

博士学位論文

液体分子線法を用いた高速荷電粒子線と
液体標的の衝突相互作用に関する実験的研究



京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻

金田 実

2012

目次

第 1 章	序論	5
1.1	高速荷電粒子線と物質の衝突相互作用	5
1.2	高速荷電粒子線と液体の衝突相互作用	6
1.3	本研究の目的	10
1.4	本論文の構成	11
第 2 章	理論的背景	15
2.1	エネルギー損失と阻止能	15
2.1.1	核的阻止能	16
2.1.2	電子的阻止能	16
2.2	イオントラック	19
2.2.1	インフラトラック	19
2.2.2	ウルトラトラック	20
2.2.3	線エネルギー付与とイオントラックエネルギー密度分布	21
2.3	二次粒子放出	22
2.3.1	低速イオン入射による二次粒子放出	23
2.3.2	高速イオン入射による二次粒子放出	24
第 3 章	液体分子線法	31
3.1	はじめに	31
3.2	液体分子線の性質	33
3.2.1	流体力学的性質	33
3.2.2	熱力学的性質	40

3.2.3	真空環境への影響	47
第 4 章	液体標的の阻止能測定法の構築	51
4.1	はじめに	51
4.2	阻止能測定の原理	52
4.2.1	従来型測定法と新規測定手法の違い	52
4.2.2	透過距離とエネルギー損失	54
4.2.3	標的形状とスペクトル形状	56
4.2.4	微小角多重散乱	57
4.2.5	液柱径と阻止能の導出	64
4.2.6	液体分子線標的の適用	64
4.3	実験方法	66
4.3.1	加速器	66
4.3.2	ビームライン	66
4.3.3	衝突チャンバー	67
4.3.4	測定回路	67
4.4	実験結果	68
4.5	本手法の適用範囲	71
4.6	まとめ	76
第 5 章	液体標的の二次イオン質量分析測定法の構築	79
5.1	はじめに	79
5.2	二次イオンの持つイオントラック情報	80
5.3	飛行時間型質量分析法	89
5.3.1	種々の質量分析法	89
5.3.2	飛行時間型質量分析法	89
5.3.3	一段加速型リニア飛行時間質量分析計	90
5.4	実験方法	92
5.4.1	ビームライン	92
5.4.2	衝突チャンバー	92
5.4.3	飛行時間質量分析システム	94
5.5	液体分子線標的の適用	97

5.5.1	蒸発ガス標的からの二次イオン放出	98
5.5.2	二次イオンの平均衝突回数	102
5.5.3	雰囲気ガスの飛行時間への影響	104
5.5.4	シミュレーション結果	111
5.6	エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出	120
5.6.1	分解片正イオン	121
5.6.2	クラスター正イオン	124
5.6.3	二次負イオン	126
5.7	水液体分子線標的からの二次イオン放出	129
5.7.1	質量スペクトル	129
5.8	液体標的からのクラスター放出とスパッタリング機構	131
5.8.1	液体エタノールからのクラスターイオン放出	131
5.8.2	水液体分子線標的, および氷標的からの二次クラスターイオン放出	136
5.8.3	クーロン反発機構と衝撃波機構の競合	138
5.9	まとめ	140
第 6 章	総括	143
6.1	液体標的の阻止能測定法の構築	143
6.2	液体標的の二次イオン質量分析法の構築	144
6.3	研究の意義と将来の展望	145
参考文献		149

第 1 章

序論

1.1 高速荷電粒子線と物質の衝突相互作用

高速荷電粒子線が物質と衝突するとき、物質の電子系との相互作用により物質にエネルギーが付与される。しかし、エネルギー付与の形態やエネルギー付与の結果として生じる効果は物質の相（気体，固体，液体）によって大きく異なる。気体標的の場合には 1 つ 1 つの分子は孤立していると考えることができる。したがってエネルギー付与の対象は孤立した分子の電子系のみを考えればよい。また衝突相互作用の結果として電離や励起が生じるが、付与されたエネルギーはエネルギーを付与された個々の分子内，あるいはイオン内で緩和される。その結果、分子の解離や構造変化によって余剰エネルギーの緩和，放出が行われることになる [1]。

一方、固体標的の場合は気体標的と同じように考えることは不可能となる。例えば、エネルギー付与の形態については、単一の原子・分子との相互作用に加えてプラズモン励起などの集団励起，電子ウェイクの影響を考慮する必要がある [2]。エネルギーの緩和過程においても多数の粒子がひしめきあう固体標的では様相が異なり、また固体標的の物性によっても相互作用の最終的な結果は大きく変わってくる。金属標的の場合、電子系に与えられたエネルギーは自由電子によって即座に固体標的全体に拡散していき、最終的に残る影響は弾性散乱による反跳原子などに留まる。一方、半導体標的や絶縁体標的の場合には電子系に付与されたエネルギー、特に電離の形態で蓄えられたエネルギーの緩和が進まずイオンの飛跡に沿ったエッチングトラック (etching track) として記録されることが知られている [3–5]。分子性固体標的の場合には更に事情が複雑となり、隣り合うイオン-分子間の反応などによってもエネルギーの緩和が起こる。その結果、荷電粒子線照射前には標的

内に存在していなかった分子の合成や重合反応などが発生する [6]。前者は例えば宇宙空間における高分子合成過程として重要な役割を担う。また後者は放射線重合として工業的に利用されていることは周知の通りである [7]。

液体標的の場合は更に状況が変わってくる。荷電粒子線の飛跡近傍においてイオン-分子間反応が起こり得ることは分子性固体標的と同様であるが、その空間スケール、時間スケールが大きく異なる。これはひとえに液体の持つ流動性によるものと解釈してよい。イオン-分子反応の時間スケールとして 10^{-12} 秒、電子の溶媒和完了の時間スケールとして 10^{-10} 秒を想定すると、その間に各粒子は平均的に $5 \text{ \AA} \sim 1,000 \text{ \AA}$ 程度動き得る。つまり分子性固体では荷電粒子線飛跡近傍に反応生成物が集中するが、液体標的の場合には非常に広い範囲で生成され得る。またその後も液体自身の流動性によるエネルギー、反応生成物の拡散は続き、更に 1 桁以上広い範囲で化学反応の影響が発現するという特徴がある。人体の約 6 割が水で構成されているように液体は我々にとって身近なものであるが、荷電粒子線との衝突相互作用と言う点では最も複雑な反応を示す。

1.2 高速荷電粒子線と液体の衝突相互作用

液体と高速荷電粒子線の衝突相互作用については、人体への影響や放射線医療の観点、あるいは工業応用の観点により古くから多くの研究がなされてきた。特に近年は、応用の 1 つとして陽子線や炭素線を用いた荷電粒子線治療が盛んになってきており、その重要性は一層増している状況にある。

荷電粒子線治療は 1946 年 Robert Wilson が初めて提唱した癌治療法である [8]。Wilson はブラッグピーク効果 (Bragg peak effect) と呼ばれる高速荷電粒子線の局所的エネルギー付与効果に着目した。図 1.1 にブラッグピーク効果の概念図を示す [9]。荷電粒子線はその速度が標的分子の軌道電子の速度と同程度の場合に最も効率的にエネルギーを標的分子に付与する。したがって、十分速い速度で入射された荷電粒子線は標的の表面近傍では大きなエネルギー付与は起こさず、その速度が標的分子の電子速度と同程度まで減速してから大きなエネルギー付与を起こす。その結果、図 1.1 に示したように標的の特定の深さの領域で非常に鋭い線量ピークを示す。このブラッグピーク効果を上手く利用することで、癌部位に線量を集中させかつ正常部位の線量を抑えることが可能となる。1948 年に Lawrence Berkeley Laboratory で最初の治療例が試みられて以来、これまでに世界で 50,000 例を超える治療実績が報告されている [10, 11]。日本国内においても肝癌患者を中心として 2,000 件

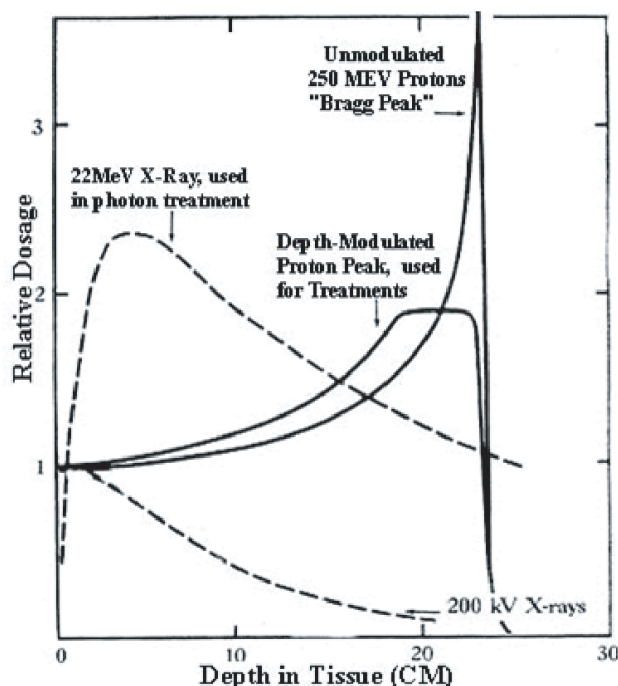


図 1.1 ブラッグピーク効果 (Bragg peak effect) の概念図 [9]。X 線や中性子線が表面近傍で線量がゆるやかなピークを示すのに対し、高速荷電粒子線の場合はある特定の深さ鋭い線量ピークを示す。

を超える陽子線治療例がある。また炭素線治療を含めると 5,000 件を超える荷電粒子線治療実績が既に積み上げられている。

しかし、その理論的裏付けは乏しい状況にある。これは先に述べたように液体と荷電粒子線の衝突相互作用は空間的スケール、時間的スケールが非常に幅広いことに起因する。高速荷電粒子が液体、固体などの凝集体と衝突したとき、凝集体を構成する分子が電離、あるいは励起されることは先に述べた。ブラッグピークに相当する $0.1 \text{ MeV/u} \sim 1.0 \text{ MeV/u}$ のエネルギーでは、上記の反応はイオンの飛跡から約 $10 \text{ \AA}$ 以内の領域で支配的に発生する [12]。この領域では高速荷電粒子から直接的に大きいエネルギー付与量を与えられ、図 1.2 のように非常に高いエネルギー密度領域を形成すると考えられている。この領域はインフラトラック (infratrack) あるいはホットコア (hot core) と呼ばれ、固体標的においてしばしば観測されるエッチングトラックの要因であると考えられている [12, 13]。一方、電離した電子はほとんどゼロに近い運動エネルギーを持つものから 100 eV を超える非常に高い運動エネルギーを有するものまで幅広いエネルギー分布を持つ。凝集体を構成する原子・分子のイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを有する二次電子は更に凝集体を電離させ

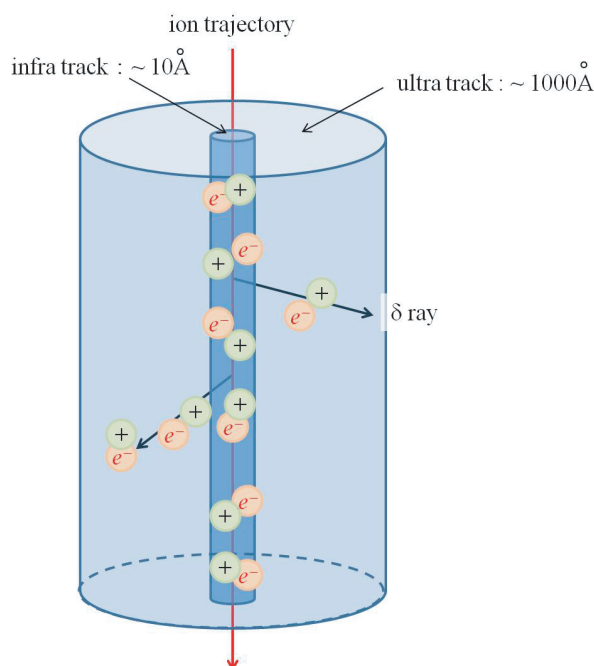


図 1.2 イオントラック (ion track) 構造の概念図 [12]。高エネルギー，高励起密度のインフラトラック (infratrack) と、それを囲むウルトラトラック (ultratrack) から構成される。

得る。したがってインフラトラック内は非常に高い電離密度を有すると考えられる。また、100 eV を超えるような高い運動エネルギーを有する二次電子はインフラトラック内に留まらず、インフラトラック外部へエネルギーを伝達する。電子の飛程はそのエネルギーによって大きく異なるが、イオンの飛跡から数百 Å にわたる広い範囲にエネルギーを伝達し得る。インフラトラック外部の間接的エネルギー付与を受ける領域はウルトラトラック (ultratrack) あるいはアウターシース (outer sheath) と呼ばれる。インフラトラック，ウルトラトラックは合わせてイオントラック (ion track) と呼ばれ、イオントラック内の特異なエネルギー密度，電離密度，活性種密度がその後の化学反応，生物学的影響を発現させる要因であると考えられる。

表 1.1 に液体と高速荷電粒子線の衝突相互作用に関する総合的な時間スケールを示す [15]。最初の過程である高速荷電粒子線の電離作用，及び励起作用は 10^{-18} 秒 $\sim$ 10^{-16} 秒のオーダーで起こる。この時間領域では標的の阻止能、あるいは入射粒子の電離断面積が電離密度，エネルギー密度を決定する物理量となる。更に 10^{-15} 秒のオーダーにかけて二次電子による電離作用などが進み、荷電粒子飛跡近傍に沿って電子とイオンが高密度で存在す

表 1.1 凝集体と高速荷電粒子の衝突相互作用に関わる現象とその時間スケール [14,15]。時間スケールは相互にオーバーラップするが、物理過程 (10^{-18} - 10^{-11} 秒)，物理化学過程 (10^{-13} - 10^{-10} 秒)，化学過程 (10^{-11} - 10^{-7} 秒) に大別することができる。

	時間スケール [s]
電離 (Ionization)	10^{-18} - 10^{-16}
電子励起 (Excitation of electrons)	10^{-16} - 10^{-15}
電子振動 (Electron oscillations)	10^{-15}
イオントラック形成 (ion track formation)	10^{-15} - 10^{-12}
分子振動 (Molecular vibrations)	10^{-14} - 10^{-13}
スパッタリング (Sputtering)	10^{-14} - 10^{-11}
前期解離 (Predissociation)	10^{-13}
イオン-分子反応 (Ion-molecular reactions)	10^{-13} - 10^{-12}
電子熱化 (Electron thermalization)	10^{-12}
再結合 (Recombination of products)	10^{-12} - 10^{-10}
溶媒和 (Solvation time)	10^{-12} - 10^{-10}
双極子緩和 (Dipole relaxation)	10^{-11}
ラジカル反応 (Radical reactions)	10^{-11} - 10^{-7}

るイオントラックが形成される。イオントラックの生成過程には電子の衝突断面積が大きく関わる。また、イオントラック内に存在する活性種の密度，種類もイオントラックの性質を大きく左右する。 10^{-14} 秒～ 10^{-12} 秒のオーダでは電離した電子の熱化 (thermalization)，及び高速のイオン-分子反応 (fast ion-molecule reaction) が起こる。この過程で電子系に付与されたエネルギーが分子内，分子間の振動エネルギーや運動エネルギーに変換されていく。更に 10^{-11} 秒～ 10^{-7} 秒にかけて水和電子やラジカル，イオン間の化学反応が進行し、最終的な生物学的効果を発現させる。したがって液体と荷電粒子線の相互作用を理論的に解明するためには、少なくとも 10^{-18} 秒～ 10^{-7} 秒という 11 桁も異なる時間スケールを把握せねばならない。当然、このように大きい時間スケール幅を 1 つの実験的手法，理論的手法で明らかにすることは不可能であり、個々の時間スケールにおける機構の解明とそれらを有機的に結合することが不可欠である。

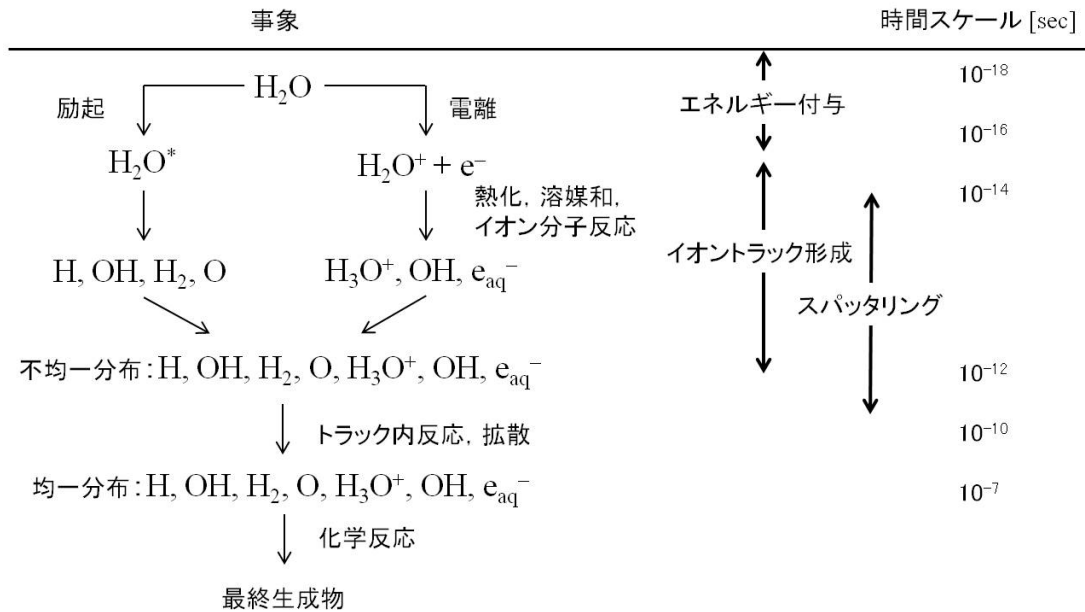


図 1.3 液体への高速荷電粒子線照射により発生する事象とその時間スケールの概略図 (水標的をモデルとして記述した) [16]。10⁻¹⁸ 秒 ~ 10⁻¹² 秒 (エネルギー付与過程 ~ イオントラック形成過程) にかけて、入射粒子の飛跡に沿って高密度かつ不均一なエネルギー密度、生成物密度を有するイオントラックが形成される。阻止能測定、二次イオン質量分布測定からこれらの過程の性質を明らかにすることが本研究の目的である。

1.3 本研究の目的

本研究では前節で示した液体と高速荷電粒子線における物理過程の実験的解明を志した。特に、最初の過程であるエネルギー付与過程とその後形成されるイオントラック形成過程に注目した。実際に発現する反応生成物や生物学的効果を産むのはイオントラック形成後に進行する種々の化学反応であるが、その化学反応速度、生物学的結果はその前段階のエネルギー付与密度やイオントラック構造により規定される [16]。したがってエネルギー付与過程、イオントラック形成過程は時間スケールこそ非常に短いものの最も重要な過程である。

本研究では、これら 2 つの過程を実験的に解明するための 2 つの実験手法の確立を行った。1 つ目はエネルギー付与過程を特徴付ける”阻止能”の測定手法である。これまで液体標的の持つ阻止能は固体標的で代用されたり、あるいは気体標的の結果を密度でスケールアップされることが多かったのが実情である [17–19]。液体に対する実験データも僅かに報

告されているが、系統的に測定された例は存在しない [20–24]。このような状況を打破するため、本研究では様々な液体標的，様々なイオン種，エネルギーに適用可能な汎用性の高い阻止能測定法の構築を行った。

2 つ目は”二次イオン”をプローブとしてイオントラック構造の解明に迫るための二次イオン質量分析法である。良く知られているように、固体標的に高速荷電粒子線が照射された時には二次イオンを含む様々な二次粒子が標的外に放出される。スパッタリング (sputtering) と呼ばれるこの現象は工学的には薄膜蒸着などに利用されている [25]。スパッタリング機構はイオントラック構造と密接な関係があるのは疑いの余地も無く、二次イオン質量分布，二次イオン放出エネルギー分布等が測定対象となってきた。放出される二次粒子の内二次イオンが占める割合は 1 割に満たないと考えられているが、二次イオンは中性粒子に比べて検出が容易でありこれまで固体標的のスパッタリング機構の解明に寄与してきた実績がある [4, 26–31]。本研究では、これまで固体標的において構築されてきたスパッタリング粒子を通じたイオントラック構造の解析手法を、世界で初めて液体標的に適用することを試みた。

1.4 本論文の構成

本論文は 6 章からなる。本章では液体と高速荷電粒子線の相互作用に関する一般論と本研究の目的を述べた。

第 2 章では、本研究で主に扱うエネルギー損失過程，イオントラック構造の形成過程，及び二次粒子放出過程について理論的な背景を述べる。特にエネルギー付与から二次イオン放出に至るまでを時間軸に沿って議論し、それぞれの相関関係を明らかにする。

第 3 章では、本研究を可能とした真空環境への液体標的導入技術である、液体分子線法について解説する。液体分子線標的の流体力学的性質，熱力学的性質，真空環境への影響の 3 点について理論的定式化を行い、本研究の実験環境について評価を行う。

第 4 章では阻止能測定法に関する研究内容について述べる [32–34]。液体分子線法的を透過した粒子のエネルギー分布，および散乱角度分布から阻止能を抽出する解析手法について述べた後、本手法を液体エタノール標的の陽子線に対する阻止能測定に適用した結果を述べる。また本手法を適用し得る入射エネルギーの範囲について議論し、ブラッグピーク領域をカバーし得る測定法であることを明らかにする。

第 5 章では、二次イオン質量分析法に関する研究内容について述べる [35, 36]。はじめ

に、第 2 章で述べるエネルギー付与過程とイオントラック形成過程，スパッタリング機構を基に、イオントラック構造の解析において二次イオンの果たす役割を時間スケール，空間スケールの側面から明らかにする。次に本実験環境における二次イオン質量分析法の特性について理論的評価を行い、続いて開発した手法を液体エタノール標的，液体水標的に適用した結果とその特徴について述べる。更に得られた二次イオン質量分布の特徴からイオントラックの性質とスパッタリング機構を統一的に議論する。

最後に第 6 章で本研究の総括を述べる。

第 2 章

理論的背景

2.1 エネルギー損失と阻止能

本章では、エネルギー損失からイオントラック形成、二次イオン放出に至る過程の理論的見地について述べる。

荷電粒子が標的に衝突すると標的を構成する原子・分子との相互作用によりエネルギーを失うが、このエネルギー損失は入射粒子と標的物質の内部エネルギーが変化しない弾性衝突 (elastic collision) によるものと、いずれかの内部エネルギーが変化する非弾性衝突 (inelastic collision) によるものの 2 種類に大別することができる。核反応が起こるような場合を除いて、内部エネルギー変化は電子状態の励起によるものと見てよい。つまり、弾性衝突は電子励起が起こらずに入射粒子のエネルギーが標的原子の運動エネルギーに変わる場合を指し、非弾性衝突は入射粒子のエネルギーが標的原子の運動エネルギーではなく電子状態の励起に使われる場合を指す。なお、両者は必ずしも厳密に区別できるものではないが、取り扱い上は区別して考えて差し支えない。

