荷に影響を与え、それによって二次イオン収量が影響を受けていることが示唆された。

4.5 まとめ

本章では、高速 2 原子クラスター 3.6 MeV C_2^+ をフェニルアラニンの薄膜標的に照射した際に、前方に放出される二次イオン収量について、入射クラスターの分子軸の配向の違いが及ぼす影響について調べた結果を述べた。透過型二次イオン質量分析法と薄膜透過 Coulomb 爆発法を組み合わせた同時測定により、フェニルアラニン由来の二次イオン（親イオン、分解イオン）収量における入射クラスターの分子軸配向依存性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- (i) 二次イオン収量は入射クラスターの分子軸配向に依存し、配向が平行（分子軸とビーム軸のなす角 $\theta = 0-30^\circ$ ）のときの方が、垂直（ $\theta = 60-90^\circ$ ）のときよりも二次イオン収量が約 1.1 倍増強される。
- (ii) C_2^+ が標的薄膜内部において解離して生成したクラスター分解片の平均電荷は、入射分子軸がビーム軸と平行の時のほうが垂直なときよりも高くなる傾向にある。このことから、二次イオン収量における入射分子軸配向依存性は、クラスター分解片の電荷状態が入射分子軸配向の違いによって変化したことによりもたらされたものと考えられる。
- (iii) 高速クラスター衝撃による二次イオン放出過程において、二次イオン収量は入射クラスターのサイズと速度に強く依存することがこれまで知られていた。一方で今回の結果から、二次イオン収量は入射クラスターの分子軸配向といった幾何学的な構造にも依存することが示唆された。このことから、より大きなクラスターサイズにおいては入射クラスターのサイズが同じであっても、直鎖構造、環状構造、四面体構造や球構造といった立体的構造の違いによって二次イオン収量が増加することも示唆される。

第5章 二次イオン放出における高速クラスターの配向と構造依存性

本章では、入射クラスターイオンの幾何学的な構造の違いが二次イオン放出過程に及ぼす影響を明らかにするため、高速 2–4 原子クラスターイオン照射によってグリシン薄膜から放出される二次イオン収量について、入射クラスターの立体構造を特定しながら測定を行った結果について述べる。立体構造と分子軸配向を考慮に入れた阻止能の計算結果と比較し、幾何学的な構造の違いがもたらす効果について考察する。

5.1 はじめに

高速クラスターと物質との相互作用で見られる近接効果では、その効果の大きさは、入射クラスターを構成する原子の数、すなわちクラスターサイズに強く依存することが、実験および理論の両面から明らかにされてきた。例えば、Brunelle *et al.* [21] は、 C_n^+ ($3 \leq n \leq 10$) を薄膜に通過させた際にクラスターの解離によって生じる原子分解片の平均電荷の測定を行い、これまで知られていた原子イオンの物質中での平衡電荷と比較して小さくなることを示した。さらに、入射クラスターのサイズが大きくなるにつれて、平均電荷の減少量は大きくなることを明らかにした。これは、第 4 章まででも述べたように、クラスターを構成する原子の核同士が近接していることにより静電ポテンシャルが深くなり、それにより物質中での電子損失確率が減少しているためである。この効果に起因して、クラスターのエネルギー損失についても顕著なクラスターサイズ依存性が確認されている。Tomita *et al.* [17] は、0.5 MeV/atom のクラスターサイズが 4 までの炭素クラスター C_n^+ ($n \leq 4$) の炭素薄膜におけるエネルギー損失を、実験装置を工夫することで高精度に測定することに成功した。それにより、クラスター構成原子 1 つあたりのエネルギー損失量は同じ速度の単原子イオンと比べて減少することが分かった。さらに、その減少量はクラスターサイズが大きくなるにつれて大きくなる傾向にあることも明らかにした。

入射クラスターのサイズが大きくなると、同じクラスターサイズにおいても構成原子間の結合の仕方によって、立体的な構造の違いが出てくる。近年、近接効果においては、上で述べたようなクラスターサイズだけではなく、クラス

ターの構造や分子軸配向によっても影響を受けることが明らかになってきた。Chiba *et al.* [45] は 3.0 MeV C_3^+ を薄膜に透過させた際の分解片の電荷分布を、直鎖構造と環状構造を持つクラスターについて測定し、直鎖構造を持つクラスターの方が環状構造を持つクラスターよりも電荷状態が高くなる傾向にあることを示した。さらに、直鎖構造を持つクラスターに対して、中心に位置する原子の電荷の方が、両端に位置する原子の電荷よりも低くなることも示した。これは中心に位置する原子が、両端の原子が作る両方のポテンシャルの影響を受け、より深いポテンシャルを形成するためである。このことは、Kaneko *et al.* [11,23] の理論計算によって裏付けられている。また、Kaneko *et al.* [12] は、直鎖構造あるいは環状構造を持つ C_n^+ ($2 \leq n \leq 10$) について、広い範囲の入射速度 ($v = 1-10$ au) に対して阻止能の計算を行い、阻止能が構造によって変化することを示した。

以上のように、入射クラスターの幾何学的な立体構造が及ぼす効果について、エネルギー損失やクラスターの電荷状態に着目した研究はある程度はなされてきたものの、エネルギー付与に起因する諸現象については研究例が少ないのが現状である。入射クラスターの幾何学的な構造が変化すると、物質中で形成されるイオントラックの構造が変化するため、二次イオンの生成も、入射クラスターの幾何学的な構造の影響を受けると考えられる。イオントラックと二次イオンの関係については、従来の単原子ビームを用いた研究が盛んに行われてきた [57,82,83]。Hedin *et al.* [57] は、高速重イオン照射によるアミノ酸あるいはポリペプチド標的から放出される二次イオン収量の阻止能依存性を説明するため、イオントラック内部で生成する二次電子に着目したモデルを提案した。彼らのモデルでは、重イオンによって生成した二次電子が標的分子に一定の個数以上衝突した場合に二次イオン放出が起こるとするヒット理論 [84] に基づき、イオントラックに付与されるエネルギー密度をトラック中心からの関数として考えることで、二次イオン放出の断面積を計算する式を導いた。このモデルを実験データに適用することで、彼らは二次イオン収量の阻止能依存性を説明することに成功している。このように、イオントラック構造は二次イオン収量に大きな影響を与えることが知られており、クラスター衝突においてもクラスターの幾何学的な構造の違いによりトラックの構造が変化し、それによって二次イオン収量が変わることが予想される。

本章では、高速クラスター衝撃によって引き起こされる電子励起によって起

きる二次イオン放出過程において、入射クラスターの幾何学的な立体構造や分子軸配向が及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。0.9 MeV/atom C_n^+ ($n \leq 4$) に対して、幾何学的構造・分子軸配向と二次イオンの同時測定を行い、得られた結果から、クラスターのエネルギー付与過程において入射クラスターの構造が及ぼす効果について議論する。

5.2 実験

5.2.1 実験方法

実験手法は基本的に第 4 章と同様であるため、本節では入射クラスターのサイズ依存性を調べる際に注意した点のみを述べる。ビームのエネルギーは、全ての入射クラスターサイズについて同一速度になるようエネルギーを決定した。本研究では薄膜透過による Coulomb 爆発法を用いるため、標的原子との多重散乱を極力少なくすることが好ましく、そのためにはクラスターをなるべく高エネルギーに加速する必要がある。本研究で用いた加速器で安定して長時間加速できるエネルギーは、1 価のイオンでは 3.6 MeV (ターミナル電圧: 1.8 MV) が最大である。そのため、最もクラスターサイズが大きい 4 量体クラスターの加速エネルギーを 3.6 MeV、すなわち 1 原子あたり 0.9 MeV として、その他のクラスターサイズも同じ速度になるように 1 原子あたりの加速エネルギーを揃えて実験を行った。この加速エネルギーに相当するビームの速度は、 $v = 1.73$ au である。

5.2.2 入射クラスターの配向と構造の決定方法

本節では、4 量体までの少数クラスターの幾何学的構造と配向の選別方法について述べる。分子軸配向については第 4 章に引き続き、分子軸の向きとビーム軸の向きが $0^\circ - 30^\circ$ の範囲のものを「ビーム軸に対して平行」、 $60^\circ - 90^\circ$ の範囲のものを「ビーム軸に対して垂直」と呼ぶこととする。2 量体クラスター C_2^+ については構造の違いがなく、分子軸配向のみが問題となる。2 量体クラスターの分子軸配向の決定方法については第 4 章で述べた通りであるので、本節では割愛する。3 量体クラスターは大きく分けて直鎖構造と環状構造の二種類の構造を持つことが知られている [85-87]。これらの選別のため、以下の式(5.1)および式(5.2)で表される対称座標系を導入した [45,88,89]。

$$S_2 = \frac{D_{12} - D_{23}}{\sqrt{2}}, \quad S_3 = \frac{2D_{31} - D_{23} - D_{12}}{\sqrt{6}} \quad (5.1)$$

$$D_{ij} = \frac{d_i}{d_j} \quad (5.2)$$

ここで、 d_i は検出された3つの輝点の内の*i*番目の点と、3つの輝点を結んでできる三角形の重心との距離である（図 5.1）。この座標系は、*i*および*j*の選び方に依らず対称な分布を示す。図 5.2 は測定された輝点パターンから求めた、 S_2 , S_3 の分布図である。本座標系では原点($S_2 = 0, S_3 = 0$)に近い点は正三角形に近いパターンに対応しており、逆に原点から遠い点は、3つの輝点が直線状に並んだパターンに対応している。これらのパターンを判別するため、原点からの距離 $S = \sqrt{S_2^2 + S_3^2}$ を計算し、 $S < 0.33$ となるイベントを環状クラスターの検出イベント、 $S > 1.75$ となるイベントを直鎖状クラスターの検出イベントとして解析を行った。この関係式は、環状構造を73%、直鎖構造を97%の精度でそれぞれ判別することができる [88]。直鎖構造を持つクラスターについては、2量体と

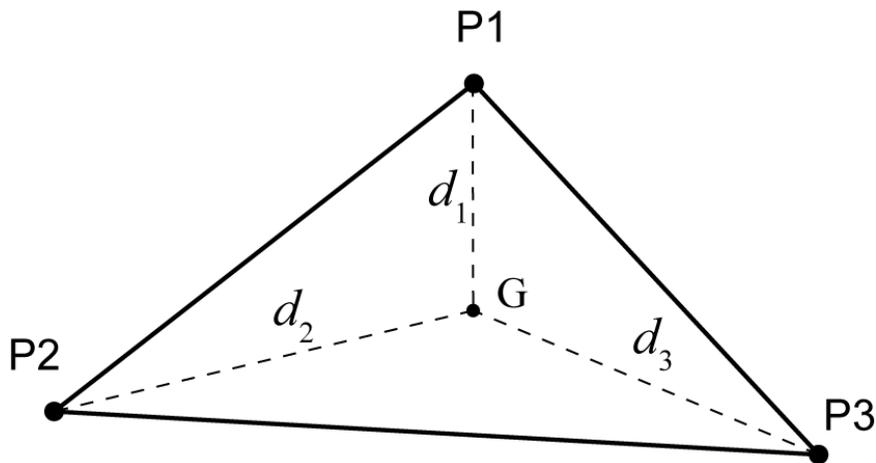


図 5.1 3量体クラスターイオンの構造決定に用いるパラメータ

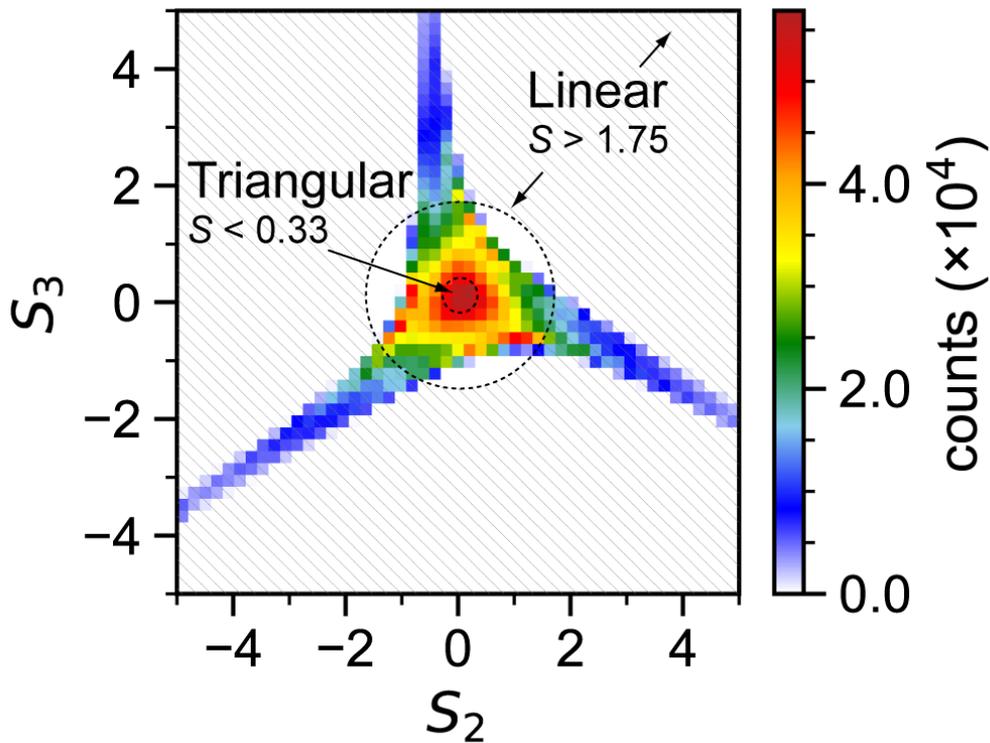


図 5.2 対象座標系における 3 量体クラスターの分布と立体構造の判別方法

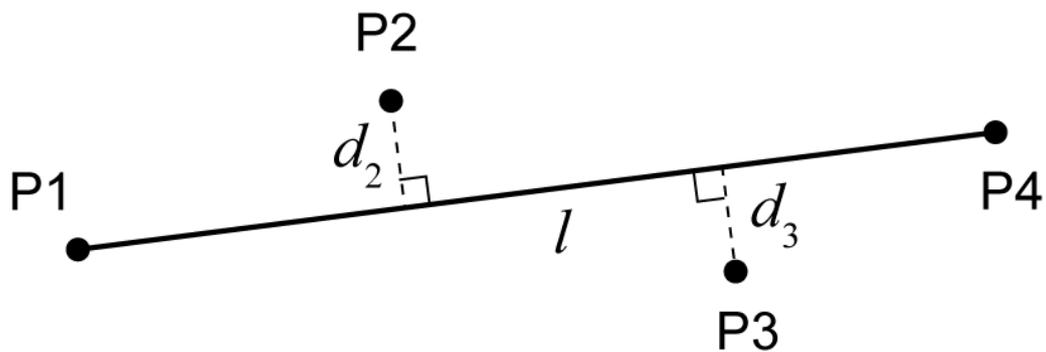


図 5.3 4 量体クラスターイオンの構造判別に用いたパラメータ

同様に分子軸配向の決定も行った。分子軸配向の計算には 2 量体と同じく Coulomb 爆発モデルを適用し、3 つの点のうち両端にある 2 つの点の距離から、解離する前の分子軸の向きを見積もった。

次に 4 量体の識別方法について述べる。4 量体 C_4^+ も 3 量体と同様に直鎖構造と環状構造があることが知られている [90,91]。4 つの輝点からなる検出パターンからこれらを識別するために、基準を設けることにする。図 5.3 は検出パタ

の識別基準を示した図である。まず、4点の内もつとも互いの距離が遠い2点をそれぞれ P1、P4 とし、その間の距離を l とする。そして、残りの2点をそれぞれ P2、P3 とし、P1 と P4 を結ぶ直線とこれら2点との距離をそれぞれ d_2 、 d_3 とする。これら d_2 、 d_3 に対して、 $d_2/l < 0.15$ かつ $d_3/l < 0.15$ という条件を満たすパターンは、4点が同一直線上に並んでいるとみなし、直鎖構造のクラスターを検出イベントであると判断し、逆に $d_2/l > 0.40$ かつ $d_3/l > 0.40$ を満たすパターンは4点が四角形の構造を取ることから、環状構造クラスターの検出イベントであると判断した。直鎖構造を持つクラスターについては、2、3量体と同様に分子軸配向を求めた。4量体においても、3量体と同様に両端の2点間の距離から、Coulomb 爆発モデルに基づいて分子軸配向の計算を行った。3量体および4量体の環状構造を持つクラスターの配向については、その分子面がビーム進行方向と垂直になるような配向のみに着目した。これは、本研究のセットアップではビーム軸方向の運動量を測定しておらず、分子面とビーム進行方向が平行な配向をもつ環状クラスターについては、直鎖構造のクラスターと識別ができないためである。

5.3 電子的阻止能の計算

本節では、第3章で述べた誘電関数理論を用いて、具体的な構造を持つクラスターに対する電子的阻止能の計算方法について述べる。

5.3.1 クラスターの幾何学的構造のモデル

第3章でも述べた通り、クラスターイオンに対する阻止能を計算するためには、入射クラスターを構成する原子の幾何学的な配置（構造、配向、核間距離など）を仮定する必要がある。2量体クラスターについては、第4章で述べた通り直鎖構造のみである（図5.4）ので、ここでは3および4量体クラスターについて詳しく述べる。3量体クラスターの立体構造は大きく分けて、直鎖構造と環状構造の2種類に大別されるため、それぞれのケースに分けて説明する。直鎖構造の場合は、基本的に2量体の計算とほぼ同じであるが、粒子が3つになるので、それぞれの粒子の組み合わせについて cross term を考える必要がある。入射粒子の電荷分布の式を3量体以上に拡張すると以下の式(5.3)、式(5.4)が得られる。

$$\Phi(k, \omega) = \sum_i \rho_i^2(k) + 2 \sum_i \sum_{j, i < j} \rho_i(k) \rho_j(k) J_0 \left(\sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2} \cdot b_{ij} \right) \cos \left(\frac{\omega_k d_{ij}}{v} \right) \quad (5.3)$$

$$d_{ij} = R_{ij} \cos \theta, b_{ij} = R_{ij} \sin \theta \quad (5.4)$$

ここで J_0 は0次の第一種 Bessel 関数である。 ω_k は分散関係を含めたエネルギー移行であり、 $\omega_k = \omega + \hbar k^2/2$ で表される。2量体と同様、 θ は配向角であり、 d_{ij} , b_{ij} はそれぞれビーム軸に対する、各原子同士の相対位置ベクトル \vec{R}_{ij} の平行成分と垂直成分を表している。核間距離の情報は、Orden *et al.* [85] によって示されている、図 5.5 の左のものを用いた。次に、ビーム軸が分子面と垂直であるような環状型の分子に対する阻止能の計算方法について説明する。分子面とビーム軸が垂直なので、全ての相対位置ベクトルがビーム軸と垂直となる。従ってこの場合は常に $d_{ij} = 0$ となるので、式(5.3)において $d_{ij} = 0$ と置いた以下の式(5.5)で与えられる。

$$\Phi(k, \omega) = \sum_i \rho_i^2(k) + 2 \sum_i \sum_{j, i < j} \rho_i(k) \rho_j(k) J_0 \left(\sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2} \cdot R_{ij} \right) \quad (5.5)$$

原子間距離は直鎖構造の時と同様に、図 5.5 の右に示されている環状構造を仮定した。

4量体に対する阻止能の計算方法は、直鎖、環状ともに C_3^+ と同様であるので、省略する。クラスターイオンの原子配置は、Wang *et al.* [90] によって理論的に与えられている形状を仮定して計算を行った。図 5.6 に、仮定した4量体クラスターの構造を示す。

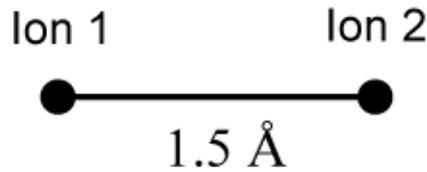


図 5.4 2量体クラスターイオンの原子配置 (直線構造)

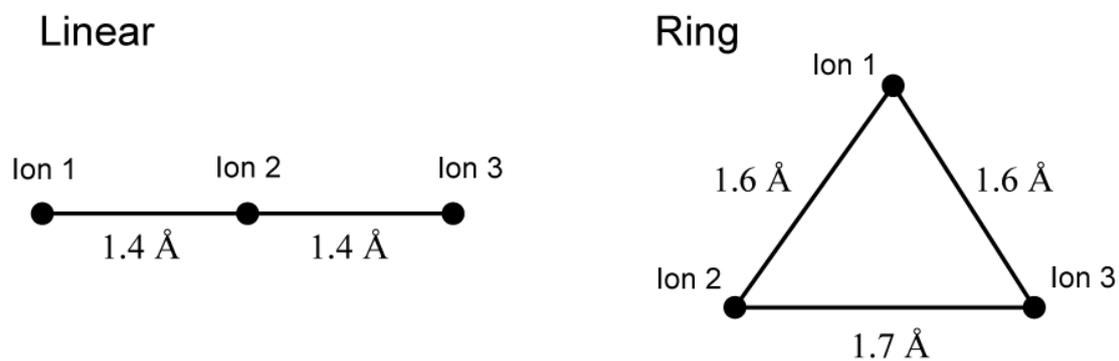


図 5.5 3量体クラスターイオンの原子配置（直線構造、環状構造）

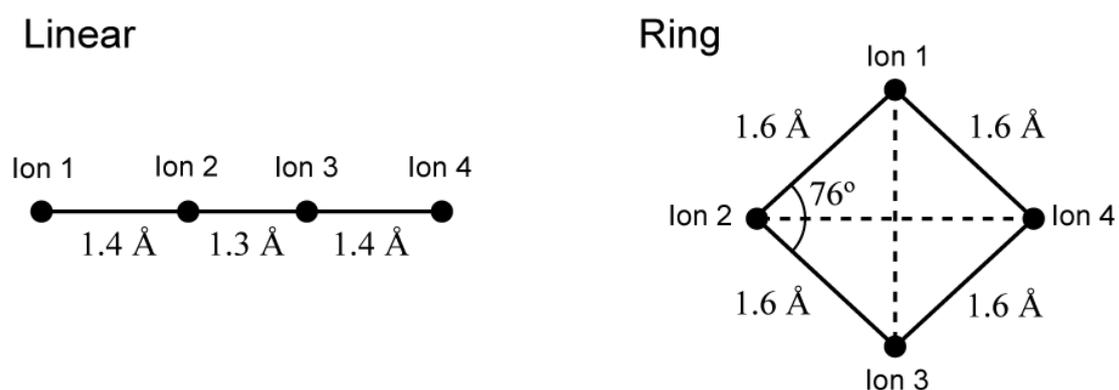


図 5.6 4量体クラスターイオンの原子配置（直線構造、環状構造）

5.3.2 クラスターを構成する原子の平均電荷

第 3 章で述べた通り、クラスターを構成する個々の原子の物質中での電荷状態は、他の構成原子の電荷に依存する。そのため、個々の構成原子の平均電荷は陽には定まらず、互いの平均電荷が自己無撞着になるまで、反復計算を行う必要がある。本研究では反復計算を 100 回繰り返し、収束した電荷をその構成原子の平均電荷とした。各イオンの電荷の初期値は、同じ速度の炭素イオンの平均電荷であり、収束すると予想される値に近い、2.0 とした。図 5.7、図 5.8、図 5.9 はそれぞれ 2、3、4 量体クラスターの各々の立体構造に対して、反復計算により平均電荷の値が収束する様子を示している。クラスターの立体構造は前節で述べた構造を仮定し、エネルギーは全て 1 原子あたり 0.9 MeV として計