一方、阻止能 (stopping power) とは荷電粒子が単位長さ進む間に標的物質との相互作用により失う平均エネルギーであり、阻止能 S とエネルギー損失 $-dE$ の間には次式の関係がある。

$$S \equiv -\frac{dE_{av}}{dx} \quad (2.1)$$

ここで x は入射イオンの透過距離であり、また添え字の av は平均を取ることを表している。入射粒子が衝突によって $T \sim T + dT$ のエネルギーを失う断面積を $d\sigma$ とすると、阻止能 $S \equiv -dE/dx$ は

$$S = -\frac{dE_{av}}{dx} = N \int T d\sigma \quad (2.2)$$

で与えられる。 N は単位体積あたりの原子数 (または分子数) である。式 (2.2) の断面積として弾性衝突によるエネルギー損失断面積を用いると核的阻止能を、非弾性衝突によるエネルギー損失断面積を用いると電子的阻止能を計算することができる。

以下にそれぞれの場合についての阻止能を導出する。

2.1.1 核的阻止能

ラザフォード散乱 (Rutherford scattering) によって標的原子に $T \sim T + dT$ のエネルギーが与えられる微分断面積 $d\sigma$ は

$$d\sigma = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{m_2 v^2} \frac{dT}{T^2} \quad (2.3)$$

で与えられるので (m_2 は標的原子の質量数)、核的阻止能 S_n は

$$S_n = N \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 N e^4}{m_2 v^2} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad (2.4)$$

となる。ここで、 T_{max} は

$$T_{max} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E \quad (2.5)$$

で与えられ、 m_1 は入射粒子の質量数、 E は入射エネルギーである。また、 T_{min} は衝突径数 (impact parameter) が Thomas-Fermi 半径の場合のエネルギー移行量とすればよい。

2.1.2 電子的阻止能

衝突の問題を議論するとき、入射粒子の運動エネルギーに対して衝突のポテンシャルが摂動と見なせるほど小さいという近似がよく用いられる。この近似をボルン近似 (Born approximation) と言い、その適用条件は入射粒子速度 v と軌道電子速度 v_O を用いて

$$v \gg v_O \quad (2.6)$$

で与えられる。このボルン近似を用いて阻止能を求めることは 1930 年に Bethe によって試みられた [37]。ボルン近似では非弾性衝突の断面積は

$$d\sigma_n = \frac{2\pi Z_1^2 e^4}{m_e v^2} \frac{dQ}{Q^2} |F_n(Q)|^2 \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで Z_1 , m_e , e はそれぞれ入射粒子の原子番号, 電子の静止質量, 素電荷を表す。また

$$F_n(Q) = \sum_i \left\langle \phi_n \left| \exp \left(-\frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}{\hbar} \right) \right| \phi_0 \right\rangle \quad (2.8)$$

であり、 $\sum_i$ は全ての電子についての和を取ることを表す。 r_i は電子の位置を表し、また q は衝突による入射粒子の運動量の変化であり、

$$Q = \frac{q^2}{2m_e} \quad (2.9)$$

である。非弾性衝突によって電子の得るエネルギーを ε_n とすると、式 (2.2) より電子的阻止能 S_e は

$$S_e = N \sum_n \int \varepsilon_n d\sigma_n \quad (2.10)$$

となる。ここで考慮すべき Q の最大値 Q_{max} と最小値 Q_{min} は以下で与えられる。

$$Q_{max} = 2m_e v^2 \quad (2.11)$$

$$Q_{min} = \frac{\varepsilon_n^2}{2m_e v^2} \quad (2.12)$$

Q_{min} が ε_n に依存するため、十分大きい Q_1 を取り $Q > Q_1$ の領域では全ての n について総和を取ってよいと見なせるとする。このとき、振動子強度に関する Thomas-Kuhn-Reiche の総和則 [38–41] を用いると

$$\sum_n \int \varepsilon_n d\sigma_n = \int_{Q_1}^{Q_{max}} \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \frac{dQ}{Q} \quad (2.13)$$

となり、上式の積分を実行すると

$$\sum_n \int_{Q > Q_1} \varepsilon_n d\sigma_n = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \frac{2m_e v^2}{Q_1} \quad (2.14)$$

を得る。一方、 $Q \leq Q_1$ の領域では、双極子近似 (dipole approximation)

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i / \hbar} \approx 1 + \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}{\hbar} \quad (2.15)$$

が成り立つと仮定する。このとき、

$$|F_n(q)|^2 = \frac{Q}{\varepsilon_n} f_n \quad (2.16)$$

が成立する。ここで f_n は振動子強度であり、式 (2.7) に代入すると

$$\varepsilon_n d\sigma_n = \frac{2\pi Z_1^2 e^4 f_n}{m_e v^2} \frac{dQ}{Q} \quad (2.17)$$

を得る。 Q について積分を行うと

$$\int_{Q < Q_1} \varepsilon_n d\sigma_n = \frac{2\pi Z_1^2 e^4 f_n}{m_e v^2} \ln \left(\frac{Q_1 2m_e v^2}{\varepsilon_n^2} \right) \quad (2.18)$$

となる。全ての励起状態について和を取ると、

$$\sum_n \int_{Q < Q_1} \varepsilon_n d\sigma_n = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{Q_1 2m_e v^2}{I^2} \right) \quad (2.19)$$

を得る。ここで I は

$$\ln I = \sum_n f_n \ln \varepsilon_n \quad (2.20)$$

であり、平均励起エネルギー (mean excitation energy) と呼ばれる量である。式 (2.14) と式 (2.19) より電子的阻止能

$$S_e = \frac{4\pi Z_1^2 N Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (2.21)$$

を得る。式 (2.21) を Bethe の阻止能公式と言う。式 (2.21) は最も単純化した場合の阻止能公式であり、実際には式 (2.21) に相対論的補正項、内殻補正項、 Z_1^3 補正項、ブロッホ補正項、密度効果などの補正を加えた、

$$S_e = \frac{4\pi Z_1^2 N Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \left[\frac{2m_e v^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} + L_1 Z_1 + \Phi - \frac{\delta}{2} \right] \quad (2.22)$$

を基に議論されることが多い [19]。

以上、核的阻止能と電子的阻止能の導出について簡潔に説明した。核的阻止能と電子的阻止能の大きさを比べると

$$\frac{S_e}{S_n} = \frac{2m_2}{m_e Z_2} \times (\text{ratio of log parts}) \quad (2.23)$$

となり、高速領域においては電子的阻止能の方が 1,000 倍近く大きい。したがって、エネルギー損失という観点においては、電子系へのエネルギー付与が支配的であることが分かる。

2.2 イオントラック

第 1 章で述べたように、凝集体標的に高速荷電粒子線が入射した場合には、入射粒子の飛跡に沿って標的内にイオントラックと呼ばれる高エネルギー密度領域が形成される。本節では前節で述べたエネルギー損失、及び阻止能とイオントラック構造の関係を明らかにする。

2.2.1 インフラトラック

分子性の凝縮標的である場合、最初のエネルギー付与過程の性質は気体標的の場合と大きく変わることは無い。しかしながら、相互作用の結果発生し展開していく現象は大きく異なることになる。これは相互作用の結果発生した二次電子やイオンが周囲に存在する分子と相互作用し得ること、および入射粒子による電離現象が非常に近接した領域で集中して発生することによる。この結果、液体あるいは固体の凝縮標的に高速荷電粒子を照射した場合には、入射粒子の飛跡近傍に電離イベント、付与エネルギーの集中したイオントラックと呼ばれる領域が形成される。

衝突径数 b の位置を高速荷電粒子が通過する場合を考える。このとき実効的な衝突時間 (effective collision time) τ_c は以下で与えられる。

$$\tau_c = \frac{2b}{v} \quad (2.24)$$

τ_c が量子論的遷移に要する実効時間 (effective time of quantum transition)

$$\tau_{q.t.} = \frac{\hbar}{E_{qt}} \quad (2.25)$$

より十分大きい場合には遷移は起こらず、つまり標的へのエネルギー付与は衝突径数が

$$b_{max} \sim \frac{\hbar v}{2E_{qt}} \quad (2.26)$$

より小さい領域で支配的になると考えられる [42, 43]。これをボーアの断熱条件 (Bohr's adiabatic criterion) と言う。ここで、 E_{qt} は遷移に要するエネルギー (入射粒子により付与

されるエネルギー) であり、イオン飛跡から半径 b_{max} 以内の領域は高速荷電粒子との相互作用により直接的にエネルギーが付与され得る。また衝突相互作用により付与されたエネルギーは主に標的の電離に消費され、電離によって発生した電子によって b_{max} の外側の領域にもエネルギーが運ばれる。電離した電子の内 100 eV 以下のエネルギーを有する二次電子は、平均してイオン飛跡の中心から 7.1 Å 以内の領域にエネルギーを落とし熱化する [44, 45]。二次電子は 100 eV 以下の低エネルギー電子がほとんどであり、衝突相互作用により付与されたエネルギーの多くは b_{max} あるいは低エネルギー電子の飛程以内に集中することになる。エネルギー密度の高いインフラトラックがこの領域にあたる。例えば、水、エタノールのイオン化ポテンシャルはそれぞれ 13 eV, 11 eV なので、 b_{max} はそれぞれ 5.0 Å, 5.9 Å となる。低エネルギー電子の飛程も考慮すると、インフラトラック半径はそれぞれ $\sqrt{5.0^2 + 7.1^2} = 8.7$ Å, $\sqrt{5.9^2 + 7.1^2} = 9.2$ Å 程度と考えられる。

2.2.2 ウルトラトラック

一方、インフラトラックの外側の領域へは主に電離した電子によってエネルギーが輸送される。したがって入射粒子との直接衝突により生成する反跳電子の届き得る距離がウルトラトラックの範囲となる。Hedin らはウルトラトラックの半径 $r_{u.t.}$ [Å] として

$$r_{u.t.} = \frac{830}{\rho} \cdot \frac{E}{m_1} \quad [\text{Å}] \quad (2.27)$$

という経験式が成り立つことを報告した [26]。ここで ρ は標的密度 [g/cm^3], E は入射エネルギー [MeV], m_1 は質量 [amu] である。例えば、2 MeV He^+ イオンが水に入射する場合を考えると $r_{u.t.} = 40$ nm となる。

本研究で用いたエネルギー領域では、ウルトラトラックとインフラトラックの径の比は 50 倍程度となっている。高速領域ではインフラトラック半径が速度に比例するのに対しウルトラトラック半径はエネルギーに比例するため、入射エネルギーの増加と共にその比率は更に大きくなっていく。したがって入射粒子が高速になればなるほどインフラトラックの相対的エネルギー密度は上がる。エネルギー付与密度が高いほどトラック領域形成後の化学反応、反応生成物は高速、高密度となるため、特にインフラトラック領域の特性を解明することが照射効果を理解する上で重要となる。

2.2.3 線エネルギー付与とイオントラックエネルギー密度分布

阻止能と類似の物理量として線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer ; LET) がある。線エネルギー付与 L_Δ は次式で定義される [46]。

$$L_\Delta = -\frac{dE_\Delta}{dx} \quad (2.28)$$

ここで dE_Δ は全エネルギー損失から Δ 以上の運動エネルギーを持つ二次電子の全運動エネルギー $dK.E._\Delta$ を差し引いた量である。阻止能 S を用いると

$$L_\Delta = S - \frac{dK.E._\Delta}{dx} \quad (2.29)$$

となる。例えば、 $\Delta = 100$ [eV] とすると L_{100} は励起、および運動エネルギー 100 eV 以下の二次電子生成に費やされるエネルギー損失量を、 $K.E._{100}$ は運動エネルギー 100 eV 以上の二次電子の全運動エネルギーを表す。

電子のエネルギー損失断面積は低エネルギー側から 100 eV 前後まではエネルギーの増加と共に増加するが、100 eV 以上の領域では逆に減少していく [47]。したがって、運動エネルギー 100 eV まではエネルギーが増加しても電子の飛程は大きく変化しないが、100 eV を超えると加速的に飛程は大きくなる。言い換えると、100 eV 以下の二次電子の運動エネルギーがイオンの飛跡近傍でほとんど消費されるのに対し、100 eV 以上の運動エネルギーをもつ二次電子はイオン飛跡近傍にエネルギーをほとんど付与しない。つまり L_{100} がインフラトラックに蓄えられるエネルギー量、 $K.E._{100}$ がウルトラトラックに伝達されるエネルギー量に対応することになる。

高速荷電粒子線を水分子に照射したときの二次電子のエネルギー分布 $f_{SE}(E)$ を図 2.1 に示す [48]。図より 10 eV 前後を頂点とした分布形状を示し、また 10 eV 以上の領域では運動エネルギーの 2 乗に反比例して強度が小さくなることが分かる。100 eV 以下の二次電子の全運動エネルギーが L_{100} に対応し、100 eV 以上の二次電子の全運動エネルギーが $K.E._{100}$ に対応するので、 L_{100} と $K.E._{100}$ の比率は

$$\frac{L_{100}}{K.E._{100}} = \frac{\int_{10}^{100} f_{SE}(E)E dE}{\int_{100}^{E_{max}} f_{SE}(E)E dE} \simeq \frac{\int_{10}^{100} \frac{dE}{E}}{\int_{100}^{E_{max}} \frac{dE}{E}} = \frac{\ln 10}{\ln(E_{max}/100)} \quad (2.30)$$

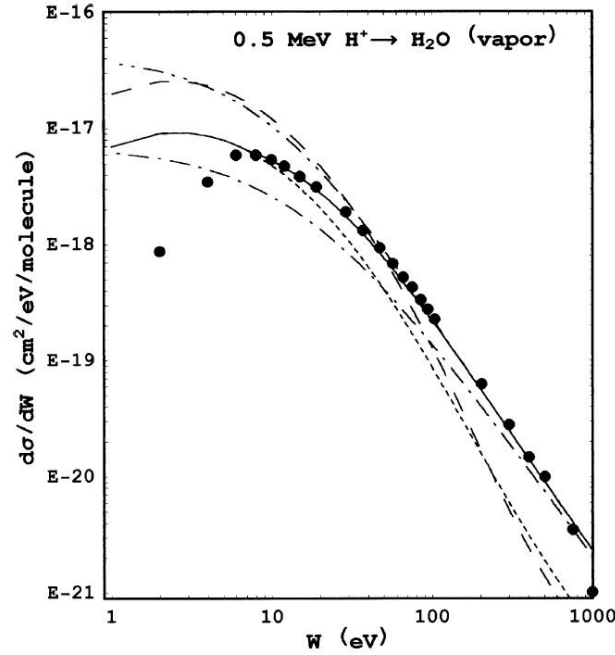


図 2.1 高速荷電粒子線衝突により水分子から放出される二次電子のエネルギー分布の一例。図は 0.5 MeV H^+ イオンを気体の水分子に照射したときの二次電子放出微分断面積を示している [48]。二次電子エネルギー 10 eV 以上の領域では凡そエネルギーの 2 乗に反比例して微分断面積が小さくなることが見て取れる。

となる。なお、厳密には励起に消費されるエネルギーも含む必要があるがここでは無視する。入射イオンのエネルギーを 0.5 MeV/u とすると二次電子の最大運動エネルギー E_{max} は約 1,000 eV であり、したがってこのエネルギー領域では L_{100} と $K.E._{100}$ の比率は 1 となる。これは、インフラトラック内にのみ蓄えられるエネルギーとウルトラトラックまで伝達されるエネルギーがほぼ等しいことを意味する。一方インフラトラックの半径はウルトラトラックの半径に比べて数十倍以上小さいことから、平均的なエネルギー密度はインフラトラックがウルトラトラックの 1,000 倍以上高いことが分かる。

2.3 二次粒子放出

荷電粒子線を固体表面に照射すると固体表面から中性原子や中性分子、二次イオンなどが放出されるスパッタリング現象が発生する。本節では、はじめに核的衝突 (弾性衝突) によるスパッタリング機構について簡単に述べた後、本研究のエネルギー領域で支配的となる電子的衝突 (非弾性衝突) によるスパッタリング機構について説明する。

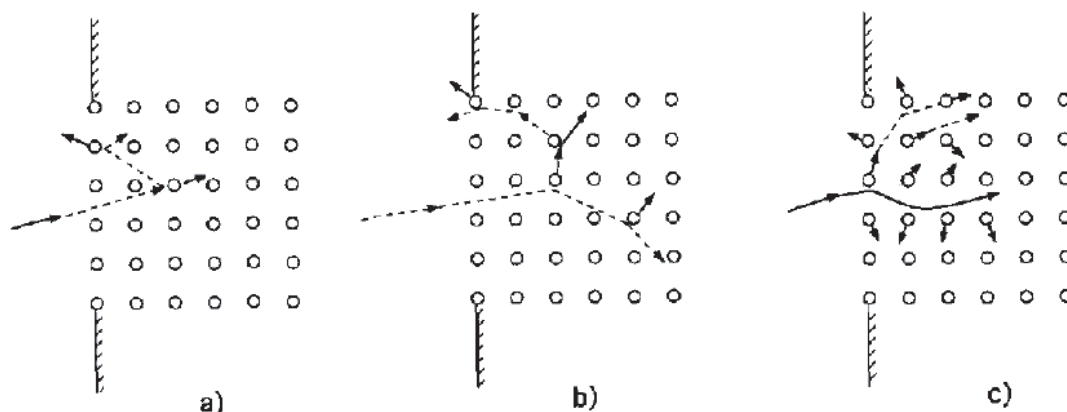


図 2.2 低速イオン照射によるスパッタリング機構を示す模式図。(a) シングルノックオン (single knock-on) ... 反跳原子が直接標的外に放出される, (b) 線形カスケード (linear cascade) ... 反跳原子が標的内で衝突カスケードを起こし、その一部が標的から放出される, (c) 熱スパイク (thermal spike) ... 標的内で局所的な熱平衡に至り、蒸発あるいは昇華のプロセスによって粒子が標的外に放出される

2.3.1 低速イオン入射による二次粒子放出

入射イオンの持つエネルギーが keV オーダーの領域では、入射イオンと標的原子の衝突相互作用は弾性衝突によるものが支配的となる。この場合、入射イオンの持つエネルギーは運動学的に標的原子の運動エネルギーへと変換され、表面結合エネルギーを上回るだけのエネルギーを持った反跳粒子などが二次粒子として標的外に放出される。この速度領域におけるスパッタリング機構は、以下の 3 つの描像に大別することで良く整理できることが知られている [49]。

シングルノックオン (single knock-on)

反跳粒子が表面結合エネルギー (金属の場合は数 eV ~ 10 eV, 本研究で用いた液体水, 液体エタノールの場合はそれぞれ 0.42 eV, 0.40 eV) を上回るだけのエネルギーを得られるものの、衝突カスケード (collision cascade; 反跳粒子がさらに標的内の原子の反跳を起こす、いわば衝突の雪崩現象) を起こすには至らない場合、入射イオンにより表面近傍で生成された反跳粒子のみが二次粒子として放出される。H や He などの軽い粒子が数 keV 程度のエネルギーで入射する場合に優勢な現象である。

線形カスケード (linear cascade)

反跳粒子が衝突カスケードを起こすに十分なエネルギーを得られる場合に発生する。衝突カスケードが固体表面に達し反跳粒子が表面結合エネルギーを上回るだけのエネルギーを持つ場合に、二次粒子として標的外に放出される。入射粒子のエネルギーが 100 keV 以下の領域で優勢な現象である。

Sigmund は衝突カスケードがボルツマン輸送方程式によって記述されると仮定して二次粒子の収率、放出角度、放出エネルギー分布の導出を行い、以下の結果を得た [49,50]。

$$Y = \frac{3}{2\pi^3 \lambda_0 a^2} \frac{\alpha S_n(E)}{U_s} \quad (2.31)$$

$$\frac{d^3\Phi}{d\epsilon d^2\Omega} \propto \frac{\epsilon}{(\epsilon + U_s)^{3-2m}} \cos^n \Theta \quad (2.32)$$

ここで ϵ, U_s はそれぞれ放出粒子の運動エネルギー、表面結合エネルギーを表し、 Θ は表面の方戦方向からの角度を表している。また λ_0 と遮蔽定数 a は原子間ポテンシャルから決まる定数であり、輸送係数 α は入射角 θ 、入射イオンとターゲット原子の質量 M_1, M_2 及び入射エネルギー E から決まる。これらは実験結果を良く再現することが知られている。

熱スパイク (thermal spike)

入射エネルギーが 100 keV を超えるような領域では反跳粒子の数が増大し、入射領域の粒子のほとんどが互いに衝突するような状態となる。このような現象・領域をスパイク (spike) または熱スパイク (thermal spike) と言う [49]。スパイク領域内に局所的な熱平衡が成立し、蒸発あるいは昇華のプロセスによって二次粒子が放出される [51–54]。

2.3.2 高速イオン入射による二次粒子放出

本研究における入射粒子のエネルギー領域は図 2.3 に示すように電子的な相互作用が圧倒的に優勢であり、本節ではそのようなエネルギー領域における電子的スパッタリング機構について説明する。

入射イオンの持つエネルギーが 25 keV/u を超えると、入射イオンからのエネルギー付与は標的の電子との相互作用によるものが支配的となる。2.2 節で述べたように、このエネルギー領域においては入射イオンはその飛跡に沿って高エネルギー密度の電離・励起領域

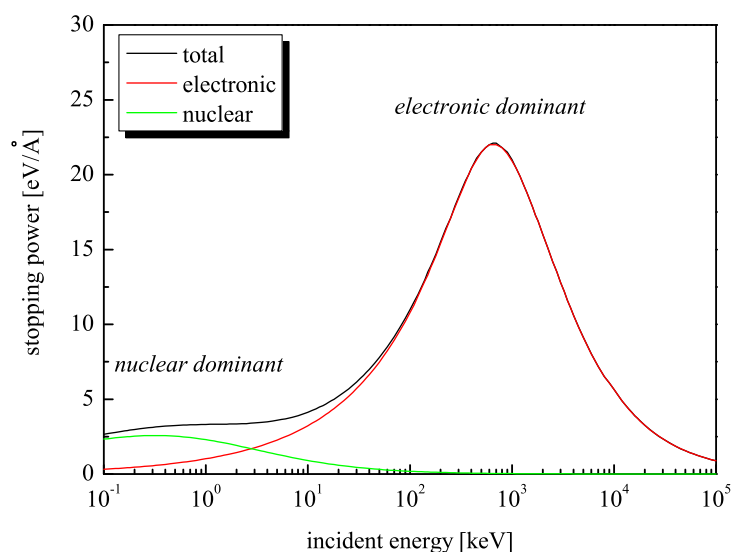


図 2.3 SRIM2008 による He イオンに対する液体水標的の阻止能 [55]。2.1 節で述べたように、高速荷電粒子線照射の場合は電子の阻止能が核的阻止能の 1,000 倍近く大きく、エネルギー付与の観点からは核的阻止能の影響はほぼ無視できる。

を形成する。金属標的の場合は電離・励起領域の緩和の方が電子系エネルギーから核的運動への変換に比べて早く、高速エネルギーイオン入射においても先に述べた核的なエネルギー付与が二次粒子放出に支配的な寄与を持つ [50]。一方、半導体や絶縁体のように電離・励起の緩和が比較的遅く電離・励起により標的に蓄えられたエネルギーが核的な運動に変換される方が早い場合、核的なエネルギー付与だけでなく電子的なエネルギー付与によっても二次粒子の放出が起こり、その収率は核的なエネルギー付与から期待される値よりもはるかに大きくなることが知られている。このような電子的エネルギー付与による二次粒子の放出機構としては (1) イオン同士のクーロン反発によるものと (2) 電子系エネルギーの運動力学的エネルギーへの移行によるものが考えられる。前者ではクーロン反発モデル，後者では熱スパイクモデル，あるいは衝撃波モデルなどが提唱されており、本節ではこれら 3 つのモデルについて簡単に解説する。

クーロン反発モデル

Flescher らは飛跡検出器におけるトラック形成について、クーロン反発モデルを適用することを提案した [3]。彼らは高速イオンの飛跡に沿って高密度の電離領域が生成され、生

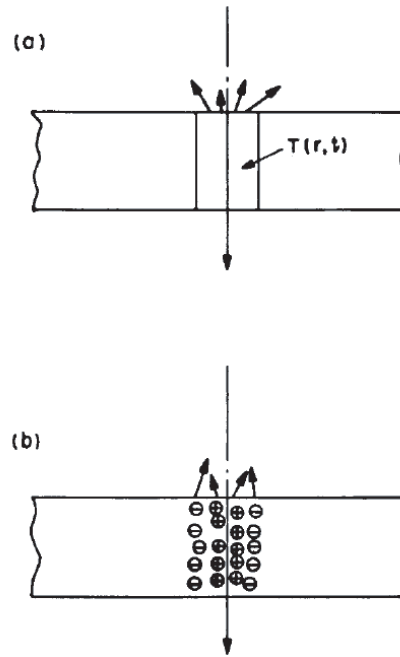


図 2.4 高速イオン入射によるスパッタリング機構を示す模式図 [56]。(a) 熱スパイクモデル [14, 57], (b) クーロン反発モデル [3, 4] の他、衝撃波モデル [58, 59] などが提案されている。

じたイオン同士のクーロン反発により格子欠陥などが起こると考え、その効果は初期イオン化率 dJ/dx によって説明できると主張した。また Haff は同様の立場に立ち二次イオン収量の初期イオン化率依存性を説明し、

$$Y \propto \left(\frac{dJ}{dx} \right)^2 \quad (2.33)$$

という結果を得た [4]。更に、Brown らは放出される粒子の平均自由行程 λ の概念を取り入れて氷標的からのスパッタリング収率の電子的エネルギー依存性を説明し、

$$Y = \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_e \frac{e}{w} \right]^2 \frac{\lambda}{U_s} \quad (2.34)$$

という結果を得た [60, 61]。平均自由行程が $1.5 \text{ \AA}$ のときに実験値を良く再現し、これは凝集体中の粒子の平均自由行程として合理的な値と言える。

熱スパイクモデル

高速イオンが凝集体に入射すると、イオンの飛跡に沿って高密度エネルギー領域が生成される。熱スパイクモデルではこの高密度エネルギー領域を円筒形の熱スパイクと考えて、スパイク温度によって物理的、化学的性質が規定されとするモデルである。

熱スパイク領域の温度の時間変化及び空間分布 $T(r,t)$ は、熱伝導方程式

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T \quad (2.35)$$

で規定される変化をたどる [57]。ここで、 C , ρ , κ はそれぞれ標的の比熱、密度、熱伝導率を表す。一般に標的の比熱、密度、熱伝導率は温度の関数であるが、ここでこれらが温度に依存しない定数だとすると $T(r,t)$ は

$$T(r,t) = \frac{T_0}{1 + 4\delta t/r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{R_{core}^2 + 4\delta t}\right) \quad (2.36)$$

$$T_0 = \frac{dE/dx}{\pi\rho C_v R_{core}^2} \quad (2.37)$$

で与えられる [14]。ここで、 $\delta = \kappa/\rho C_v$ は熱拡散率、 C_v は定積比熱を表している。また、取り扱いを容易にするため、イオントラックの初期分布は $\exp(-r^2/r_{core}^2)$ に比例すると仮定している。熱力学的平衡を仮定することで、熱スパイクによるスパッタリング収量は以下の式で表される。

$$Y = \int_0^\infty dt \int_0^\infty 2\pi r dr \Phi(T(r,t)) \quad (2.38)$$

$$\Phi(T) = \frac{nk_B T}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

ここで、 n , k_B , U はそれぞれ標的の分子数密度、ボルツマン定数、標的の脱離ポテンシャルを表している。

Johnson らは R_{core} が十分小さいという条件の下でスパッタリング収率は電子的阻止能の 2 乗に比例するという結果を得た [54,62]。この結果は、 N_2 や CO_2 などの分子性固体のスパッタリング収率の阻止能依存性と一致する。また、計算機シミュレーション技術の発展により熱スパイクの分子動力学シミュレーションが近年可能となっており、それに伴い熱スパイクモデルの性質について見直しが進んでいる [63,64]。

衝撃波モデル

衝撃波による二次粒子放出は Kitazoe らが核的相互作用が支配的な低速イオン照射について提唱し、後に Bitensky らによって電子的相互作用が支配的となる高速イオン照射に拡張された [58, 59]。衝撃波は圧力、密度、温度などの熱力学的パラメータが大きく変化するような境界面が物理的に伝搬する現象である。彼らは、衝撃波が標的表面に達したときの衝撃波圧力や衝撃波によって伝播されるエネルギーがあるしきい値を上回る場合に粒子が標的表面から放出されると考えた。

入射粒子により標的に付与されたエネルギーがイオン飛跡から半径 r_c の領域に集中し、この領域が衝撃波の発生源となると仮定する。このとき、衝撃波源領域の分子 1 つが有するエネルギー ε_c は

$$\varepsilon_c = \frac{-dE/dx}{\rho \pi r_c^2} \equiv \frac{Ch(h+5)}{4(4-h)} \quad (2.40)$$

で与えられる [58]。ここで、 ρ_0 は標的の分子数密度であり、 C 、および h は標的物質の等温圧縮率 K 、および衝撃波面における密度 ρ_1 とその後方の密度 ρ_0 を用いて以下で表される。

$$C = \frac{1}{K\rho_0} \quad (2.41)$$

$$h = \frac{\rho_1}{\rho_0} \quad (2.42)$$

また、衝撃波源における衝撃波の圧力 P_c 、および衝撃波によって伝播されるエネルギー W_c は以下で与えられる。

$$P_c = \frac{C\rho_0(h-1)(h+5)}{2(4-h)} \quad (2.43)$$

$$W_c = \frac{C(h-1)^2(h+5)}{4h(4-h)} = \varepsilon_c \frac{(h-1)^2}{h^2} \quad (2.44)$$

高速の荷電粒子線の場合イオンの飛跡は円筒対称系であるため、衝撃波は動径方向に伝播する。衝撃波の減衰を無視すると、衝撃波によってイオン飛跡から半径 r の位置に伝播されるエネルギー $W(r)$ は以下で与えられる [59]。

$$W(r) = \frac{W_c \frac{r_c}{r}}{1 - B + B \sqrt{\frac{r}{r_c}}} \quad (2.45)$$

$$B = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2W_c}{C}} \quad (2.46)$$

衝撃波モデルでは、

$$W(r) > U \quad (2.47)$$

即ち、 $W(r)$ が表面の脱離エネルギー U より大きい領域内において二次粒子が標的から放出され得ると考える。

Bitensky らは放出領域を高さ r_c の円錐形状と仮定し、スパッタリング収率が電子的阻止能の $3/2$ 乗に比例する結果を得た。一方、Johnson らは衝撃波モデルの派生的考え方として、圧力波の伝搬を球対象の波の重ね合わせとして記述することで、スパッタリング収率が電子的阻止能の 3 乗に比例する結果を得た。これは MeV イオンエネルギーイオン入射による生体分子二次イオン収量の阻止能依存性と一致する [65]。

Bitensky らは衝撃波モデルにおけるクラスターサイズ分布についても言及しており、サイズのべき乗, $n^{-\delta}$ ($\delta = 5/3$ or $7/3$), で減少するという結果を得ている。この結果は金属標的からのクラスター放出においてサイズ分布を再現することが知られており [66]、放出過程とサイズ分布を一つのモデルで説明している点で意義深いものである。

第 3 章

液体分子線法

3.1 はじめに

本研究の主眼である「液体と高速荷電粒子線の衝突相互作用の理解」を実験的研究の立場から進めるため、筆者は「液体標的を真空中に用意する」手法である「液体分子線法」を荷電粒子照射実験に世界で初めて適用した。

液体分子線とは、図 3.1 のように液体に圧力をかけて極小径のノズルから液体を真空中に噴出したものである。本章ではこの液体分子線法の原理及び流体力学的特性、熱力学的特性を述べた後、本研究における実験環境について考察を行う。

液体分子線法とは

これまで液体標的を真空中に露出しながら行われた荷電粒子照射実験はほとんど無い。液体の持つ高い蒸気圧がネックとなって真空中に液体標的を用意することが困難であったためである。液体標的を真空中にさらすと、液体はその高い蒸気圧により急速に蒸発する。したがって液体標的を真空中に露出しながら用意する場合には、蒸発した分子による真空度の悪化と蒸発熱による液体の温度降下および相転移が大きな問題となる。本研究では、この 2 つの問題を解決する手法として、液体に圧力をかけて極小径のノズルから真空中に液体を噴出する液体分子線法を採用し、真空中に液体標的を導入した。

液体分子線法の歴史

液体分子線法の歴史は 1973 年に Siegbahn らが光電子分光に用いたことに始まる。Siegbahn らは、ノズルから真空中に液体ホルムアミド標的を噴出することで液体標的の光

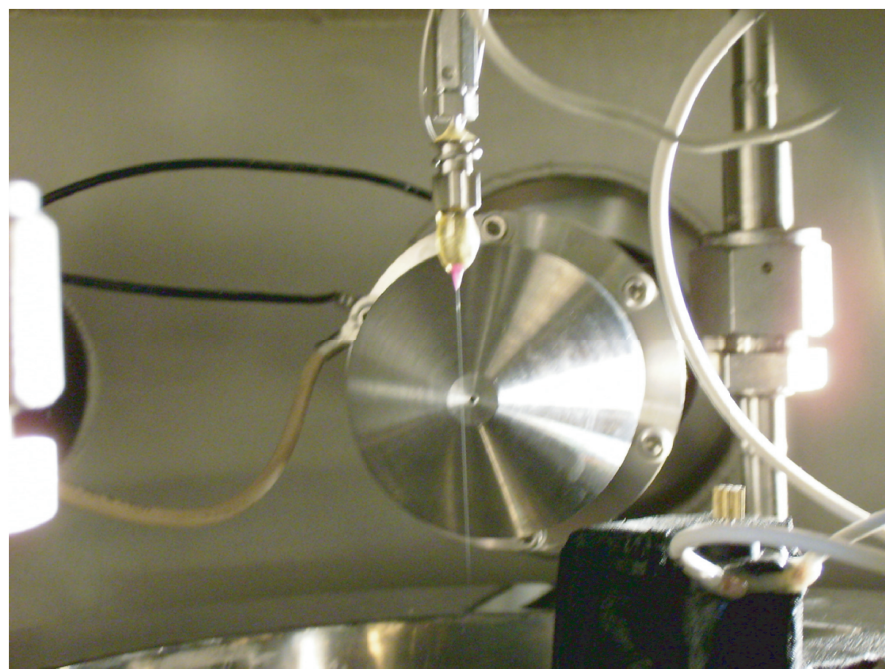


図 3.1 液体分子線の実物写真。噴出ノズルは武蔵エンジニアリング株式会社製高精細ノズル (先端内径 $20\ \mu\text{m}$, または $50\ \mu\text{m}$) を用いた。

電子分光を世界で初めて行い、ホルムアミド分子の C1s 電子の結合エネルギーが液相では気相に比べて約 $1.6\ \text{eV}$ 小さい事を報告した [67]。その後、Keller らが液体水銀標的に HeI photon 及び準安定 He 原子を照射し、電子分光測定を行ったことを報告している [68]。これら 2 つの報告は液体標的の電子状態を直接観測するという画期的なものであったが、ノズル径としては数百 μm 以上のものを用いていた。したがって、蒸発量を少なく抑えるため飽和蒸気圧 $1\ \text{Torr}$ 以下の低蒸気圧液体に限定されていた (室温での蒸気圧はホルムアミド, 水銀共に $0.01\ \text{Torr} \sim 0.02\ \text{Torr}$ である [67, 69])。

これに対し、Faubel らはノズル径を数十 μm 以下にすることによって蒸気圧の高い液体を真空中に露出することに成功した [70]。また He-Ne レーザの散乱より、液体分子線温度が凝固点を下回っても過冷却状態で液相を維持し得ることを報告した。Faubel らの成果を受けて、いくつかのグループが液体分子線標的を用いて光電子分光, 光イオン化の測定について報告している [71–75]。一方、真船らは二次イオン質量分析に逸早く着目し、液体標的内のクラスレート構造について多数の報告を行っている [76–96]。

高速荷電粒子線照射実験への応用

本研究では上記の結果を踏まえ、液体分子線法の高速荷電粒子線照射実験への適用を行った。これまで高速荷電粒子線と液体の相互作用は、放射線源を用いた阻止能測定 [20–24] やスキャベンジャを用いた G 値測定 (G 値：各生成物の線エネルギー付与 100 eV あたりの生成量) などに限られていたが [16]、本手法を用いることで次のことが可能になる。

放射線源を用いた阻止能測定では、入射イオン種や入射エネルギーが制限される。それに対し本手法では、加速器に接続することで入射イオン種や入射エネルギーを自由に選択することができるため、阻止能データを系統的に測定し収集整理することが可能になる。

また、二次粒子の測定に必要とされる真空環境を整備することが不可能であったため、これまでスパッタリングによって液体標的から放出される二次イオンの質量分析を行うことは困難であった。一方、本手法を用いることで真空環境を大きく改善することができるため、高速荷電粒子線照射によって液体標的から放出される二次イオン、二次電子などの粒子を直接捉えることが可能になる。

各々の詳細な実験手法については次章以降に述べることとし、次節以降は液体分子線の一般的性質について説明する。

3.2 液体分子線の性質

液体分子線は極小径のノズルから噴出することで蒸発量を小さく抑えることができる。また連続定常流であるため液体が凍りにくく、さらに連続的相変化の観測が可能であるというメリットもある。但し、このようなメリットを活かすためにはノズルの径と流量を適切に設定する必要がある。そこで、本節では液体分子線の流体的性質、熱力学的性質について理論的検討を行う。

3.2.1 流体力学的性質

液体噴流の一般的性質

速度を持った流体がノズル、スリット、アパーチャなどから空間中に噴出する現象を噴流 (jet flow) と呼ぶ。液体分子線は先に述べたように極小径のノズルから液体を連続流で噴出したものであり、これは液体噴流 (liquid jet flow) に該当する [97]。液体噴流の性質はノズル形状、流量などで変化するが、その性質を統一的に議論する際しばしば分裂長さ

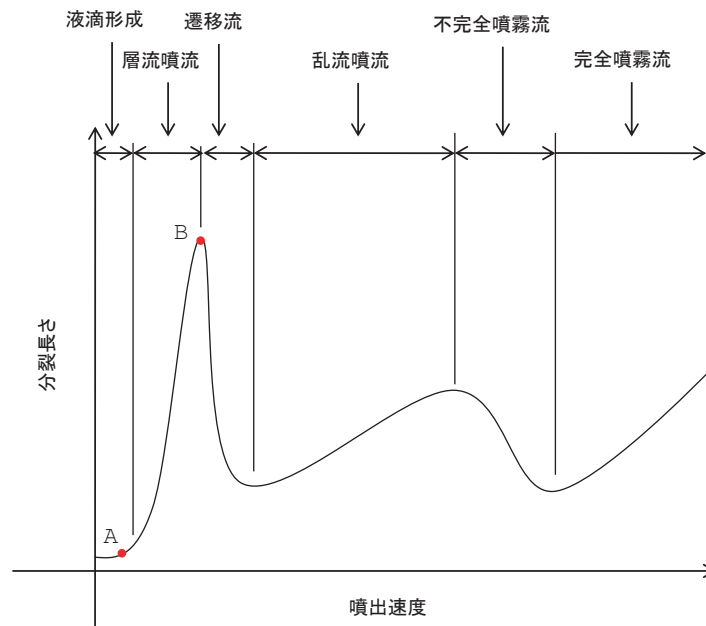


図 3.2 液体噴流における噴出速度 (あるいはレイノルズ数) と分裂長さの関係を示す図 [99]。噴出速度の増加に従い、液滴→層流噴流→遷移流→乱流噴流→噴霧流と変化していく。本研究では層流噴流領域 (点 AB 間) を用いた。

(breakup length) という量が用いられる [98]。分裂長さはノズルから連続的に続いている液体部分のノズル先端からの距離で定義される。図 3.2 は液体噴流における噴出速度と分裂長さの相関を示したものであり、“stability curve”または“breakup curve”と呼ばれる [99]。

噴出速度が小さいときには、液体は連続流とならずノズル先端で液滴を形成することになる。これは、液滴の自重と表面張力の釣り合いによるものである。噴出速度がある一定値 (図の A 点) を超えると表面が平滑な液柱状の噴流が形成される。これは平滑流あるいは層流噴流 (laminar jet flow) と呼ばれる。層流噴流では、おおよそ噴出速度に比例して分裂長さは長くなる。層流噴流から噴出速度を大きくしていくと、逆に分裂長さが短くなる領域 (図の点 B より右側の領域) が現れる。これはノズル内の流れが層流から乱流に遷移することに対応していると考えられ、遷移流 (transient flow) と呼ばれる。遷移流から噴出速度を大きくしていくと、噴流表面が不規則に乱れた波状流 (wavy jet flow) あるいは乱流噴流 (turbulent jet flow) となり、さらに噴出速度を大きくしていくと噴霧流 (spray flow) となる。

液体分子線をイオンビーム実験に使用する場合について考察する。液体分子線は真空中に噴出されるため、後に述べるように温度低下が非常に大きい。したがって液滴流の状態

ではノズル先端でそのまま凝固してしまうと考えられる。また液体の種類によっては凝固は起こらないが、液滴は時間と共に徐々に大きく成長するため、標的に求められる定常形状を保つことができない。一方、遷移流や乱流噴流の状態では層流噴流と比べて表面の振動が大きくなると考えられる。真空環境への影響という点においても、噴出流量の大きくなる遷移流、乱流噴流は望ましくない。以上のことから、イオンビーム実験に適用するためには表面が平滑な連続流である層流噴流状態 (図の点 AB 間) に維持することが必要である。

連続流条件 (continuous flow limit)

先に述べた通り、流速が大きい場合にはノズルから噴出されても連続流とならず液滴を形成する。これは、図 3.3 に示したように、自重あるいは圧力によって流れていこうとする力よりも液体の表面張力の効果が大きいことに因る。安定した流れとするにはノズル先端部において表面張力よりも大きい力が液体にかかっている必要があり、それは以下の関係式で表される。

$$\frac{4}{3}\pi R_{\text{nozzle}}^3 \rho g + P\pi R_{\text{nozzle}}^2 > 2\pi R_{\text{nozzle}} \sigma \quad (3.1)$$

ここで、第一項は液滴にかかる重力、第二項はポンプから供給される圧力、第三項はノズルリム部で働く表面張力を表している。圧力項は流速 v_{jet} を用いて

$$P\pi R_{\text{nozzle}}^2 = \frac{1}{2} (\rho \pi R_{\text{nozzle}}^2 v_{\text{jet}}) v_{\text{jet}} = \frac{1}{2} \rho \pi R_{\text{nozzle}}^2 v_{\text{jet}}^2 \quad (3.2)$$

と書くことができるので、これと式 (3.1) より

$$v_{\text{jet}} > \sqrt{\frac{12\sigma - 8R_{\text{nozzle}}^2 \rho g}{3\rho R_{\text{nozzle}}}} \quad (3.3)$$

が得られる。

層流条件 (laminar flow limit)

流体力学において流れの状態を示す最も簡単な指標としてレイノルズ数 (Reynolds number) があり、レイノルズ数 Re は

$$Re = \frac{2v_{\text{jet}}R_{\text{nozzle}}}{\nu_{\text{liquid}}} = \frac{2\rho v_{\text{jet}}R_{\text{nozzle}}}{\mu_{\text{liquid}}} \quad (3.4)$$

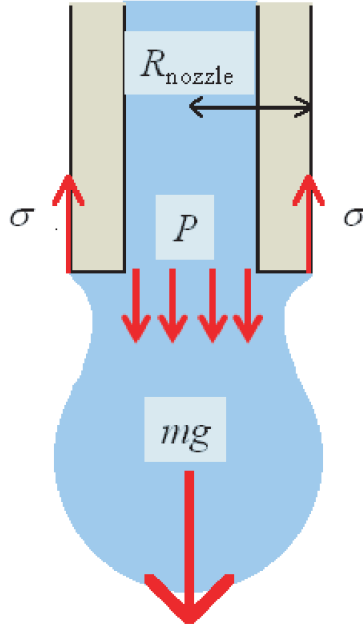


図 3.3 液滴から連続流への遷移条件を示す概略図。連続流となるには重力とポンプ圧力の合力が表面張力を上回る必要がある。

で与えられる。ここで、 v_{jet} は液体分子線の速度、 R_{nozzle} はノズルの半径、 μ_{liquid} は液体の粘性係数、 ν_{liquid} は液体の動粘性係数であり、レイノルズ数は慣性力と粘性力の比を表す無次元数である。一般的に円管内の流れであればレイノルズ数が 2,000 程度以下の範囲で層流が維持されることが知られている。一方、噴流においてはレイノルズ数では考慮されていない表面張力が流れの性質に大きな影響を与える。Grant らは層流噴流において分裂長さが最大となる臨界レイノルズ数 Re_{cr} (図 3.2 の B 点に相当する) の測定結果を整理し、以下で与えられる経験式を得た [100]。

$$Re_{\text{cr}} = 325 \times Oh^{-0.28} \quad (3.5)$$

$$We = \frac{2\rho v_{\text{jet}}^2 R_{\text{nozzle}}}{\sigma} \quad (3.6)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_{\text{liquid}}}{\sqrt{2\rho R_{\text{nozzle}} \sigma}} \quad (3.7)$$

ここで、 We はウエーバー数 (Weber number)、 Oh はオーネゾルゲ数 (Ohnesorge number) であり、ウエーバー数 We は慣性力と表面張力の比を表す無次元数、オーネゾルゲ数 Oh は粘性力と表面張力の比を表す無次元数である。レイノルズ数が臨界レイノルズ数 Re_{cr} より

表 3.1 液体の水，エタノールの流体力学的物性値

標的物質	密度 (g/cm ³)	動粘性係数 (mm ² /s)	表面張力 (mN/m)
水 (293.15 K)	0.9982	1.004	72.75
エタノール (298.15 K)	0.785	1.373	22.55 (293.15 K)

大きくなった場合、噴流の形態は層流噴流から遷移流へと移行する。本研究での使用環境下にあたる真空内自由噴流においても、レイノルズ数を臨界レイノルズ数以下に抑えることが望ましく、したがって以下の条件式が得られる。

$$v_{\text{jet}} < \frac{Re_{\text{cr}} v_{\text{liquid}}}{2R_{\text{nozzle}}} \quad (3.8)$$

また、体積流量 V_{FR} は

$$V_{\text{FR}} = \pi R_{\text{nozzle}}^2 v_{\text{jet}} \quad (3.9)$$

で与えられる。これと式 (3.3) , (3.8) より液体分子線の体積流量 V_{FR} は

$$\pi \sqrt{\frac{12\sigma R_{\text{nozzle}}^3 - 8R_{\text{nozzle}}^5 \rho g}{3\rho}} < V_{\text{FR}} < \frac{\pi Re_{\text{cr}} R_{\text{nozzle}} v_{\text{liquid}}}{2} \quad (3.10)$$