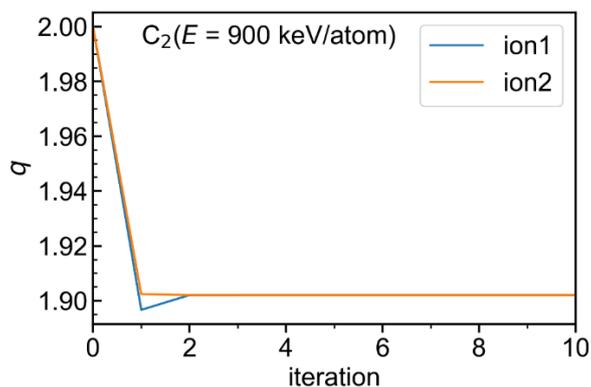


図 5.7 反復計算において C₂⁺構成原子の平均電荷の値が収束する様子

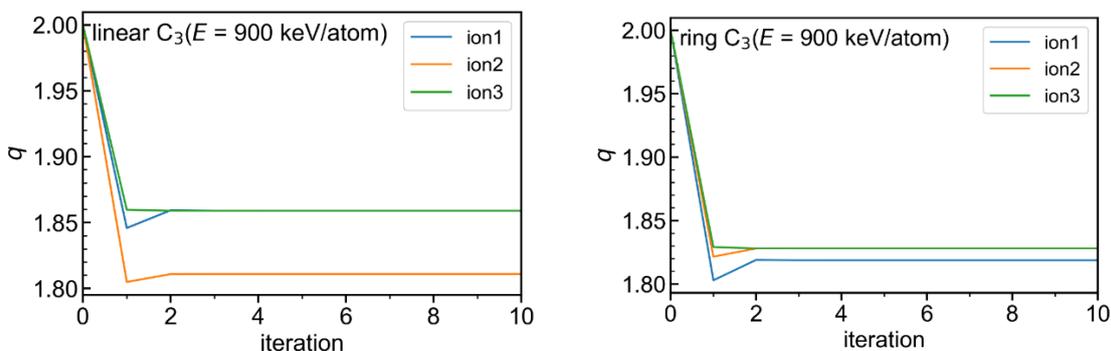


図 5.8 反復計算において C₃⁺ (直鎖、環状) 構成原子の平均電荷の値が収束する様子

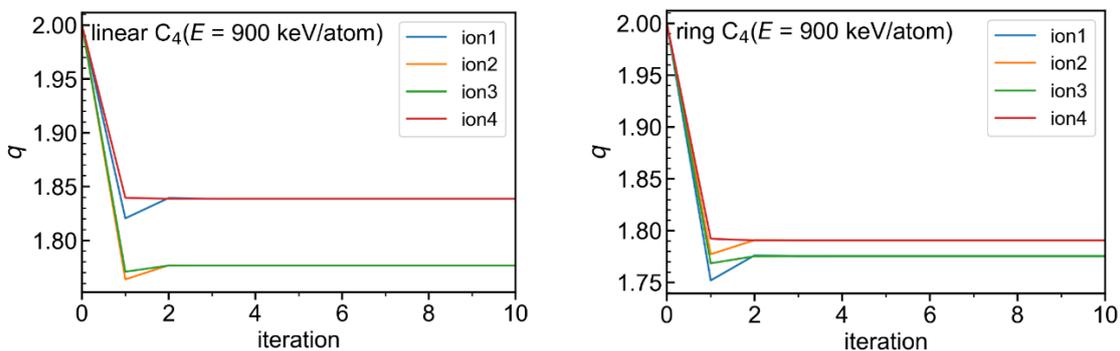


図 5.9 反復計算において C₄⁺ (直鎖、環状) 構成原子の平均電荷の値が収束する様子

表 5.1 構成原子（直鎖、環状）の平均電荷

Cluster size	Structure	Average charge
$n = 1$		(2.02)
$n = 2$	Linear	(1.90, 1.90)
$n = 3$	Linear	(1.86, 1.81, 1.86)
	Ring	(1.82, 1.83, 1.83)
$n = 4$	Linear	(1.84, 1.78, 1.78, 1.84)
	Ring	(1.78, 1.79, 1.78, 1.79)

算を行った。縦軸は構成原子の平均電荷を、横軸は計算の反復回数を示しており、全てのクラスターサイズおよび立体構造でおおむね 2 回の反復計算でそれぞれの平均電荷の値が十分に収束していることがわかる。まず、2 量体の結果（図 5.7）について見てみると、2 つの構成原子が互いに対等であるため、平均電荷は同じ値に収束している。一方で 3 量体の結果（図 5.8）を見ると、直鎖構造において、両端のイオンについては対等な位置関係にあるが、真ん中に位置するイオンについては、両端のイオンが作るポテンシャルの影響を受けるため、他の 2 つのイオンと比較して低い電荷の値に収束している。この傾向は、Chiba *et al.* [45] による実験結果と一致している。他方、3 量体の環状構造については、3 つの構成原子の位置関係がほぼ対等であるため、3 つともほとんど同じ電荷の値に収束している。4 量体の結果（図 5.9）を見ても、直鎖構造では両端のイオンの電荷の値が高く、真ん中 2 つのイオンの電荷の値が低いという結果となっている。また環状構造についても、4 つのイオンの位置関係はほぼ対等であるため、全て比較的近い値に収束するという、3 量体と同様の傾向が見られる。表 5.1 に、各クラスターサイズおよび構造に対する、構成原子の平均電荷の計算結果を示す。

5.4 実験結果

5.4.1 入射クラスターの配向と構造

図 5.10 は、2–4 量体に対する薄膜透過 Coulomb 爆発測定の典型的な検出パターンを示している。図は、各クラスターサイズについて幾何学的構造と分子軸配向の組み合わせとして示されている。一番左の列は全ての粒子がほぼ同じ位置に検出されており、これはビーム軸に対して平行な分子軸を持った直鎖構造の分子であることを示している。なぜならば、ビーム軸方向に分子軸がそろ

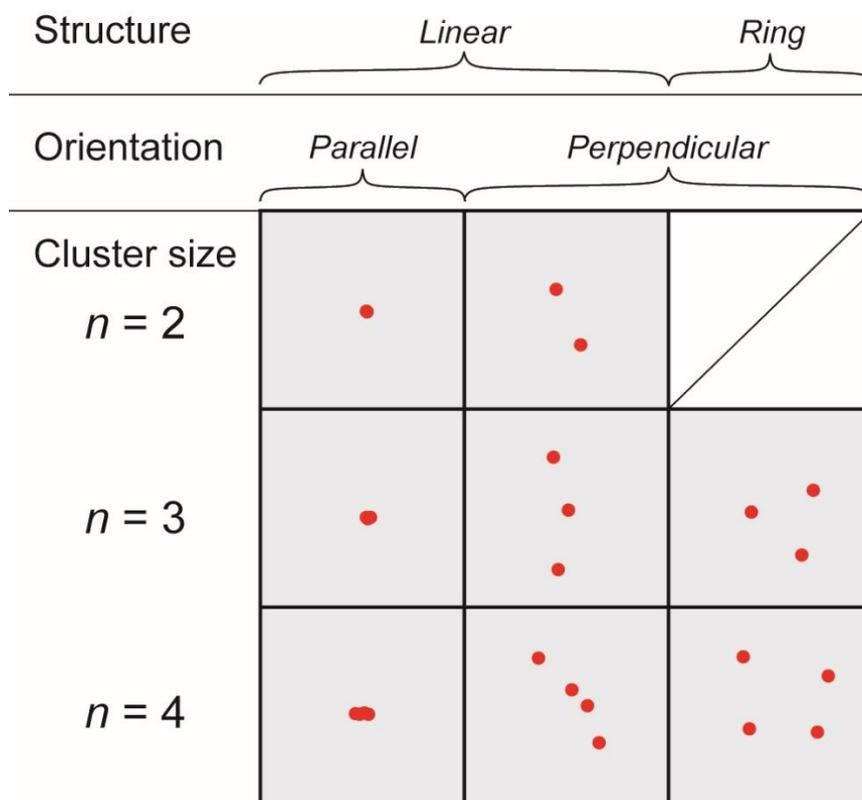


図 5.10 薄膜透過 Coulomb 爆発法による典型的な画像パターン

ったクラスターから生じた解離イオンは、Coulomb 爆発する際にビーム軸に垂直な横方向へは加速されず、スポットが広がらないためである。それとは対照的に真ん中の列は、輝点が直線状に並んだ検出パターンとなっており、これはビーム軸と垂直な分子軸を持った直鎖構造のクラスターの検出イベントに対応している。右の列は 3 量体については三角形の、4 量体については四角形の検出パターンを表しており、これは環状構造を持つクラスターがその分子面をビーム軸に対して垂直な方向に向けた状態で標的に入射したイベントを表している。一方、分子面がビーム軸と平行であるような環状構造については、直鎖構造の検出パターンと見分けがつかないため、本研究では考慮に入れていない。

5.4.2 二次イオン質量スペクトル

次に、飛行時間型二次イオン質量分析法の測定結果を示す。図 5.11 は 1-4 量体クラスターをグリシン薄膜に照射した際に、薄膜標的の前方方向に放出さ

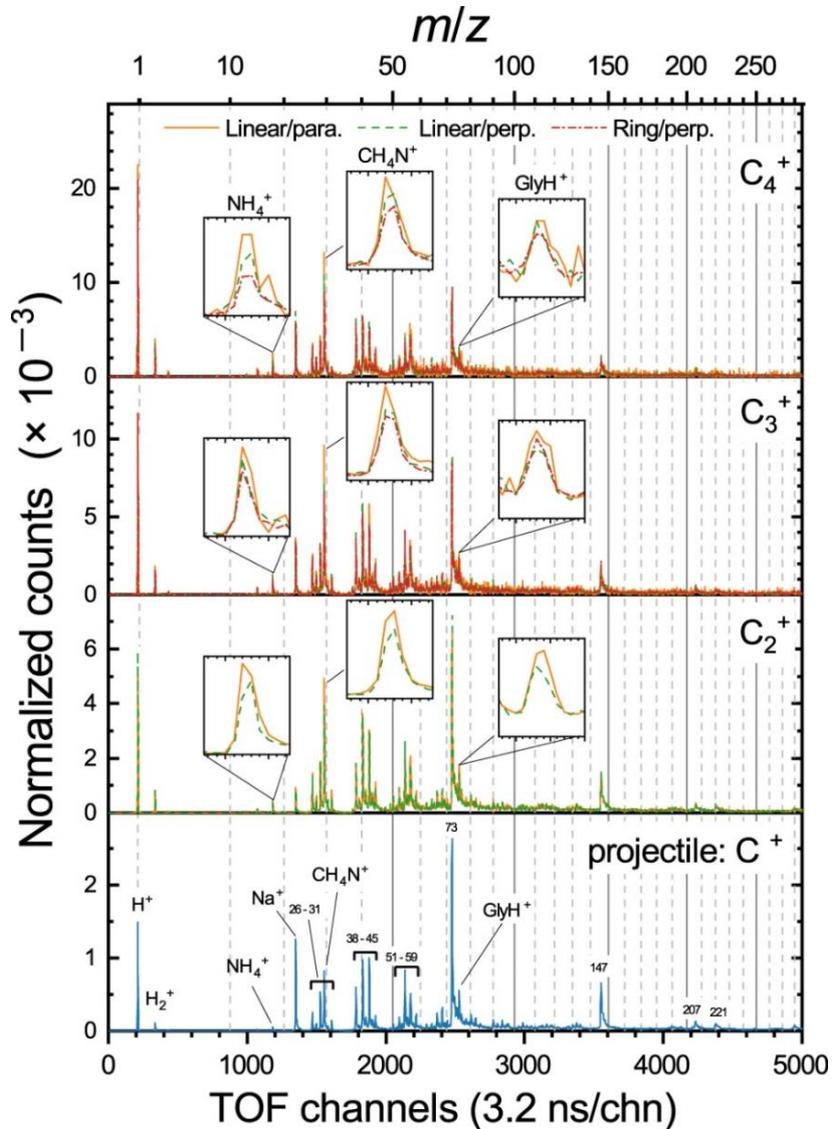


図 5.11 入射クラスターサイズ、構造および配向ごとの正の二次イオンの質量スペクトル（標的：グリシン）

れた正の二次イオンの飛行時間質量スペクトルである。上下の横軸はそれぞれ、飛行時間のチャンネルとそれに対応する二次イオンの質量電荷比 m/z を示している。縦軸は、入射したクラスターの数で規格化した二次イオンのカウント数を表している。また 2-4 量体について、異なる幾何学的構造や分子軸配向をもつ入射クラスターに対するスペクトルは、異なる線で示している。これらのスペクトルの特徴について、入射クラスターサイズや幾何学的構造および分子

軸配向の違いが与える影響について述べる。まず、生成した二次イオンの種類の情報を示すスペクトルパターンについては、クラスターサイズや幾何学的構造などには依らず、同じパターンを示している。観測されたピークはグリシンに由来するイオン種と、グリシン以外の分子からも生成するイオン種に大別される。前者はプロトン化したグリシンの親イオンである GlyH^+ ($m/z = 76$)、 $\text{C}-\text{C}_\alpha$ の結合の開裂によって生じた CH_4N^+ ($m/z = 30$)、そして NH_4^+ ($m/z = 18$)である。後者は、プロトン H^+ とその分子イオン H_2^+ , H_3^+ 、ナトリウムイオン Na^+ 、そして炭化水素イオンである。炭化水素イオンについては、2つの炭素を持つグループ(C_2H_x^+ , $m/z = 26-31$)、3つの炭素を持つグループ(C_3H_x^+ , $m/z = 38-45$)、そして4つの炭素を持つグループ(C_4H_x^+ , $m/z = 51-59$)がそれぞれ系列として観測されている。質量電荷比 m/z が 73, 147, 207, 221 に現れているピークは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)と呼ばれる物質に特有のピークである [81]。第4章で述べたように、PDMS は一般にシリコンと呼ばれており工業製品の潤滑油として広く用いられている物質である。グリシンを標的とした二次イオン質量分析法による先行研究 [77,78,92] においては、これらのピークは検出されていないので、これらは薄膜標的の作製、保存、もしくは取り扱いの際に大気中から表面に付着した汚染物質であると考えられる。

本研究では、グリシン由来の二次イオン種である、 GlyH^+ 、 CH_4N^+ 、 NH_4^+ の生成過程について着目し、入射クラスターの幾何学的構造や分子軸配向が与える効果について述べる。図 5.11 の挿入図は、これらの二次イオンに対応するピークの拡大図を示している。興味深いことに、スペクトルのピークの高さは、入射クラスターの幾何学的構造や分子軸配向によって異なっている。すなわち、入射クラスターが直鎖構造でありかつ分子軸がビーム軸と平行である時のスペクトル(橙色の実線)のピークはそのほかの場合と比較して明らかに高くなっている。

5.4.3 二次イオン収量における入射クラスターのサイズと配向依存性

これらの二次イオン質量スペクトルの結果から、まず直鎖構造を持つクラスターの分子軸配向による効果を詳しく調べるため、それぞれのスペクトルのピークを積分し、二次イオン収量を求めた。図 5.12 はグリシン由来の3種のイオン種に対する、二次イオン収量を入射クラスターサイズに対して示した図であ

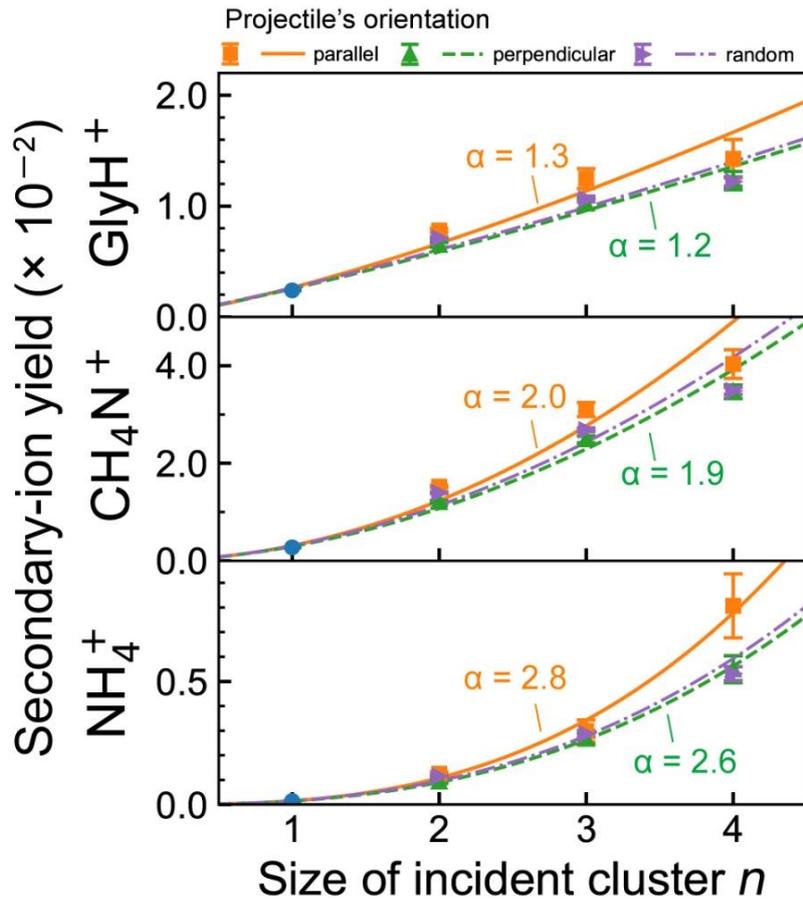


図 5.12 直鎖構造を持つクラスター入射における二次イオン収量の入射クラスターサイズおよび配向依存性

る。結果は直鎖構造の入射粒子の配向ごとにプロットされており、それぞれビーム軸に対して分子軸が平行、垂直、ランダムな場合を示している。ランダムは、直鎖構造を持つ入射クラスターの全ての配向が含まれている。クラスターサイズ n 依存性に着目すると、二次イオン収量は n の増加とともに増加している。Boussofiene-Baudin *et al.* [31] の研究によると、入射クラスターの原子あたりの速度をそろえたとき、二次イオン収量は近接効果によって n のべき乗 n^α ($\alpha > 1$) に比例することが示されている。配向の違いがべき指数 α に与える影響について調べるため、データのフィッティングを行い、今回の結果におけるべき指数 α を求めた。図 5.12 に得られた α の結果を示している。いずれの二次イオン種に対しても、分子軸配向が平行な時のべき指数の方が垂直な時のものよりもわずかに大きくなる結果となった。また、ランダムな時の α は平行な時と垂

直な時の間の値を取ることが分かった。このことから、直鎖構造を持つ高速クラスターの照射効果は、クラスターサイズに依らず、分子軸がビーム軸と平行な時により顕著に表れると考えられる。この傾向は、第 4 章で述べた 2 量体クラスターの傾向や、 He_2^+ 入射による二次電子放出個数についての先行研究 [27] の傾向とも一致していることから、直鎖構造を持つ入射クラスターについて共通して見られる傾向であるといえる。また、二次イオン種ごとに α を比較すると、 CH_4N^+ や NH_4^+ のような分解片イオンに対する α の方が、親イオンである GlyH^+ の α と比較して大きくなる傾向になっている。このことは、解離過程の方が、電離過程よりも入射クラスターサイズに対して敏感であることを示唆している。また、少数の金クラスターを用いた先行研究 [31] において、フェニルアラニン標的から放出される親イオン PheH^+ に対する α は 1.6 であることが報告されており、今回の結果と近い値を示している。

5.5 考察

図 5.11 および図 5.12 で見られた、二次イオン収量における入射クラスターの配向と構造の依存性について考察する。入射クラスターや配向によって二次イオン収量が増えているのは、電子的エネルギー付与量が変化していることに起因していると考えられる。そこで、高速クラスターに対する電子的阻止能と得られた二次イオン収量との比較を行う。高速クラスターに対するグリシンの電子的阻止能は、物質中の電子の誘電応答を考える誘電関数理論を用いて計算する。計算の具体的な方法は、第 3 章および本章の 5.3 節で述べた通りであ

表 5.2 0.9 MeV/atom C_n^+ に対するグリシンの電子的阻止能 S_e の計算結果

Cluster size	Structure	Orientation	S_e (eV \AA^{-1})
$n = 1$			55
$n = 2$	Linear	Parallel	90
		Perpendicular	119
$n = 3$	Linear	Parallel	115
		Perpendicular	185
	Ring	Perpendicular	183
$n = 4$	Linear	Parallel	140
		Perpendicular	251
	Ring	Perpendicular	230

る。阻止能の計算は入射クラスターの幾何学的構造と分子軸配向による効果を考慮して行った。表 5.2 は、0.9 MeV/atom C_n^+ ($n \leq 4$) に対するグリシンの阻止能の計算結果である。計算の妥当性を示すために、単量体に対する計算結果を、SRIM コード [93] によって得られたものと比較すると、今回の計算結果で得られた阻止能が $55 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ であったのに対して、SRIM コードで得られた結果は $56 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ と近い値であった。このことから、今回行った阻止能の計算は妥当なものであると考えられる。直鎖状のクラスターについて、平行および垂直な分子軸に対する阻止能は、それぞれの分子軸角の範囲における平均として求めた（平行：0–30°、垂直：60–90°）。直鎖状のクラスターに対する阻止能の配向

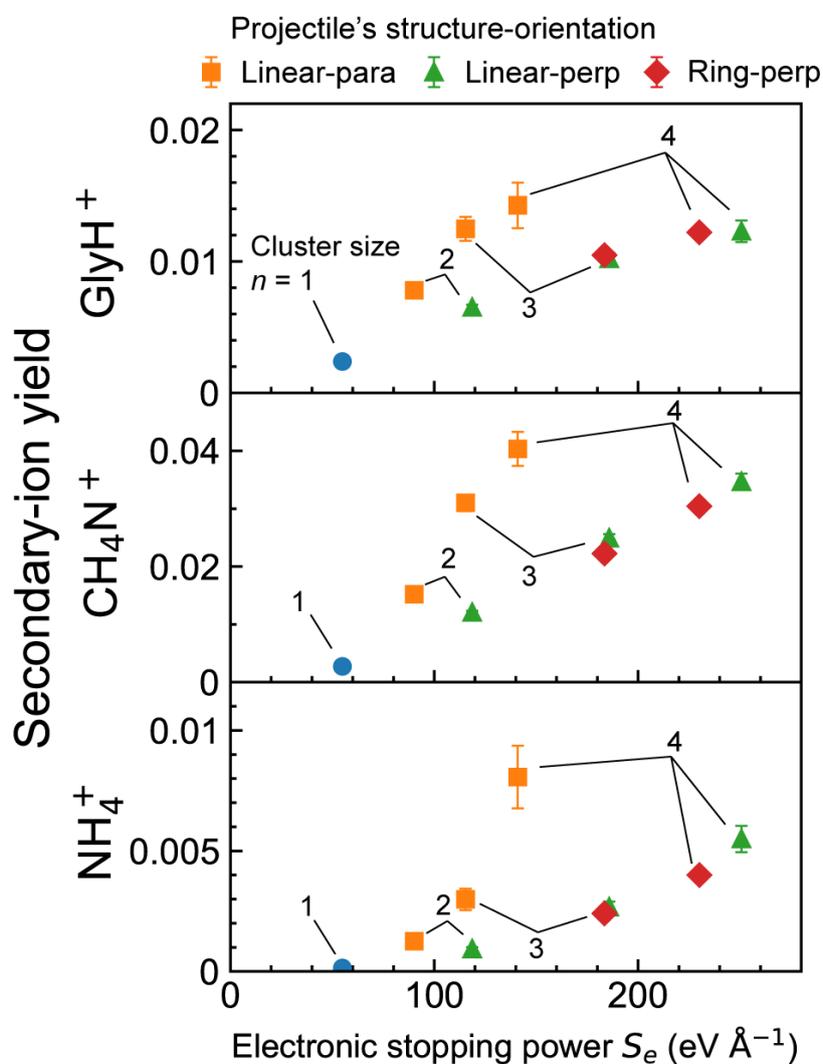


図 5.13 二次イオン収量の電子的阻止能依存性

依存性を見ると、どのクラスターサイズに対しても、垂直な分子軸に対する阻止能の方が平行な分子軸に対するものよりも大きいことが分かった。この傾向は、先行研究で理論的に求められた炭素薄膜中における炭素クラスターのエネルギー損失の結果 [12] と一致している。一方、環状クラスターに対する阻止能について見ると、3 量体と 4 量体のいずれに対しても、垂直な直鎖状クラスターに対する阻止能に近い値となった。興味深いことに、直鎖状で平行な分子軸を持つクラスターの阻止能は、負の近接効果を示しており、一方で、直鎖状で垂直な分子軸を持つクラスターや環状クラスターに対する阻止能は正の近接効果を示した。このことから、入射クラスターの幾何学構造や配向は、入射速度などのパラメータと同様に近接効果に大きな影響を与えるパラメータであると考えられる。

計算された電子的阻止能と実験で得られた二次イオン収量との相関を調べるため、二次イオン収量を阻止能の関数として図示した。その結果が図 5.13 である。幾何学的構造や配向の違いにより二次イオン収量は電子的阻止能に対して別々の増加傾向を示している。すなわち、直鎖状クラスターの場合、同じ電子的阻止能であってもビーム軸と平行な分子軸を持つクラスターの方が垂直な分子軸を持つクラスターよりも二次イオンを多く生成する、ということをしている。従来の単原子イオン照射においては、二次イオン収量は、電子的阻止能のべき乗 S^{β} でスケージングされることが知られている [53,55,94]。それはすなわち、二次イオン収量は電子的阻止能と一对一の関係にあるといえる。しかし幾何学的構造や配向の違いが表れる高速クラスター照射の場合には、必ずしも二次イオン収量は電子的阻止能と一对一の関係にならないことを意味している。