を満たさなければならないことが分かる。

図 3.4 , 図 3.5 に式 (3.10) で現れる流量下限を決める連続流限界 (continuous flow limit) と流量上限を決める層流限界 (laminar flow limit) におけるノズル直径と流量の関係を示す。なお、蒸発による分子線温度の低下は無視して計算を行った。また用いた流体力学的パラメータは表 3.1 にまとめた。

連続流限界と層流限界の間が式 (3.10) を満たす液体分子線生成に適した流量となる。20 μm ノズルを用いて流量を徐々に増やしていった場合、水液体分子線，エタノール液体分子線のどちらにおいても約 0.1ml/min を境として液体分子線は安定に噴出されるようになるが、それは図 3.4 の結果とほぼ一致する。今回主に使用した流量条件を 印で示した。連続流条件下限の 2 倍程度の流量としており、安定した層流噴流が得られる。

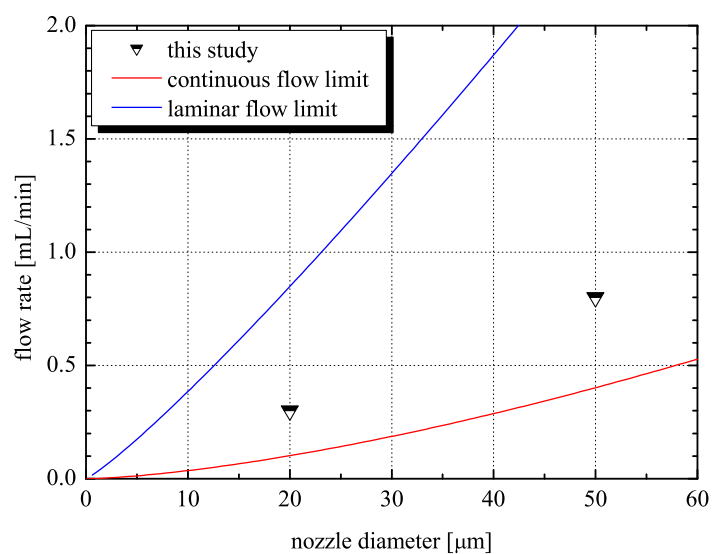


図 3.4 水液体分子線の流量条件を示す図。連続流条件と層流噴流条件の間の領域が適切な流量条件に該当し、20 μm ノズルの場合は 0.10 mL/min ~ 0.85 mL/min となる。

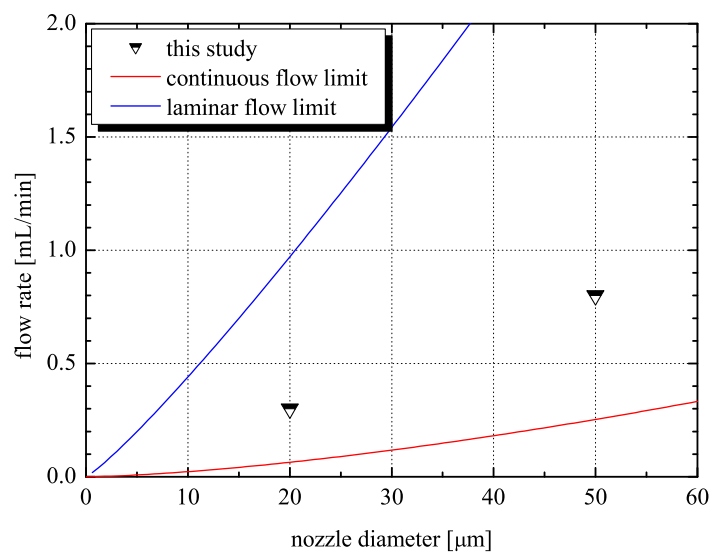


図 3.5 エタノール液体分子線の流量条件を示す図。20 μm ノズルを用いる場合は 0.10 mL/min ~ 0.95 mL/min が適した流量条件に該当する。

液体分子線の分裂長さ

次に、上記の流量範囲で、液体分子線がノズルから噴出後どの長さまで連続流を保っていられるかについて検討する。Rayleigh は真空中の無限に長い非粘性液柱に生じる表面波について考察し、液柱の線形不安定性理論を構築した [101, 102]。

Rayleigh によると、液体噴流が最終的に分裂し、連続流から液滴流に遷移する分裂長さ L_b は以下で与えられる。

$$\frac{L_b}{d} = 1.04 \left(\ln \frac{d}{2\delta} \right) We^{0.5} \quad (3.11)$$

ここで、 d は液体分子線の直径、 ρ は液体分子線の表面張力である。また δ は噴流表面の初期変位であり、 $\ln(d/2\delta)$ としては 13 程度の値となることが報告されている [102]。

水液体分子線子線、エタノール液体分子線に適用した結果を図 3.6、図 3.7 に図示する。同じ液柱径であれば流量に比例して分裂長さは長くなることが見て取れる。同じ流量であれば、液柱径が小さいほど分裂長さが長くなることも分かる。

次節で説明するように、液体の蒸発による真空環境への悪影響は流量が小さいほど少なく、したがって液柱径、流量共に小さい方が望ましい。一方、流量が小さいと分裂長さが 1

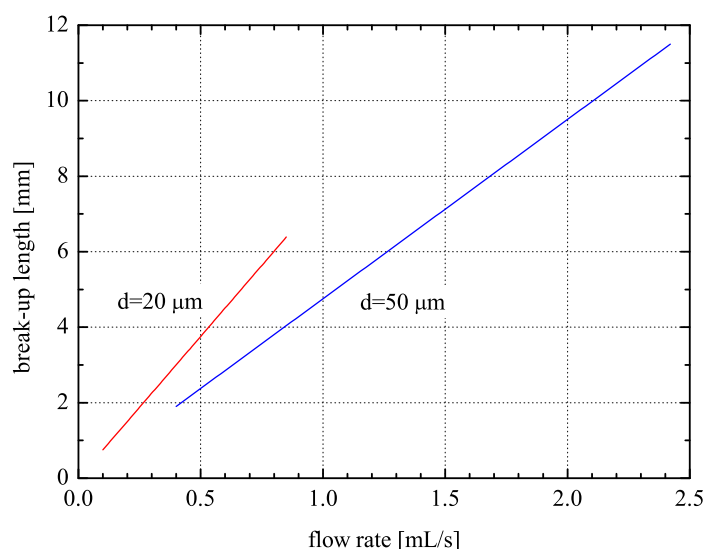


図 3.6 水液体分子線の分裂長さと流量の関係を示す図。本研究の流量条件では 20 μm ノズルの場合で約 3 mm の分裂長さとなる。

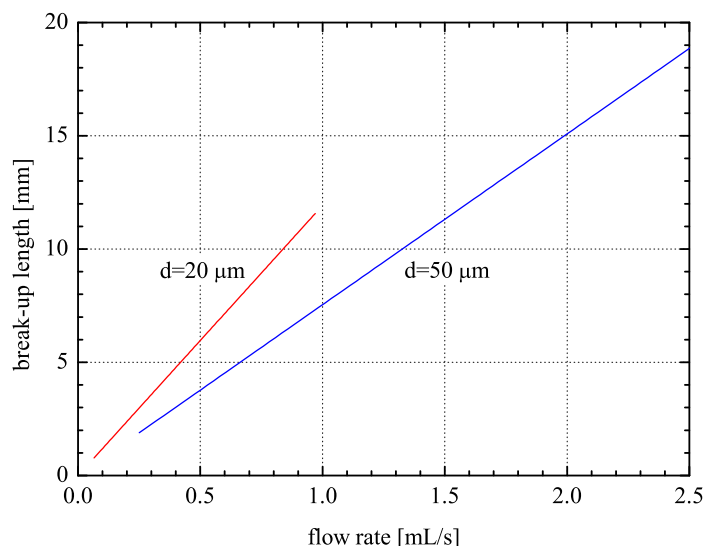


図 3.7 エタノール液体分子線の分裂長さと流量の関係を示す図。本研究の流量条件では $20\ \mu\text{m}$ ノズルの場合で約 $4\ \text{mm}$ の分裂長さとなる。

mm 程度と非常に短くなる。この場合には、実験上のビーム制御が困難となる上、液体温度依存性を観測できるという利点も失われる。また、流量を連続流限界近くまで下げると液体分子線も不安定になるという欠点もある。本研究では以上のバランスを考慮し、直径 $20\ \mu\text{m}$ ノズルでは流量 $0.3\ \text{mL/min}$ 、直径 $50\ \mu\text{m}$ ノズルでは流量 $0.8\ \text{mL/min}$ とした。これらの流量条件では、 $20\ \mu\text{m}$ ノズルの場合で $3\ \text{mm} \sim 4\ \text{mm}$ 程度、 $50\ \mu\text{m}$ ノズルの場合で $6\ \text{mm}$ 程度の分裂長さとなる。

3.2.2 熱力学的性質

液体を真空中に露出した状態で用意することが困難となってきたことは既に述べたが、その原因は液体標的からの分子の蒸発である。そこで、本小節では本研究に用いた液体分子線における液体の蒸発と、それに伴う液体温度の変化、真空環境への影響について考察する。

液体分子線形状は円筒軸対称形状であり、したがって液体分子線の温度は円筒軸対称系 (zr 座標系) における熱伝導方程式

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{k}{\rho_l C_P} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{dQ}{V_s} \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{dT_{in}}{dt} = \frac{k}{\rho_l C_P} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (3.13)$$

に従って変化する。ここで、 T_s は液体分子線表面の温度、 T_{in} は液体分子線内部の温度、 C_P は液相の比熱、 k は熱伝導率である。また dQ は単位時間あたりに液体分子線から蒸発により失われていく熱量、 V_s は液体分子線の表面層の体積である。後者の式は液体分子線内部の温度は熱伝導により変化していくことを表し、前者の式は液体分子線表面の温度は熱伝導だけでなく蒸発熱によっても変化していくことを表している。

蒸発の潜熱を L 、単位時間あたりの蒸発量 dW_l を用いると dQ は

$$dQ = LdW \quad (3.14)$$

と書くことができる。密度 ρ_l の液体分子線のある微小高さ dz の領域に着目し、微小時間 dt の間にその領域の半径 r が $-dr$ だけ減少したとすると、 dW_l は

$$dW_l = -2\pi r \rho_l dr dz \quad (3.15)$$

で与えられる。気液界面での気相分子の平均速度を u 、気液界面の気相密度を ρ_g と置く。微小時間 dt の間に気液界面から離脱する気相の質量 dW_g は

$$dW_g = 2\pi r u \rho_g dz dt \quad (3.16)$$

で与えられる。ここで、気相分子の速度がマックスウェル分布則 (Maxwell Distribution) に従うとすると

$$u = \left(\frac{8N_A k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

となる。また状態方程式より

$$\rho_g = \frac{mP}{N_A k_B T} \quad (3.18)$$

となる。但し m は分子 1 mol 当たりの質量である。界面から離脱した分の蒸気は液相から供給されるので、

$$dW_g = -dW_l \quad (3.19)$$

であり、式 (3.15) , (3.19) より

$$\frac{dr}{dt} = -u \frac{\rho_g}{\rho_l} \quad (3.20)$$

が得られる。式 (3.12) , (3.13) , (3.15) , (3.14) , (3.20) に従い、液体分子線温度 , および液体分子線径は変化していく。

蒸発の潜熱 L は以下の手順で求めることができる。気液平衡系の場合、液相と気相のギブス (Gibbs) の自由エネルギーをそれぞれ $G_l(P, T)$, $G_g(P, T)$ とおくと

$$G_l(P, T) = G_g(P, T) \quad (3.21)$$

となる。平衡を保ちながら圧力と温度がそれぞれ dP , dT だけ変化したとすると

$$G_l(P + dP, T + dT) = G_g(P + dP, T + dT) \quad (3.22)$$

となり、式 (3.21) から式 (3.22) を引くと

$$\left(\frac{\partial G_l}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G_l}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G_g}{\partial T} \right)_P dT \quad (3.23)$$

を得る。体積を V , エントロピーを S とおくと

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (3.25)$$

であるので、式 (3.23) は

$$V_g dP - S_g dT = V_l dP - S_l dT \quad (3.26)$$

と表され、上式から

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} \quad (3.27)$$

を得る。 v_g , v_l , s_g , s_l をそれぞれ 1 g あたりの体積およびエントロピー、 L を 1 g あたりの蒸発の潜熱とすると

$$s_g - s_l = \frac{L}{T} \quad (3.28)$$

となるので、これと式 (3.27) より

$$L = \frac{dP}{dT} T (v_g - v_l) \quad (3.29)$$

を得る。また

$$v_g = \frac{1}{\rho_g} = \frac{N_A k_B T}{mP} \quad (3.30)$$

である。以上より、飽和蒸気圧 P と液体密度 ρ_l から蒸発の潜熱 L が得られる。上記に加えて、液体の比熱 C_P が分かれば液体分子線標的の温度変化を計算することができる。

エタノールの飽和蒸気圧 $P[\text{atom}]$ と温度 $T[\text{K}]$ に関してはアントニー (Antonie) の式

$$\log_{10} P = 5.33827 - \frac{1652.05}{T - 41.67} \quad (3.31)$$

が知られている [103]。また、エタノールの比熱 $C_P[\text{J/mol}]$ と密度 $\rho_l[\text{g/cm}^3]$ については以下の一次式で近似できる [103, 104]。

$$C_P = 2.30467 + 0.003798(T - 273.15) \quad (3.32)$$

$$\rho_l = 0.806326 - 0.000823485(T - 273.15) \quad (3.33)$$

水の場合は飽和蒸気圧に関しては式 (3.34) の Osborne and Meyers の式が知られている [105]。また、式 (3.35) は、水の比熱の異常性を考慮した経験式である [106]。水の密度については式 (3.36) によって表される [107]。また、これらの実験値は Kivelson らによってまとめられている [108]。

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{T} + \frac{Cx}{T} \left(10^{Dx^2} - 1 \right) + E 10^{Fy^{5/4}} \quad (3.34)$$

$$C_P = (G + HT) \times I + 10^{J-K(\log(\frac{T}{T_c} - 1))} \quad (3.35)$$

$$\rho_l = \frac{\sum_{n=0}^5 a_n t^n}{1 + bt} \quad (3.36)$$

ここで各係数は以下のとおりである。

$$\begin{aligned}
t &= T - 273.16, & I &= 4.18605, \\
x &= T^2 - 293700, & J &= 0.5009, \\
y &= 100.05 - T, & K &= 0.66304, \\
A &= 5.4266514, & T_c &= 222.65, \\
B &= -2005.1, & a_0 &= 0.9998396, \\
C &= 1.3869 \times 10^{-4}, & a_1 &= 18.224944 \times 10^{-3}, \\
D &= 1.1965 \times 10^{-11}, & a_2 &= -7.922210 \times 10^{-6}, \\
E &= -0.0044, & a_3 &= -55.44846 \times 10^{-9}, \\
F &= -0.0057148, & a_4 &= 149.7562 \times 10^{-12}, \\
G &= 0.185, & a_5 &= -393.2952 \times 10^{-15}, \\
H &= 0.00689, & b &= 18.159725 \times 10^{-3}.
\end{aligned}$$

液体分子線標的溫度

先に示したモデルに基づき、液体分子線の温度および液体分子線表面の蒸気圧を計算した。図 3.8 に水液体分子線の温度変化をノズルからの距離の関数として示す。なお、ノズル出口における初期温度は 300 K, 初期液体分子線径はノズルの直径に等しく 20 μm , 流量は 0.3 ml/min としている。液体分子線の表面温度はノズル出口から 0.4 mm の時点で凝固

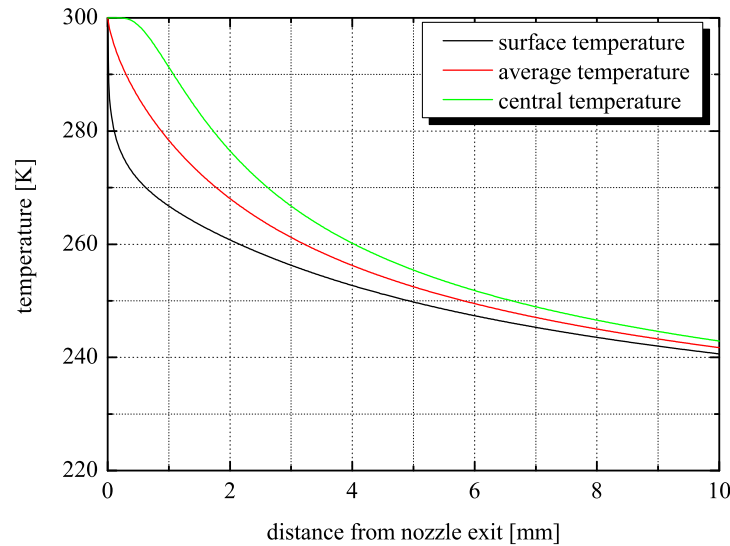


図 3.8 水液体分子線の温度変化を示す図。ノズル噴出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における表面温度は 267 K ~ 247 K と予想される。

点である 273.15 K を下回る。本研究で使用したノズル出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における表面温度は 267 K ~ 247 K であると見積もられる。なお、水液体分子線は凝固点を下回っても即座に凝固することは無く、本実験で主に利用する 1 mm ~ 6 mm の領域では液体分子線は過冷却状態にあることが知られている [70, 96, 109, 110]。これは凝固するためには氷核が液体内で成長しなければならないが、氷核の成長よりも早く液体が照射領域を通過するためと考えられる。

液体分子線の平均温度，および中心温度は、表面温度が凝固点を下回る時点ではそれぞれ 288.3 K，299.6 K であり、表面温度に比べ 15 K 以上高い。表面温度の低下は内部温度に比べて極めて早いことが見て取れる。表面温度と平均温度の温度差はノズル出口から 0.2 mm の位置で最大値 15.7 K となり、その後減少していく。また、表面温度と中心温度の温度差はノズル出口から 0.6 mm の位置で最大値 27.3 K となる。ノズル出口から 1 mm ~ 6 mm の領域では表面温度と平均温度の温度差は 11 K ~ 2 K、表面温度と平均温度の温度差は 24 K ~ 4 K と見積もられる。

図 3.9 にエタノール液体分子線噴出後の温度変化の計算結果を示す。なお、計算の初期条件は水液体分子線の温度変化計算と同じである。エタノールは水に比べて蒸気圧が高く

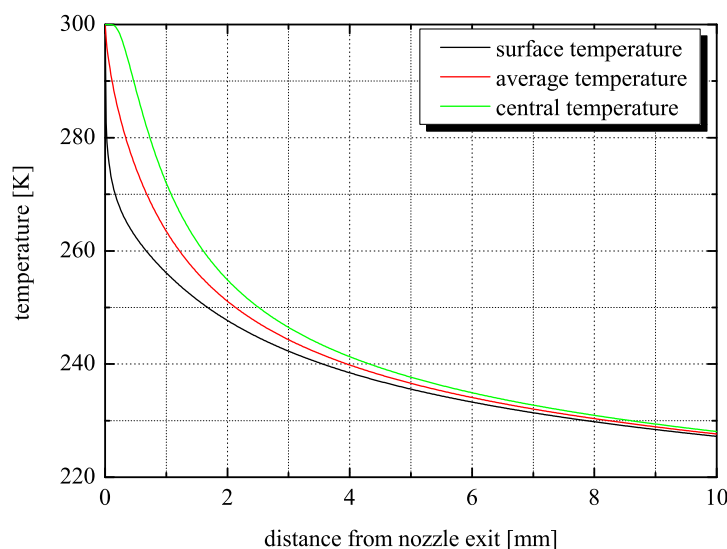


図 3.9 エタノール液体分子線の温度変化を示す図。ノズル噴出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における表面温度は 256 K ~ 235 K と予想される。

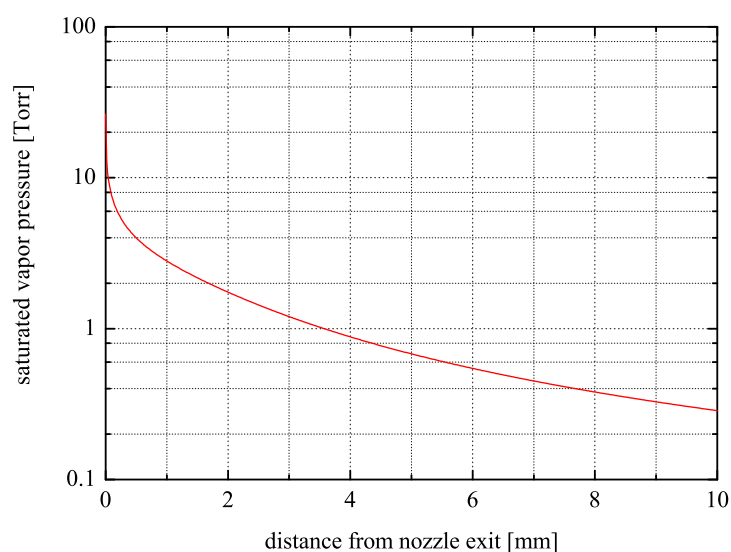


図 3.10 水液体分子線表面の蒸気圧変化を示す図。ノズル噴出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における蒸気圧は 3 Torr ~ 0.6 Torr と予想される。

温度低下も大きくなるが、エタノールの凝固点は 158.65 K と低い。エタノール液体分子線は 10 mm 飛行しても 227 K までしか温度は低下しないため、エタノール液体分子線については固体への相転移は考え無くてよいことが分かる。本研究で使用したノズル出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における表面温度は 256 K ~ 235 K，表面温度と平均温度の差は 7 K ~ 1 K，表面温度と中心温度との差は 16 K ~ 2 K と見積もられる。

液体分子線標的の表面蒸気圧

図 3.10，図 3.11 に水液体分子線，エタノール液体分子線の蒸気圧変化を示す。液体分子線表面の蒸気圧は表面温度の減少に伴いおよそ指数関数的に減少する。水液体分子線の場合、ノズルから 3.5 mm の位置で 1 Torr 以下まで低下する。エタノール-液体分子線の場合は水の場合に比べて蒸気圧の減少幅も大きくノズルからの距離 2.8 mm の位置で 1 Torr 以下まで低下する。本研究においてはノズルから 1 mm ~ 6 mm の位置で照射実験を行っており、蒸気圧は最大でも 3 Torr 以下である。

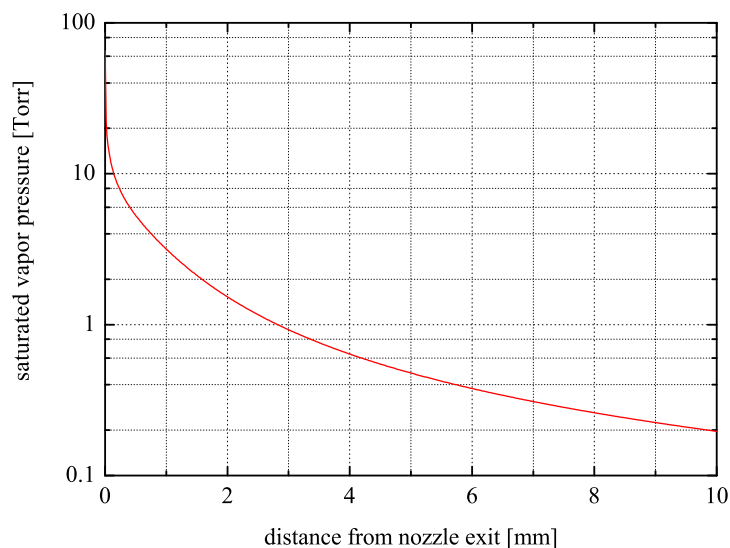


図 3.11 エタノール液体分子線表面の蒸気圧変化を示す図。ノズル噴出口から 1 mm ~ 6 mm の領域における蒸気圧は 3 Torr ~ 0.4 Torr と予想される。

3.2.3 真空環境への影響

衝突チャンバー内の単位時間当たりの放出ガス量を Q とすると、衝突チャンバー内の圧力 $P_{chamber}$ は以下で与えられる。

$$P_{chamber} = \frac{Q}{S(P_{chamber})} \quad (3.37)$$

ここで、 S は衝突チャンバーを真空排気する真空ポンプの排気量を表す。

イオンビーム実験、特に二次イオン質量分析測定では圧力が低ければ低いほど精度の高い実験が可能となるため、放出ガス量 Q を小さくし排気量 S を大きくすることが重要である。液体分子線を用いた場合、衝突チャンバー内の放出ガス量はほぼ全てが液体分子線からの蒸発によるもので、衝突チャンバー壁面、真空ポンプ自身の放出ガス量は無視して良いと考えられる。したがって衝突チャンバー内の圧力を下げるためには、液体分子線からの蒸発量を小さくする必要がある。

3.3.2 節より、衝突チャンバー内の放出ガス量 Q は以下で与えられる。

$$Q = \int_0^{z_{trap}} 2\pi r u P_{surface} dz \quad (3.38)$$

ここで、 $P_{surface}$ は液体分子線表面の飽和蒸気圧、 z_{trap} はノズルから液体窒素トラップまでの距離を表す。上式はほぼ流量に比例する結果を与え、エタノール液体分子線、水液体分子線の場合について計算するとそれぞれ以下ようになる。

$$Q_{EtOH} = 0.53 \cdot V_{FR} \quad [\text{Torr} \cdot \ell/\text{s}] \quad (3.39)$$

$$Q_{water} = 2.23 \cdot V_{FR} \quad [\text{Torr} \cdot \ell/\text{s}] \quad (3.40)$$

ここで、 V_{FR} は液体分子線の体積流量を表し、単位は $[\text{m}\ell/\text{min}]$ である。上式より体積流量 $0.1 \text{ m}\ell/\text{min}$ と連続流限界近くまで下げても放出ガス量は約 $0.05 \sim 0.2 \text{ Torr} \cdot \ell/\text{s}$ となり、拡散ポンプやターボ分子ポンプを用いて真空排気する場合装置全体が大きくなる。一方、液体窒素トラップはその表面積で排気量が変わるため、衝突チャンバー内においても排気量を大きくすることができる。したがって、本研究における液体窒素トラップは流れてきた液体の貯蓄層としてだけでなく真空ポンプとして重要な役割を担っている。

式 (3.37) は拡散ポンプおよび液体窒素トラップの排気量を用いて以下のように書き換えることができる。

$$P_{chamber} = \frac{Q}{S_{trap} + S_{DP}} = \frac{Q}{S_0 A + S_{DP}} \quad (3.41)$$

S_0 は液体窒素トラップの単位面積当たりの理想排気速度、 A は液体窒素トラップの表面積を表す [111]。ここで、到達真空度は衝突チャンバー内の圧力に比べて十分小さいとして無視した。また、液体窒素トラップの Ho 係数は 1 とした。本研究では、液体窒素トラップを外径 300 mm、高さ 100 mm の円柱に内径 200 mm、深さ 70 mm の穴部を設けた形状とした。エタノール液体分子線の場合、式 (3.41) を用いて計算すると体積流量 $0.3 \text{ m}\ell/\text{min}$ で到達圧力は $6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ となり、本研究での測定結果 $1.3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ と凡そ一致した (エタノール換算値。比感度係数を 3 とした)。計算値からのずれは、液体窒素トラップ、衝突チャンバーの形状因子によって理想排気速度が得られていないこと、液体窒素トラップからの昇華の影響を考慮していないことなどによると考えられる。

第 4 章

液体標的の阻止能測定法の構築

4.1 はじめに

第 1 章及び第 2 章で述べたように、凝集体と高速荷電粒子線の相互作用を正確に記述するためには最初のエネルギー付与過程である 10^{-18} 秒オーダーから物理化学過程，化学反応過程（あるいは生物学反応過程）に至る 10^{-7} 秒オーダーまで、極めて長い時間スケールを複合的に取り扱う必要がある。しかしながら、多数の反応過程が同時平行で進行していくためその取り扱いには困難を極める。そこで、筆者はこれら 10 桁以上に渡る全体像の内、初期過程である 10^{-12} 秒オーダーあるいはそれより早い時間領域の物理過程，物理化学過程を解明することを本研究の目的とした。

本章の内容は物質と高速荷電粒子線の衝突相互作用における「最初の過程」であるエネルギー付与過程に関する。本研究では個々のエネルギー付与過程ではなく、平均化されたエネルギー付与量、即ち単位長さ当たりに入射粒子から標的へと付与されるエネルギー量の平均値を意味する阻止能に着目した。阻止能は以下の二つの理由から、液体標的と高速荷電粒子線の衝突相互作用に関する物理量の中で最も重要な量の一つである。一つは物理的な（分子物理，あるいは衝突物理に関する）意義である。阻止能は相ごと、即ち気体、液体、固体でそれぞれ異なる値を示す。「phase effect」と呼ばれるこの現象は物質の相によって電子状態に差異が生じることに起因しており、衝突相互作用において価電子あるいは内殻電子がどのような挙動を示すかについて重要な情報を有する [112]。一つは医工学的な意義である。阻止能は特定の領域にどれだけのエネルギーを付与したかを記述する物理量であるが、単純にエネルギーを付与したという事実が重要なのではなくその結果エネルギーを付与された領域がどのような性質を持つのが興味のある所である。端的に言うと、イオント

ラックの内部状態を規定する物理量として阻止能が存在するということである [113]。即ち、阻止能が変化するとイオントラック内部のエネルギー密度、生成物密度などが変わり、その結果その後進行していく物理化学過程、化学過程も変化していく。その最終結果を最初に決定づける物理量として阻止能が存在する。

第1章でも述べたように、このような重要度の高さにも関わらず阻止能に関する実験的研究はほとんどが気体及び固体を標的としており、液体標的の阻止能に関する実験は放射線源を用いた数少ない実験に限られているのが現状である [17–24]。そのような現状を打破するため、筆者は液体標的の阻止能を測定する実験手法を新たに開発した。開発した手法を用いて、液体エタノール標的のプロトンに対する阻止能測定を行った。本章ではそれらの詳細について述べる。

本章は以下の節から構成される。4.2 節で開発した阻止能測定法の原理について述べ、4.3 節で実験セットアップの詳細を述べる。4.4 節では開発した手法をエタノール液体分子線標的に適用した結果について述べる。4.5 節で本手法が適用可能な衝突系について考察した後、最後に 4.6 節で本章のまとめと今後の展望について述べる。

4.2 阻止能測定の方法

4.2.1 従来型測定法と新規測定手法の違い

阻止能 S はある膜厚 Δt を持った物質を透過した際の入射粒子のエネルギー損失 ΔE より、以下の式で与えられる。

$$S = \frac{\Delta E_{av}}{\Delta t} \quad (4.1)$$

図 4.1 は阻止能測定における従来型実験セットアップの一つであり、上式の考え方を最もシンプルに反映した方法である。初期エネルギー E_{in} を持って入射された荷電粒子は既知の膜厚 Δt を持った試料を透過する。試料内での衝突相互作用により透過粒子は運動エネルギーの一部 ΔE を失う。透過粒子の運動エネルギー $E_{out} = E_{in} - \Delta E$ を試料後方に構えたエネルギー分析器で測定し、入射粒子と透過粒子のエネルギー差から試料内で消費されたエネルギー損失 ΔE を決定する。平均エネルギー損失量 ΔE_{av} 、試料膜厚 Δt 及び式 (4.1) から阻止能 S を算出することができる。この手法ではエネルギー損失は標的内のみに限定され、一様薄膜を作成可能な金属などの阻止能測定として有力な手法である。

しかしながら、液体をただ真空中に導入しても蒸発熱によって温度低下が起こりほとん

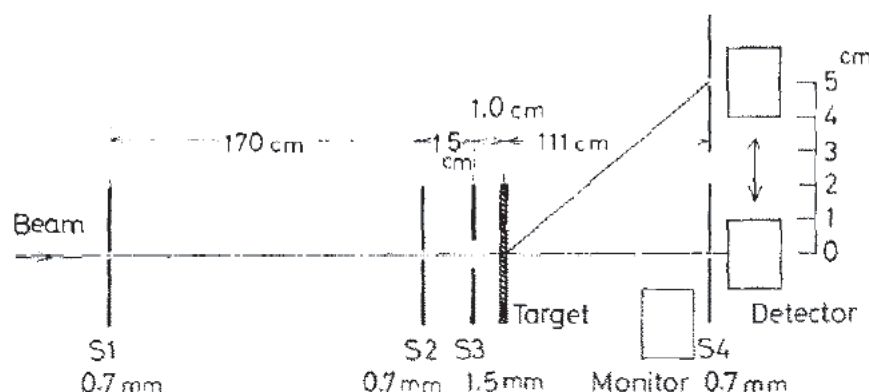


図 4.1 従来型阻止能測定法の一例 [114]。入射イオンは既知の膜厚 Δt を有する試料を透過する。試料を透過したイオンはビームライン下流に設けられたエネルギー分析器で検出され、エネルギー損失 ΔE が測定される。膜厚 Δt とエネルギー損失 ΔE から阻止能 S を決定することができる。

ど液体状態を維持し得ず、したがって上記の手法を液体標的に適用することはできない。そのため、液体標的の阻止能測定法としては (1) 液体標的内部に放射線核種を用意し放出される核種が液体内部で失うエネルギー損失量を測定する方法と (2) 高速のイオンビームを大気あるいはガスチャンバーに引き出しセル内に用意した液体標的を透過させてエネルギー損失を測定する方法が用いられてきた [17–24]。これらの方法が液体標的の阻止能を定性的、定量的に評価する上で果たした役割は大きい。例えば、前者の方法には検出器、あるいは放射線核種とを隔離する膜によるエネルギー損失を無視できない、測定可能なイオン種、エネルギー領域が限定されるという欠点がある。後者の方法には大気あるいはガスチャンバーとビームラインを隔離する膜、大気中やガスチャンバー内の気体分子など液体標的以外によるエネルギー損失が大きいという欠点がある。そこで筆者は金属薄膜と類似の測定手法を液体標的に適用することを試み、真空中に用意した液体分子線標的を透過するイオンビームのエネルギー損失から阻止能を決定する手法を開発した。本手法では入射イオンや入射エネルギーを自在に変えられること、また液体標的以外でのエネルギー損失がほぼ無視できることという 2 つの大きな利点が期待できる。

図 4.2 に、液体分子線標的透過後の高速荷電粒子の典型的なエネルギースペクトルを示す。標的は $20\ \mu\text{m}$ 液体分子線エタノール標的、入射イオン種は $1.7\ \text{MeV}\ \text{H}^+$ である。薄膜標的透過後のイオンのエネルギーが $E_{in} - \Delta E$ を中心としたある狭い幅にのみ分布するのは大きく異なり、液体の中心を通過したと考えられる最大のエネルギー損失部から入射エ

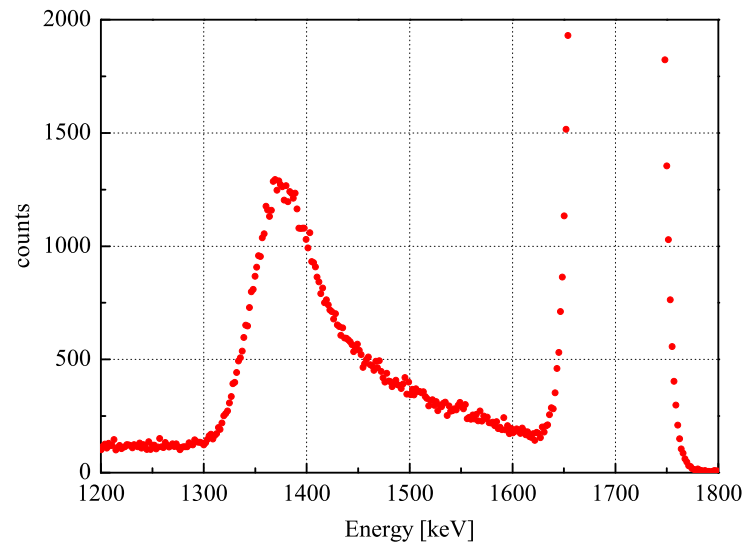


図 4.2 液体分子線標的透過粒子の典型的なエネルギースペクトル。入射イオンは 1.7MeV H^+ ，標的はエタノール液体分子線である。1.3 MeV ~ 1.4 MeV のなだらかなピークは液体分子線標的の中心部に入射した粒子の透過エネルギーに相当する。

エネルギーまで連続的なエネルギー分布をしていることが容易に見て取れる。また、エネルギースペクトル形状はエネルギー分析器である半導体検出器を設置する位置にも依存する。前者は標的が円柱形状であることに由来する。即ち、円柱標的の場合には幾何学的形状の影響から、より大きい膜厚を透過する成分は小さい膜厚を透過する成分より多くなる。一方、後者は液体標的内部での入射粒子の微小角多重散乱によると考えられる。エネルギー損失が大きい、つまり厚い領域を透過した粒子は、エネルギー損失が小さい、つまり薄い領域を透過した粒子より散乱を受けている回数が多く、それだけ大角に散乱される割合も高くなる。筆者が考案した阻止能測定法では、このエネルギースペクトル形状の検出器位置依存性を利用して液体分子線の直径及び入射粒子に対する阻止能を決定する。

4.2.2 透過距離とエネルギー損失

液体分子線標的内部に入射粒子が直進する場合を考える。図 4.3 のように座標系をとり、直径 d_{jet} の円柱標的の断面中心から x だけ外れた軌道を通るとする。このとき、粒子は液体分子線標的内部を

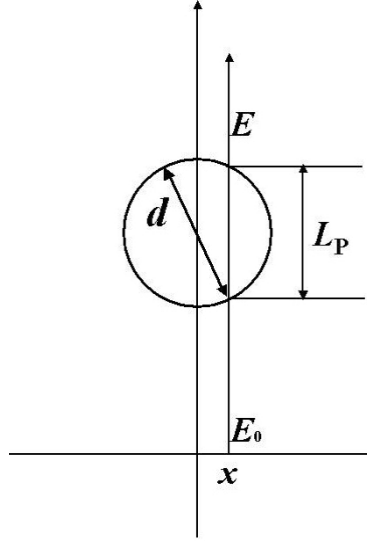


図 4.3 粒子の入射位置と液体標的内の透過距離の関係。入射粒子が標的内を通過する距離は入射位置によって異なり、標的の中心を通過する場合のみ透過距離 L_p は標的直径 d_{jet} と等しく、それ以外の場合は $L_p = \sqrt{d_{jet}^2 - 4x^2} < d_{jet}$ となる。

$$L_p = \sqrt{d_{jet}^2 - 4x^2} \quad (4.2)$$

だけ通過することになる。

エネルギー E とその飛程 R の間の関係式を以下の式で表わすことにする。

$$R = f(E) \quad (4.3)$$

初期エネルギーとある透過距離 L_p を透過した後の粒子のエネルギーの関係を図 4.4 に示す。図 4.4 より透過後の粒子は飛程 $R_{in} - L_p$ に相当するエネルギーを有することが分かる。したがって、入射エネルギー E_0 の粒子が図 4.3 に示した軌道を通じた後のエネルギー $E_{out}(x)$ は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_{out}(x) &= f^{-1}(R(x)) \\ &= f^{-1}(f(E_0) - L_p) \\ &= f^{-1}\left(f(E_0) - \sqrt{d_{jet}^2 - 4x^2}\right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

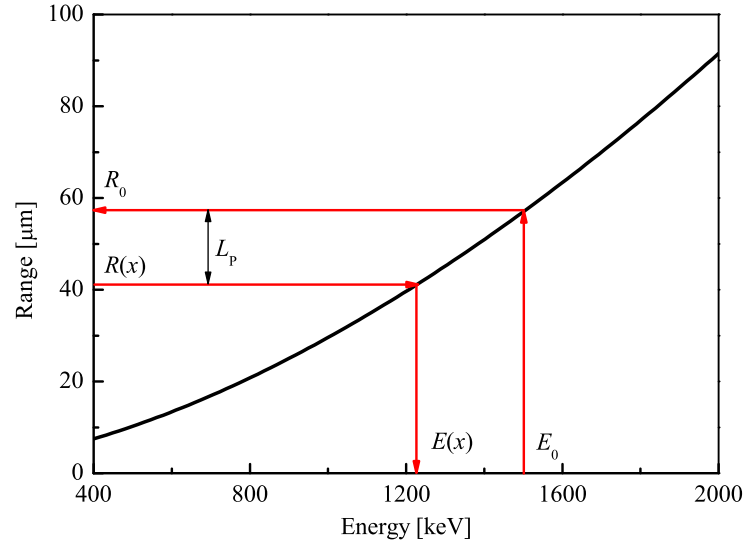


図 4.4 入射粒子のエネルギーと飛程，及び透過粒子のエネルギーの関係を示す概略図。
入射エネルギー E_0 の粒子は $L_p = \sqrt{d_{jet}^2 - 4x^2}$ だけ液体標的を通過し、式 (4.4) で与えられるエネルギーで透過していく。

4.2.3 標的形状とスペクトル形状

標的形状は透過後のエネルギーに影響を与えるだけでなく、エネルギースペクトルの強度分布にも影響を与える。というのは、透過距離 $L_p \sim L_p + dl$ となる x の範囲の広さが、 dl が同じであっても L_p の大きさによって変わるからである。例えば、エネルギー損失の最大値を示す領域とエネルギー損失の最小値を示す領域を比較すると

$$\begin{aligned} 0.99d_{jet} \leq L_p \leq d_{jet} &\Rightarrow 0 \leq x \leq 0.07d_{jet} \\ 0 \leq L_p \leq 0.01d_{jet} &\Rightarrow 0.49997d_{jet} \leq x \leq 0.5d_{jet} \end{aligned}$$

となり、その領域の幅には 2800 倍もの違いがある。これは、エネルギー損失が透過距離に比例する場合には、エネルギー損失がその最大値から 99% 以上の粒子数はエネルギー損失が最大値の 1% 以下の粒子の 2800 倍存在することを意味する。

以上のことを数式で表現すると次のようになる。即ち、透過距離が $L_p \sim L_p + dl$ である粒子数 $N(L_p)dl$ には

$$\begin{aligned}
 N(L_p)dl &\propto \sqrt{d_{jet}^2 - L_p^2} - \sqrt{d_{jet}^2 - (L_p + dl)^2} \\
 &\simeq \frac{L_p dl}{\sqrt{d_{jet}^2 - L_p^2}}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

という関係式が成立する。

4.2.4 微小角多重散乱

高速荷電粒子が標的物質内を通過するとき、荷電粒子と標的電子及び標的原子との相互作用により入射粒子から標的へのエネルギー移行が起こるが、同時に荷電粒子から標的への運動量移行も起こっている。この運動量移行の結果、荷電粒子の軌道は初期入射軸方向に対して偏向を受けることになる。多くの液体標的において平均励起エネルギーは 50 eV ~ 200 eV の範囲内にあることが報告されているが、衝突 1 回あたりの平均的なエネルギー損失も同程度と考えると、本研究で見られるような最大数百 keV に及ぶエネルギー損失では数百回 ~ 数千回の衝突が起きていることになる。したがって、液体分子線に入射された荷電粒子の内偏光を受けずに透過していく割合は非常に小さく、大半の粒子が多重散乱によって軌道を曲げられることになる。先に述べたエネルギースペクトル形状の検出器位置依存性 (散乱角度依存性) はこの多重散乱による粒子軌道の偏向に起因し、標的径が大きいほど平均的な偏向量 (散乱角) も大きくなる特徴がある。

本小節では、このような多重散乱による入射粒子の偏向を理論的に取り扱うための輸送方程式とモリエール多重散乱理論 (Molière's multiple scattering theory) について解説し、更に本研究での取り扱い方法の詳細について説明する。

輸送方程式

入射粒子が荷電粒子線である場合、多重散乱は静電的相互作用 (electrostatic interaction) に支配される。また、入射粒子が十分速い場合クーロン場による散乱は微小角散乱である場合が支配的となり、理論的な取り扱いが容易となる。

図 4.5 のような座標系 (実験室系) について考える。入射粒子の初期進行方向を z 軸とし、 z 軸に垂直な 2 つの軸をそれぞれ x 軸, y 軸ととする。また θ は極角, β は方位角, ϕ_x, ϕ_y はそれぞれ xz 平面, yz 平面への投影角を表す。初期進行方向に厚さ t だけ進んだ後の入射粒子の偏向角度分布 $f(\theta, \beta, t)$ を考える。なお、規格化条件は

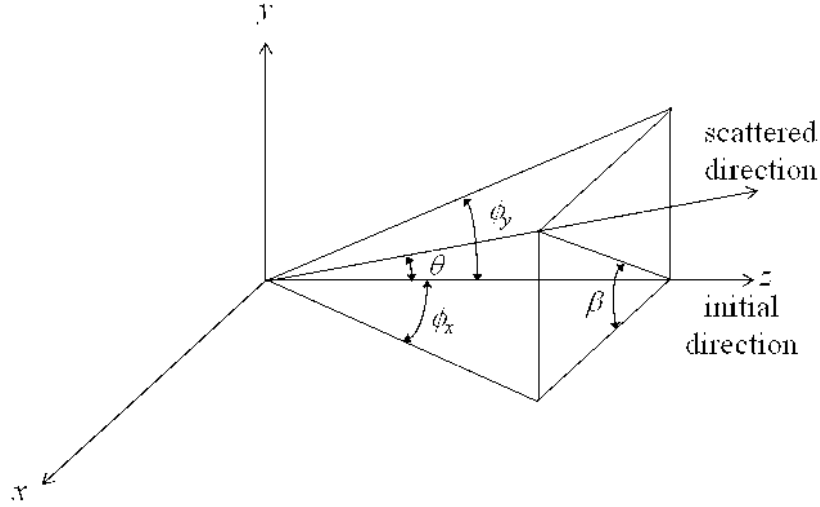


図 4.5 散乱角度分布に関する座標系 (実験室系)

$$\int_0^\infty \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\beta f(\theta, \beta, t) = 1 \quad (4.6)$$

で与えられる。今、微小角偏向を考えているので $\sin \theta \simeq \theta$ と近似でき、また積分範囲を 0 から ∞ として差し支えない。また粒子の偏向は初期進行方向に対して対称であると考えることができるので、式 (4.6) は

$$2\pi \int_0^\infty \theta d\theta F(\theta, t) = 1 \quad (4.7)$$

と書き換えることができる。

多重散乱による粒子の輸送方程式は次式のように書ける。

$$\frac{\partial F(\theta, t)}{\partial t} = -2\pi N(t) F(\theta, t) \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi, t) + N(t) \int_0^\infty \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\beta' \sigma(\chi, t) F(\theta', t) \quad (4.8)$$