入射クラスターの幾何学的な特徴の違いは、電子的阻止能の他にイオントラックの断面の形状にも変化を与えることが予想される。この断面の形状の変化により、エネルギーが付与される領域の面積が変化し、それによってトラック領域のエネルギー付与密度が変化しているため、同じ電子的阻止能であっても二次イオン収量が増加しているといったことが予想される。このことを調べるため、入射クラスターの構造と配向を考慮した、トラック領域のエネルギー付与密度を計算する。図 5.14 はそれぞれの幾何学的構造と配向に対応するトラック構造のモデルを示している。図中で r_i は個々の原子が作るイオントラックの半径、 A_i はクラスターによって生成されるイオントラックの幾何学的な断面積、

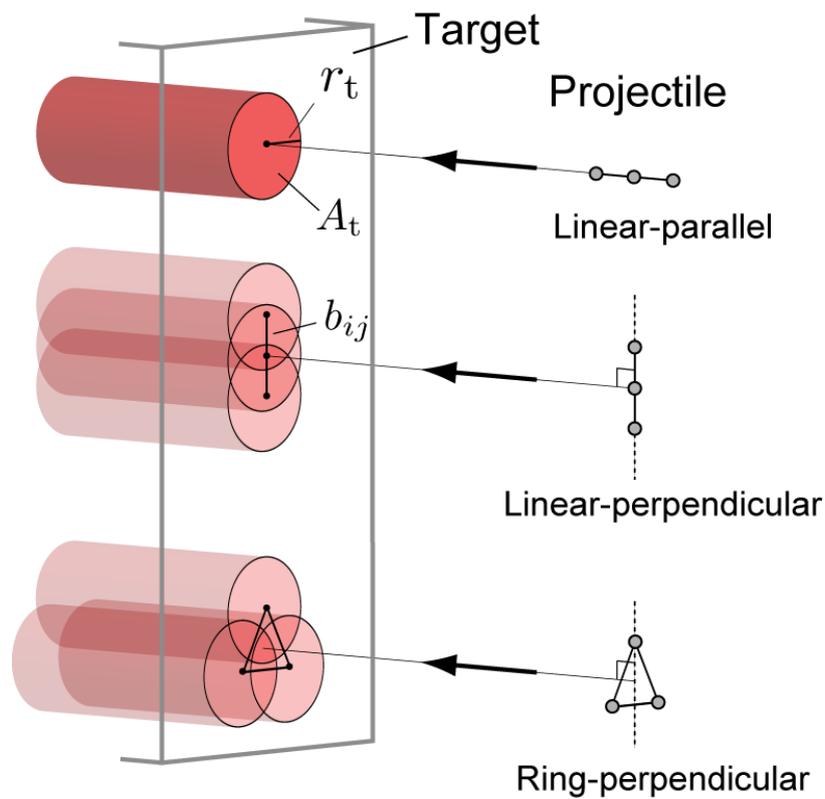


図 5.14 入射クラスターの立体構造と配向の違いによるイオントラック構造の変化

表 5.3 各クラスターサイズ、幾何学的構造および配向におけるインフラおよびウルトラトラック領域の断面積の計算結果

Cluster size	Structure	Orientation	Infra-track (10^{-19} m^2)	Ultra-track (10^{-17} m^2)
$n = 1$			1.1	9.1
$n = 2$	Linear	Parallel	1.1	9.1
		Perpendicular	1.6	9.2
$n = 3$	Linear	Parallel	1.1	9.1
		Perpendicular	2.1	9.4
	Ring	Perpendicular	2.0	9.3
$n = 4$	Linear	Parallel	1.1	9.1
		Perpendicular	2.6	9.5
	Ring	Perpendicular	2.5	9.4

b_{ij} は i 番目と j 番目の原子の核間ベクトルのビーム軸に垂直な成分を表している。エネルギー付与密度は電子的阻止能 S_e をイオントラックの断面積 A_t で割ることによって得られる。そのため具体的に断面積 A_t を計算する必要がある。本研究では比較のため、インフラトラックと呼ばれる領域とウルトラトラックと呼ばれる領域の 2 つのトラック領域について、クラスターによって生じる幾何学的断面積を求めた。インフラトラックとは、入射粒子の運動エネルギーが直接標的の電子に移行できる、いわゆるトラックのコアに当たる領域であり、原子イオン 1 つが作るトラック半径 r_{infra} は $r_{\text{infra}} \approx 6.7 \times (E/M)^{1/2}$ (Å) で与えられることが知られている [82]。ここで E (MeV) は入射粒子の運動エネルギー、 M (amu) は入射粒子の質量を表している。一方、ウルトラトラックは、コアで生成した高エネルギー二次電子 (δ 線) が到達しうる領域であり、いわゆるペナンプラに当たる領域である。ウルトラトラックの半径 r_{ultra} は、トラックコアで発生する最もエネルギーの高い二次電子の飛程として定義されており、 ρ_{Gly} をグリシンの密度 (1.16 g cm^{-3}) とすると、 $r_{\text{ultra}} \approx 830 \times E / (\rho_{\text{Gly}} M)$ (Å) で与えられる [82]。以上の半径を用いて、クラスターの入射によって生成したトラックの断

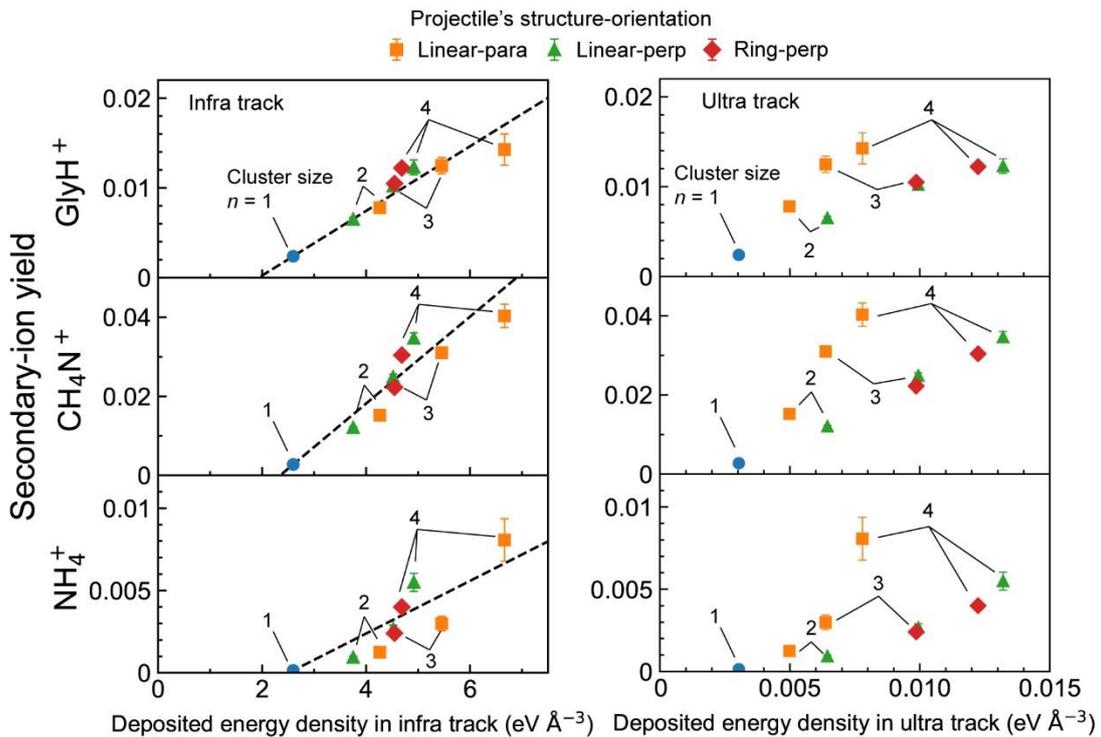


図 5.15 二次イオン収量のトラック領域におけるエネルギー付与密度依存性 (左図：インフラトラック、右図：ウルトラトラック)

面積を計算する。表 5.3 にその結果を示す。これらの結果を用いて、トラック領域に付与されたエネルギー密度 $0.5 S_0/A_t$ を計算した。ここで現れる 0.5 という因子は、インフラトラックとウルトラトラックに分配されるエネルギーは等しくなる、という等分配則 (equipartition rule) に基づいている [57]。

図 5.15 は、二次イオン収量と、各トラック領域におけるエネルギー付与密度の相関を示した結果である。インフラトラックについての結果を見ると、二次イオン収量とエネルギー付与密度との間には、幾何学的構造や配向に依らないユニバーサルな依存性が見られていることがわかる。一方、ウルトラトラックの結果においては、エネルギー付与密度と二次イオン収量に相関が見られない。このことからインフラトラックにおけるエネルギー付与密度が二次イオン収量を決める重要なパラメータであると考えられる。この結果は、生体分子からの二次イオンはトラックコアの膨張によって生成されるとする Sundqvist [82] が提案しているシナリオによっても支持されるものである。本研究で得られた結果は、現在精力的に研究が進められている、 C_{60} などのより大きな入射クラスターによる照射効果を解明する上での手掛かりになることが期待される。

5.6 まとめ

本章では、構成原子数が 4 つの少数炭素クラスター C_n^+ ($n = 1-4$) 照射による電子励起二次イオン放出過程において、入射クラスターの幾何学的構造および分子軸配向の違いがもたらす影響について調べた結果とその要因について議論した。クラスターの幾何学的構造を直鎖構造と環状構造の 2 種類に、また直鎖構造のクラスターに対してはその分子軸の向きをビーム軸に対して平行か垂直かの 2 種類に分けて解析を行い、グリシン薄膜標的から放出される二次イオン $GlyH^+$ 、 CH_4N^+ 、 NH_4^+ の収量を比較した。得られた結果は以下のとおりである。

- (i) 直鎖構造を持ち、分子軸がビーム軸に対して平行であるクラスターでは、他のケースと比較して二次イオン収量が多くなることが分かった。この傾向は、2-4 量体において共通して見られている傾向である。
- (ii) 二次イオン収量は、入射クラスターの幾何学構造や配向によって異なる電子的阻止能依存性を示すことが分かった。この結果は、二次イオン放出過程における近接効果が、電子的阻止能とイオントラックの断面積のような幾何学的なパラメータの両方の変化によって引き起こされていることを示

している。

- (iii) インフラトラック領域におけるエネルギー付与密度と二次イオン収量との間に、クラスターの幾何学的構造や配向に依らないユニバーサルな関係が見られることが分かった。これは生体分子からの二次イオンが、トラックコア領域の膨張によって生成されているとするモデルを支持している。

以上の結果から、近接効果による阻止能の変化に加えて、クラスター構成原子の空間的な配置によって作られるトラック構造とそこに付与されるエネルギーの密度を考えることで、 C_{60} などのサイズのより大きなクラスターの照射による電子的スパッタリング過程の解明につながることを期待される。

第6章 二次イオン放出における高速 2 原子クラスターの配向とエネルギー依存性

本章では、高速 2 原子クラスターイオン照射によってグリシン薄膜から前方に放出される二次イオンの収量において、入射クラスターの分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性を調べた結果について述べる。実験において入射クラスターのエネルギーを変化させる際の注意点や加速器パラメータについて述べたのち、エネルギーを変化させた際の電子的阻止能の計算方法と、他の阻止能モデルを用いて計算した値と比較した結果について述べる。その後、二次イオン収量の入射分子軸配向依存性および入射エネルギー依存性の実験結果を示したのち、それらが引き起こされた要因について、電子的阻止能とトラック領域の重なり度合いの観点から考察する。

6.1 はじめに

高速クラスターイオンと物質との相互作用における近接効果は、クラスターイオンが物質中に作る特有のイオントラック構造によって引き起こされると考えられる。クラスターが作るイオントラックは、クラスターを構成する複数の原子が作るイオントラックの重ね合わせとして生成される。これら複数のイオントラックが互いに重なり合うことで、単原子イオン照射にはない非線形的な効果が見られると考えられている。このトラック領域の重なり度合いは、分子軸配向や幾何学的な立体構造の他に、入射クラスターのエネルギーあるいは速度に依存することが予想される。入射エネルギーが変化すると、個々の原子が作るイオントラックの半径や、クラスターを構成する原子同士の物質中での核間距離が変化する。イオントラックの半径については、単原子イオンが生成するイオントラックの研究において、トラックコアの半径 r は $r = 0.67 (E/M)^{1/2}$ (nm)と表せることが知られている [82]。ここで E (MeV)はイオンの入射エネルギー、 M (amu)は入射イオンの質量を表している。したがって入射エネルギーが高いほどトラックの半径が大きくなるため、クラスター入射においてイオントラック同士の干渉が起きやすくなることが予想される。一方で、物質中におけるイオンの電荷状態は、入射エネルギーに強く影響を受けることが調べられてきている。Kaneko *et al.* [13] は、炭素薄膜中における炭素イオンの電荷状態

を計算し、その平均電荷は入射エネルギーの増加に伴って増加することを示した。また高エネルギーの極限では、イオンの束縛電子が全てはぎ取られるため、この平均電荷は核電荷に漸近していくことも示されている。クラスター構成原子の電荷が高くなると、構成原子同士に働く Coulomb 力が大きくなるため、構成原子間の核間距離が広くなりやすくなることが予想される。この効果によっても、イオントラックの重なりが影響を受けると考えられる。

本章では、クラスタービーム照射における配向効果において、入射エネルギーが及ぼす影響について調べるため、2.0 – 3.6 MeV のエネルギーをもつ C_2^+ イオンをグリシン標的に照射した際の二次イオン収量における配向効果と、その入射エネルギー依存性を調べた結果について示す。イオントラック同士の重なり度合いとそこに付与されたエネルギーとの関係から、二次イオン収量に対するスケーリング則について議論する。

6.2 実験方法

実験方法は、基本的に前章までの手法と同じであるため、本節では入射エネルギーに関連する部分のみに着目して説明を行う。表 6.1 は、実験で用いた入射ビームのエネルギーとその時の加速器のパラメータである。実験では、ビームのエネルギーを変えるごとに、標的の下流の Faraday cup でビーム電流量が最適になるようにビーム調整を行った。また、ビームエネルギーを変えてビーム調整をし直すたびに薄膜標的の角度を微調整し、常に二次イオンの収量が極大となるように最適化した条件で測定した。一方、Coulomb 爆発計測での静電ディフレクタによる出射電荷の選別において、出射分解片の検出位置の変位量 y は、式(2.3)に示す通り、用いる入射エネルギー E に反比例する。そのためディフレクタの電圧は、入射エネルギー毎に Coulomb 爆発計測の積算パターンを見なが

表 6.1 入射ビームのエネルギーと加速器のパラメータ

Incident energy of C_2^+ projectiles (MeV)	Beam velocity (au)	Terminal voltage (MV)	Magnetic field of the switching magnet (G)
2.0	1.83	0.986	2642.3
2.4	2.00	1.186	2924.8
2.8	2.16	1.386	3171.8
3.6	2.45	1.786	3579.2

表 6.2 入射ビームのエネルギーと静電ディフレクタに印加した電圧の関係

Incident energy of C_2^+ projectiles (MeV)	Applied voltage of the deflector (kV)
2.0	2.5
2.4	4.0
2.8	3.5
3.6	4.5

ら、隣り合う価数に対応するスポットが重ならず、かつ検出器の検出面に収まるように決定した。表 6.2 に入射ビームのエネルギーと静電ディフレクタに印加した電圧の関係を示す。2.4 MeV と 2.8 MeV において、ディフレクタに印加した電圧の大小関係が逆転しているのは、測定できる分解片の価数の範囲を変えたためである。エネルギーが 2.8 MeV 以上では 1 価から 4 価の分解片を測定できるようにディフレクタ電圧を設定したのに対して、エネルギーが 2.4 MeV 以下では、1 価から 3 価の分解片を測定するようにディフレクタ電圧を設定した。2.4 MeV 以下ではビーム速度の低下によってビームの広がりが大きくなり、隣り合う価数に対応するスポット同士が重なりやすくなる。また、2.4 MeV 以下においては、平均電荷と入射エネルギーの関係から、4 価の分解片の収量はほとんどなく、主要な分解片の価数は 1 価から 3 価であった。そのため、4 価の分解片を測定する代わりに、1 価から 3 価のスポット同士の距離を十分に離す方が重要となる。

6.3 2 原子クラスターに対する電子的阻止能の入射エネルギー依存性

6.3.1 電子的阻止能の計算

2 原子クラスターの分子構造は直鎖構造のみなので、構成原子の配置は核間距離 R_{12} と、分子軸とビーム軸のなす角度 θ という 2 つのパラメータのみで表される。図 6.1 に示すような原子配置 [75] で進行している高速クラスターイオンに対する阻止能を計算する。

まずクラスターイオン全体の実空間での電荷分布は、2 つのイオンの相対位置ベクトルを \vec{R}_{12} として以下の式(6.1)で表される。

$$\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r} - \vec{R}_{12}) \quad (6.1)$$

$\rho_i(\vec{r})$ ($i = 1, 2$)は個々のクラスター構成原子の電荷分布である。波数空間における電荷密度は、Fourier変換の性質から、

$$\rho(k) = \rho_1(k) + \rho_2(k) \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{12}) \quad (6.2)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{R}_{12} = \kappa b \cos \varphi + \frac{\omega_k}{v} d, \quad \kappa = \sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2} \quad (6.3)$$

$$d = R_{12} \cos \theta, b = R_{12} \sin \theta$$

で与えられる。ここで、 $R_{12} = |\vec{R}_{12}|$ である。 ω_k は分散関係を含めたエネルギー移行であり、 $\omega_k = \omega + \hbar k^2/2$ で表される。 θ は配向角であり、 d 、 b はそれぞれビーム軸に対する、相対位置ベクトル \vec{R}_{12} の平行成分と垂直成分を表している。式(6.2)と式(6.3)を式(3.2)に代入して $\Phi(k, \omega)$ を計算すると、

$$\Phi(k, \omega) = \rho_1^2(k) + \rho_2^2(k) + 2\rho_1(k)\rho_2(k)J_0\left(\sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2} \cdot b\right) \cos\left(\frac{\omega_k d}{v}\right) \quad (6.4)$$

となる。ここで J_0 は0次の第一種Bessel関数である。この式は d 、 b を通して配向角 θ の関数となっているので、 θ を $0-90^\circ$ まで変化させることで配向ごとの阻止能を計算することができる。比較のためにランダムな分子軸配向をもつクラ

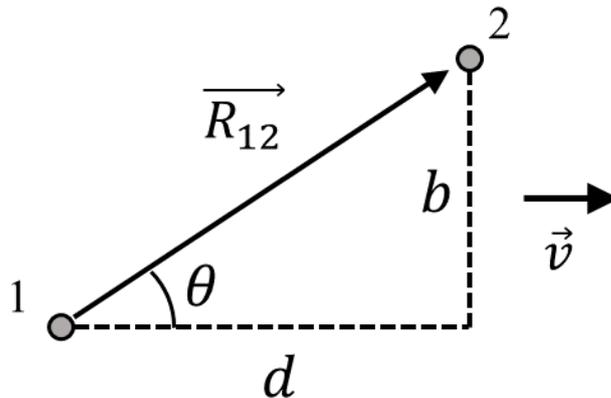


図 6.1 2量体分子イオンの配向と核間距離

スターに対する阻止能の計算も行うため、その際に用いる式についても説明する。式(6.4)で与えられる入射クラスターの電荷密度において、配向角 θ について $0-90^\circ$ まで平均すると、以下の式(6.5)が得られる [11]。

$$\Phi(k, \omega) = \rho_1^2(k) + \rho_2^2(k) + 2\rho_1(k)\rho_2(k) \frac{\sin(kR_{12})}{kR_{12}} \quad (6.5)$$

この式は配向角 θ について平均化したもので、分子軸の配向に関するパラメータ d 、 b はなくなり、核間距離 R_{12} のみの関数となる。

次に、個々のクラスター構成原子の電荷密度 $\rho_i(k)$ について説明する。第3章で述べたように、本研究ではクラスター構成原子を、束縛電子を持つ非点電荷として扱う。非点電荷の電荷密度 $\rho_i(k)$ については、前述の通り Brandt and Kitagawa [68] が、以下の式(6.6)と式(6.7)で表される電荷密度を提案した (Brandt–Kitagawa (BK)モデル)。

$$\rho_i(k) = Ze \frac{q + (k\Lambda_i)^2}{1 + (k\Lambda_i)^2} \quad (6.6)$$

$$\Lambda_i = 0.48 \frac{\left(\frac{N_i}{Z}\right)^{\frac{2}{3}}}{Z^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{1}{7} \frac{N_i}{Z}\right)} a_0 \quad (6.7)$$

ここで N_i は i 番目の構成原子が持つ束縛電子の数、 Λ_i は束縛電子による核電荷の遮蔽の効果の大きさを示す遮蔽距離である。一方、Kaneko [11] は、式(6.7)で与えられる遮蔽距離では束縛電子による核電荷の遮蔽の効果を強く見積もり過ぎているとして、以下の式(6.8)で与えられる遮蔽距離を用いることを提案した。

$$\Lambda_i = 0.6269 \frac{\left(\frac{N_i}{Z}\right)^{\frac{2}{3}}}{Z^{\frac{1}{3}} \left(1 - \frac{1}{7} \frac{N_i}{Z}\right)} a_0 \quad (6.8)$$

この式は、Thomas–Fermi–Moliere (TFM)の原子モデルから得られるものであり、BK モデルによって与えられている遮蔽距離の式(6.7)の係数を 0.48 から 0.6269 に置き換えることで与えられる。本章では、式(6.8)の遮蔽距離と式(6.6)の電荷密度を用いて、2 量体クラスターに対するグリシンの電子的阻止能を計算した。

6.3.2 他の阻止能モデルとの比較

まず、第5章の5.3.2節と同様に、物質中でのクラスター構成原子の原子当たりの平均電荷の計算結果を示す。表6.3は、クラスター構成原子の原子当たりの平均電荷を、入射エネルギーの関数として示した結果である。入射クラスターは2量体であり、2つの構成原子の位置関係は等価である。そのため2つの構成原子の平均電荷は等しくなるので、表にはその値を示している。原子当たりの平均電荷は入射エネルギーの増加に従って増加しており、単原子イオンの速度依存性 [76] と同様の傾向が見られている。阻止能の計算で用いる構成原子の束縛電子数 N は、5.3.2節と同様に、平均電荷 Q から $N = Z - Q$ という関係を用いて求めた。

次に、本研究で行った阻止能の計算結果を、他のモデル計算で求めた計算結果と比較する。図6.2に入射エネルギーの関数として得られた電子的阻止能の計算結果を示す。横軸は C_2 の入射エネルギーを、縦軸は C_2 に対するグリシンの阻止能をそれぞれ示している。図中のハッチがかかった領域が、今回実験で用いたクラスタービームのエネルギー領域である。This work (TFM)は、入射クラスター構成原子の束縛電子による遮蔽距離を式(6.8)で計算した時の結果である。比較のため、遮蔽距離を式(6.7)で計算した際の電子的阻止能の計算結果をThis work (BK)として示す。入射クラスターの分子軸配向については、ランダムな配向を仮定した。両者の結果を比較すると、このエネルギー領域ではどちらの計算結果も入射エネルギーの増加に伴って増加している。一方、BKモデルによる遮蔽距離を使用したときの計算結果は、TFMモデルによる遮蔽距離を使用した結果よりも値が小さくなっている。これは、BKモデルでは束縛電子による遮蔽の効果を強く見積もり過ぎていることに起因している。本計算手法で得られた阻止能の値とその入射エネルギー依存性の結果の妥当性を検討するため、従来の単原子に対する阻止能の計算手法を用いた計算も行い、それによって得られた値をクラスターサイズ倍（今回の場合は2量体なので2倍）した値

表 6.3 計算されたクラスター構成原子の原子当たりの平均電荷

Incident energy of C_2^+ projectiles (MeV)	Average charge per atom Q
2.0	2.01
2.4	2.18
2.8	2.34
3.6	2.60