右辺第一項は散乱により θ 方向から外れる粒子の割合を表し、右辺第二項は θ 以外の運動方向を持っていた粒子が散乱により θ 方向に運動方向を持つようになったものの割合を表している。ここで $\sigma(\chi)$ は散乱断面積を表している。また $\chi, \theta, \theta', \beta'$ の間には

$$\theta' + \chi = \theta \quad (4.9)$$

$$\chi^2 = \theta^2 + \theta'^2 - 2\theta\theta' \cos \beta' \quad (4.10)$$

という関係式が成り立つ。また式 (4.8) は

$$\frac{\partial F(\theta, t)}{\partial t} = - \int_0^\infty \chi d\chi \int_0^{2\pi} \beta'' N(t) \sigma(\chi, t) [F(\theta', t) - F(\theta, t)] \quad (4.11)$$

と書き換えることができる。ここで、 β'' は χ の方位角を表しており、式 (4.8) , (4.11) が入射粒子の偏向に関する基礎輸送方程式となる。

モリエール多重散乱理論

Hankel 変換及び Hankel 逆変換を用いると、分布関数 $F(\theta, t)$ は

$$F(\theta, t) = \int_0^\infty \eta d\eta J_0(\eta, \theta) G(\eta, t) \quad (4.12)$$

$$G(\eta, t) = \int_0^\infty \theta d\theta J_0(\eta \theta) F(\theta, t) \quad (4.13)$$

と書くことができ、したがってこれらと式 (4.8) より

$$\frac{\partial G(\eta, t)}{\partial t} = -2\pi N G(\eta, t) \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi, t) [1 - J_0(\eta \chi)] \quad (4.14)$$

を得る。 $\sigma(\chi, t)$ 及び $N(t)$ が t に依存しないと仮定すると上式の解は

$$G(\eta, t) = G(\eta, 0) \times \exp[H(\eta, t) - H(0, t)] \quad (4.15)$$

$$H(\eta, t) = 2\pi N t \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi) J_0(\eta \chi) \quad (4.16)$$

となる。今、 $t = 0$ では全ての入射粒子が入射方向軸と同じ方向に運動している、即ち

$$F(\theta, 0) = \delta(\theta) \quad (4.17)$$

$$2\pi \int_0^\infty \theta d\theta \delta(\theta) = 1 \quad (4.18)$$

であると仮定すると、

$$G(\eta, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \theta d\theta \int_{-\pi}^\pi d\phi F(\theta, 0) \exp(i\eta \theta \cos \phi) = \frac{1}{2\pi} \quad (4.19)$$

となるので、上式と式 (4.15) より

$$G(\eta, t) = \frac{1}{2\pi} \exp[H(\eta, t) - H(0, t)] \quad (4.20)$$

が得られる。ここで

$$H(0,t) = 2\pi Nt \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi) J_0(0) = 2\pi Nt \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi) \quad (4.21)$$

であり、これは全散乱回数を表している。式 (4.20) から分かるように、入射粒子の偏向角度分布を決めるのは全散乱回数 $H(0,t)$ ではなくそれよりも小さい $H(\eta,t) - H(0,t)$ であり、 $H(\eta,t) - H(0,t)$ は全散乱回数 $H(0,t)$ に対して実行散乱回数と言える。式 (4.12) , (4.16) , (4.20) より最終的に

$$F(\theta,t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \eta d\eta J_0(\eta\theta) \times \exp \left[-2\pi Nt \int_0^\infty \chi d\chi \sigma(\chi) \{1 - J_0(\eta\chi)\} \right] \quad (4.22)$$

を得る。

Molière は式 (4.22) を次のような手順で級数展開した [115–117]。遮蔽を考慮に入れた散乱断面積 $\sigma(\chi)$ とラザフォード散乱断面積 $\sigma_R(\chi)$ の比 $q(\chi)$ を定義する。

$$\sigma(\chi) \equiv \sigma_R(\chi) q(\chi) \equiv \frac{\sigma_0}{\chi^4} q(\chi) \quad (4.23)$$

また、

$$\chi_c^2 = \pi N \sigma_0 t \quad (4.24)$$

と置くと、

$$2\pi Nt \sigma(\chi) d\chi = 2\chi_c^2 q(\chi) \chi^{-3} d\chi \quad (4.25)$$

と書くことができ、式 (4.14) , (4.20) , (4.25) より

$$-\ln 2\pi G(\eta,t) = H(\eta,t) - H(0,t) = 2\chi_c^2 \int_0^\infty \chi^{-3} d\chi [1 - J_0(\chi\eta)] q(\chi) \quad (4.26)$$

が得られる。ここで、積分範囲を $0 \leq \chi \leq k$, $\chi \geq k$ の2つの領域に分ける。ここで、 k は

$$k \ll \chi_c \ll 1 \quad (4.27)$$

$$p(k) \simeq 1 \quad (4.28)$$

を満たす数とする。まず $\chi \geq k$ の領域で

$$k\eta \ll 1 \quad (4.29)$$

とすると、

$$\int_k^\infty \chi^{-3} d\chi [1 - J_0(\chi\eta)] q(\chi) = \frac{\eta^2}{4} [1 - \gamma + \ln 2 - \ln k\eta] \quad (4.30)$$

となる。ここで γ はオイラー定数であり、

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{m=1}^n \frac{1}{m} - \ln n \right) \quad (4.31)$$

である。 $0 \leq \chi \leq k$ の領域では

$$\int_0^k \chi^{-3} d\chi [1 - J_0(\chi\eta)] q(\chi) \simeq \frac{\eta^2}{4} \int_0^k d\chi \frac{q(\chi)}{\chi} \quad (4.32)$$

となる。右辺の積分部を

$$\int_0^k d\chi \frac{q(\chi)}{\chi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\int_0^t d\chi \frac{q(\chi)}{\chi} + \frac{1}{2} - \ln t \right] + \ln k - \frac{1}{2} \equiv -\ln \chi_a + \ln k - \frac{1}{2} \quad (4.33)$$

と書くと、

$$\int_0^k \chi^{-3} d\chi [1 - J_0(\chi\eta)] q(\chi) = \frac{\eta^2}{4} \left[-\ln \chi_a + \ln k - \frac{1}{2} \right] \quad (4.34)$$

を得る。式 (4.26) , (4.30) , (4.34) より、

$$H(\eta, t) - H(0, t) = \frac{(\chi_c \eta)^2}{2} \left[-\ln(\chi_a \eta) + \frac{1}{2} + \ln 2 - \gamma \right] \quad (4.35)$$

が得られる。

$$\xi = \chi_c \eta \quad (4.36)$$

$$b = \ln \left(\frac{\chi_c}{\chi_a} \right)^2 + 1 - 2\gamma \quad (4.37)$$

$$\frac{\theta}{\chi_c} = \lambda \quad (4.38)$$

と変数を新しく定義し直すと式 (4.22) は

$$2\pi F(\theta, t) \theta d\theta = \lambda d\lambda \int_0^\infty \xi d\xi J_0(\lambda \xi) \exp \left[\frac{\xi^2}{4} \left(-b + \ln \frac{\xi^2}{4} \right) \right] \quad (4.39)$$

と変形できる。

次に以下で与えられるパラメータを導入する。

$$B - \ln B = b \quad (4.40)$$

$$\vartheta = \lambda B^{-\frac{1}{2}} = \frac{\theta}{\chi_c B^{\frac{1}{2}}} \quad (4.41)$$

$$u = B^{\frac{1}{2}} \xi \quad (4.42)$$

これらを用いると

$$2\pi F(\theta) \theta d\theta = \vartheta d\vartheta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(\vartheta)}{B^n} \quad (4.43)$$

$$F^{(n)}(\vartheta) = \frac{1}{n!} \int_0^{\infty} u du J_0(\vartheta u) \exp\left(-\frac{u^2}{4}\right) \left[\frac{u^2}{4} \ln \frac{u^2}{4}\right] \quad (4.44)$$

と書き換えることができる。

$$\zeta = \vartheta^2 \quad (4.45)$$

$$f_n(\zeta) \equiv F^{(n)}(\vartheta^2) \quad (4.46)$$

と置いて最初の三項を書き下すと、

$$f_0(\zeta) = 2e^{-\zeta} \quad (4.47)$$

$$f_1(\zeta) = 2e^{-\zeta} [Ei(\zeta) - \ln \zeta] - 2(1 - 2e^{-\zeta}) \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{e^{\zeta}}{4} f_3(\zeta) &= [\Psi^2(\zeta) + \Psi'(2)] (\zeta^2 - 4\zeta + 2) \\ &\quad + \int_0^1 t^{-3} dt \left[\frac{\ln t}{1-t} - \Psi(2) \right] \left[(1-t^2)e^{\zeta t} - 1 - (\zeta-2)t - \left(\frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta + 1 \right) t^2 \right] \\ &\equiv [\Psi^2(\zeta) + \Psi'(2)] (\zeta^2 - 4\zeta + 2) + I(\zeta) \end{aligned} \quad (4.49)$$

となる。ここで、

$$Ei(\zeta) = \gamma + \ln \zeta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!n} \quad (4.50)$$

$$\Psi(n) = \frac{d}{dn} [\ln \Gamma(n+1)] \quad (4.51)$$

$$I(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n+1} [\Psi(n) + \gamma - \Psi(2)] \left[\frac{\zeta^{n+3}}{(n+3)!} - \frac{2\zeta^{n+2}}{(n+2)!} + \frac{\zeta^{n+1}}{(n+1)!} \right] \quad (4.52)$$

である。式 (4.44) 第一項は散乱角度分布の主成分であり、特性散乱角 $\chi_c B^{1/2}$ を標準偏差とするガウス分布となる。第二項は大角における単一衝突散乱の影響を表しており、第三項は第一項、第二項からの補正項となる。なお、本研究では第三項までを考慮し第4項以降の高次の項は無視した。式 (4.24), (4.37), (4.40) より、第一項の標準偏差 $\chi_c B^{1/2}$ は膜厚 t の増加と共に単調増加することが分かる。これは散乱角度分布から膜厚 t を決定できることを意味している。

散乱断面積の取り扱い

モリエール多重散乱理論は単一原子で構成される標的を主に取り扱っているが、本研究では分子性液体である液体エタノールを標的としている。そこで、液体エタノール標的の弾性散乱断面積 σ_{EtOH} , ラザフォード散乱断面積 $\sigma_{R,EtOH}$ はブラッグの加法則 (Bragg's sum rule) に従うものとし、構成する各原子に対する散乱断面積の和とした。

$$\sigma_{EtOH} = 2\sigma_C + 6\sigma_H + \sigma_O \quad (4.53)$$

$$\sigma_{R,EtOH} = 2\sigma_{R,C} + 6\sigma_{R,H} + \sigma_{R,O} \quad (4.54)$$

また、ラザフォード散乱断面積の導出に使用する遮蔽型クーロンポテンシャル V には以下の式で表される ZBL ポテンシャルを用いた [118]。

$$V_{sc} = \sum_{i=1}^4 \frac{A_i \exp(-B_i r)}{r} \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned} A_1 &= 0.1818V_{CP}, & B_1 &= 3.2/a_{ZBL}, \\ A_2 &= 0.5099V_{CP}, & B_2 &= 0.9423/a_{ZBL}, \\ A_3 &= 0.2802V_{CP}, & B_3 &= 0.4028/a_{ZBL}, \\ A_4 &= 0.02817V_{CP}, & B_4 &= 0.2016/a_{ZBL}, \end{aligned}$$

$$V_{CP} = Z_p Z_t e^2 \quad (4.56)$$

$$a_{ZBL} = \frac{0.8854a_0}{Z_p^{0.23} + Z_t^{0.23}} \quad (4.57)$$

ここで、 V_{CP} は遮蔽の無い原子核間のクーロンポテンシャルを、 Z_p, Z_t はそれぞれ入射粒子、標的原子の原子番号を、 $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} [\text{m}]$ はボーア半径 (Bohr radius) を表す。

また、標的内のエネルギー損失を考慮し、断面積を計算する際には以下に示す標的内の実効エネルギーを用いた [119]。

$$E_{mean} = \frac{(1 + \mu^{1/2})^2 E_0}{4} \quad (4.58)$$

$$\mu = E_{out} / E_0 \quad (4.59)$$

4.2.5 液柱径と阻止能の導出

以上より、透過距離 $L_p \sim L_p + dl$ で、散乱角 θ , 微小立体角 $d\Omega$ に散乱されてくる粒子数分布 $N(L_p, \theta) dl d\Omega$ は

$$N(L_p, \theta) dl d\Omega \propto \frac{L_p F(\theta, NL_p)}{\sqrt{d_{jet}^2 - L_p^2}} dl d\Omega \quad (4.60)$$

で与えられる。また、そのときの透過エネルギーは式 (4.4) で与えられる。本研究では代表的な阻止能計算コードである SRIM2008 との比較を試み、実験で得られた飛程が

$$R_{exp} = \alpha R_{SRIM} \quad (4.61)$$

と表せると仮定した。そして SRIM2008 との比較パラメータ α と最大膜厚 Nd_{jet} の2つをフィッティングパラメータとして、透過粒子エネルギースペクトル、透過粒子散乱角度分布を最も良く再現する値を求めることで液体標的の阻止能を求めた。観測されるエネルギー損失のピークは液体分子線標的の中心を通る軌道に対応し、

$$\Delta E_{max} = \alpha \int_0^{d_{jet}} S_{SRIM} dx \quad (4.62)$$

となる。上式が SRIM2008 との比較パラメータ α と最大膜厚 Nd_{jet} に加わる拘束条件となる。

4.2.6 液体分子線標的の適用

液体分子線を本手法に適用する際、標的から蒸発したガス分子の影響を考慮する必要がある。液体標的から蒸発したガス分子の標的厚さは以下で与えられる。なお標的からへの

入射時と標的からの透過時の 2 回気相部分を飛行するため、積分記号の前に係数 2 がかかっている。

$$N_{gas} = 2 \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{n_0 r_{jet}}{\sqrt{x^2 + z^2}} dx \quad (4.63)$$

$$= \begin{cases} 2n_0 r_{jet} \log \frac{x_{max}}{x_{min}} & z = 0 \text{ のとき} \\ 2n_0 r_{jet} \left(\log \frac{\frac{x_{max}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{max}}{z}\right)^2 + 1}}{\frac{x_{min}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{min}}{z}\right)^2 + 1}} \right) & -r_{jet} \geq z \geq r_{jet} \text{ のとき} \\ x_{min} = \sqrt{r_{jet}^2 - z^2} \\ 2n_0 r_{jet} \log \left(\frac{x_{max}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{max}}{z}\right)^2 + 1} \right) & |z| > r_{jet} \text{ のとき} \end{cases} \quad (4.64)$$

上式より表面蒸気圧 1 Torr を示す位置に入射する場合、ガス分子面密度は図 4.6 のようになる。ここで、 $20 \mu\text{m}$ 液体分子線半径の場合を考え $r_{jet} = 10 \mu\text{m}$ とした。また積分範囲

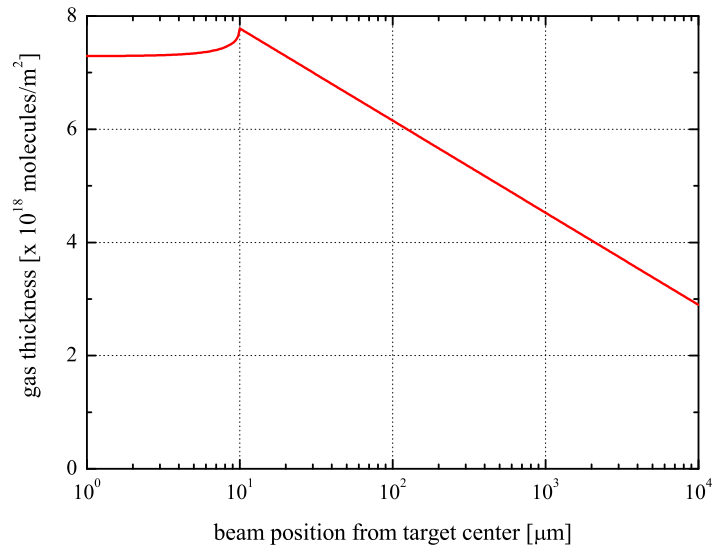


図 4.6 標的径 $20 \mu\text{m}$, 表面蒸気圧 1 Torr の場合の入射粒子に対するガス標的厚さ。ガス標的厚さは最大で 7.8×10^{18} molecules/ m^2 となる。

の最大値として衝突チャンバー半径を考え、 $x_{max} = 300 \text{ mm}$ とした。直径 $20 \mu\text{m}$ のノズルを用いた場合、図 4.6 より標的厚さは最大で $7.8 \times 10^{18} \text{ molecules/m}^2$ となる。水、及びエタノール蒸気のプロトンに対する阻止能は $10^{-19} \sim 10^{-18} \text{ eVm}^2/\text{molecule}$ のオーダーであり、したがって平均のエネルギー損失は $1 \text{ eV} \sim 10 \text{ eV}$ となる。これは半導体検出器のエネルギー分解能公称値 12.5 keV より 3 桁以上小さく、つまりガス標的におけるエネルギー損失は無視して良いと言える。50 μm ノズルの場合、ガス分子との衝突による平均エネルギー損失は約 2.5 倍に増えると考えられるが、その場合でも高々 30 eV であり半導体検出器のエネルギー分解能を考慮すると無視して良い量である。

次に散乱の影響を考える。電子による核電荷の遮蔽を考慮すると、 2.0 MeV H^+ をエタノールに照射した場合の弾性散乱断面積は $1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molecule}$ である。したがってガス分子との平均弾性散乱回数は 0.1 回以下となり、2 回衝突以上は無視して 1 回衝突のみを考慮すれば良い。また、1 回衝突による平均散乱角度は約 0.1 mrad であり、これは次節で述べる検出器の許容立体角に比べ十分小さい値である。

4.3 実験方法

4.3.1 加速器

本研究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に設置された、 4 MV バンデグラフ型加速器を用いて行った。なお、加速器はペニングイオン源、バンデグラフ型高圧発生器、加速管より構成され、高圧発生器で正の高電圧を発生させ、加速管の上流に設置されたイオン源に印加する構造となっている。

本研究では主に 2.0 MeV H^+ を用いた。イオン源で発生した H^+ イオンを加速管に引き出し、イオン源と接地電位との電位差 2 MV により加速管内で加速した。 H^+ イオンを加速管の下流に設置された 90° 電磁石で質量分離、エネルギー分離した。イオン源もしくは加速中に生成された H^0 中性粒子や H_2^+ イオン、 H_3^+ イオンを取り除き、 H^+ イオンのみをビームラインに導入した。

4.3.2 ビームライン

実験セットアップの概念図を図 4.7 に示す。加速器から引き出した高速イオンを 3 組の二次元スリットで縦横 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ に整形し、衝突チャンバーに導入した。二次元ス

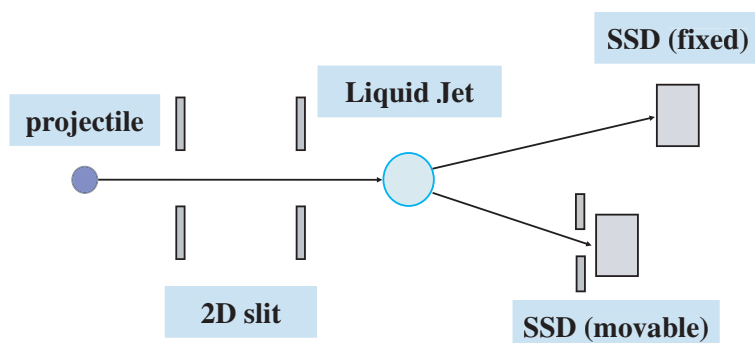


図 4.7 阻止能測定の実験セットアップ概念図。入射イオンを 2 組の 2 次元スリットで整形し、液体標的に照射する。透過したイオンを 2 組の半導体検出器で検出し、透過イオンのエネルギーを測定する。一方の半導体検出器は可動とし、エネルギー分布と同時に透過イオンの散乱角度分布の測定に用いる。もう一方の半導体検出器は位置を固定しビームモニターに用いる。

リット間の距離はそれぞれ 95 cm , 85 cm とした。1 つ目と 3 つ目の二次元スリットで上記のビーム形状に成形し、2 つ目に位置する二次元スリットは散乱ビームの除去に用いた。1 つ目と 2 つ目の二次元スリットの間には 4 組の電磁石で構成した charge separator を用意し、電荷変換を起こして中性水素原子となった成分を除去した。

4.3.3 衝突チャンバー

衝突チャンバーに導入した 2.0 MeV H^+ を液体分子線に照射し、透過散乱粒子を 2 つの半導体検出器でエネルギー分析した。2 つある内のビームライン下流側にある半導体検出器は固定とし、ビーム電流変動の補正に用いた。また残りの半導体検出器はビームラインに垂直方向に可動とし、透過粒子のエネルギースペクトルと散乱角度分布の測定に用いた。液体分子線標的から半導体検出器までの距離は補正用検出器まで 495 mm , 測定用検出器まで 485 mm とした。補正用検出器、測定用検出器の前面にはそれぞれ直径 5 mm , 2 mm の窓を設けた。したがって液体分子線から見た補正用検出器及び測定用検出器の許容立体角はそれぞれ 5.1 mrad , 2.1 mrad となる。

4.3.4 測定回路

図 4.8 に測定回路図を示す。Preamplifier を通して出力されるエネルギー分析用半導体検出器からの波形を Amplifier で増幅した。Amplifier からの出力を Multi Channel Scaler に

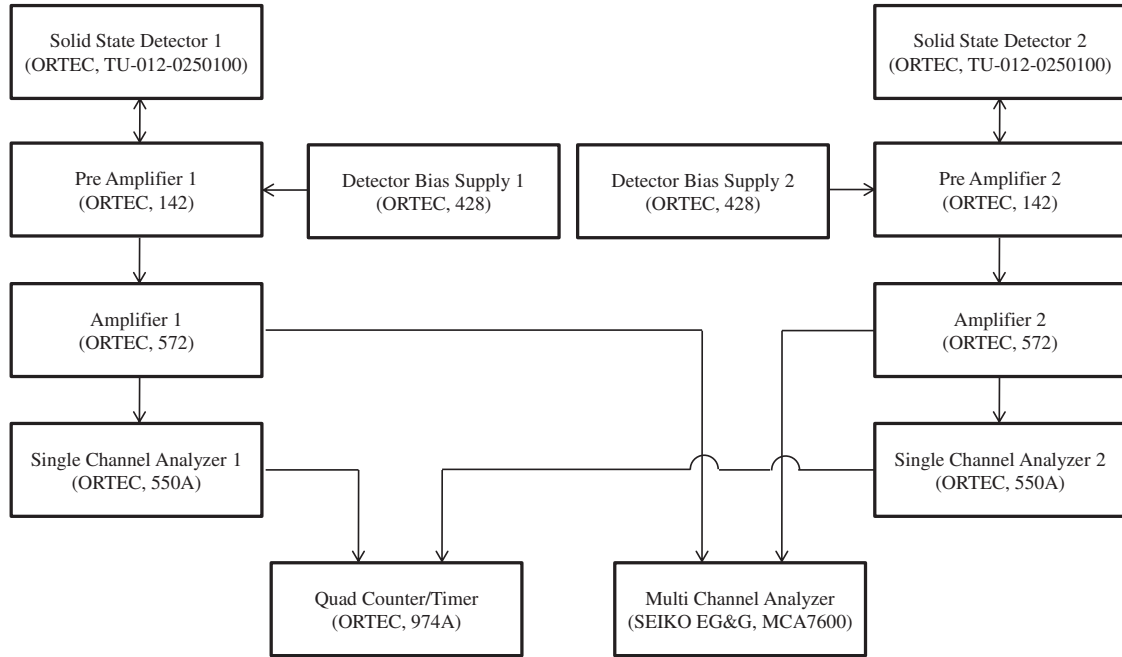


図 4.8 阻止能測定の回路系を示す図。2 個の半導体検出器からの信号を Single Channel Analyzer に入力し、半導体検出器への入射個数を計数するシステムとなっている。