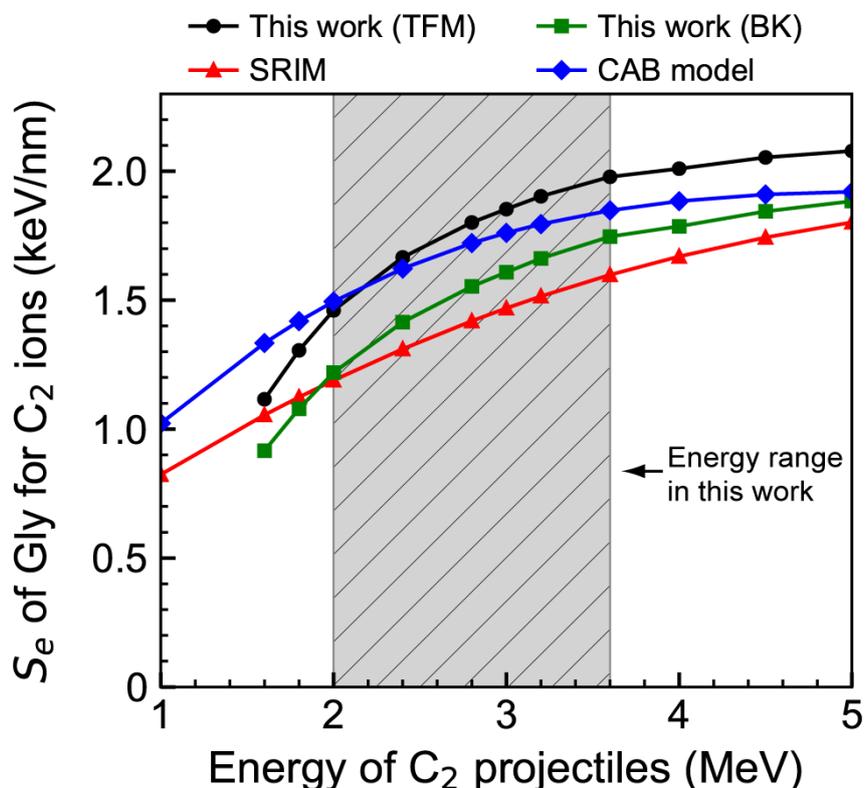


図 6.2 異なる阻止能モデルによる計算で得られた、C₂イオンに対するグリシンの阻止能の比較（配向：ランダム）

との比較を行った。比較のために行った計算は、SRIM コード [93] による計算と Core-and-Bond (CAB)モデル [95] による計算の二種類である。SRIM による計算では、グリシン標的の組成比と密度のみを考慮に入れ、標的分子内の結合による補正を考えず Bragg の加法則のみから阻止能を求めた。一方、CAB モデルではグリシン分子の組成に加え、分子に含まれる化学結合の効果も考慮に入れて阻止能の計算を行った。CAB モデルによる計算の詳細は、付録 B に示す。図 6.2 から、両者とも入射エネルギーに対して阻止能が増加する傾向となっており、今回の誘電関数法を用いた計算結果の傾向と同じであることがわかる。また、SRIM による計算結果よりも CAB モデルによる結果の方が大きな値になっている。これは、標的分子の結合による阻止能への寄与による違いであり、結合による阻止断面積の分だけ CAB モデルによる阻止能の方が大きくなっているためである。今回行った誘電関数法による計算で得られた値は、この入射エネルギー領域では SRIM および CAB で得られた値のどちらよりも大きな値にな

っている。これは、SRIM と CAB では阻止能におけるクラスター構成原子間の干渉効果（近接効果）を考慮していないのに対し、誘電関数法では干渉項を計算することで近接効果を考慮に入れているためである。

6.3.3 電子的阻止能の入射エネルギーと配向依存性

表 6.4 に、誘電関数法による計算で得られた、C₂ クラスターに対するグリシンの電子的阻止能の結果を示す。結果は入射エネルギーと入射クラスターの分子軸配向（ランダム、平行、垂直）の関数として表されている。表から、配向に依らず阻止能は入射エネルギーとともに増加している。これは 6.3.2 節の図 6.2 で示した SRIM や CAB モデルによる計算結果と同様の入射エネルギー依存性である。また、配向依存性に着目すると、全ての入射エネルギーにおいて、配向によって阻止能の値が異なる結果になっており、いずれも垂直 > ランダム > 平行の順番の大小関係になっている。この大小関係は、先行研究で計算されている 1.0 MeV C₂⁺ のアモルファス炭素中でのエネルギー損失における、分子軸配向依存性の結果と同じ関係になっている [12]。表 6.4 に阻止能の計算結果を示す。表 6.4 の結果は、6.5 節において二次イオン収量とエネルギー付与量の関係について考察する際に使用する。

表 6.4 誘電関数法によって計算された C₂ クラスターに対するグリシンの電子的阻止能の入射エネルギーと配向依存性

Incident energy of C ₂ ⁺ projectiles (MeV)	S _e (keV/nm)		
	Random	Parallel	Perpendicular
2.0	1.46	1.20	1.52
2.4	1.67	1.32	1.72
2.8	1.80	1.48	1.87
3.6	1.98	1.76	2.00

6.4 実験結果

6.4.1 出射したクラスター分解片の空間分布と電荷分布

図 6.3 に、各入射エネルギーにおける、薄膜透過 Coulomb 爆発法で得られたクラスター分解片の二次元的な空間分布の積算像を示す。横軸と縦軸はそれぞれ、CMOS カメラの X 軸と Y 軸のピクセル数に対応している。それぞれの円形

の分布は出射したクラスター分解片 C^{q+} の電荷 q に対応しており、図中にそれぞれに対応するイオンの価数を示している。6.2 節で述べた通り、静電ディフレクタの電場は上向きにかけられているので、上に行くほどイオンの電荷が高くなる結果が見られている。また、一番上のスポットの上半分に見える陰は、静電ディフレクタの上側の電極にビームが衝突してできたものと考えられる。図から、出射クラスター分解片の空間分布および荷電分布の特徴は、入射エネルギーに依存して変化していることがわかる。まず空間分布についてみると、円形の分布の半径は、入射エネルギーが大きくなるほど小さくなっていることがわかる。これは、入射エネルギーが高くなると、(1)検出器に達する時間が短くなり、それに伴い Coulomb 爆発による検出器面上の広がりが小さくなるため、(2) 薄膜中で原子と散乱して進行方向の向きを変えられる散乱断面積が小さくなるため、という 2 つの要因によって起こっていると考えられる。一方、電荷分布の特徴について着目すると、電荷分布は入射エネルギーが大きくなるほど、高い価数の割合が高くなっていくことがわかる。この傾向は、Marion and Young [76] が示した物質中における炭素原子イオンの電荷分布の傾向と同じである。

図 6.3 で得られた積算分布から、どの円の位置に検出されたかによって分解

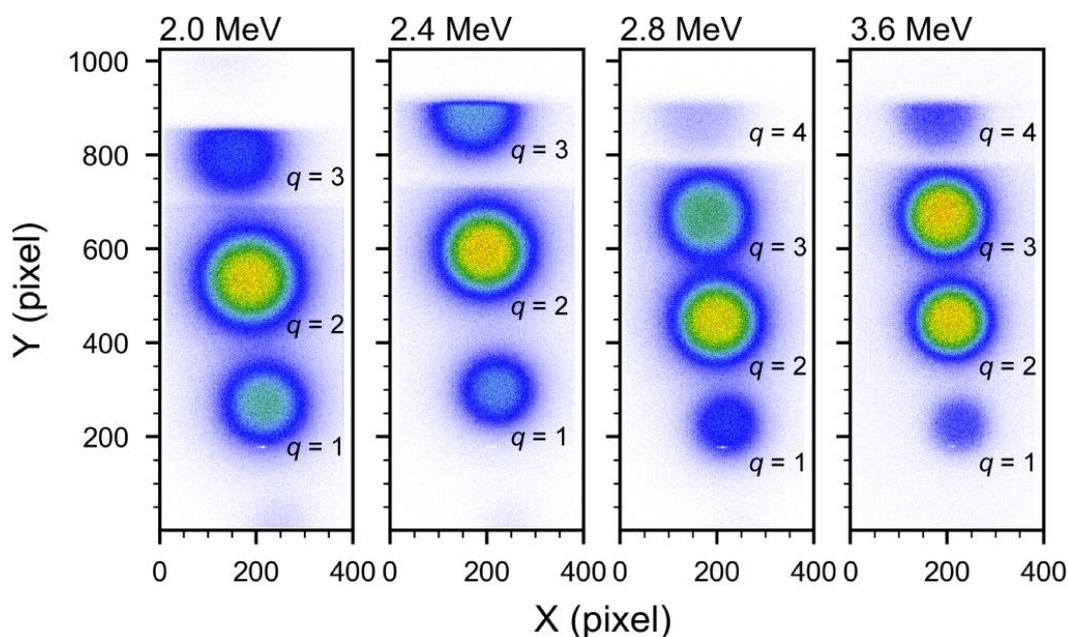


図 6.3 薄膜透過 Coulomb 爆発法による入射エネルギー毎のクラスター出射分解片の二次元積算像

片イオンの価数が同定できるため、各価数に対応する円状の領域に対して ROI (Region of Interest) をかけてリストデータを解析することで、入射クラスター C_2^+ がどのような価数の出射分解片のペア (C^{q_1+}, C^{q_2+}) として標的薄膜を出射したかを知ることができる。図 6.4 は、リストデータの解析により得られた、出射分解片の価数ペアの分布を示している。横軸は出射分解片の電荷ペア (q_1, q_2) を、縦軸は出射分解片全体に対するその電荷ペアが占める割合を示している。また、3 種類の異なる棒グラフはそれぞれのクラスター分子軸配向 (ランダム、平行、垂直) に対する出射電荷分布を表している。出射分解片の価数分布は、入射エネルギーに対して強い依存性を示している。まず、2.0 MeV の結果についてみると、(2, 2)、(1, 2) のペアが最も多くの割合を占めている。エネルギーを 2.4 MeV に増加させると、2.0 MeV では少なかった (2, 3) ペアの割合が増加している。エネルギーを 2.8 MeV に増加させると、(2, 2) ペアと (2, 3) ペアの大小関係が逆転し、(2, 3) ペアが最も多くの割合を占めるペアとなる。このエネルギーから、4 価のイオンを含む (2, 4)、(3, 4) ペアが出現し始める。3.6 MeV までエネルギーを増加させると、(2, 3) および (3, 3) ペアが最も多い電荷ペアとなる。また、3 つの配向に対する電荷ペア分布を比較すると、電荷ペアの分布はわずかに配向に依存している。

これらの電荷分布から、電荷状態の入射エネルギー依存性と分子軸配向依存性を詳しく調べるため、以下の式(6.9)を用いて出射分解片の平均電荷 \bar{q} を求めた。

$$\bar{q} = \sum_{q_1, q_2, q_1 \geq q_2}^4 \frac{1}{2} f_{q_1 q_2} (q_1 + q_2) \quad (6.9)$$

$f_{q_1 q_2}$ は図 6.4 の縦軸に示されている、全体に占める電荷ペア (q_1, q_2) の収量の割合である。求められた原子あたりの平均電荷 \bar{q} の結果を表 6.5 に示す。誤差の見積もりは、積算したイベント数の統計誤差を考慮して行った。平均電荷は入射エネルギーの増加に伴って増加する傾向にある。また、分子軸配向に対して、出射粒子の平均電荷は弱い依存性を示しており、いずれのエネルギーにおいても、平行 \geq ランダム \geq 垂直という大小関係にある。この大小関係は、第 4 章で得られた出射電荷の分子軸配向依存性の大小関係と一致している。

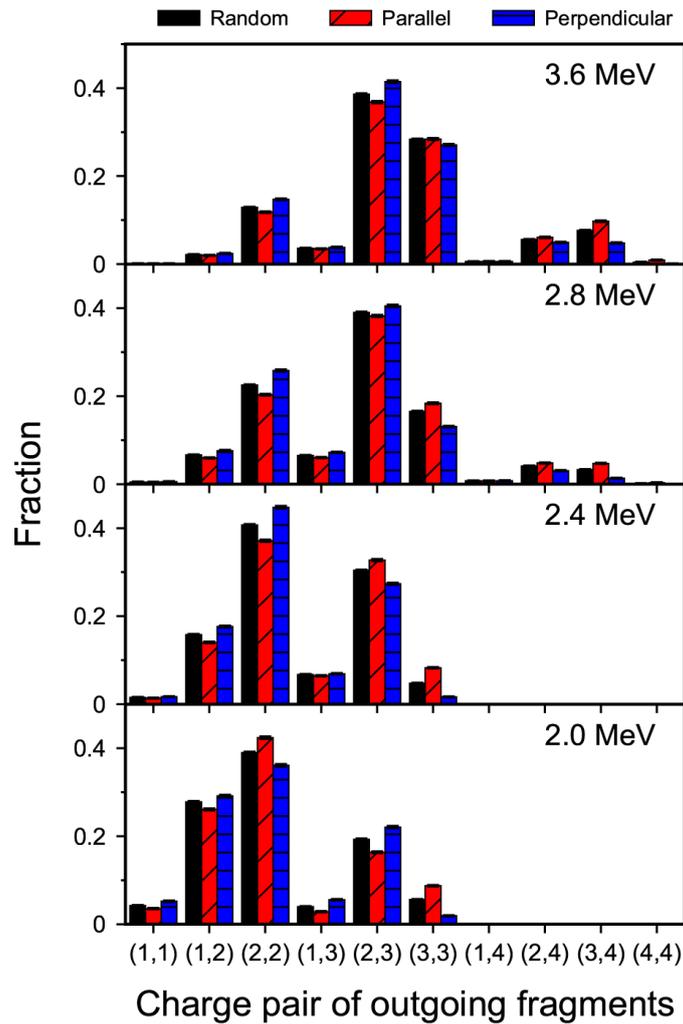


図 6.4 測定された出射クラスター分解片の電荷ペア分布と入射エネルギー及び分子軸配向との関係

表 6.5 出射分解片の平均電荷の入射エネルギー及び分子軸配向依存性

Incident energy of C_2^+ projectiles (MeV)	Average charge of outgoing fragments		
	Random	Parallel	Perpendicular
2.0	1.97 ± 0.02	2.00 ± 0.03	1.93 ± 0.04
2.4	2.11 ± 0.02	2.16 ± 0.04	2.05 ± 0.04
2.8	2.42 ± 0.01	2.47 ± 0.03	2.34 ± 0.02
3.6	2.65 ± 0.02	2.69 ± 0.04	2.59 ± 0.03

6.4.2 二次イオン質量スペクトルにおける入射クラスターのエネルギーと配向依存性

図 6.5 は、 C_2^+ 衝撃によってグリシン薄膜標的から前方に放出された正の二次イオンの飛行時間質量スペクトルを、入射エネルギー毎に示している。縦軸は、入射クラスターの数で規格化された二次イオンの強度を示している。下の横軸は、F-MCS のチャンネルを表しており、二次イオンの飛行時間に対応している。上の横軸は、飛行時間と既知のピークによって校正された二次イオンの質量電

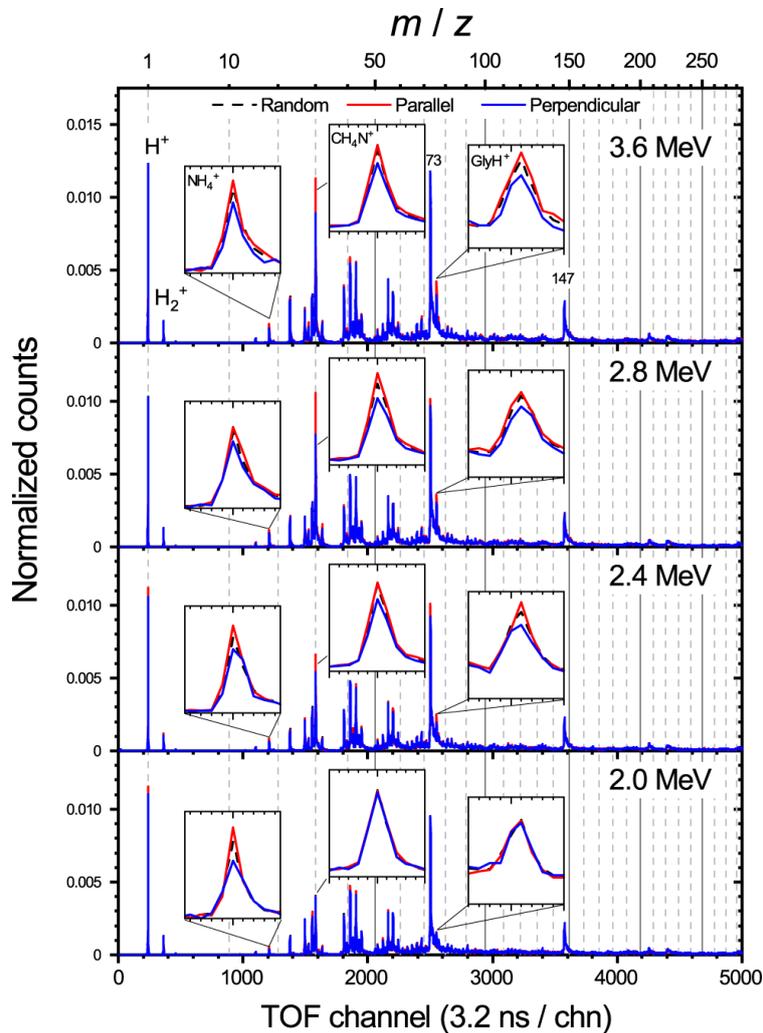


図 6.5 入射クラスターのエネルギーおよび分子軸配向毎に示されたグリシン薄膜から前方に放出された正の二次イオンの飛行時間質量スペクトル (黒線：ランダムな分子軸、赤線：ビーム軸に対して平行な分子軸、青線：ビーム軸に対して垂直な分子軸)

荷比 m/z を示している。また、3つの線は入射クラスターの分子軸配向の違いを示している（黒線：ランダム、赤線：平行、青線：垂直）。様々な種類の二次イオンがピークとして観測されている。顕著なピークの中には、グリシンに由来するものとそれ以外のものが含まれている。グリシンに由来する二次イオン種は、プロトン化したグリシンの親イオン GlyH^+ ($m/z = 76$)、 $\text{C}-\text{C}_\alpha$ 結合の開裂によって生成したメチレンアミンカチオン CH_2N^+ ($m/z = 30$)、およびアンモニウムカチオン NH_4^+ ($m/z = 18$)である。それ以外のものとしては、水素イオン H^+ とその分子イオン H_2^+ などがある。また $m/z = 73$ および 147 に見えているピークは、潤滑油として工業的に頻繁に利用される分子であるポリジメチルシロキサン由来の二次イオンのピークであることが分かっている [81]。第5章でも述べた通り、グリシンを標的とした SIMS に関する他の研究において、ポリジメチルシロキサン由来の物質は検出されておらず、これらの物質は薄膜標的の作製、蒸着、あるいは保存の際に大気から付着した汚染物質に由来するものであると推測される。以下では、生成機構が明確にわかっているグリシン由来の3種類の二次イオン種である、 GlyH^+ 、 CH_2N^+ 、 NH_4^+ に対して、その収量の分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性について述べる。図 6.5 の挿入図は、これら3種類の二次イオン種に対応するピークの拡大図を示している。ピークの高さは入射クラスターの分子軸配向の違いにより異なっている。また、2.0 MeV のときにはこれら配向による違いはあまり見られないのに対し、3.6 MeV ではこれらの差がより顕著に見られることから、分子軸配向による効果は入射エネルギーに依存することがわかる。

6.4.3 二次イオン収量における入射クラスターのエネルギーと配向依存性

二次イオン収量における入射クラスターの分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性について詳細に調べるため、図 6.5 で示したグリシン由来の3種類の二次イオン種に対応するピークを積分し、二次イオン収量をプロットした。図 6.6 に、プロットした結果を示す。横軸は C_2^+ ビームの入射エネルギー、縦軸は積分によって得られた各二次イオンの収量を示している。入射クラスターの各分子軸配向に対応するデータは異なる記号でプロットされており、黒い丸はランダム、赤い三角はビーム軸と平行、青い菱形はビーム軸と垂直な分子軸配向に対する結果を示している。まず、収量の入射エネルギー依存性について着

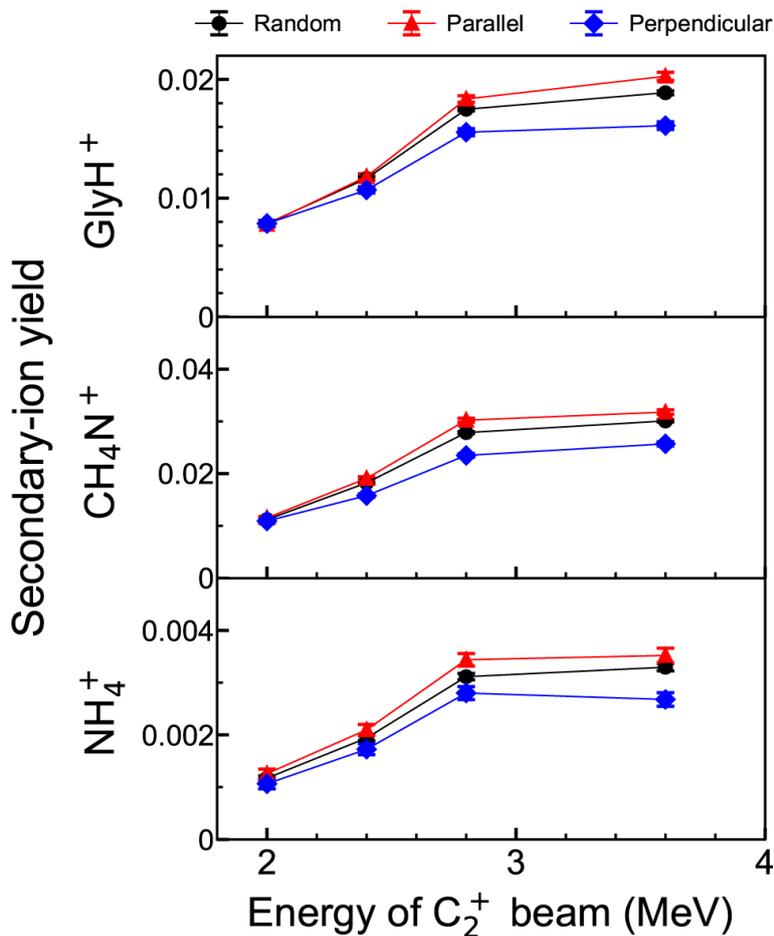


図 6.6 グリシン由来の二次イオン種 (GlyH⁺、CH₄N⁺、NH₄⁺) に対する二次イオン収量の入射エネルギーおよび分子軸配向依存性 (黒丸：ランダム、赤三角：平行、青菱形：垂直)

目すると、収量は入射エネルギーに対して増加する傾向にある。さらに、増加の割合は入射エネルギーが高くなるにつれて緩やかになる傾向となっている。一方で、収量の分子軸配向依存性に着目すると、全てのイオン種において、ビーム軸と平行な分子軸のときの収量の方が、垂直な分子軸のときの収量よりも大きくなるという傾向が見られている。またランダムな配向のときの収量は、これら 2 つの収量の間を取る。さらに、このような分子軸配向の違いによる効果は、入射エネルギーが大きくなるほど顕著になっている。すなわち、入射エネルギーが 2.0 MeV のときは、全ての分子軸配向においてほぼ同じ収量を示しているのに対し、3.6 MeV のときでは、平行な時の収量が垂直な時の収量

よりもおよそ 1.2–1.3 倍大きくなっている。このことから、高速クラスター誘起二次イオン放出過程における分子軸配向効果は、入射エネルギーに強く影響を受けることが示唆される。

6.5 考察

6.5.1 二次イオン収量の電子的阻止能依存性

図 6.6 に示した二次イオン収量における入射分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性について考察する。これまでのクラスタービーム誘起二次イオン放出に関する研究では、二次イオン収量は電子的阻止能のべき乗 S_e^β と相関を持つことが報告されている [29,33]。しかし、これらの先行研究において、クラスター粒子に対する阻止能は、同じ速度の単原子イオンに対する阻止能の単純な構成原子数倍であるとして取り扱われている。このような取り扱いには、クラスター粒子のエネルギー損失における近接効果を考慮していないといった問題がある。本研究では、6.3 節で述べた通り、誘電関数法に基づいてクラスターに対する阻止能を計算しており、これらの計算の中でクラスター構成原子同士の干渉項も含めて計算しているため、近接効果を考慮に入れた取り扱いになっている。

エネルギー付与量と二次イオン収量との関係を調べるため、計算によって求めた電子的阻止能（表 6.4）を用いて、二次イオン収量の電子的阻止能依存性について調べた。図 6.7 は、グリシン由来の各二次イオン種に対する収量と電子的阻止能の関係を示した結果を表している。横軸は計算によって求めた電子的阻止能、縦軸は二次イオン収量であり、両対数スケールで示されている。プロットが両対数グラフ上で同一直線状に乗っていることから、二次イオン収量は電子的阻止能のべき乗に比例して増加していることがわかる。この直線の傾きはべき乗の指数 β に対応しているため、この傾きをフィッティングで求めることで、 β を求めることができる。フィッティングによって得られた β の値を図中に示している。 β はそれぞれの二次イオン種およびクラスター分子軸配向に対して求めた。 β の値は、二次イオン種や分子軸配向に依らず約 2.3–2.4 となった。二次イオン収量の電子的阻止能依存性におけるべき乗の値は、二次イオンの生成過程に対応していることが知られている [53,54,94]。このことから、二次イオンの生成過程はイオン種や分子軸配向には寄らないことが示唆される。今回得られた $\beta = 2.3–2.4$ という値は、thermal spike モデルから導かれる $\beta = 2$

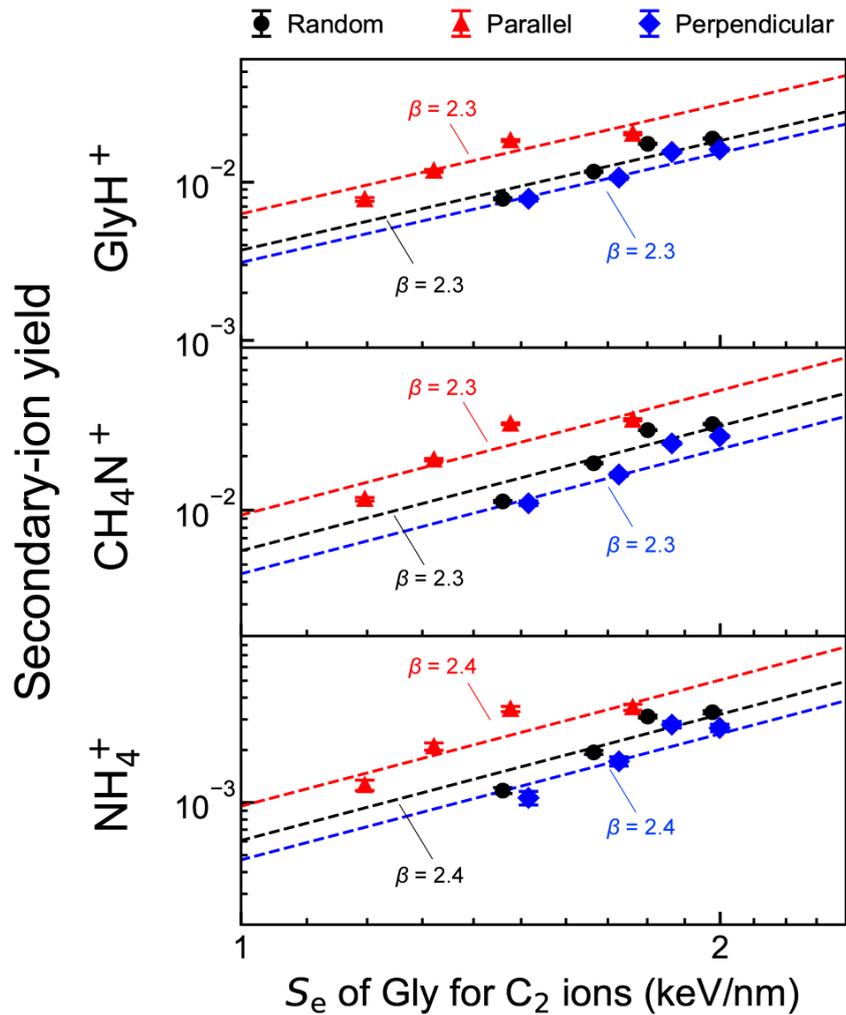


図 6.7 グリシン由来の二次イオン種 (GlyH^+ 、 CH_4N^+ 、 NH_4^+) に対する二次イオン収量の電子的阻止能依存性

という値に近い [54]。しかし、thermal spike モデルは中性粒子を含んだスパッタ収量における電子的阻止能依存性を説明するモデルであるため、今回の二次イオン収量における電子的阻止能依存性が thermal spike モデルによって説明されると結論付けることはできない。

一方、収量の絶対値は入射クラスターの分子軸配向ごとに異なっており、その大小関係は、平行 > ランダム > 垂直という関係となっている。これは、同じ電子的阻止能同士で比較した場合であっても、ビーム軸と平行な分子軸を持つクラスターは垂直な分子軸を持つものよりも二次イオンをより多く生成するということを意味している。従来の単原子イオン照射誘起二次イオン放出過程に

においては、電子的阻止能のみで二次イオン収量の絶対値までスケージングができていた。このことから、クラスター誘起二次イオン放出過程においては、エネルギー付与量以外にも二次イオン収量に影響を与えるパラメータが存在することが予想される。

6.5.2 トラック構造と二次イオン収量との関係

前節で、二次イオン収量は電子的阻止能だけでなく、入射クラスターの分子軸配向にも依存することが明らかになったことから、二次イオン収量はエネルギー付与量だけではなく、エネルギー付与領域の幾何学的な構造によっても支配されていることが予想される。高速クラスターによってエネルギー付与を受ける領域の幾何学的な構造について考察するため、まず個々のクラスター構成原子が作るエネルギー付与領域について考える。高速イオン衝突によってエネルギー付与を受けるこれらの円筒状の領域はイオントラックと呼ばれており、イオントラックの構造を特徴づけるパラメータとして、トラック半径が挙げられる。単原子イオン照射によるイオントラックの形成については多くの先行研究があり、それらによると単原子のイオンビームが作るイオントラック半径 r_t は、

$$r_t = 0.67(E/M)^{\frac{1}{2}} \text{ (nm)} \quad (6.10)$$

で与えられる。ここで E (MeV)、 M (amu) はそれぞれ、入射イオンのエネルギーと質量を表している。この式(6.10)を用いて、本研究の条件において、クラスター構成原子 1 つが作るトラックの半径を計算する。一方、クラスターによって作られるイオントラックの構造においては、個々の構成原子が作るトラックの半径だけではなく、それらのトラック同士の距離や位置関係も重要な幾何学的パラメータとなる。トラック同士の距離は、分子軸配向とクラスター構成原子間の核間距離によって決まるため、薄膜出射時のクラスター構成原子間の核間距離についても計算した。薄膜出射時のクラスター構成原子の核間距離を計算する際には、 C_2^+ クラスターの初期核間距離を 1.27 \AA [75]、標的膜厚をアモルファス炭素 5 nm 、グリシン 8 nm と仮定し、核間距離を広げる要素として、構成原子同士の間働く Coulomb 斥力と標的薄膜の原子との多重散乱を考慮した。Coulomb 斥力の計算の際には、各構成原子同士がその速度での物質中での平衡電荷に達していると仮定した。また多重散乱による広がり、SRIM コードに

表 6.6 2量体クラスターによって生成するイオントラックの幾何学的パラメータ

Incident energy of C_2^+ projectile (MeV)	Track radius r_t (nm)	Internuclear distance between cluster constituents d (nm)
2.0	0.19	0.19
2.4	0.21	0.18
2.8	0.23	0.18
3.6	0.26	0.18

よるモンテカルロシミュレーションにより計算した [93]。表 6.6 に、入射エネルギー毎に計算した、クラスター構成原子が作るイオントラックの半径とクラスター構成原子同士の核間距離の値を示す。イオントラックの半径は入射エネルギーの平方根に比例して大きくなるのに対して、構成原子同士の核間距離は、このエネルギー領域では入射エネルギーにはあまり強く依存しないという結果が得られた。これは、入射エネルギーが高くなると、(1)平衡電荷が高くなり Coulomb 斥力が強くなるという効果、(2)標的との散乱断面積が減少するという効果、(3) 初期運動量と Coulomb 斥力によって得られる運動量との幾何学的な関係による効果、という複数の効果が競合したためである。トラック半径と核間距離の大小関係に着目すると、このエネルギー領域ではトラック半径が核間距離以上となっており、2つのクラスター構成原子が作るイオントラック同士が重なり合う。また、入射エネルギーが高くなるにつれてトラック半径が大きくなっているため、重なるの度合いもより強くなっていると考えられる。先に述べた通り、トラックの重なるの度合いは入射クラスターの分子軸配向と核間距離の関数となる。図 6.8 は、分子軸配向と核間距離、およびトラックの重なるの関係を示したモデル図である。ビーム軸に対して平行あるいは垂直な分子軸を持つビームが、標的薄膜内部でイオントラックを生成し、出射面から出射している様子を示している。イオントラックは図で示されている通り、クラスターの分子軸配向に応じて異なる形状を持つと考えられる。平行な分子軸を持つ場合、2つの構成原子は標的に対してほぼ同じ場所に入射するため、両者の作るイオントラックが完全に重なるような構造になる。一方で垂直な分子軸の場合には、構成原子間の核間距離 d の分だけ離れた場所に入射するため、互いのイオントラックの一部のみが重なるような構造となる。トラック同士の重なるの度合いを特徴づけるため、トラックが重なっている部分の断面積 σ_{ovl} につ

いて考えていく。図中のイオントラックの断面のうち、斜線で示した部分が σ_{ovl} を図示している。平行な分子軸の時にはトラックの断面積全てが σ_{ovl} であり、一方で垂直な分子軸の時にはトラックの重なっている一部が σ_{ovl} となっている。表 6.7 に、入射エネルギーおよび分子軸配向ごとの σ_{ovl} の計算結果を示す。入射エネルギーが高くなるほど、トラックの重なる領域の面積は入射エネルギーとともに高くなっており、また分子軸が平行な時の重なり面積は、垂直な時の重なる面積よりも 1.6 ~ 2.4 倍大きくなっている。この傾向は、二次イオン収

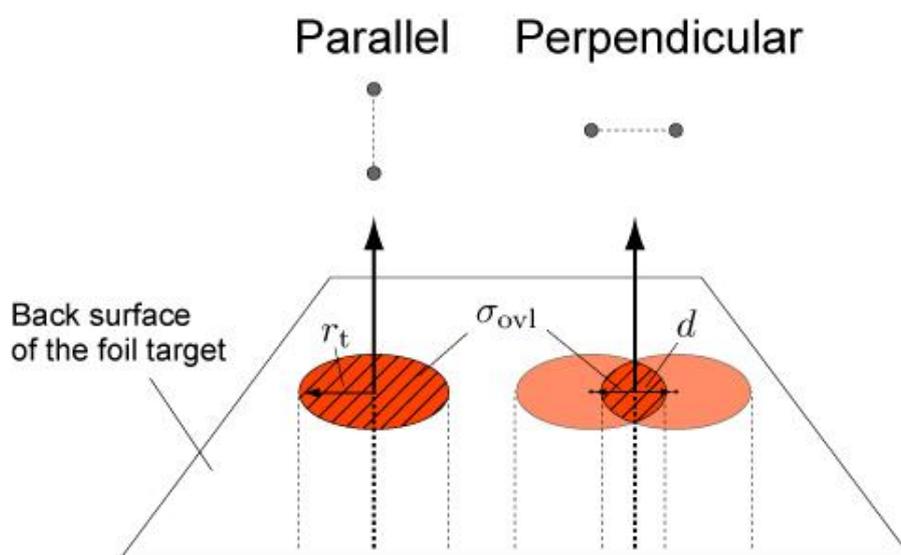


図 6.8 分子軸配向とイオントラックの重なり関係を示したモデル図

表 6.7 2量体クラスターによって生成されるトラックの重なる領域の面積

Incident energy of C_2^+ projectile (MeV)	Cross-sectional area of track overlap σ_{ovl} (nm ²)	
	Parallel	Perpendicular
2.0	0.12	0.05
2.4	0.14	0.07
2.8	0.16	0.09
3.6	0.21	0.13

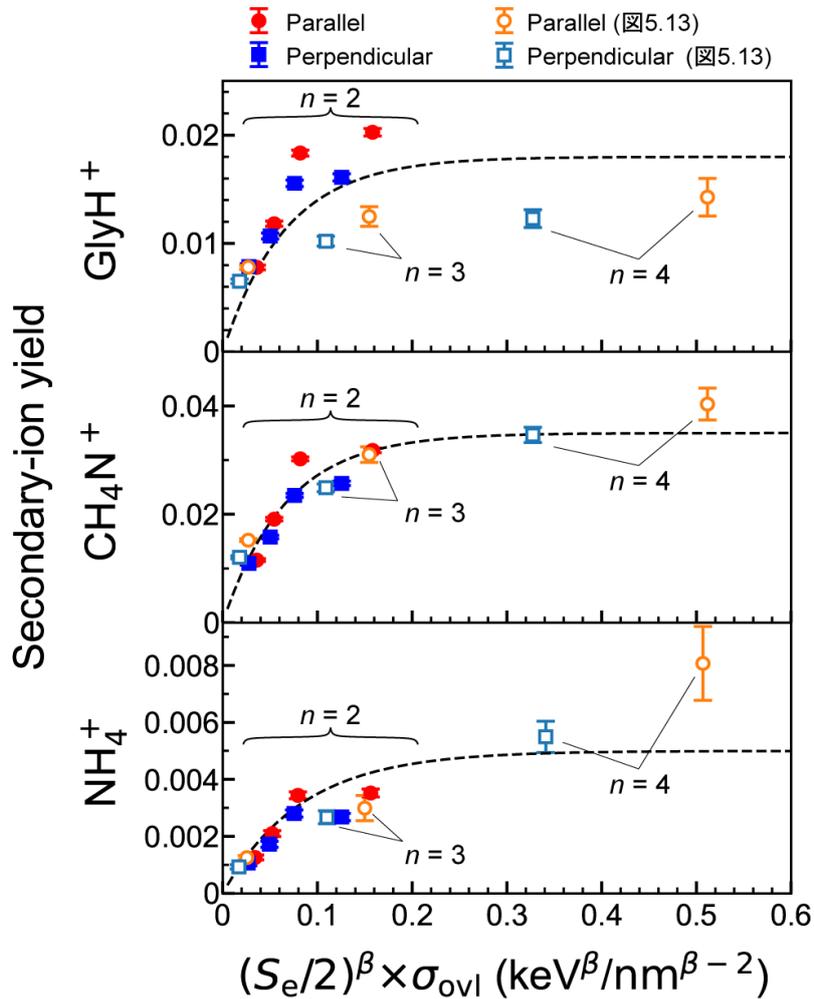


図 6.9 グリシン由来の 3 つの二次イオン種 (GlyH^+ 、 CH_4N^+ 、 NH_4^+) に対する二次イオン収量とトラック同士が重なる領域の面積およびエネルギー付与を含めたユニバーサルな関係

量の入射エネルギー依存性および配向依存性と類似しており、重なり領域の面積が二次イオン収量と関連していることを示唆している。そこでトラックの重なり領域に付与されたエネルギーと面積の両方が二次イオン生成に大きく関わっていると考え、これら両方を含む、 $(S_e/2)^\beta \times \sigma_{ovl}$ という量を考える。ここで S_e にかかっている $1/2$ というファクターは、トラックの中に付与するエネルギーと外に付与するエネルギーが等しくなるという等分配則 (equipartition rule) の要請から来るものである [57]。図 6.9 は、二次イオン収量と $(S_e/2)^\beta \times \sigma_{ovl}$ との関係を示した図である。赤い丸が平行な分子軸、青い四角が垂直な分子軸の時に対

応している。 β の値には、図 6.7 のフィッティングで二次イオン種ごとに求めた値を用いた。図 6.9 を見ると、データは配向に依らず、図の点線で示した一つの曲線上に乗ることから、二次イオン収量と $(S_0/2)^\beta \times \sigma_{\text{ovl}}$ には明確な相関があることがわかる。2 量体の結果に加え、第 5 章で示した 2、3、4 量体直鎖クラスターの結果についても同じモデルで考える。ただし、3 量体と 4 量体の分子軸が平行な場合には、3 つ以上のトラックが重なる。これらのトラック同士の組み合わせを取り扱うために、トラックの重なり領域の面積 σ_{ovl} に対して、重なっている 2 つのトラックの組み合わせの数である ${}_n\text{C}_2$ を乗じた。ここで n は重なっているトラックの数である。すなわち、3 つのトラックが重なっている領域の面積は $3\sigma_{\text{ovl}}$ 、4 つのトラックが重なっている領域の面積は $6\sigma_{\text{ovl}}$ であるとして、図 6.9 にプロットした。橙色の丸が平行、水色の四角が垂直な分子軸配向についてのプロットを示している。図から、大きなクラスターサイズまで含めて、広い範囲の $(S_0/2)^\beta \times \sigma_{\text{ovl}}$ で同じ曲線でスケールアップできていることがわかる。第 5 章では、二次イオン収量とエネルギー付与密度 S_0/A_t に相関があることを示した。しかし、第 5 章では単原子あたりの入射エネルギーは一定であり、入射エネルギー依存性については議論していなかったため、第 5 章でのモデルは入射エネルギー依存性を考慮に入れていない限定的なものである。それに対して本フォーマリズムは、異なる入射エネルギーに対するデータも含めて一つの曲線で説明できることから、より広い範囲で成り立つものと考えられる。

6.6 まとめ

本章では、構成原子数が 2 個である炭素クラスター C_2^+ 照射によるグリシン薄膜からの電子励起二次イオン放出過程において、入射クラスターの分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性について調べた結果を示し、その要因について議論した。2.0–3.6 MeV C_2^+ クラスターをグリシン薄膜に照射し、クラスターの分子軸の向き（ビーム軸に対して平行か垂直か）とグリシン薄膜標的から放出される二次イオンを測定した。測定結果から、入射エネルギーおよび分子軸配向の違いが、グリシン由来の二次イオン GlyH^+ 、 CH_4N^+ 、 NH_4^+ の収量に与える影響について調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- (i) 二次イオン収量は入射エネルギーの増加に伴い増加した。
- (ii) ビーム軸に平行な分子軸を持つビームの方が垂直な分子軸を持つビームよ

- りも二次イオンをより多く生成する傾向にあることが分かった。
- (iii) 平行な分子軸に対する二次イオン収量と垂直な分子軸に対する二次イオン収量の差は、入射エネルギーの増加に伴い顕著になる傾向がある。これは、クラスター構成原子同士が作るトラックの重なりが、高エネルギーでより顕著になることに起因すると考えられる。
- (iv) C_2 クラスターに対するグリシンの電子的阻止能を、入射エネルギーおよび分子軸配向の関数として、誘電関数法に基づいて計算した。二次イオン収量は、電子的阻止能のべき乗に比例して増加し、そのべき指数 $\beta = 2.3 - 2.4$ であった。
- (v) 入射クラスターの構成原子が作るイオントラック同士が重なってできる領域の面積を σ_{ovl} とすると、二次イオン収量は、 $(S_0/2)^\beta \times \sigma_{ovl}$ という量と相関を持つことが、明らかとなった。この相関は、2量体だけではなく3量体や4量体などのより大きなクラスターに対しても成り立つ。このことから、このモデルは広いクラスターサイズに対して成り立つような普遍的なモデルであることが示唆された。

第7章 総括

本研究では、原子数が 2-4 個からなる少数クラスターを MeV エネルギー領域まで加速することで得られる高速クラスターイオンビームについて、これまで未解明な点が多かった、分子軸配向や幾何学的構造といったクラスターの立体的な特徴の違いが、物質との電子励起相互作用に及ぼす影響について、実験的に解明することを目的とした。具体的には高速クラスタービームとアミノ酸薄膜との衝突相互作用において、電子励起によって表面から放出される正の二次イオンの種類および収量に対して、入射クラスターの分子軸配向および幾何学的構造依存性を調べた。入射クラスターの立体的な特徴は、薄膜透過時に Coulomb 爆発で広がっていくクラスター分解片の位置を測定する Coulomb 爆発法を用いて決定した。分解片の検出には、蛍光アノード型 Microchannel plate (MCP) 検出器および CMOS カメラを使用した。薄膜から出射した分解片を、平行平板型静電ディフレクタを用いて偏向させることで、偏向の大きさから分解片イオンの情報も取得した。また、クラスタービーム衝突によってアミノ酸薄膜から前方（ビーム出射側）に放出される二次イオンの種類および収量の測定には、透過型二次イオン質量分析法を用いた。質量分析には直管型の飛行時間型質量分析計を使用した。薄膜透過 Coulomb 爆発法と二次イオン質量分析法の同時測定を行うため、LabVIEW による CMOS カメラの制御と Fast Multi-Channel Scaler (F-MCS: MCS6A) による飛行時間測定を組み合わせ、衝突イベントの情報を 1 イベント毎に逐次的に記録することができる同時計測システムを構築した。得られた主要な成果は以下の 3 点である。

(i) 二次イオン放出における高速 2 原子クラスターの配向依存性

3.6 MeV C_2^+ ビームとフェニルアラニン薄膜との衝突において、入射クラスターの分子軸配向の違いが二次イオン収量に与える影響について調べた。入射クラスターの分子軸配向は単純な Coulomb 爆発モデルを仮定して、MCP 上で検出された 2 つの分解片の検出位置の距離から決定した。得られた二次イオン種について、フェニルアラニン由来のものは、アンモニウムイオン NH_4^+ ($m/z = 18$)、芳香環を含む分解片である $C_6H_5^+$ ($m/z = 77$)、 $C_7H_7^+$ ($m/z = 91$)、 $C_8H_7^+$ ($m/z = 103$)、C-C $_{\alpha}$ 結合の開裂により生成する $C_8H_8NH_2^+$ ($m/z = 120$)、およびプロトン化した親イオン $PheH^+$ ($m/z = 166$)である。これらの二次イオンについて、収量と入射分子軸配向との相関を調べたところ、入射クラスターの分子軸がビーム

進行方向と平行な時の方が、ビーム進行方向に対して垂直な時と比較して、収量が約 1.06–1.14 倍高くなることが分かった。平行なときと垂直なときの二次イオン収量の比は、二次イオン種に依らずほとんど同じであることから、これらフェニルアラニン由来の二次イオンは全て同じ生成過程によって生じていることが示唆された。この配向依存性の起源について調べるため、配向ごとの出射分解片の平均電荷について調べたところ、分子軸がビーム軸と平行な時の方が垂直な時よりも、約 1.08 倍高くなることが分かった。このことから、二次イオン収量が配向に依存するのは、クラスターの出射分解片の電荷が配向に依存しているためであることが示唆された。

(ii) 二次イオン放出における高速クラスターの配向と構造依存性

0.9 MeV C_n^+ ($n = 1-4$)ビームとグリシン薄膜との衝突において、二次イオン収量に対して入射クラスターの分子軸配向と幾何学的構造の違いが及ぼす効果について調べた。3 量体および 4 量体の幾何学的構造の種類として、本研究のセットアップで識別可能である直鎖構造と環状構造の 2 種類に着目し、実験結果の解析を行った。また環状構造を持つクラスターの配向については、その分子面がビーム進行方向と垂直になるような配向のみに着目した。これは、本研究のセットアップでは、分子面とビーム進行方向が平行な配向をもつ環状クラスターと直鎖構造クラスターの識別ができないためである。得られた二次イオンの中で、グリシン由来の二次イオンとして、アンモニウムイオン NH_4^+ ($m/z = 18$)、 $C-C_\alpha$ 結合の開裂により生成する CH_4N^+ ($m/z = 30$)、およびプロトン化した親イオン $GlyH^+$ ($m/z = 76$)に着目した。これらの二次イオン収量に対する幾何学的構造依存性を調べたところ、直鎖構造をもつ入射クラスターの方が環状構造をもつものよりも収量が高くなることが分かった。この傾向は 3 量体および 4 量体で共通して見られたことから、より大きなクラスターに対しても成り立つことが示唆される。一方で、直鎖構造を持つクラスターに対して二次イオン収量の入射分子軸配向依存性について調べたところ、入射クラスターの分子軸が進行方向に対して平行な時の方が、垂直な時と比較して収量が高くなることが分かった。この傾向は、2–4 量体のいずれの結果においても見られており、また(i)の結果で見られた傾向とも一致している。直鎖構造を持つクラスターに対して、二次イオン収量の入射クラスターサイズ n 依存性について調べたところ、二次イオン収量は n に対して非線形的に増加し、 n のべき乗に比例して増加していくことが分かった。べき指数 α は二次イオン種および分子軸配向に依

存し、二次イオンの質量が小さいほど、また分子軸配向がビーム軸と平行なほど大きくなることが分かった。エネルギー付与量と二次イオン収量との相関について調べるため、クラスターに対するグリシンの電子的阻止能を、誘電関数法に基づいて計算した。計算で求められた電子的阻止能と二次イオン収量の関係を調べたところ、二次イオン収量は入射クラスターの構造および配向ごとに異なる電子的阻止能依存性を示したことから、二次イオン収量を定めるパラメータとしてエネルギー付与量以外のものが存在することが示唆された。入射クラスターの構造と配向の変化が及ぼす他の効果として、エネルギー付与を受ける空間的な領域であるイオントラック構造の変化も考慮し、トラック領域に付与されるエネルギー密度と二次イオン収量の関係を調べたところ、入射クラスターのサイズ、構造および配向に依らないユニバーサルな相関関係が見られた。このことから、高速クラスター衝突によって発生する二次イオンの収量では、付与されるエネルギーの量だけではなく、そのエネルギー付与を受ける空間的な構造も重要な因子であることが明らかになった。