入力して波高分析し、透過粒子のエネルギースペクトルを得た。Amplifier からの出力は Single Channel Analyzer を通して Quad Counter/Timer に入力し、透過粒子個数 I_1 を計数した。ビーム電流校正用半導体検出器についても、エネルギー分析用半導体検出器の場合と同様の回路により透過粒子個数 I_2 を計数した。標的透過後の散乱角度分布を以下の式により得た。

$$D_{angle}(\theta) = \frac{I_1(\theta)}{I_2} \quad (4.65)$$

4.4 実験結果

開発した阻止能測定法を液体エタノールのプロトンに対する阻止能測定に適用した。20 μm エタノール液体分子線標的に 2.0 MeVH⁺ を入射したときの透過散乱粒子のエネルギースペクトルを図 4.9 に示す。前節で示した解析手法によりエネルギースペクトルを再現した結果を合わせて示した。密度は $\rho = 0.8316 \text{ g/cm}^3$ として計算を行い、フィッティングパラメータはそれぞれ $\alpha = 1.10$, $d_{jet} = 17.3 \text{ }\mu\text{m}$ とした。図より本研究で採用した解析手法に

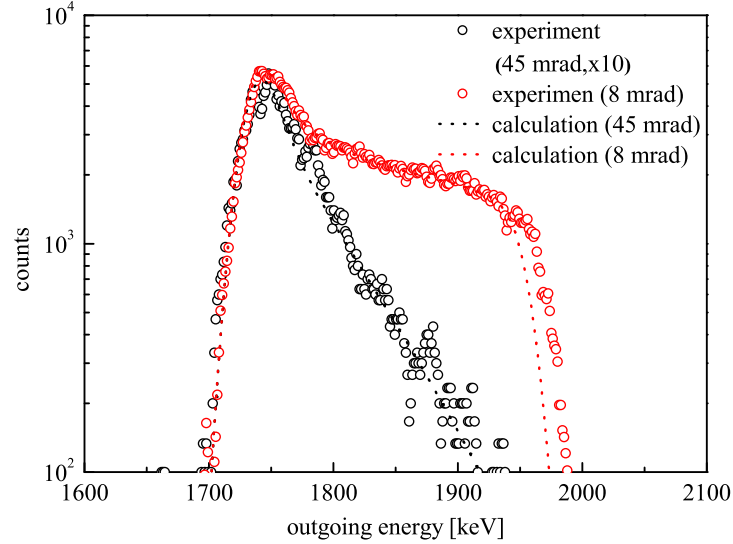


図 4.9 液体分子線標的透過後の散乱粒子のエネルギースペクトル。入射イオンは 2.0 MeV H^+ ，標的は 20 μm エタノール液体分子線。散乱角 8 mrad，45 mrad の場合について、測定結果及びフィッティング結果を図示した。

より、散乱角度に依らずエネルギースペクトルが良く再現されていることが分かる。散乱角度分布の測定結果及びフィッティング結果を図 4.10 に示した。先程と同様にフィッティングパラメータの値は $\alpha = 1.10$ ， $d_{jet}=17.3 \mu m$ であるが、こちらも測定結果とフィッティング結果が良い一致を見せていることが分かる。

ここで、実験結果を最も良く再現するフィッティングパラメータは、以下に示す実験結果と計算結果のずれを表すパラメータ P_{dif} が最も小さくなるように決定した。

$$P_{dif} = \frac{1}{n} \sum \left[\left(\frac{I_{exp}}{I_{th}} \right)^2 - 1 \right] \quad (4.66)$$

図 4.11 にフィッティングパラメータ α を変化させた場合の P_{dif} の変化を示す。図より $\alpha = 1.10$ のときに最も良く実験結果を再現することが分かる。ノズル径 50 μm の場合について同様の手法を適用した結果も図 4.10 に示した。この場合、実験結果を最も良く再現するフィッティングパラメータの値は $\alpha = 1.09$ ， $d_{jet} = 40.1 \mu m$ であった。標的径が 2 倍以上異なる液体分子線標的について実験及び解析を行い、液体エタノールの阻止能は SRIM2008 の示す値より 9 % ~ 10 % 大きいという一致した結果を得た。

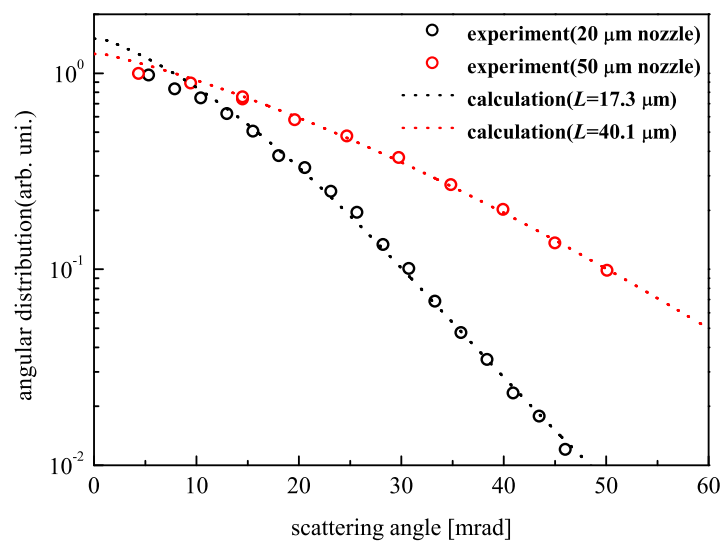


図 4.10 液体分子線標的透過後の散乱粒子の角度分布測定結果及びフィッティング結果。入射イオンは 2.0 MeV H^+ ，標的は $20 \mu\text{m}$ 及び $50 \mu\text{m}$ のエタノール液体分子線。

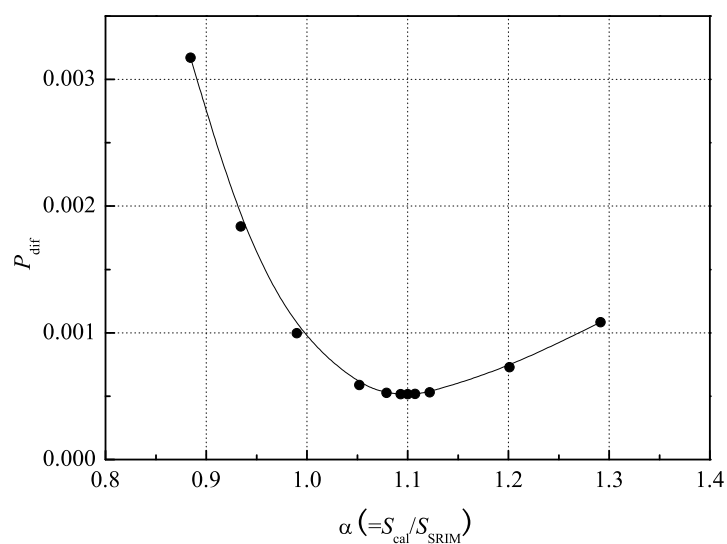


図 4.11 式 (4.66) による、最適なフィッティングパラメータの導出。本図から $\alpha = 1.10$ が最適であることが分かる。

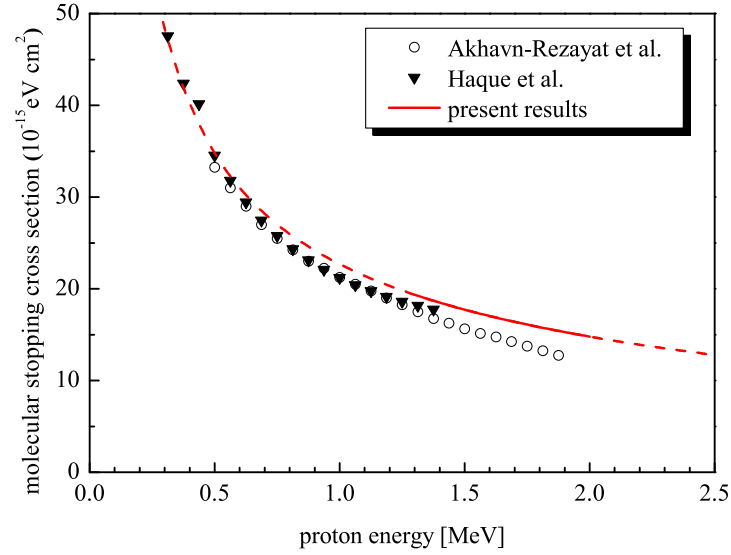


図 4.12 本手法による阻止能測定結果と先行文献 [23, 120] との比較。先行文献の値は α 粒子に関する測定結果を Bethe 理論式 (4.67) に基づいてスケーリングしたものである。

本実験で得られた阻止能測定結果を、これまでに報告されている液体エタノールの阻止能データと合わせて図 4.12 に示した [23, 120]。但し、Akhavan [120] , Haque [23] の報告した結果は α 粒子に関する測定結果を、以下に示す Bethe の阻止能公式でスケーリングを施したものである。

$$S_e = \frac{4\pi Z_1^2 N Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (4.67)$$

本研究での測定結果と先行文献からのスケーリング結果は僅かなずれを示しているが、このずれは標的通過中の粒子の実効電荷などに起因すると考えられる。

4.5 本手法の適用範囲

本研究では実験上の取り扱いが容易である衝突系を選択し、標的として液体エタノール、入射粒子として 2 MeV 陽子線を用いた。しかし、本手法によって解析が可能な衝突系 - 標的物質、入射イオン種、エネルギー領域 - はこれに限られるものではない。以下で、本手法の汎用性について具体的な検討を行う。

本手法では、透過粒子のエネルギースペクトル形状と散乱角度分布を解析し阻止能を決

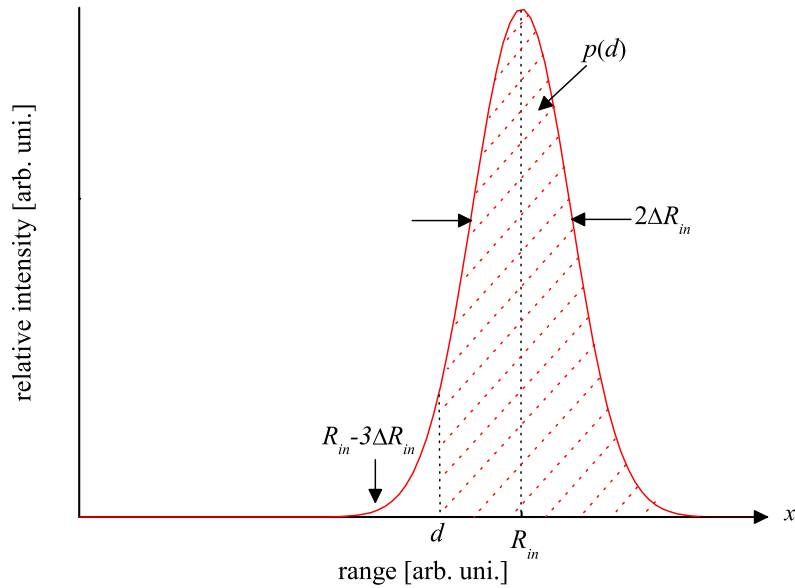


図 4.13 入射粒子の透過確率を示す模式図 (d :標的厚さ, R :飛程, ΔR :飛程ストラグリング)。飛程ストラグリングがガウス分布に従う場合、入射粒子の透過確率 $p(d)$ は $d < R - 3\Delta R$ のとき 99.85% 以上となる。

定する。したがって、スペクトル形状と散乱角度分布の2つを如何に正確に把握するかが重要となる。そのためには、入射した粒子が全て標的を透過することが必要となるが、それは次の理由による。入射粒子のエネルギーが十分でなく標的中心部を通過するビームが標的を透過できない場合、解析に使用する拘束条件 (4.62) を与えることができない。また、大半の入射粒子が標的中心部を通過し得る入射エネルギーであっても、一部の粒子がストラグリングにより透過できない場合がある。この場合においては、散乱角度分布の解析精度が大きく低下する。何故なら、粒子はその飛程終端部において大角の散乱を起こしやすく、統計的手法による散乱角度分布の予測が困難となるからである。また、透過できなかった粒子の割合も散乱角度分布の精度に影響する。

以上のことから、本手法においては「全ての入射粒子」が十分なエネルギーを持って標的を透過し得ることが解析を行う上での必要条件と言える。入射粒子の飛程を R_{in} 、飛程のストラグリング ΔR_{in} 、標的径を d とする。 $R_{in} \gg d$ のときは全ての粒子が標的を通過し得る。 d が大きくなるにつれて透過する粒子の割合が小さくなり、 $d \gg R_{in}$ では透過する粒子の割合はゼロとなる。飛程のストラグリングがガウス分布であると仮定すると、透過確

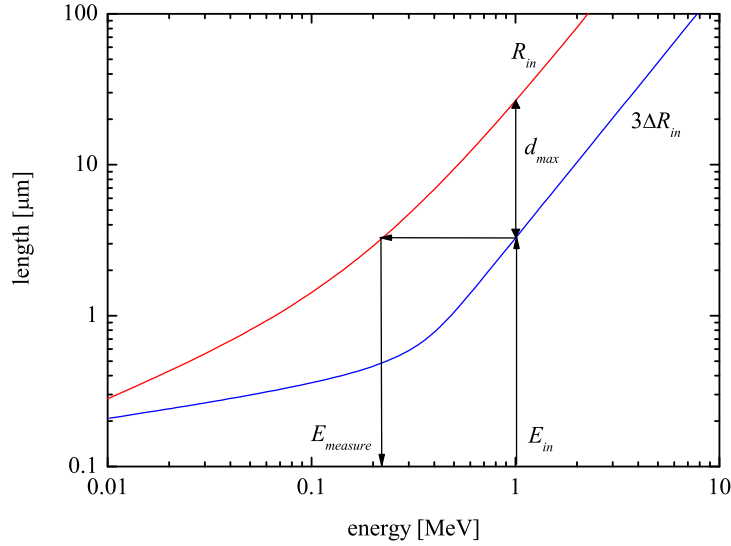


図 4.14 阻止能測定可能領域に関する概念を示す模式図。入射エネルギーを E_{in} ，出射エネルギーを $E_{measure}$ とすると、出射エネルギーにおける飛程 $R(E_{measure})$ は入射エネルギーにおける飛程ストラグリング $\Delta R(E_{in})$ の 3 倍より大きい必要がある。また許容され得る液柱径 d_{max} は $R(E_{in}) - 3\Delta R(E_{in})$ となる。

率 $p(d)$ は

$$p(d) = \int_d^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{in})} \exp \left[-\frac{(x - R_{in})^2}{2(\Delta R_{in})^2} \right] dx \quad (4.68)$$

で与えられる。

$$d \leq R_{in} - 3(\Delta R_{in}) \quad (4.69)$$

のとき透過確率 $p(d)$ は 99.85 % 以上となり、これが本手法における測定可能基準となる。

図 4.70 にエネルギー E とそれに対する飛程 $R = f(E)$ ，及び飛程ストラグリングの 3 倍 $3\Delta R = g(E)$ の関係を示す。また合わせて入射エネルギーと阻止能測定可能領域の下限，そのときの標的径の最大値を決定する手順を示した。例えば、入射エネルギー E_{in} を 1 MeV としたとき、飛程ストラグリング ΔR_{in} は $1.16 \mu\text{m}$ となる。透過後のエネルギー E_{out} における飛程 R_{out} は $\Delta R_{out} \geq 3R_{in} = 3.48 \mu\text{m}$ 以上である必要があり、したがって $E_{out} \geq 240 \text{ keV}$ となる。逆に言うと、エネルギー $E_{measure} = 240 \text{ keV}$ での阻止能を測定するためには、入射粒子の飛程ストラグリング $R_{in,max}$ は $\Delta R(E_{measure})/3$ より小さい必要がある。このとき入射粒子のエネルギーは最大で 1 MeV となり、また標的径 d は $R(1\text{MeV}) - R(240\text{keV}) = 23 \mu\text{m}$

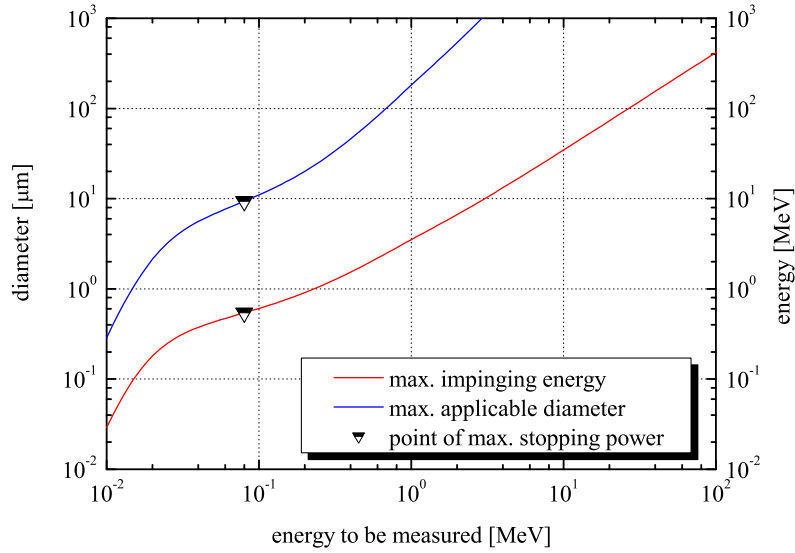


図 4.15 本解析手法の適用範囲を示す模式図。水標的に対する陽子線照射をモデルとした。ブラッグピークに相当する 80 keV H^+ の阻止能を測定するには、液柱径は 9 μm 以下、入射エネルギーは 600 keV 以下である必要がある。

以下でなければならないことが分かる。以上のことを数式で表現すると以下ようになる。

$$E_{out} \geq f^{-1}(3\Delta R_{in}) = f^{-1}(g(E_{in})) \quad (4.70)$$

$$E_{in,max} \leq g^{-1}\left(\frac{R_{measure}}{3}\right) = g^{-1}\left(\frac{f(E_{measure})}{3}\right) \quad (4.71)$$

$$d_{max} = R_{in,max} - R_{measure} = f\left(g^{-1}\left(\frac{f(E_{measure})}{3}\right)\right) - f(E_{measure}) \quad (4.72)$$

第一式は、出射エネルギーにおける飛程が入射エネルギーにおける飛程ストラグリングの 3 倍でなければならないことを意味する。第二式は、入射エネルギーの飛程ストラグリングは測定しようとするエネルギーにおける飛程の 1/3 で以下でなければならないことを意味する。第三式は、第二式の入射エネルギー最大値の場合に許される、標的直径の最大値を示す式である。

水標的に対する陽子線照射をモデルとして具体的検討を行う。図 4.14 に、測定対象とするエネルギーに対する許容入射エネルギーと許容標的直径の関係を示す。飛程、飛程ストラグリングと入射エネルギーの関係式は SRIM2008 [55] を用いて求めた。図より本研究で

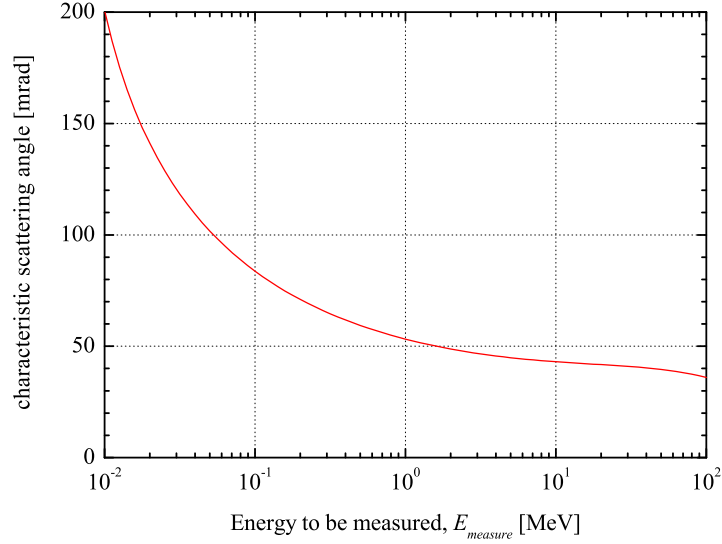


図 4.16 陽子線を水液体分子線標的に入射した場合の $E_{measure}$ と特性散乱角 $\chi_c B^{1/2}$ の関係を示す図。入射エネルギー、及び標的径は式 (4.70)、(4.71)、(4.14) で与えられる $E_{in,max}$ 、 d_{max} を用いた。

用いた $20\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ の場合、阻止能測定が可能なエネルギー下限値はそれぞれ $200\ \text{keV}$ 、 $420\ \text{keV}$ であり、そのときの入射エネルギーはそれぞれ $900\ \text{keV}$ 、 $1.6\ \text{MeV}$ 以下でなければならないことが分かる。またブラッグピーク領域 (阻止能が最大値を示すエネルギー領域。この場合は $80\ \text{keV}$) における阻止能を測定するには、標的直径を $9\ \mu\text{m}$ 以下にする必要があることが分かる。これまでに報告されている液体分子線の最小直径は $2.5\ \mu\text{m}$ であり、この場合 $25\ \text{keV}$ まで阻止能の測定が可能となる。

図 4.16 にエネルギー $E_{measure}$ の荷電粒子線の阻止能を測定する際に、許容できる式 (4.71)、(4.72) で与えられる最大の入射エネルギー $E_{in,max}$ と最大の標的径 d_{max} を適用したときに、標的中心を横切って透過する (透過距離が直径と等しい) 粒子の特性散乱角 $\chi_c B^{1/2}$ を示す。4.2 節で述べたように、液体分子線標的では標的的中心を横切る粒子の割合が最も高く、したがって標的中心を横切る粒子の特性散乱角が散乱角度分布全体の形状に最も強い影響を与える。図より特性散乱角は $E_{measure}$ の増加と共に減少し、 $E_{measure} = 10\ \text{keV}$ では約 $200\ \text{mrad}$ 、 $E_{measure} = 10\ \text{MeV}$ では約 $40\ \text{mrad}$ となることが分かる。阻止能最大値を示す $E_{measure} = 80\ \text{keV}$ では約 $90\ \text{mrad}$ となっており、いずれのエネルギー領域においても

表 4.1 本解析手法の適用可能範囲

衝突系	阻止能最大値領域 [keV]	標的直径 [μm]	測定可能領域 [keV]	標的直径 [μm]
H^+ on water	~ 80	9 以下	30 以上	2.5
			200 以上	20
He^{2+} on water	~ 600	30 以下	40 以上	2.5
			250 以上	20
C^{6+} on water	~ 5,000	70 以下	130 以上	2.5
			500 以上	20
H^+ on MeOH	~ 70	8.0 以下	20 以上	2.5
			200 以上	20
H^+ on EtOH	~ 70	7.5 以下	20 以上	2.5
			200 以上	20