(iii) 二次イオン放出における高速 2 原子クラスターの配向とエネルギー依存性

2.0 – 3.6 MeV C_2^+ ビームとグリシン薄膜との衝突系において、前方に放出される二次イオン収量における入射クラスターの分子軸配向効果とその入射エネルギー依存性について調べた。二次イオン種については、(ii)と同様にグリシン由来の二次イオンであるアンモニウムイオン NH_4^+ ($m/z = 18$)、 $C-C_\alpha$ 結合の開裂により生成する CH_4N^+ ($m/z = 30$)、およびプロトン化した親イオン $GlyH^+$ ($m/z = 76$)に着目した。二次イオン収量は、入射エネルギーの増加とともに増加した。また、分子軸配向依存性に関してみると、(i)、(ii)の結果と同様に、ビーム軸と平行な分子軸を持つ入射クラスターの方が、垂直な分子軸のものと比較して二次イオン収量を多く生成することが分かった。さらに、分子軸配向の違いによる二次イオン収量の差は、入射エネルギーが大きくなるほどより顕著になることもわかり、高速クラスターイオン照射における分子軸配向効果は、入射エネルギーに強く影響を受けることが分かった。入射エネルギーの影響について詳しく調べるため、(ii)と同様に誘電関数法に基づいて、クラスターに対するグリシンの電子的阻止能を分子軸配向および入射エネルギーの関数として計算し、二次イオン収量との相関を調べた。二次イオン収量の電子的阻止能依存性に着目すると、二次イオン収量は電子的阻止能 S_e に対してべき乗則で非線形的に増加し、べき指数 β は配向および二次イオン種に依らず 2.3–2.4 という値になる

ことが分かった。これは thermal spike モデルから導かれる $\beta=2$ に近い値である。一方で、同じ電子的阻止能に対しても、分子軸配向によって二次イオン収量の絶対値が異なることから、二次イオン収量を定める要因としてエネルギー付与量以外の要因も考えられる。クラスターの分子軸がビーム軸と平行な時に収量が高くなることから、クラスターを構成する個々の原子が作るイオントラック同士が重なる部分の面積 σ_{ovl} も二次イオン収量に寄与していると考え、 $(S_e/2)^\beta \times \sigma_{ovl}$ という量と二次イオン収量との相関を調べた。その結果、 $(S_e/2)^\beta \times \sigma_{ovl}$ と二次イオン収量との間には、入射エネルギーおよび分子軸配向に依らないユニバーサルな関係が成り立つことが見出された。この関係は 3 つ以上のトラックが重なる場合についても、重なり領域の面積の計算方法を拡張することで(ii)の実験結果にも適用できることから、このモデルは入射エネルギー依存性を説明でき、なおかつ大きなクラスターに対しても成り立つような包括的なモデルであるといえる。

以上のように本研究では、MeV クラスターと物質との衝突相互作用において、クラスターの立体的な特徴が二次イオン放出過程に及ぼす効果について調べた。本研究で得られた、クラスタービームの配向と構造が二次イオン放出に及ぼす効果に関する成果は、二次イオン質量分析による表面分子マッピングにおいて、分子軸が配向したビームを一次プローブとすることで、高い収量の二次イオンが生成することから、分析感度の向上などに貢献できることが期待される。またビーム照射による表面改質や微細加工においては、クラスターの配向や構造の違いによってトラック構造が変化することから、表面に形成される構造の形状が変化することも示唆される。さらには配向ビームの高密度エネルギー付与効果を用いた DNA 鎖切断による放射線育種など、数多くの応用研究が挙げられる。このように、高速クラスタービームの配向および構造が及ぼす効果とその応用に関する研究は、今後益々発展していくことが期待される。

付録 A クラスターに対する電子的阻止能の 数値計算コード

高速クラスターイオンに対する阻止能の計算は、第 3 章で述べた誘電関数法 [10,11,44] に基づいて行った。計算は以下の 2 段階に分けて行った。

1. クラスター構成原子に対する平均電荷を計算する
2. 1 で得られた平均電荷の値を用いて数値積分を行い、阻止能の計算を行う

1 では、Kaneko *et al.* の計算フォーマリズムに基づき、各クラスター構成原子の平均電荷に対して自己無撞着場計算を行い、収束した値をその構成原子の平均電荷とした。クラスター構成原子の平均電荷は、図 5.7、図 5.8、および図 5.9 に示す通り、おおむね数回程度の反復回数で解が収束する。2 では、1 で得られた平均電荷から各構成原子が持つ束縛電子の個数を求め、構成原子の電荷密度を Brandt–Kitagawa モデルを仮定して求めることで、阻止能の計算を行っている。計算コードは、Python 3 言語を用いて記述した。計算で用いたソースファイルのタイプは以下の 3 種類である。

- (i) C{X}_average_charge.py
- (ii) C{X}_calc_stopping_BK.py
- (iii) common_library.py

ファイル名の {X} はクラスターサイズを示しており、クラスターサイズによって異なるソースファイルを用いて計算を行った。異なるクラスターに対するソースファイルは、構成原子数以外は同じ計算を行っている。(i) は上の 1 の計算を、(ii) は 2 の計算を実行するファイルである。(iii) はアミノ酸の物性パラメータやエネルギー損失関数などの入射クラスターに依らないパラメータや、データ処理を行うための自作関数を記述したファイルである。以下では例として 2 量体に対する計算コードを示す。また、それぞれの処理の内容についてのコメントを、それぞれのコードの下部に示す。

(i) C{X}_average_charge.py

```
1 # ライブラリ読み込み
2 import numpy as np
```

```

3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from matplotlib.ticker import MultipleLocator
5 from numpy import pi, sqrt, exp
6 from scipy import integrate
7 import os
8 import sys
9 import json
10 sys.path.append('./')
11 from common_library import *
12
13
14 # Filepath
15 working_dir = './'
16 param_filename = 'param_C2.json'
17 param_path = os.path.join(working_dir, param_filename)
18 output_dir = 'results'
19
20 # Parameters
21 E = 0
22 v = 0
23
24 # Interatomic dist
25 r = 0 #in atomic unit
26 q_init = 2
27 qs = [q_init, q_init]
28
29 #NUMBER OF ITERATION
30 NUM_ITER = 100
31
32 # JSON ファイルからパラメータを読み込み
33 def read_parameters(path):
34     global E, v, r
35     with open(path, 'r') as f:
36         params = json.loads(f.read())
37         E = params["E0"]
38         v = sqrt(E/E_CARBOON)
39         r = params["r"][str(E)]
40     return
41
42 # i 番目の構成原子の平均電荷を計算
43 def calc_q(i):
44     global qs, v, r
45     v_b = 1.092 * Z_CARBOON**(4/3)
46     for j in range(len(qs)):
47         if j == i:
48             continue
49         # add interaction potential(r:atomic unit!)
50         v_b += 2*qs[j]/(r[str_ind(i, j)]/a_0)
51     v_b = sqrt(v_b)
52     y = sqrt(3/8) * v / v_b
53     q_new = Z_CARBOON * 2/sqrt(pi) * integrate.quad(lambda x: exp(-x**2), 0, y)[0]
54     qs[i] = q_new
55
56
57 # メイン処理

```

```

58 def main():
59     read_parameters(param_path)
60
61     #results for showing iteration
62     ys_1 = [q_init]
63     ys_2 = [q_init]
64     #3, 4 量体の場合は、ys_3、ys_4 も追加
65
66     #self-consistent calculation : 反復計算(反復回数 : 100 回)
67     for it in range(NUM_ITER):
68         for i in range(len(qs)):
69             calc_q(i)
70             ys_1.append(qs[0])
71             ys_2.append(qs[1])
72             #3, 4 量体の場合は、ys_3、ys_4 も追加
73
74             #show results
75             print('E = {} keV/atom'.format(E))
76             print('v = {} au'.format(v))
77             print(r)
78             print(qs)
79
80             #save as a json file : 計算結果を JSON ファイルに保存
81             output_filename = 'C2_average_charge.json'
82             output_path = os.path.join(output_dir, output_filename)
83             #read json file if exists
84             try:
85                 with open(output_path, 'r') as f:
86                     dat = json.loads(f.read())
87             except Exception:
88                 dat = {}
89             os.makedirs(output_dir, exist_ok=True)
90             #update json
91             dat.setdefault('E', {})
92             for i, q in enumerate(qs):
93                 dat['E'][f'{i}'] = q
94             with open(output_path, 'w') as f:
95                 f.write(json.dumps(dat, indent=4))
96
97             # plot : 電荷の収束の様子をプロット
98             fig = plt.figure(dpi=300)
99             ax = fig.add_subplot(1, 1, 1)
100             xs = np.arange(0, len(ys_1))
101             ax.plot(xs, ys_1, label='ion1')
102             ax.plot(xs, ys_2, label='ion2')
103             #3, 4 量体の場合は、ys_3、ys_4 もプロット
104
105             #x axis
106             x_min, x_max, x_major, x_minor = 0, 10, 2, 1
107             ax.set_xlim(x_min, x_max)
108             ax.xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(x_major))
109             ax.xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(x_minor))
110             ax.set_xlabel('iteration')
111             #y axis

```

```

112 ax.set_ylabel('$q$')
113 ax.text(0.1, 0.9, 'C$_2$($E$ = {} keV/atom)'.format(E), transform=ax.transAxes)
114 ax.legend()
115
116
117 if __name__ == '__main__':
118     main()

```

(i) C{X}_average_charge.py についてのコメント

- 行番号 1-11 ライブラリ読み込み。
 行番号 14-18 出力ファイルの設定。
 行番号 20-27 変数の初期化。
 E = 入射エネルギー
 v = 入射速度
 r = 構成原子同士の核間距離
 q_init = 反復計算前の電荷の初期値
 qs = 各構成原子の電荷
 行番号 29-30 自己無撞着場計算の反復回数 (NUM_ITER) を設定 (100 回)。
 行番号 32-40 JSON 形式のパラメータファイルからクラスタービームのエネルギーと各構成原子同士の核間距離の情報を読み込み、パラメータを設定する関数を定義。
 行番号 42-54 *i* 番目の構成原子の平均電荷を計算する関数を定義。以下の式を実装。

$$\frac{Q_i}{Z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y dt \exp(-t^2), y = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{v}{v_b}$$

$$v_b = v_0 \left(1.092Z^{\frac{4}{3}} + 2 \sum_{j \neq i}^n V_{ji}(r_{ji}) \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$V_{ji}(r_{ji}) = \frac{Q_j}{r_{ji}}$$

- 行番号 54-114 メイン関数を定義。
 行番号 59 パラメータ読み込み。
 行番号 61-64 各構成原子の電荷について反復計算の結果を保存するための変数を配列として用意。配列は構成原子数の分だけ用意する。反復計算の結果を配列に追加。
 ys_{x} = x 番目の構成原子の平均電荷。
 行番号 66-72 各構成原子の電荷についての反復計算を実行。結果を配列に追加。
 行番号 74-78 パラメータと計算の最終結果を標準入出力で確認。
 行番号 80-95 各構成原子の電荷についての計算結果を JSON 形式として、ファイルに保存。
 行番号 97-114 反復計算による電荷の収束の様子をグラフにプロット (図 5.7-図 5.9)。
 行番号 117-118 プログラム実行。

(ii) C{X}_calc_stopping_BK.py

```

1  # ライブラリ読み込み
2  import numpy as np
3  from numpy import sqrt, sin, cos, pi, log, radians
4  from scipy.special import j0
5  from scipy import integrate
6  import os
7  import sys
8  import json
9  sys.path.append('./')
10 from common_library import *
11
12 #directory path
13 working_dir = r'./'
14 input_dir = os.path.join(working_dir, 'results')
15 q_ave_path = os.path.join(input_dir, 'C2_average_charge.json')
16 param_path = r'./param_C2.json'
17
18 #calculation condition : 0-90 度まで 1 度刻みで計算
19 dtheta = 1 #theta step
20 theta_max = 90 #theta max
21 thetas = [dtheta * i for i in range(theta_max//dtheta + 1)] #[0deg ~ 90deg, step=dtheta]
22
23 #experimental condition
24 # Energy(keV) and velocity(au) of projectile
25 E = 0
26 #target name
27 target = ""
28 #plasmon energy(atomic unit)
29 E_p = 0
30
31 #parameters for integration
32 d = {"00":0}
33 b = {"00":0}
34 r = {"00":0}
35 N = [0]
36 q = [0]
37 lamb = [0]
38
39
40 #beam velocity v (atomic unit)
41 v = 0
42
43 #被積分関数
44 def integrand(k, w):
45     # Dispersion relation
46     w_k = w + k**2/2
47     kappa = (k**2-(w_k/v)**2)**(1/2)
48
49     # Brandt-Kitagawa モデルの遮蔽関数 (の Fourier 変換)
50     zeta = [0] * len(q)
51
52     # calc each zeta
53     for i in range(len(q)):

```

```

54     zeta[i] = (q[i] + (k*lamb[i])**2)/(1 + (k*lamb[i])**2)
55
56     # calc diagonal and cross term
57     diagonal_terms = 0
58     cross_terms = 0
59     #diag
60     for i in range(len(q)):
61         diagonal_terms += zeta[i]**2
62     #cross
63     for i in range(len(q)):
64         for j in range(len(q)):
65             if i >= j:
66                 continue
67             cross_terms += 2*zeta[i]*zeta[j]*j0(kappa * b[str_ind(i, j)]*cos(w_k/v * d[str_ind(i, j)])
68     elf = drude_function(w, target)
69     return w * (diagonal_terms + cross_terms)*elf/k
70
71 #calc stopping
72 def calc_stopping_BK(t):
73     # projectile C{X}+ の幾何学的な配置
74     global d, b
75     d = {k: v * cos(t) for k, v in r.items()} #axial projection
76     b = {k: v * sin(t) for k, v in r.items()} #radial projection
77
78     # integration result : 数値積分 (k, w に対して重積分) を実行して阻止能を求める
79     res = integrate.dblquad(integrand, 0, v**2/2, lambda x: v*(1-(1-2*x/v**2)**(1/2)), lambda x: v*(1+(1-
80 2*x/v**2)**(1/2)))[0]
81     # calc stopping : 係数をかけて単位を eV/A に
82     res *= Z_CARBON**2
83     res *= 2/pi/v**2
84     res *= e2/a_0**2 # to eV/A
85     return res
86
87 # JSON ファイルからパラメータを読み込み
88 def set_parameters(path):
89     global E, E_p, target
90     global r_close, r_dist
91     global k_min, k_max
92     global N
93     global q
94     global lamb
95     global r
96     global v
97
98     #import parameters
99     with open(param_path, 'r') as f:
100         params = json.loads(f.read())
101     #set projectile parameters
102     E = params["E0"]
103     v = sqrt(E/E_CARBON)
104     r = {k:v/a_0 for k, v in params["r"][str(E)].items()} # to atomic unit
105
106     #set target parameters
107     target = params["target"]
108     E_p = params["Ep"][target]/E_0 # to atomic unit

```

```

109
110 #import average charge as np.array
111 with open(q_ave_path, 'r') as f:
112     dat = json.loads(f.read())
113     q = np.array([v for k, v in dat["{E}"].items()])
114
115 # N : 束縛電子の数 (Z - q)
116 N = Z_CARBON - q
117 # q : イオンの価数を電離度(0 - 1)に変換 -> BK モデルの q に対応
118 q /= Z_CARBON
119
120 #Brandt-Kitagawa モデルの遮蔽定数 lambda (atomic unit)
121 lamb = [0] * len(q)
122 for i in range(len(q)):
123     lamb[i] = 2 * A * (N[i]/Z_CARBON)**(2/3)/(Z_CARBON**(1/3)*(1-N[i]/Z_CARBON/7))
124
125 #calc r_close, r_dist(atomic unit)
126 r_close = 1/2/v
127 r_dist = v/E_p
128
129 #calc k range(atomic unit)
130 k_min = 1/r_dist
131 k_max = 1/r_close
132 return
133
134 # メイン処理
135 def main():
136     set_parameters(param_path)
137     #check parameters
138     print('E = { } keV/atom'.format(E))
139     print('v = { } au'.format(v))
140     print('target: { }'.format(target))
141     print('E_p = { } au'.format(E_p))
142     print('N : ', N)
143     print('q : ', q)
144     print('r : ', r)
145     print('lambda : ', lamb)
146
147     results = []
148     #配向角 theta についてループ(0-90°の範囲を 1°ずつ計算する)
149     for t_deg in thetas:
150         t_rad = radians(t_deg)
151         stopping = calc_stopping_BK(t_rad)
152         if t_deg % 5 == 0:
153             print('t = { } deg'.format(t_deg))
154             print('d : ', d)
155             print('b : ', b)
156         results.append(stopping)
157
158     #ファイルに書き込み
159     output_filename = 'E={ }keV_atom_C2_linear_{ }.txt'.format(E, target)
160     with open(os.path.join(input_dir, output_filename), 'w') as f:
161         #header の書き込み

```

```

162     #theta についてループ
163     header = ""
164     for theta in thetas:
165         header += str(theta) + '\t'
166     header += '\n'
167     f.write(header)
168     line = ""
169     for stopping in results:
170         line += str(stopping) + '\t'
171     line += '\n'
172     f.write(line)
173     print('successfully written to {}'.format(os.path.join(input_dir, output_filename)))
174     print('finished!')
175
176 if __name__ == '__main__':
177     main()

```

(ii) C{X}_calc_stopping_BK.py についてのコメント

行番号 1-10 ライブラリ読み込み。

行番号 12-16 出力ファイルの設定。

行番号 18-21 分子軸配向角についての条件を設定。本研究では 0-90°まで 1°刻みで計算を行った。

行番号 23-29 実験条件を表す変数（入射エネルギー、標的、標的のプラズモンエネルギー）を初期化。

E = 入射クラスターの 1 原子あたりの入射エネルギー

E_p = 標的のプラズモンエネルギー

行番号 31-37 数値積分の際に必要なパラメータ（積分範囲、各構成原子間の核間ベクトルの大きさと成分、各構成原子の電荷、束縛電子数、Brandt-Kitagawa モデルの遮蔽距離、ビーム速度）を表す変数を初期化。

d = 核間ベクトルのビーム軸に平行な成分

b = 核間ベクトルのビーム軸に垂直な成分

r = 核間距離

N = 各構成原子の束縛電子数

q = 各構成原子の電荷状態

lamb = 各構成原子についての、Brandt-Kitagawa モデルにおける遮蔽距離

v = 入射ビームの速度

行番号 43-69 数値積分の被積分関数を定義。

行番号 45-47 k と ω の分散関係。

ω_k = 分散関係を含めたエネルギー移行

κ = 運動量移行ベクトルのビーム軸に垂直な成分

以下の式を実装。

$$\omega_k = \omega + \frac{\hbar k^2}{2m}$$

$$\kappa = \sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2}$$

行番号 49-54 Brandt-Kitagawa モデルの波数空間における遮蔽関数を表す量を、構成原子ごとに計算。

zeta = Brandt-Kitagawa モデルの波数空間における電荷を Ze で規格化した電荷量 ζ

以下の式を実装。

$$\rho_i(k) = Ze\zeta_i$$

$$\zeta_i(k) = \frac{q_i + (k\Lambda_i)^2}{1 + (k\Lambda_i)^2}$$

行番号 56-67 電荷密度の絶対値の二乗を、各構成原子の電荷密度の二乗の項と構成原子間の干渉を表す項に分けて計算。以下の式を実装。

$$\Phi(k, \omega) = \sum_i \rho_i^2(k) + 2 \sum_i \sum_{j, i < j} \rho_i(k) \rho_j(k) J_0 \left(\sqrt{k^2 - \left(\frac{\omega_k}{v}\right)^2} \cdot b_{ij} \right) \cos \left(\frac{\omega_k d_{ij}}{v} \right)$$

行番号 68 エネルギー損失関数を掛ける。

行番号 69 計算結果を返す。

行番号 71-85 ある配向角に対する阻止能を計算する関数を定義。以下の式を実装。

行番号 73-76 引数の配向角 θ から、構成原子間の核間ベクトルの成分 d 、 b を計算。以下の式を実装。

$$d = r \cos \theta, b = r \sin \theta$$

行番号 78-80 k と ω についての重積分を実行し、阻止能を計算。以下の式を実装。

$$S_e = \frac{2}{\pi v^2} \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{k} \int_0^{\frac{mv^2}{2\hbar}} d\omega' \omega' \Phi \left(k, \omega' + \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(0, \omega')} \right]$$

$$k_1 = \frac{mv}{\hbar} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2\hbar\omega'}{mv^2}} \right), \quad k_2 = \frac{mv}{\hbar} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{2\hbar\omega'}{mv^2}} \right)$$

行番号 81-84 係数を掛けて単位を eV/A にする。

行番号 85 計算した阻止能の値を返す。

行番号 87-132 JSON 形式のパラメータファイルから必要なデータを読み込み、変数の設定を行う関数を定義。

行番号 89-96 衝突パラメータを表すグローバル変数の書き換えを有効化。

行番号 98-104 入射エネルギー、構成原子同士の核間距離を読み込み。

行番号 106-108 標的の名前とプラズモンエネルギーを読み込み。

行番号 110-113 (i) で計算したクラスター構成原子の電荷を読み込み。

行番号 115-118 クラスター構成原子の電荷から各原子の束縛電子数 N を計算。構成原子の電荷を核電荷で規格化し、Brandt-Kitagawa モデルにおける q に対応させる。

行番号 120-123 Brandt-Kitagawa モデルの遮蔽定数 Λ を計算。以下の式を実装。

$$\Lambda = \frac{0.48 \left(\frac{N}{Z}\right)^{\frac{2}{3}}}{Z^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{1}{7} \frac{N}{Z}\right]} a_0$$

行番号 132 関数の終了。
 行番号 134-174 メイン関数の定義。
 行番号 136 パラメータ設定を行う関数を呼び出し。
 行番号 137-145 パラメータが設定されているかの確認用の標準出力。
 行番号 147 配向角ごとの阻止能の計算結果を記録するための変数を定義。
 行番号 148-156 配向角を 0-90°まで 1°刻みで変化させた時の阻止能を計算し結果を保持。
 行番号 158-174 保持した結果を、形式を整えてテキストファイルに書き込み。
 行番号 176-177 プログラム実行。

(iii) common_library.py

```

1  from numpy import pi
2
3  # CONSTANTS(atomic unit)
4  a_0 = 0.529 # Bohr radius(A)
5  E_0 = 27.2 # Hartree energy(eV)
6  e2 = 14.4 #(eV A)
7  E_CARBON = 300 #(keV at 1 au velocity)
8  Z_CARBON = 6 #atomic number of carbon
9  A = 0.240 # constant for calculating screening length in Brandt-Kitagawa model
10
11 # Properties of solid amino acid
12 AMINO_PROP = {
13     "Gly":{
14         "Z_ave": 4.0,
15         "a": 0.2882925381282788,
16         "Ep": 19.6487041570916
17     },
18     "Phe":{
19         "Z_ave": 3.8260869565217392,
20         "a": 0.2882925381282788,
21         "Ep": 20.4041164494357
22     },
23 }
24
25 # Convert index to index string (i, j) => "ij" (i < j) or "ji" (i > j)
26 def str_ind(i, j):
27     res = str(i) + str(j)
28     if res > res[::-1]:res = res[::-1]
29     return res
30
31 # Drude-type Optical energy loss function
32 def drude_function(x, amino_name):
33     #parameters from Z.Tan et al, Rad.Env.Biophys. 45 2(2006) 135-143
34     Z_ave = AMINO_PROP[amino_name]["Z_ave"]
35     a = AMINO_PROP[amino_name]["a"] # defined to satisfy f-sum rule
36     b = (19.927 + 0.9807 * Z_ave) / E_0 #to atomic unit
37     c = (13.741 + 0.3215 * Z_ave) / E_0 #to atomic unit
38     return a*x/((x**2-b**2)**2 + (c*x)**2)

```

(iii) common_library.py についてのコメント

行番号 1 ライブラリから円周率 π を読み込み。

行番号 2-9 物理定数の定義。

a_0 = Bohr 半径 (0.529 Å)

E_0 = Hartree エネルギー (27.2 eV)

e2 = 素電荷の二乗 (14.4 eV Å)

E_CARBON = 1 au の速度の炭素原子が持つ運動エネルギー (300 keV)

Z_CARBON = 炭素の核電荷(6)

A = Brandt-Kitagawa モデルの遮蔽距離を計算する際の係数 (0.240)

行番号 11-25 アミノ酸の物性パラメータ。

Z_ave = 実行原子番号

a = Tan *et al.* のモデルにおける、Optical energy loss function の規格化定数。総和則を満たすように値を設定した。

Ep = プラズモンエネルギー

行番号 25-29 2つの数字を引数にとり、文字列として結合して出力する関数を定義。

行番号 31-38 Tan *et al.* の提案している Optical energy loss function を定義。以下の式を実装。

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{a(\hbar\omega)}{((\hbar\omega)^2 - b^2)^2 + c^2(\hbar\omega)^2}$$

$b = 19.927 + 0.9807 \bar{Z}$, $c = 13.741 + 0.3215 \bar{Z}$ (単位は eV)

付録 B Core-and-Bond モデルによる化合物の 阻止能の計算

ここでは、Ziegler and Manoyan [95] により提案されている Core-and-Bond (CAB) モデルを用いたグリシンの阻止能の計算方法について述べる。CAB モデルでは、原子番号 Z の重イオンに対する阻止断面積 S_Z は、以下の式(B. 1)で示される通り、陽子に対する阻止断面積を用いてスケーリングされる。

$$S_Z = (\gamma Z)^2 S_p \quad (\text{B. 1})$$

S_p は、重イオンと同じ速度の陽子に対する化合物の阻止断面積である。また γ は、重イオンの束縛電子による核電荷の遮蔽を考慮に入れた部分有効電荷を示しており、以下の式(B. 2)で表される。

$$\gamma = q + \frac{1-q}{2} \left(\frac{v_0}{v_F} \right)^2 \ln \left[1 + \left(C_1 \frac{\Lambda}{a_0} \frac{v_F}{v_0} \right)^2 \right], \text{ where } C_1 = 2.084 \quad (\text{B. 2})$$

ここで v_0 は Bohr 速度、 v_F は標的物質の Fermi 速度、 a_0 は Bohr 半径を示している。Fermi 速度 v_F は、電子密度 ρ を用いて、

$$v_F = \frac{\hbar}{m_e} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{B. 3})$$

と表される。グリシンの Fermi 速度は、グリシンの密度を 1.16 g cm^{-3} として計算した場合の価電子の電子密度 $\rho = 2.79 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ を代入すると、 $v_F = 1.07 \text{ au}$ と求められる。また Λ は、Brandt-Kitagawa モデル [68] における遮蔽距離であり、以下の式(B. 4)で与えられる。

$$\Lambda = \frac{C_2 (1-q)^{2/3}}{\left[Z^{1/3} \left(1 - \frac{1-q}{7} \right) \right]} a_0, \text{ where } C_2 = 0.686 \quad (\text{B. 4})$$

q はイオンの部分電荷であり、

$$q = 1 - \exp[-(-0.803y_r^{0.3} + 1.3167y_r^{0.6} + 0.38157y_r + 0.008983y_r^2)] \quad (\text{B. 5})$$

$$y_r = \frac{v_r}{v_0 Z^{2/3}} \quad (\text{B. 6})$$

で与えられる。 v_r は、重イオンの束縛電子の速度と標的物質の Fermi 速度 v_F の平均相対速度である。入射速度 v が Fermi 速度 v_F よりも大きい場合、 v_r は、

$$v_r = v \left(1 + \frac{v_F^2}{5v^2} \right) \quad (\text{B. 7})$$

で与えられる。イオンの部分電荷は、入射イオンの低速極限では $q = 0$ 、高速極限では $q = 1$ (full-strip) となる。以上の計算から、部分有効電荷 γ は、重イオンの入射速度 v と標的の Fermi 速度 v_F から求めることができる。

一方、陽子に対する化合物の阻止断面積 S_p は、標的物質を構成する原子の内殻電子による寄与と原子同士の結合に関与する電子による寄与を考慮して、以下の式(B. 8)で表される。

$$S_p = \sum S_{\text{cores}} + \sum S_{\text{bonds}} \quad (\text{B. 8})$$

S_{cores} は、陽子に対する標的物質の内殻電子による阻止断面積、 S_{bonds} は標的物質の結合電子による阻止断面積を示している。125 keV H^+ に対する具体的な S_{cores} と S_{bonds} が、Ziegler and Manoyan [95] の論文で与えられている。表 B. 1 にグリシンの阻止断面積の計算に必要な阻止断面積を抜粋したものと、それぞれのグリシン分子における個数を示す。これらを足し合わせることで、グリシン分子の 125 keV H^+ に対する阻止断面積を計算することができる。

一方で、125 keV H^+ に対応する速度 ($v = 2.23$ au) 以外の速度の陽子に対する阻止断面積を計算する場合には、同じく Ziegler and Manoyan [95] によって与えられている半経験式を用いて、他の速度へ拡張する必要がある。一般的な入射速度 v における陽子に対する阻止断面積 $S_p(v)$ は、以下の式のように拡張される。

$$S_p(v) = S_{\text{Bragg}}(v) \left[f(v) \frac{S_{\text{CAB}}(125 \text{ keV})}{S_{\text{Bragg}}(125 \text{ keV})} \right] \quad (\text{B. 9})$$

$S_{\text{Bragg}}(v)$ は Bragg の加法則から求められる阻止断面積であり、以下の半経験式(B. 10)–(B. 12)で計算され、計算結果は $eV/(10^{15} \text{ atoms/cm}^2)$ 単位で得られる。

$$S_{\text{Bragg}} = \frac{S_{\text{Low}} S_{\text{Hi}}}{S_{\text{Low}} + S_{\text{Hi}}} \quad (\text{B. 10})$$

表 B. 1 125 keV H⁺に対する Core と Bonds の阻止断面積 (eV/(10¹⁵ atoms/cm²))
の抜粋とグリシン分子におけるそれぞれの個数

	Target	阻止断面積 [95]	グリシン分子における個数
Cores	H	0.000	5
	C	6.145	2
	N	5.859	1
	O	5.446	2
Bonds	(H-C)	7.224	2
	(H-N)	8.244	2
	(H-O)	8.758	1
	(C-C)	3.938	1
	(C-N)	5.080	1
	(C-O)	6.168	1
	(C=O)	13.926	1

$$S_{\text{Low}} = C_1 E^{C_2} + C_3 E^{C_4} \quad (\text{B. 11})$$

$$S_{\text{Hi}} = \frac{C_5}{E^{C_6}} \ln \left(\frac{C_7}{E} + C_8 E \right) \quad (\text{B. 12})$$

E は keV 単位で表された入射エネルギー、 C_1 – C_8 は元素ごとに決められた定数を示している。グリシンに含まれる元素に対する C_1 – C_8 を表 B. 2 に示す。一方、 $f(v)$ は Bragg の加法則からのずれを表す関数であり、

$$f(v) = 1 / \left[1 + \exp 1.48 \left(\frac{v}{v_0} - 7.0 \right) \right] \quad (\text{B. 13})$$

である。以上の計算により、任意の v に対して $S_p(v)$ を計算することができ、これを式(B. 1)のスケーリング則に代入して重イオンの阻止断面積に拡張することで、任意の入射エネルギーを持つ重イオンに対する化合物の阻止断面積が計算できる。

表 B. 2 Bragg の加法則による阻止断面積の計算に用いた定数 [95]

	H	C	N	O
C ₁	0.01217	2.10543	0.64563	0.75109
C ₂	0.00533577	0.00490794	0.00508289	0.00503003
C ₃	1.128743	2.087225	4.095025	3.939834
C ₄	0.364196	0.462579	0.33879	0.346198
C ₅	1120.69	1779.21	2938.48	2287.85
C ₆	1.12128	1.01472	1.04016	1.0117
C ₇	2477.31	2324.445	2911.083	3997.24
C ₈	0.009771	0.0202694	0.0107218	0.0184268

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] 伊藤憲昭, 放射線物性 1, 森北出版, 1981.
- [3] H. Tsuchida, N. Nitta, Y. Yanagida, Y. Okumura, R. Murase, Fibrous structure in GaSb surfaces irradiated with fast Cu cluster ions, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 161548.
- [4] H. Amekura, M. Toulemonde, K. Narumi, R. Li, A. Chiba, Y. Hirano, K. Yamada, S. Yamamoto, N. Ishikawa, N. Okubo, Y. Saitoh, Ion tracks in silicon formed by much lower energy deposition than the track formation threshold, *Sci. Rep.* 11 (2021) 185.
- [5] K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, S. Matoba, K. Narumi, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry with transmission of energetic primary cluster ions through foil targets, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 033107.
- [6] K. Nakajima, K. Nagano, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, K. Hirata, K. Kimura, Transmission secondary ion mass spectrometry using 5 MeV C_{60}^+ ions, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 1–5.
- [7] K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, K. Narumi, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry with energetic cluster ion impact ionization for highly sensitive chemical structure characterization, *Nucl. Instrum. Methods B* 314 (2013) 39–42.
- [8] K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Narumi, Organic contaminant detection of silicon wafers using negative secondary ions induced by cluster ion impacts, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 0470021–0470023.
- [9] W. Brandt, A. Ratkowski, R. H. Ritchie, Energy loss of swift proton clusters in solids, *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974) 1325–1328.
- [10] N. R. Arista, Energy loss of correlated charges in an electron gas, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1–8.
- [11] T. Kaneko, Theory of average charge and energy loss of cluster ions in foils, *Phys. Rev. A* 66 (2002) 052901.
- [12] T. Kaneko, Sublinear and superlinear dependences of average charge and energy loss per ion on particle number for MeV/atom linear-chained carbon-cluster ions

- traversing a carbon foil, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 012901.
- [13] T. Kaneko, K. Ihara, M. Kohno, Electronic stopping for swift carbon cluster ions connected with average charge reduction, *Nucl. Instrum. Methods B* 315 (2013) 76–80.
 - [14] S. Heredia-Avalos, R. Garcia-Molina, I. Abril, Energy-loss calculation of swift C_n^+ ($n = 2 - 60$) clusters through thin foils, *Phys. Rev. A* 76 (2007) 012901.
 - [15] G. Basbas, R. H. Ritchie, Vicinage effects in ion-cluster collisions with condensed matter and with single atoms, *Phys. Rev. A* 25 (1982) 1943–1962.
 - [16] N. R. Arista, Stopping of molecules and clusters, *Nucl. Instrum. Methods B* 164 (2000) 108–138.
 - [17] S. Tomita, M. Murakami, N. Sakamoto, S. Ishii, K. Sasa, T. Kaneko, H. Kudo, Reduction in the energy loss of 0.5-MeV-per-atom carbon-cluster ions in thin carbon foils, *Phys. Rev. A* 82 (2010) 044901.
 - [18] P. Sigmund, I. S. Bitensky, J. Jensen, Molecule and cluster bombardment: Energy loss, trajectories, and collision cascades, *Nucl. Instrum. Methods B* 112 (1996) 1–11.
 - [19] K. Narumi, K. Nakajima, K. Kimura, M. H. Mannami, Y. Saitoh, S. Yamamoto, Y. Aoki, H. Naramoto, Energy losses of MeV B clusters in solids, *Mater. Chem. Phys.* 54 (1998) 229–233.
 - [20] A. Chiba, Y. Saitoh, K. Narumi, K. Yamada, T. Kaneko, Quantitative evaluation of charge-reduction effect in cluster constituent ions passing through a foil, *Nucl. Instrum. Methods B* 315 (2013) 81–84.
 - [21] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, Reduced charge state of MeV carbon cluster constituents exiting thin carbon foils, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 4456–4460.
 - [22] D. Maor, P. J. Cooney, A. Faibis, E. P. Kanter, W. Koenig, B. J. Zabransky, Charge-state distributions of nitrogen ions resulting from the foil-induced dissociation of 4.2-MeV N_2^+ ions, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 105–111.
 - [23] T. Kaneko, S. Ikegami, Average charge of MeV/atom carbon cluster ions impacted on foils, *Nucl. Instrum. Methods B* 258 (2007) 57–60.
 - [24] S. Tomita, S. Yoda, R. Uchiyama, S. Ishii, K. Sasa, T. Kaneko, H. Kudo, Nonadditivity of convoy- and secondary-electron yields in the forward-electron emission from thin carbon foils under irradiation of fast carbon-cluster ions, *Phys. Rev. A* 73 (2006) 060901.

- [25] H. Rothard, K. Kroneberger, E. Veje, A. Clouvas, J. Kemmler, P. Koschar, N. Keller, S. Lencinas, P. Lorenzen, O. Heil, D. Hofmann, K.O. Groeneveld, Experimental study of molecular and cluster effects in secondary electron emission, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3959–3967.
- [26] H. Kudo, W. Iwazaki, R. Uchiyama, S. Tomita, K. Shima, K. Sasa, S. Ishii, K. Narumi, H. Naramoto, Y. Saitoh, S. Yamamoto, T. Kaneko, Energy spectra of electrons induced by MeV atom clusters, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 45 (2006) L565–L568.
- [27] T. Azuma, Y. Yamazaki, K. Komaki, M. Sekiguchi, T. Hasegawa, T. Hattori, K. Kuroki, Secondary electron emission from a C-foil resulting from the passage of orientation selected He_2^+ molecular ions, *Nucl. Instrum. Methods B* 67 (1992) 636–640.
- [28] C. Tomaschko, K. H. Herrmann, J. Käshammer, R. Kügler, C. Schoppmann, H. Voit, Enhanced emission of secondary ions from solid surfaces bombarded with MeV polyatomic ions, *Nucl. Instrum. Methods B* 132 (1997) 371–376.
- [29] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, K. Baudin, H.H. Andersen, Enhanced secondary-ion emission under gold-cluster bombardment with energies from keV to MeV per atom, *Phys. Rev. A* 63 (2001) 022902.
- [30] H. H. Andersen, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, J. Chaumont, H. Bernas, Giant metal sputtering yields induced by 20–5000 keV/atom gold clusters, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5433–5436.
- [31] K. Boussofiiane-Baudin, A. Brunelle, P. Chaurand, S. Della-Negra, J. Depauw, P. Håkansson, Y. Le Beyec, Non-linear sputtering effects induced by MeV energy gold clusters, *Nucl. Instrum. Methods B* 88 (1994) 61–68.
- [32] Y. Le Beyec, Cluster impacts at keV and MeV energies: Secondary emission phenomena, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 174 (1998) 101–117.
- [33] J. P. Thomas, A. Oladipo, M. Fallavier, Desorption induced by H_n^+ clusters ($7 \leq n \leq 61$) at 600 keV, *Nucl. Instrum. Methods B* 32 (1988) 354–359.
- [34] M. Salehpour, D. L. Fishel, E. J. Hunt, Nonlinear effects in desorption of valine with fast incident molecular ions, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 320–329.
- [35] K. Baudin, A. Brunelle, M. Chabot, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Gardès, P. Håkansson, Y. Le Beyec, A. Billebaud, M. Fallavier, J. Remillieux, J. C. Poizat, J. P. Thomas, Energy loss by MeV carbon clusters and fullerene ions in solids, *Nucl. Instrum. Methods B* 94 (1994) 341–344.

- [36] M. Seidl, H. Voit, S. Bouneau, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, M. Pautrat, MeV carbon cluster-induced pulse height defect in a surface barrier detector, *Nucl. Instrum. Methods B* 183 (2001) 502–508.
- [37] D. Jacquet, Y. Le Beyec, Cluster impacts on solids, *Nucl. Instrum. Methods B* 193 (2002) 227–239.
- [38] C. Tomaschko, D. Brandl, R. Kügler, M. Schurr, H. Voit, Energy loss of MeV carbon cluster ions in matter, *Nucl. Instrum. Methods B* 103 (1995) 407–411.
- [39] D. S. Gemmell, J. Remillieux, J. C. Poizat, M. J. Gaillard, R. E. Holland, Z. Vager, Evidence for an Alignment Effect in the Motion of Swift Ion Clusters through Solids, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 1420–1424.
- [40] D. S. Gemmell, J. Remillieux, J. C. Poizat, M. J. Gaillard, R. E. Holland, Z. Vager, Some new effects seen in the passage of swift ion clusters through solids, *Nucl. Instrum. Methods* 132 (1976) 61–67.
- [41] D. S. Gemmell, Determining the stereochemical structures of molecular ions by “Coulomb-explosion” techniques with fast (MeV) molecular ion beams, *Chem. Rev.* 80 (1980) 301–311.
- [42] D. S. Gemmell, The “Coulomb-explosion” technique for determining geometrical structures of molecular ions, *Nucl. Instrum. Methods* 191 (1981) 425–431.
- [43] E. P. Kanter, P. J. Cooney, D. S. Gemmell, K. O. Groeneveld, W. J. Pietsch, A. J. Ratkowski, Z. Vager, B. J. Zabransky, Role of excited electronic states in the interactions of fast (MeV) molecular ions with solids and gases, *Phys. Rev. A* 20 (1979) 834–854.
- [44] S. Heredia-Avalos, R. Garcia-Molina, Reduction of the energy loss of swift molecular ions in solids due to vicinage effects in the charge state, *Phys. Rev. A* 76 (2007) 032902.
- [45] A. Chiba, Y. Saitoh, K. Narumi, M. Adachi, T. Kaneko, Average charge and its structure dependence of fragment ions under irradiation of a thin carbon foil with a 1-MeV /atom C_3^+ cluster ion, *Phys. Rev. A* 76 (2007) 063201.
- [46] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150–1157.
- [47] J. Eriksson, P. Demirev, P. Håkansson, R. Papaléo, B. Sundqvist, Total yield and polar-angle distributions of biomolecules sputtered by fast heavy ions, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15025–15033.

- [48] P. Håkansson, B. U. R. Sundqvist, Velocity dependence of fast heavy-ion induced desorption of biomolecules, *Radiat. Eff.* (1982) 179–193.
- [49] R. A. Zubarev, U. Abeywarnna, P. Håkansson, P. Demirev, B. U. R. Sundqvist, Kinetic energies of secondary ions in MeV and keV particle-induced desorption, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 10 (1996) 1966–1974.
- [50] P. Håkansson, I. Kamensky, M. Salehpour, B. Sundqvist, S. Widdiyasekera, Molecular Size Effects in Fast Heavy Ions Induced Desorption of Biomolecules., *Radiat. Eff.* 80 (1984) 141–151.
- [51] A. Hedin, P. Håkansson, M. Salehpour, B. U. R. Sundqvist, Fast-ion-induced erosion of leucine as a function of the electronic stopping power, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7377.
- [52] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, An electronic mechanism for molecular desorption, *Engineering.* 53 (1983) 337–339.
- [53] R. E. Johnson, Mechanisms for the desorption of large organic molecules, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 78 (1987) 357.
- [54] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, Electronic Sputtering: From Atomic Physics to Continuum Mechanics, *Phys. Today.* 45 (1992) 28–36.
- [55] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, D. Fenyö, Sputtering by fast ions based on a sum of impulses, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 49–53.
- [56] R. E. Johnson, W. L. Brown, Electronic mechanisms for sputtering of condensed-gas solids by energetic ions, *Nucl. Instrum. Methods* 198 (1982) 103–118.
- [57] A. Hedin, P. Håkansson, B. U. R. Sundqvist, R. E. Johnson, Ion-track model for fast-ion-induced desorption of molecules, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 1780–1787.
- [58] R. R. Lucchese, Thermal spike model for heavy ion induced desorption from surfaces, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 443–453.
- [59] R. Middleton, A versatile high intensity negative ion source, *Nucl. Instrum. Methods* 214 (1983) 139–150.
- [60] W. Weltner, R. J. Van Zee, Carbon molecules, ions and clusters, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1713–1747.
- [61] D. Shen, D. Jiang, X. Wang, S. Li, X. Qian, Extraction of MeV C_2^+ – C_8^+ cluster beams, *Nucl. Instrum. Methods A* 348 (1994) 47–50.
- [62] Y. Saitoh, K. Mizuhashi, S. Tajima, Acceleration of cluster and molecular ions by TIARA 3 MV tandem accelerator, *Nucl. Instrum. Methods A* 452 (2000) 61–

66.

- [63] Y. Saitoh, A. Chiba, K. Narumi, Transmission of cluster ions through a tandem accelerator of several stripper gases, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 106104.
- [64] A. Chiba, Y. Saitoh, K. Narumi, Y. Takahashi, K. Yamada, T. Kaneko, Measurement of divergence angles classified by charge-state combination of C_2^+ constituents passing through a thin carbon foil, *Nucl. Instrum. Methods B* 269 (2011) 824–828.
- [65] E. R. Amstalden van Hove, D. F. Smith, R. M. A. Heeren, A concise review of mass spectrometry imaging, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 3946–3954.
- [66] I. M. Weiss, C. Muth, R. Drumm, H. O. K. Kirchner, Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine, *BMC Biophys.* 11 (2018) 2.
- [67] P. G. Olafsson, A. M. Bryan, Evaluation of thermal decomposition temperatures of amino acids by differential enthalpic analysis, *Mikrochim. Acta.* 58 (1970) 871–878.
- [68] W. Brandt, M. Kitagawa, Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 5631–5637.
- [69] J. C. Ashley, Optical-data model for the stopping power of condensed matter for protons and antiprotons, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 2741–2753.
- [70] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Electron stopping power and inelastic mean free path in amino acids and protein over the energy range of 20–20,000 eV, *Radiat. Environ. Biophys.* 45 (2006) 135–143.
- [71] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Proton stopping power in a group of bioorganic compounds over the energy range of 0.05-10 MeV, *Nucl. Instrum. Methods B* 248 (2006) 1–6.
- [72] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Electronic stopping power for proton in amino acids and protein in 0.05-10 MeV range, *Nucl. Instrum. Methods B* 266 (2008) 1938–1942.
- [73] M. F. Steuer, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, E. A. Johnson, B. J. Zabransky, Diminished stopping power for fast nitrogen and oxygen diclusters in carbon, *Nucl. Instrum. Methods* 194 (1982) 277–279.
- [74] J. W. Tape, W. M. Gibson, J. Remillieux, R. Laubert, H. E. Wegner, Energy loss of atomic and molecular ion beams in thin foils, *Nucl. Instrum. Methods* 132 (1976) 75–77.

- [75] C. Petrongolo, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, Theoretical prediction of the potential curves for the lowest-lying states of the C_2^+ molecular ion, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4594–4602.
- [76] J. B. Marion, F. C. Young, *Nuclear Reaction Analysis*, North-Holland: Amsterdam, 1968.
- [77] M. Kawecki, L. Bernard, Database of proteinogenic amino acid reference spectra for Bismuth-cluster ToF-SIMS. II. Positive polarity, *Surf. Sci. Spectra.* 25 (2018) 015002.
- [78] A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, Secondary-ion emission of amino acid, *Appl. Phys.* 11 (1976) 35–39.
- [79] W. Guthier, O. Becker, S. Della Negra, W. Knippelberg, Y. Le Beyec, U. Weikert, K. Wien, P. Wieser, R. Wurster, Secondary ion emission of phenylalanine as function of primary ion charge, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983) 185–200.
- [80] C. V. Barros Leite, E. F. da Silveira, J. M. Jeronymo, R. R. Pinho, G. B. Baptista, E. A. Schweikert, M. A. Park, Secondary-ion emission from phenylalanine induced by atomic and molecular MeV ion beams, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 218–221.
- [81] X. Dong, A. Gusev, D. M. Hercules, Characterization of Polysiloxanes with Different Functional Groups by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 9 (1998) 292–298.
- [82] B. U. R. Sundqvist, Ion track structure probed by plasma desorption mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 126 (1993) 1–9.
- [83] R. Neugebauer, T. Jalowy, J. A. M. Pereira, E. F. Da Silveira, H. Rothard, M. Toulemonde, K. O. Groeneveld, The influence of energy density inside the nuclear track on the secondary-ion emission, *Nucl. Instrum. Methods B* 209 (2003) 62–67.
- [84] E. J. Kobetich, R. Katz, Energy Deposition by Electron Beams and δ Rays, *Phys. Rev.* 170 (1968) 391–396.
- [85] A. Van Orden, R. J. Saykally, Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2313–2358.
- [86] G. Von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, Carbon cluster cations with up to 84 atoms: Structures, formation mechanism, and reactivity, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8182–8192.

- [87] A. Faibis, E. P. Kanter, L. M. Tack, E. Bakke, B. J. Zabransky, Geometrical structure of C_3^+ , *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6445–6447.
- [88] M. Adachi, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Narumi, K. Yamada, T. Kaneko, Monte Carlo particle trajectory simulation for classification of C_3^+ cluster ion structure utilizing Coulomb explosion imaging, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 1328–1332.
- [89] D. Kella, M. Algranati, H. Feldman, O. Heber, H. Kovner, E. Malkin, E. Miklazky, R. Naaman, D. Zajfman, J. Zajfman, Z. Vager, A system for Coulomb explosion imaging of small molecules at the Weizmann Institute, *Nucl. Instrum. Methods A* 329 (1993) 440–452.
- [90] Z. D. Wang, P. A. Withey, Comprehensive survey of the structures of C_4 , C_4^- , and C_4^+ clusters, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 13355–13364.
- [91] A. Fura, F. Tureček, F. W. McLafferty, Small carbon clusters (C_n^0 , C_n^+ , C_n^-) from acyclic and cyclic precursors Neutralization – reionization and theory, *Int. J. Mass Spectrom.* 217 (2002) 81–96.
- [92] M. Suzuki, M. Nojima, M. Fujii, T. Seki, J. Matsuo, Mass analysis by Ar-GCIB-dynamic SIMS for organic materials, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 1212–1214.
- [93] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods B* 268 (2010) 1818–1823.
- [94] K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, M. Saito, Effects of electronic stopping power on fast-ion-induced secondary ion emission from methanol microdroplets, *Eur. Phys. J. D* 72 (2018) 169.
- [95] J. F. Ziegler, J. M. Manoyan, The stopping of ions in compounds, *Nucl. Instrum. Methods B* 35 (1988) 215–228.

発表一覧

学術論文

査読あり

- [1] R. Murase, H. Tsuchida, S. Nakagawa, S. Tomita, A. Chiba, K. Nakajima, T. Majima, and M. Saito
"Incident Energy Dependence of the Molecular Orientation Effect of MeV C_2^+ Projectiles in Secondary-Ion Emission Processes"
J. Phys. Soc. Jpn. 91, 024302 (2022)

Abstract

We study the effects of the incident energy and molecular axis orientation of diatomic cluster projectiles on secondary-ion emission. C_2^+ projectiles with energies of 2.0–3.6 MeV were incident on a self-supporting target consisting of a glycine layer deposited on carbon foil. The molecular axis orientation of C_2^+ projectiles was determined by the foil-induced Coulomb explosion imaging method. Simultaneously, the positive secondary-ions emitted in the beam direction were measured with a linear time-of-flight mass spectrometer. We compared the secondary-ion yields for parallel orientation (the angle θ between the molecular axis and the beam direction is $0-30^\circ$) and perpendicular orientation ($\theta = 60-90^\circ$). We found that the orientation effect is negligible at low incident energies but significant at high incident energies. The parallel orientation resulted in a higher secondary-ion yield compared with that of the perpendicular orientation. This effect results from the track overlap created by cluster constituent atoms. Correlation analysis of the experimental results showed that a scaling model can explain the incident energy and orientation-dependent secondary-ion yield considering both the nonlinear electronic stopping power dependence of secondary-ion yield and the track overlap effect.

- [2] R. Murase, H. Tsuchida, S. Nakagawa, S. Tomita, A. Chiba, K. Nakajima, T. Majima, and M. Saito
"Effect of structure and orientation of incident carbon cluster ions C_n^+ ($n \leq 4$) on secondary-ion emission induced by electronic excitation"
Phys. Rev. A 103, 062812 (2021)

Abstract

We present experimental results that show the secondary-ion yield depends on the structure and orientation of incident cluster ions. A beam of carbon cluster ions C_n^+ ($n \leq 4$) with an energy of 0.9 MeV per atom, which were obtained from a tandem electrostatic accelerator, was incident on a glycine target deposited on a carbon foil. The structure and orientation of the cluster ions after passing through the target were determined by the Coulomb explosion imaging method, and the positive

secondary ions were simultaneously measured by time-of-flight mass spectrometry. When looking at the orientation dependence of linear structured C_2^+ , C_3^+ , and C_4^+ projectiles, parallel orientations with respect to the beam direction were found to enhance the secondary-ion yield compared with perpendicular orientations. Additionally, comparison of the structure dependence of C_3^+ and C_4^+ projectiles with linear and ring structures showed that the secondary-ion yield was larger for linear structures. Interestingly, there was a clear correlation between the secondary-ion yield and the deposited energy density in the cluster ion track. The energy density was calculated with electronic stopping power for incident cluster ions using linear response dielectric theory and the cross section of the track of the incident cluster considering its geometrical structure and orientation. These results suggest that the deposited energy density in the cluster ion track is a key parameter in the secondary-ion emission process induced by swift cluster ion impacts.

- [3] R. Murase, H. Tsuchida, S. Tomita, A. Chiba, K. Nakajima, T. Majima, and M. Saito
"Effects of molecular axis orientation of MeV diatomic projectiles on secondary ion emission from biomolecular targets"
Nucl. Instrum. Methods B 478, 284-289 (2020)

Abstract

We report first experimental results on the orientation effect of fast diatomic molecular projectiles on secondary ion emission processes for 3.6-MeV C_2^+ traversing a self-supporting target of phenylalanine (Phe) film evaporated on a carbon foil. Coincidence measurements were performed on the image of fragments resulting from the Coulomb explosion of C_2^+ projectiles and the time-of-flight mass spectrometry of secondary ions emitted from the Phe film. We compared the secondary ion yield for C_2^+ projectiles with parallel and perpendicular orientations to the beam direction. The parallel orientation was found to enhance the secondary ion yield by a factor of approximately 1.1 compared with that for the perpendicular orientation. This enhancement corresponds to an increase in the average charge of Coulomb-exploded fragments. This finding implies that there is a linear correlation between the electronic energy deposition causing secondary ion production and the effective charge number of the incident molecular ions which interact with biomolecular targets.

- [4] H. Tsuchida, N. Nitta, Y. Yanagida, Y. Okumura, and R. Murase
"Fibrous structure in GaSb surfaces irradiated with fast Cu cluster ions"
J. Appl. Phys. 123, 161548 (2018)
- [5] H. Minagawa, H. Tsuchida, R. Murase, and A. Itoh
"In situ X-ray diffraction study of irradiation-induced lattice expansion in Al foils by MeV-energy heavy ions"
Nucl. Instrum. Methods B 372, 38-43 (2016)

査読なし

- [1] R. Murase, Y. Hama, T. Majima, M. Imai, M. Saito, K. Nakajima, A. Chiba, S. Tomita, and H. Tsuchida
"Effects of molecular axis orientation of MeV diatomic projectiles on secondary ion emission from biomolecular targets"
QSEC Annual Report (2020)
- [2] R. Murase, Y. Hama, T. Majima, M. Imai, M. Saito, K. Nakajima, K. Hirata, A. Chiba, and H. Tsuchida
"Secondary ion emission from biomolecular targets by fast C_n^+ ($n = 1-3$) bombardments"
QSEC Annual Report (2019)
- [3] R. Murase, T. Majima, M. Imai, M. Saito, and H. Tsuchida
"Molecular axis alignment of fast OH^+ ions passing through a foil"
QSEC Annual Report (2018)
- [4] R. Murase, S. Yamada, T. Majima, M. Imai, M. Saito, and H. Tsuchida
"Spatial distributions of fast C_{2-8}^+ beams passing through a micro-capillary"
QSEC Annual Report (2017)
- [5] R. Murase, T. Majima, M. Imai, M. Saito, H. Tsuchida, and A. Itoh
"Cluster size dependence of fast C_{2-8}^+ transmission through nano-capillaries"
QSEC Annual Report (2016)

国際学会

口頭発表

- [1] R. Murase, Y. Hama, A. Chiba, K. Nakajima, T. Majima, M. Saito, and H. Tsuchida
"Incident molecular axis dependence of secondary ion emission from phenylalanine target by fast C_2^+ impacts"
23rd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions,
Matsue, Japan, 17th-22nd November 2019

ポスター発表

- [1] R. Murase, T. Majima, M. Saito, and H. Tsuchida
"Shape of beam spot for fast carbon cluster projectiles C_n^+ ($n = 2-8$) transmitted through a tapered microcapillary"
22nd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions,
Dresden, Germany, 17th-22nd September 2017
- [2] R. Murase, H. Tsuchida, A. Chiba, T. Majima, and M. Saito

"Molecular axis alignment of fast OH⁺ ions passing through nanocapillaries"
28th International Conference on Atomic Collisions in Solids
& 10th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter,
Caen, France, 1st-6th July 2018

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻において、土田秀次准教授のご指導のもと研究成果をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご助力を賜りましたことを、末尾ながらここに御礼申し上げます。

指導教官である土田秀次准教授には、8年間の長きにわたり大変お世話になりました。土田先生には、物理的なものの考え方、実験研究で大切なこと、研究の進め方をはじめとする、研究者として歩んでいくための基礎となるものを授けていただきました。不出来な学生ではあったかと思いますが、粘り強く熱心にここまでご指導していただいたことにとても感謝しております。

検討委員の斉藤学教授と松尾二郎准教授には、多忙を極める中、本論文の原稿に丁寧に目を通していただき、多くの有益なコメントをいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

間嶋拓也准教授には、主に Coulomb 爆発計測システムの立ち上げに際して大変お世話になりました。先生に選定していただいたフレームグラバーボードがなければコインシデンス測定は叶わなかったでしょう。ここに御礼申し上げます。

今井誠助教には折に触れて、研究に関する基礎的なことについてのアドバイスをいただきました。ここに御礼申し上げます。

伊藤秋男名誉教授には主に修士課程の時にお世話になり、研究会などにおいてご指導を賜りました。当時は研究会で先生にいただいたアドバイスの意味が理解できないこともありましたが、今になって思い返してみるととても腑に落ちるアドバイスであったと感じられるほどには成長できたと思っております。

中嶋薫准教授（京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻）には、薄膜試料作成に際し、真空蒸着装置を快く使用させていただきました。また、二次イオン質量スペクトルのマスアサインについて有益なコメントをいただきました。心より御礼申し上げます。

千葉敦也氏（量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所）には、Coulomb 爆発計測システム立ち上げの際に大変お世話になりました。右も左もわからぬ私に、検出器の使い方から画像データの処理方法に至るまで、ありとあらゆるアドバイスをいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

富田成夫准教授（筑波大学数理物質系）、金子敏明教授（岡山理科大学理学

部応用物理学科)には国内外の学会において、私が発表した解釈の難しいデータについて有益なコメントをいただきました。ここに御礼申し上げます。

平田浩一氏(産業技術総合研究所)には、飛行時間型二次イオン質量分析法の基礎についてご教授いただきました。また、研究者の世界が何たるものかについても教えていただきました。

内藤正裕技官には、静電ディフレクタ等の機械工作の際に大変お世話になりました。また、研究活動以外でも放射実験室のイベントにおいて準備のお手伝いをしていただきました。御礼申し上げます。

佐々木善孝技官には、実験時の度重なる装置のトラブルに対しても、常に迅速に対応していただき、感謝の念に堪えません。心より御礼申し上げます。

平山千秋氏、植野千津江氏には主に事務手続きの際にお世話になりました。研究活動に専念できたのは、両氏のおかげです。厚く御礼申し上げます。

吉田慎太郎氏、北島謙生氏、南川英輝氏、野村真史氏、高宮大義氏、伊良皆拓氏、草刈将一氏には、博士課程の先輩として大変お世話になりました。学振の申請書や研究発表に対するコメントなどとても参考にさせていただきました。先輩方がいなければ、私が博士課程に進学していたかどうかは甚だ疑問に思われます。また、野村氏には就職活動の際には大変お世話になりました。今後ともどうぞよろしくお願い申し上げます。

これまで同じ実験班として共に研究を行ってきた後輩たちである、山田周平氏、波間悠紀氏、中川創平氏に深く感謝申し上げます。また、私の至らなさによって多大なるご迷惑をおかけしたことをここにお詫び申し上げます。

手塚智哉氏には、投稿論文の原稿に目を通していただき、論文中の致命的な脱字を指摘していただきました。感謝申し上げます。同じく博士課程を志す後輩として、今後のご活躍を祈念しております。

住友重機械工業株式会社技術研究所物理応用グループの皆様には、本論文をまとめるに際し、多大なるご迷惑をおかけしました。業務の傍らに本論文の執筆を行うことを快く許していただき、感謝の念に堪えません。心より御礼申し上げます。

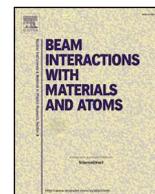
両親、妹弟、そして祖母には、10年間もの長きにわたる学生生活を支えていただきました。学生生活を何不自由なく過ごすことができたのは皆様のおかげです。ここに厚く御礼申し上げます。

三浦志真子さんには、研究が苦しいときや落ち込んでいるときに優しく励ま

し勇気づけていただきました。心より感謝しております。今後ともどうぞよろしくお願ひ申し上げます。

最後になりましたが、本研究の遂行に関わった全ての方々に改めて感謝の意を述べ、謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。

2022年1月 村瀬 龍



Effects of molecular axis orientation of MeV diatomic projectiles on secondary ion emission from biomolecular targets

Ryu Murase^a, Hidetsugu Tsuchida^{a,b,*}, Shigeo Tomita^c, Atsuya Chiba^d, Kaoru Nakajima^e, Takuya Majima^a, Manabu Saito^{a,b}

^a Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8530, Japan

^b Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

^c Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

^d Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

^e Department of Micro Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8530, Japan

ARTICLE INFO

Keywords:

Fast cluster beam
Molecular axis orientation
Coulomb explosion imaging
Secondary ion emission
Phenylalanine

ABSTRACT

We report first experimental results on the orientation effect of fast diatomic molecular projectiles on secondary ion emission processes for 3.6-MeV C_2^+ traversing a self-supporting target of phenylalanine (Phe) film evaporated on a carbon foil. Coincidence measurements were performed on the image of fragments resulting from the Coulomb explosion of C_2^+ projectiles and the time-of-flight mass spectrometry of secondary ions emitted from the Phe film. We compared the secondary ion yield for C_2^+ projectiles with parallel and perpendicular orientations to the beam direction. The parallel orientation was found to enhance the secondary ion yield by a factor of approximately 1.1 compared with that for the perpendicular orientation. This enhancement corresponds to an increase in the average charge of Coulomb-exploded fragments. This finding implies that there is a linear correlation between the electronic energy deposition causing secondary ion production and the effective charge number of the incident molecular ions which interact with biomolecular targets.

1. Introduction

Study of the effects of fast molecule or cluster collision with matter has been a fundamental topic of experimental and theoretical research for ion-surface interactions. Compared with atomic beams, MeV cluster ion beams induce a nonlinear increase in sputtering yield [1], a reduction of secondary electron emission [2], and unique surface structural formation and modification [3]. These phenomena arise from the vicinage effect that originates from the collisional interference in the response of electrons in matter due to the correlated motion of individual cluster constituents [4]. The vicinage effect leads to an increase or decrease energy loss of cluster ions compared with that of the separated cluster constituents [5,6], and also affects the charge states of cluster constituents passing through matter [7,8]. For linear-structured cluster ions, the vicinage effect depends not only on the interatomic distance, but also on the interatomic axis orientation of the cluster which is pronounced when the interatomic axis is aligned parallel to the beam direction. Gemmell and co-workers [9] demonstrated that parallel interatomic axis alignment takes place by an electron polarization wake in the motion of fast cluster ions passing through thin solid

targets.

In interactions of a single cluster with a target atom, the collision process is governed by an impact parameter between the target atom and the individual cluster constituents [10]. Additionally, a characteristic of cluster irradiation effects results from an overlap of track regions produced by individual cluster constituents. Thus, it is expected that the cluster interatomic axis orientation acts on collision phenomena such as projectile energy loss, stopping power, production of secondary particles (electrons, photons, and atomic or molecular particles), and so forth. Azuma et al. measured the number of secondary electrons emitted from a thin carbon foil induced by 1.0 MeV u^{-1} diatomic molecular He_2^+ ions [11], and observed a significant difference in the number of electrons in the forward and backward emission to the beam direction. A comparison of the parallel and perpendicular molecular orientations showed that the orientation effect appears only in the forward emission and the parallel orientation is apt to cause multiple electron production. On the other hand, Kaneko calculated the orientation-dependent electronic energy loss of swift C_2^+ or C_3^+ ions passing through a carbon foil. The energy loss was larger in the perpendicular orientation than in the parallel orientation [12]. Although

* Corresponding author at: Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.

E-mail address: tsuchida@nucleng.kyoto-u.ac.jp (H. Tsuchida).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.07.010>

Received 13 April 2020; Received in revised form 28 June 2020; Accepted 20 July 2020

Available online 04 August 2020

0168-583X/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Effect of structure and orientation of incident carbon-cluster ions C_n^+ ($n \leq 4$) on secondary-ion emission induced by electronic excitation

Ryu Murase,^{1,*} Hidetsugu Tsuchida^{1,2,†} Sohei Nakagawa,¹ Shigeo Tomita^{1,3} Atsuya Chiba,⁴ Kaoru Nakajima,⁵ Takuya Majima¹ and Manabu Saito^{1,2}

¹Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8530, Japan

²Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

³Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

⁴Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

⁵Department of Micro Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8530, Japan



(Received 25 March 2021; accepted 8 June 2021; published 24 June 2021)

We present experimental results that show the secondary-ion yield depends on the structure and orientation of incident cluster ions. A beam of carbon-cluster ions C_n^+ ($n \leq 4$) with an energy of 0.9 MeV per atom, which were obtained from a tandem electrostatic accelerator, was incident on a glycine target deposited on a carbon foil. The structure and orientation of the cluster ions after passing through the target were determined by the Coulomb explosion imaging method, and the positive secondary ions were simultaneously measured by time-of-flight mass spectrometry. When looking at the orientation dependence of linear structured C_2^+ , C_3^+ , and C_4^+ projectiles, parallel orientations with respect to the beam direction were found to enhance the secondary-ion yield compared with perpendicular orientations. Additionally, comparison of the structure dependence of C_3^+ and C_4^+ projectiles with linear and ring structures showed that the secondary-ion yield was larger for linear structures. Interestingly, there was a clear correlation between the secondary-ion yield and the deposited energy density in the cluster-ion track. The energy density was calculated with electronic stopping power for incident cluster ions using linear-response dielectric theory and the cross section of the track of the incident cluster considering its geometrical structure and orientation. These results suggest that the deposited energy density in the cluster-ion track is a key parameter in the secondary-ion emission process induced by swift cluster-ion impacts.

DOI: [10.1103/PhysRevA.103.062812](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.062812)

I. INTRODUCTION

Swift cluster-ion beams can uniquely impart large quantities of energy to the electronic system of a substance. This transfer results from the interference effect between the constituent atoms of a cluster, which is termed the vicinage effect. The magnitude of the vicinage effect varies depending on the number of cluster atoms n and acts on collisional interaction processes (energy loss of cluster ions [1–4]) and irradiation effects on the surface (secondary electron emission [5–7], sputtering [8–10], and surface modifications [11]). Many experimental and theoretical studies have been devoted to understanding the cluster size dependence of the energy-loss process. Experiments by Tomita *et al.* [1] have shown that the energy loss of C_n^+ ($n \leq 4$) with an energy of 0.5 MeV per atom in thin carbon foil is larger than that of monoatomic ions at the same velocity, but when compared in terms of energy loss per atom, it is smaller for cluster ions. This is attributed to the charge state of the constituent atoms of cluster [12]. Brunelle *et al.* [13] measured the charge state of atomic particles formed by decomposition of incident clusters of C_n^+

($n = 3–10$) in foil penetration, and found that the average charge of the decomposed atomic particles decreased with increasing cluster size and was smaller than the equilibrium charge of monoatomic C_1^+ passed through carbon foil. Chiba *et al.* [14] investigated the relationship between the structure of cluster projectiles and the average charge of decomposed atomic particles for foil penetration of 3 MeV C_3^+ with linear and triangular structures using a Coulomb explosion imaging method, and found that the average charge was larger for linear clusters. Additionally, when comparing the charges of each of three linearly arranged particles, the charge of the central particle was smaller than that of the particles at both ends. In this way, the vicinage effect is a phenomenon in which the constituent atoms of a cluster interfere with each other and interact with matter.

The vicinage effect depends both on the cluster structure and its orientation. According to calculations by Heredia-Avalos and Garcia-Molina [2], diatomic molecules (N_2^+) oriented parallel to the beam direction have lower energy loss than randomly oriented molecules. This calculation agrees well with the experiments reported by Steuer *et al.* [15]. Kaneko [3] calculated the energy loss for linear-structured C_n^+ ($n \leq 4$) with an energy of 0.5 MeV per atom passing through carbon foil and found that the energy loss was lower for parallel orientations than perpendicular orientations. They

*murase.ryu.86c@kyoto-u.jp

†tsuchida@nucleng.kyoto-u.ac.jp

Incident Energy Dependence of the Molecular Orientation Effect of MeV C_2^+ Projectiles in Secondary-Ion Emission Processes

Ryu Murase^{1*}, Hidetsugu Tsuchida^{1,2†}, Sohei Nakagawa¹, Shigeo Tomita³, Atsuya Chiba⁴, Kaoru Nakajima⁵, Takuya Majima¹, and Manabu Saito^{1,2}

¹Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Nishikyo, Kyoto 615-8530, Japan

²Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

³Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

⁴Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

⁵Department of Micro Engineering, Kyoto University, Nishikyo, Kyoto 615-8530, Japan

(Received October 27, 2021; accepted December 8, 2021; published online January 26, 2022)

We study the effects of the incident energy and molecular axis orientation of diatomic cluster projectiles on secondary-ion emission. C_2^+ projectiles with energies of 2.0–3.6 MeV were incident on a self-supporting target consisting of a glycine layer deposited on carbon foil. The molecular axis orientation of C_2^+ projectiles was determined by the foil-induced Coulomb explosion imaging method. Simultaneously, the positive secondary-ions emitted in the beam direction were measured with a linear time-of-flight mass spectrometer. We compared the secondary-ion yields for parallel orientation (the angle θ between the molecular axis and the beam direction is 0–30°) and perpendicular orientation ($\theta = 60$ –90°). We found that the orientation effect is negligible at low incident energies but significant at high incident energies. The parallel orientation resulted in a higher secondary-ion yield compared with that of the perpendicular orientation. This effect results from the track overlap created by cluster constituent atoms. Correlation analysis of the experimental results showed that a scaling model can explain the incident energy and orientation-dependent secondary-ion yield considering both the nonlinear electronic stopping power dependence of secondary-ion yield and the track overlap effect.

1. Introduction

The interaction of fast cluster-ion beams with matter induces characteristic irradiation effects such as energy loss of cluster projectiles in matter,^{1–4)} secondary-electron emission,^{5–8)} sputtering,^{9–13)} and surface modifications.¹⁴⁾ This interaction results from the vicinage effect and can be attributed to track overlap caused by interference interactions or collective collisions of the cluster constituent atoms.¹⁵⁾ The parameters associated with the track overlap include the internuclear distance between cluster constituent atoms and the cluster structure and orientation during collision interaction. Studies of the internuclear distance of cluster projectiles where the vicinage effect appears have been carried out in experimental investigations on secondary-electron emission¹⁶⁾ and convoy electron production.⁸⁾ Also, recent research provided a new attempt to visualize the track structure of swift cluster ions moving in a solid.¹⁷⁾ This attempt utilizes the formation of nanowires by the radiation-induced polymerization of organic materials. On the other hand, studies on the effects of cluster structure and orientation have been reported. Azuma et al.⁶⁾ measured the number of secondary electrons emitted in the forward and backward directions from carbon foil, induced by an 8 MeV He_2^+ beam. They found that parallel orientation had more secondary electrons emitted in the forward direction than the perpendicular orientation, but no significant orientation effect was observed for the backward-emitted secondary electrons. We investigated the secondary-ion emission process depending on the cluster structure and orientation for a glycine target irradiated with C_n^+ ($n \leq 4$) beams with an energy of 0.9 MeV per atom.¹⁸⁾ In this case, these incident clusters have the same velocity. Results demonstrated that the secondary-ion yield for linear-structure clusters with parallel orientations to the

beam direction was more significant than that for linear-structure clusters with perpendicular orientations and that for ring-structure clusters. This result cannot be explained by the orientation effect on the electronic energy loss of the cluster projectiles. The orientation effect on the electronic energy loss process has the opposite tendency, i.e., the energy loss for the parallel orientation is smaller than that for the perpendicular orientation.¹⁹⁾ In conclusion, at that stage, for C_n^+ ($n \leq 4$) impact with the same velocity, the secondary-ion yield correlated with the energy density imparted in the cluster track.

In addition to the cluster structure and orientation effects, the track structure depends on the track diameter r of a single particle and the distance d between tracks. The values of d and r depend on the energy (or velocity) of cluster projectiles. Also, track overlap occurs for $d < r$, and the energy density increases in the track overlap region. These factors will lead to an enhancement of the secondary-particle emission yield. The incident energy dependences of d and r have a complicated relationship. With increasing incident energy, r increases whereas d decreases. The increase in d is related to the Coulomb explosion of cluster projectiles due to the loss of bound electrons during passage through a solid. Thus, the magnitude of track overlap depends on the incident energy and is determined by the combination of r and d .

In this study, we focus on the incident energy dependence of the orientation effect of cluster projectiles on the secondary-ion emission process, and we aim to clarify the relationship between the cluster track structure and the secondary-ion emission. The incident beam was a carbon diatomic cluster C_2^+ , which produces the simplest track structure. The incident energy ranged from 2.0 to 3.6 MeV, where electronic energy deposition is predominant. The beam was incident on a self-supported target consisting of a glycine