散乱角度分布からの標的径の決定に支障は無い。したがって、式 (4.70), (4.71), (4.14) が本手法の適用可能範囲を規定する式であることが分かる。

同様の検討を異なる衝突系に対して行った結果を表 4.1 に示す。入射イオン種を重イオンに変えた場合、阻止能最大値を示す入射エネルギー、及びそれに対応する飛程も伸びる傾向にある。その結果、表に示したように 20 μm 以上のサイズの標的径を使用した場合でもブラッグピーク領域をカバーし得るようになる。また、水以外の標的に適用した場合もその傾向は変化しない。メタノール標的、エタノール標的に陽子線を照射する場合には、水標的の場合と同様に液柱径を 7~8 μm 以下にすればブラッグピーク領域をカバーできることが分かる。

4.6 まとめ

本章では、液体分子線を用いた新たな液体標的阻止能測定法について述べた。

液体分子線を透過してくる粒子のエネルギースペクトル及び散乱角度分布からモリエール多重散乱理論を用いて液体分子線標的径, 阻止能を導出する方法を考案し、液体エタノール標的に適用した。直径 $20\ \mu\text{m}$, 及び $50\ \mu\text{m}$ の 2 つの異なる液対分子線標的を用いて測定を行い、いずれにおいても高速プロトンに対する液体エタノール標的の阻止能は SRIM2008 の値よりも約 10 % 大きいという結果が得た。本実験結果はプロトンに対する液体エタノールの阻止能測定として世界で初めてのものであり、阻止能を系統的に整理する上でその意義は大きい。

本論文では取り扱いが簡便な液体エタノール標的に対する測定結果のみを述べたが、本手法は液体水標的や各種アルコール標的など様々な液体標的に適用可能な汎用性のある手法である。具体的な検討の結果、高速プロトン-液体水標的衝突系においては、標的直径を $9\ \mu\text{m}$ 以下にすることでブラッグピーク領域をカバーし得ることが分かった。メタノール標的, エタノール標的など水以外の一般的な液体標的においても、標的直径を $7\sim 8\ \mu\text{m}$ 程度にすることでブラッグピーク領域はカバー可能である。重イオン照射においては標的直径 $20\ \mu\text{m}$ においてもその領域をカバーできるため、高速プロトンに対する阻止能測定よりも容易に行うことができる。

本手法を用いることで系統的に阻止能データの測定, 整理を行うことができるようになる。補正項, あるいは相効果 (phase effect) の取り扱いなどエネルギー損失過程の物理的な理解の深化と共に、医学, 工学分野においても正確な線量分布の予測と制御, 治療計画の精度向上につながると期待される。

第 5 章

液体標的の二次イオン質量分析測定法の構築

5.1 はじめに

1974 年、MacFarlane らは Plasma Desorption Mass Spectrometry(PDMS) と呼ばれる新しい質量分析法を提案した [121]。彼らは ^{252}Cf 核分裂片を有機物試料に照射した際、試料から分子イオンが効率的に脱離してくることを世界で初めて報告した。PDMS は分子量が数千を超えるような有機分子であってもイオンとして観測が可能なソフトイオン化法であるという特徴を有していたことから、生体分子 (ペプチドや蛋白質) などの質量分析手段として重用された。現在では Matrix Laser Assisted Laser Desorption/Ionization(MALDI), Electrospray Ionization(ESI) など新たなソフトイオン化法が開発され、生体試料の質量分析法として用いられることは無くなったが、1970 年代から 1980 年代にかけて PDMS が生物学分野、薬学分野で果たしてきた役割は非常に大きい。

PDMS は有力な生体試料質量分析法であるだけでなく、高速荷電粒子と固体標的の衝突相互作用を調べる有力なツールであるという側面も持っている。即ち、二次イオンをプローブとしてスパッタリング現象やイオントラック構造を解明するという立場である。二次イオンが二次粒子全体に占める割合は一般的に 1 割以下と考えられているが、一方で中性粒子に比べて検出が容易であり解析手法も幅広いのが特徴である。これまで、二次イオン質量分布、二次イオン収率、二次イオン運動エネルギー分布、二次イオン放出角度分布など、二次イオンの持つ様々な情報がスパッタリング現象、イオントラック構造の解明に寄与してきた [4, 26, 27, 29–31]。

本研究の目標の一つは、これまで固体標的に適用されてきた二次イオン質量分析法を液体標的にも適用し、液体標的におけるスパッタリング現象を利用して液体標的で形成されるイオントラック構造、及びイオントラック内反応を解明することにある。筆者はその第一段階として液体分子線法と飛行時間法を組み合わせた新しい質量分析法を開発し、エタノール液体分子線標的、水液体分子線標的に対する高速荷電粒子線照射実験を行った。本章ではその詳細について述べる。

本章は以下の節より構成される。5.2 節では第 2 章で述べたスパッタリングモデルを基に二次イオンの持つ空間情報、時間情報を議論し、二次イオン質量分析の有用性を確認する。5.3 節では本研究で採用した質量分析法である、飛行時間質量分析法の一般的原理について述べ、続く 5.4 節にて本研究における実験方法の詳細を述べる。5.5 節では、液体分子線法を採用した際の飛行時間質量分析法の性質について述べる。5.6 節にて、エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出結果について示し、5.7 節にて水液体分子線標的からの二次イオン放出結果について示す。5.8 節で得られた実験結果を基に液体標的からのスパッタリング機構に関する考察を行い、最後に 5.9 節で本研究のまとめと今後の指針について述べる。

5.2 二次イオンの持つイオントラック情報

第 1 章で述べたように凝集体と荷電粒子の相互作用は非常に広い時間範囲で徐々に発展していく過程を含む。したがって二次イオンをプローブとしてイオントラック構造を解明するためには、二次イオンの持つ時間情報と空間情報について理解を深めることが必要である。そこで本節ではイオントラックの時間発展と二次イオン放出現象の関連について議論する。具体的には、固体標的からのスパッタリング機構の説明としてしばしば用いられるクーロン反発モデル、熱スパイクモデル、衝撃波モデルを液体標的に適用し、その性質と二次イオンの有する時間的、空間的情報を明らかにする。

クーロン反発モデル

クーロン反発 [122] によるイオン脱離が起こるためには、イオンが電場により表面まで加速される間に表面結合エネルギーを上回る必要がある。一方、液体のような凝集体においては粒子同士の衝突の頻度は非常に高く、その平均自由行程は $1 \text{ \AA}$ から高々格子間距離のオーダーである。したがって分子イオンが表面から脱離するためには格子間隔を移動す

る間に表面結合エネルギーを上回るだけの加速を受ける必要があり、電場の強さが

$$E_{\text{accel}} = \frac{U_{\text{bind}}}{qd_{\text{lattice}}} \quad (5.1)$$

よりも大きくなければならない。また、このとき質量 M のイオンが格子間距離を移動するのにかかる時間は

$$t_{\text{accel}} = d_{\text{lattice}} \sqrt{\frac{2M}{U}} \quad (5.2)$$

となり、その間電場は維持されなければならない。絶縁体のように電荷が局在化する標的では電場は十分な時間維持される一方、金属のように自由電子を多く持つ標的ではそのような電場はほとんど維持し得ない。本研究のような液体標的の場合、必要な電場の強さの他、必要な電場の維持時間を満たすのかどうかも判断する必要がある。

液体エタノールの場合、その蒸発熱、密度から表面結合エネルギーは 0.40 eV/molecule , 格子間距離は 4.5 Å となる。分子量は 46 なので、必要な加速電場は 0.087 V/Å , 必要な電場維持時間は 0.71 ピコ秒となる^{*1}。

正イオン , 負イオンの溶媒中の易動度をそれぞれ μ^+ , μ^- と置くと、電場の緩和時間は

$$t_{\text{relax}} \sim \frac{r_{\text{core}}}{V_{\text{accel}}(\mu^+ + \mu^-)} \quad (5.3)$$

で与えられる^{*2}。エタノール中での溶媒和電子及び溶媒和イオンの易動度はそれぞれ $6 \text{ Å}^2 \text{ V}^{-1} \text{ ps}^{-1}$, $3 \text{ Å}^2 \text{ V}^{-1} \text{ ps}^{-1}$ と報告されており、 $r_{\text{core}} = 10 \text{ Å}$ とすると電場はおよそ 10 ピコ秒程度維持されることになる。これはイオン放出に要する時間より十分長く、電場維持時間の条件は満たしていることが分かる。

次に正イオンに働く電場について考える。図 5.1 のように、インフラトラック内において正イオンが均一に分布しているとする、その正電荷密度は

^{*1} 0.087 V/Å という強い電場は 1 ピコ秒ないしそれより早い時間で分極や分子の歪曲などにより弱められる。氷標的の場合には、0.1 フェムト秒 (10^{-16} 秒) のオーダーで電子分極により比誘電率は 1.0 から 1.72 に上昇し、更に 0.1 ピコ秒のオーダーで分子の歪曲により 3.2 まで上昇すると考えられる [122, 123]。液体標的の場合も同様に考えることができる。テラヘルツ分光 (THz 分光 Terahertz spectroscopy) の結果によると THz 領域における液体エタノール、および水の複素誘電率実部はそれぞれ 2.25 , 4.3 であり [124]、ここではこれらの値を用いた。

なお、更に長い時間スケールでは静電場に対する複素誘電率実部と同じ値まで上昇していくと考えられる。溶媒和電子の生成をその基準と考えるとおよそ 20 ピコ秒程度であり [125, 126]、これはイオン加速時間に比べ十分長い。

^{*2} ここでは表面方向に働く電場を正イオン-電子間にも適用した。

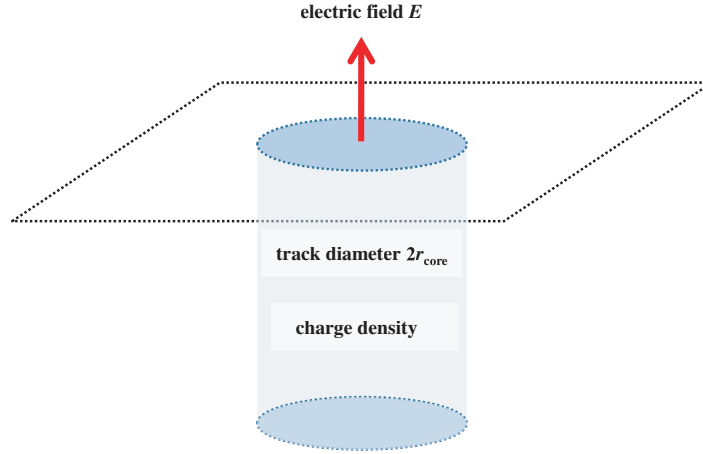


図 5.1 高速荷電粒子線照射時に誘起される電場の模式図。イオン飛跡を中心軸としたイオントラックに高密度電荷分布により高電界が誘起される。

$$\rho = \frac{eS_e}{2\pi r_{core}^2 W} \quad (5.4)$$

で与えられる^{*3}。ここで W はイオン 1 個を生成するために必要な平均エネルギーであり、分母の係数 2 は全エネルギー付与の半分がインフラトラック内に蓄えられることを意味する。 $r = 9.2 \text{ \AA}$, $W = 25 \text{ eV}$ として表面近傍に誘起される電場を求めると、

$$E \simeq \frac{\rho r_{core}}{2\epsilon_0 \epsilon_{EtOH}} = \frac{eS_e}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{EtOH} r_{core} W} = 0.38 \text{ V/\AA} \quad (5.5)$$

となる [127]^{*4}。この値はイオン放出の閾値 $0.087 \text{ V/\AA}$ を上回っており、先に示した電場維持時間と合わせて、クーロン反発による二次イオン放出の起こる条件が満たされていることを示している。

^{*3} 本実験の場合、インフラトラック内のイオン化率 (全分子数に対するイオン数の割合) は約 0.1 であり、正確には一様な電荷密度の作る電場ではなく個々の電荷の作る電場を足し合わせる必要がある。重イオン照射ではイオン密度が本実験より電子的エネルギー付与の上昇とともに一桁以上高くなり、一様電荷もしくはある電荷密度の作る電場という描像が良く成立するようになる

^{*4} Coulomb spike では負電荷は正電荷コアの周囲に偏在し、正確にはその負電荷の作る電場も考慮しなければならないが、ここではその影響は小さいとして無視した。

同様の議論を水液体分子線標的に適用する。水の結合エネルギーは 0.42 eV , 格子間距離は 3.1 Å なので、必要な加速電場は 0.135 V/Å , 放出に要する時間は 0.43 ピコ秒となる。一方、イオントラック表面に誘起される電場は約 0.24 V/Å , 電場が維持される時間は 6.0 ピコ秒となり、水液体分子線標的の場合もクーロン反発モデルの要求する条件を満たしていることが確認される。また以上の議論から、クーロン反発モデルが成立する限りにおいて、二次イオンはイオントラック生成から数ピコ秒から数十ピコ秒以内の時間で放出される、即ち、二次イオンはピコ秒オーダー以下の時間スケールにおけるインフラトラック近傍領域の情報を有していることを意味する。

熱スパイクモデル

第 2 章で述べたように、熱スパイクモデルによる二次粒子放出は、熱力学的平衡を仮定することで以下のように表される。

$$Y = \int_0^\infty dt \int_0^\infty 2\pi r dr \Phi[T(r,t)] \quad (5.6)$$

$$\Phi(T) = \frac{nk_B T}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (5.7)$$

$$T = T_{ini} + T(r,t) \quad (5.8)$$

二次イオンと中性粒子で表面脱離エネルギーが変わらないと仮定すると、二次イオン収量は式 (5.7) の粒子数密度 n を二次イオン数密度 n_{ion} で置き換えて以下で与えられる。

$$Y_{\text{enhance}} = \int_0^\infty dt \int_0^\infty 2\pi r dr \Phi_{ion}[T(r,t), t] \quad (5.9)$$

$$\Phi_{ion}(T, t) = \frac{n_{ion}(t)k_B T}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

$$T = T_0 + T(r,t) \quad (5.11)$$

荷電粒子線照射により液体中に生成された二次イオンは自己拡散及び正イオン-負イオン間再結合によりその数を減らしていき、その時間発展は次式で表される。

$$\frac{\partial n_{ion}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n_{ion}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_{ion}}{\partial r} \right) - k n_{ion}^2 \quad (5.12)$$

ここで、拡散現象と再結合現象が独立に起こり、また再結合率が全空間で均一であると仮定する [128]。この場合、上式の解は次のように拡散に起因するイオン密度分布 N_D と再結合からの生存イオン率 N_R/N_0 の積で表すことができる^{*5}。

$$n_{ion} = N_D \times \frac{N_R}{N_0} \quad (5.13)$$

初期イオン密度はエネルギー付与密度に比例し、また正負ともに同数ずつ生成される仮定すると

$$n_D(r, 0) = \frac{S_e}{W} \frac{1}{\pi R_{core}^2} \exp\left(-\frac{r^2}{R_{core}^2}\right) \quad (5.14)$$

で与えられる。ここで、エネルギー付与密度はトラックコア半径をパラメータとするガウス分布とした。円筒対称系の拡散方程式を解くことにより、二次イオン分布は

$$n_D(r, t) = \frac{S_e}{W} \frac{1}{\pi(R_{core}^2 + 4Dt)} \exp\left(-\frac{r^2}{R_{core}^2 + 4Dt}\right) \quad (5.15)$$

で表される時間発展をたどることになる。

一方式 (5.12) を積分すると

$$\frac{dN_{ion}}{dt} = -k \int 2\pi n_{ion}^2 r dr \quad (5.16)$$

$$N_{ion} = 2\pi \int n_{ion} r dr \quad (5.17)$$

を得る。 N_{ion} は円柱形イオントラック内の単位長さ当たりの二次イオン数を表しており、

$$N_{ion}(0) = 2\pi \int n_D(r, 0) r dr = \frac{S_e}{W} \quad (5.18)$$

である。位置に依らない定数 $\alpha(t)$ を用いて $n_{ion} = \alpha n_D$ と書けるととき、式 (5.16) の右辺の積分を実行すると、

$$\frac{dN_{ion}}{dt} = -k \frac{N_{ion}^2}{2\pi(R_{core}^2 + 4Dt)} \quad (5.19)$$

を得る。式 (5.19) を解くと

$$\frac{N_{ion}(t)}{N_{ion}(0)} = \left[1 + \frac{kN_{ion}(0)}{8\pi D} \ln\left(\frac{R_{core}^2 + 4Dt}{R_{core}^2}\right) \right]^{-1} \quad (5.20)$$

^{*5} この仮定は厳密には成り立たず、密度の高い中心部ほど早く再結合が進む。取り扱いを簡単にするため、ここでは全空間で平均した再結合速度を考えた

となり、最終的に

$$n_{ion} = \frac{N_{ion}(0)}{\pi(R_{core}^2 + 4Dt)} \times \exp\left(-\frac{r^2}{R_{core}^2 + 4Dt}\right) \times \left(1 + \frac{kN_0}{8\pi D} \ln \frac{R_{core}^2 + 4Dt}{R_{core}^2}\right)^{-1} \quad (5.21)$$

を得る。また再結合速度定数 k は以下で与えられる [129]。

$$k = 4\pi R_{\text{Onsager}}(D_+ + D_-) = \frac{e(\mu_+ + \mu_-)}{\epsilon} \quad (5.22)$$

R_{Onsager} はオンサガー距離と呼ばれ、イオン間のポテンシャルと熱運動エネルギーが等しくなる距離を表している。

図 5.2 に熱スパイクモデルによるエタノール液体分子線標的からの二次イオン放出量の時間変化を示す。イオン照射直後に二次イオンの大半は放出され、イオン照射後 10 ピコ秒以内に最終的な二次イオン放出量の 90 % 以上が放出されていることが分かる。液体分子線からの二次粒子放出は蒸発という形で定常的に発生しているのに対し、二次イオン放出は 10 ピコ秒オーダのきわめて早い段階で完了することが分かる。クーロン反発モデルの項で述べたように、正負イオンの再結合反応は凡そ 10 ピコ秒のオーダで進行する。したがって、熱スパイクモデルにおける二次イオン放出時間スケールは再結合反応に要する時間に対応していると考えられる。

次に、二次イオン放出量のトラック中心からの距離依存性を図 5.3 に示す。最も寄与の大きい領域はトラック中心から 7 Å 付近の領域であり、即ちインフラトラック領域からの寄与が大きいことが分かる。またインフラトラックとほぼ同程度の 10 Å 以内の領域からの寄与が過半数を占めていることも見て取れる。これは、二次イオン放出時間スケールが短く二次イオンの標的内部拡散効果が小さくなっているためである。

水液体分子線標的の結果を図 5.4, 図 5.5 に示す。エタノール液体分子線標的の場合と同様に、二次イオンの放出は 10 ピコ秒以内にほとんど完了し、やはり 10 Å 以内の領域からの寄与が過半数を占める。即ち、液体分子線標的から放出される二次イオンは、イオン照射直後数十ピコ秒以内、かつインフラトラック近傍領域の情報を持って放出されていると言える。

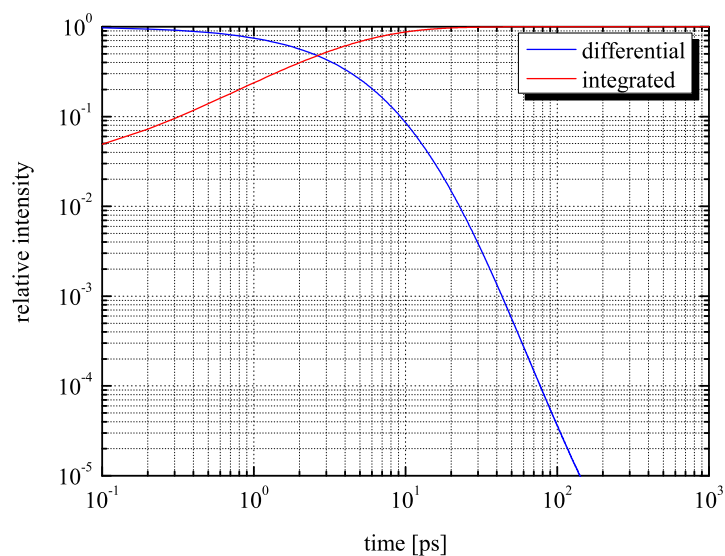


図 5.2 エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出フラックス。全二次イオンの 90% が 10 ピコ秒以内に放出されることが分かる。

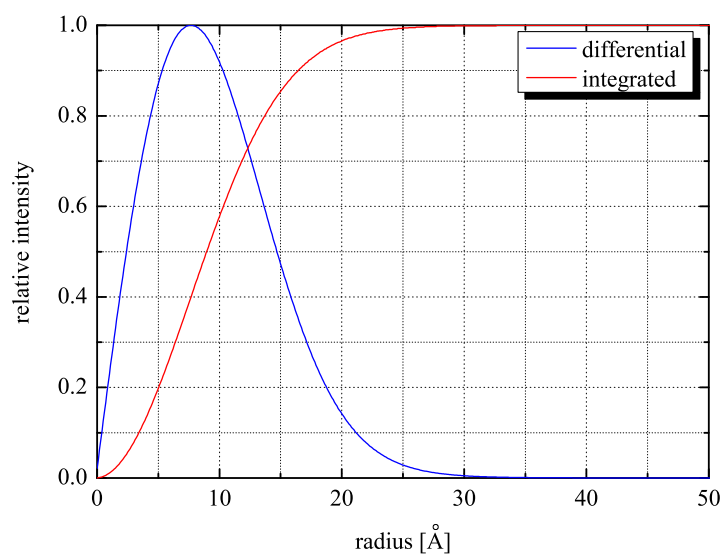


図 5.3 エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出フルエンスの距離依存性。全二次イオンの半分以上はインフラトラックに相当する $10 \text{ \AA}$ 以内の領域から放出されていることが分かる。

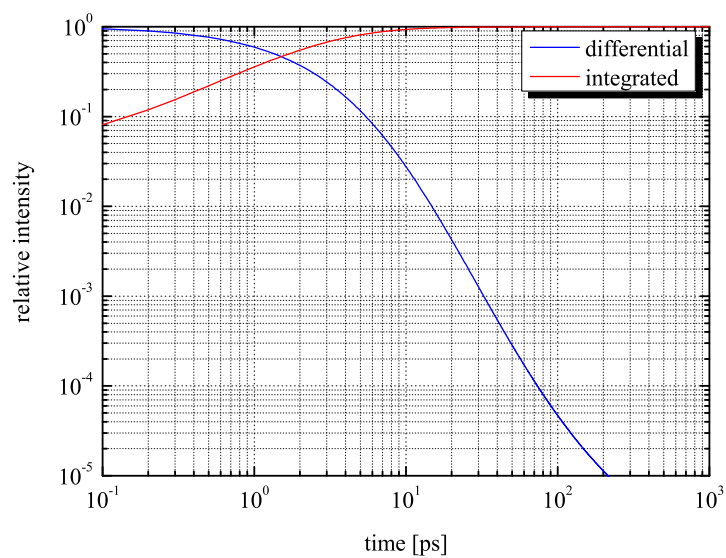


図 5.4 水液体分子線標的からの二次イオン放出フラックス。全二次イオンの 90% が 10 ピコ秒以内に放出されることが分かる。

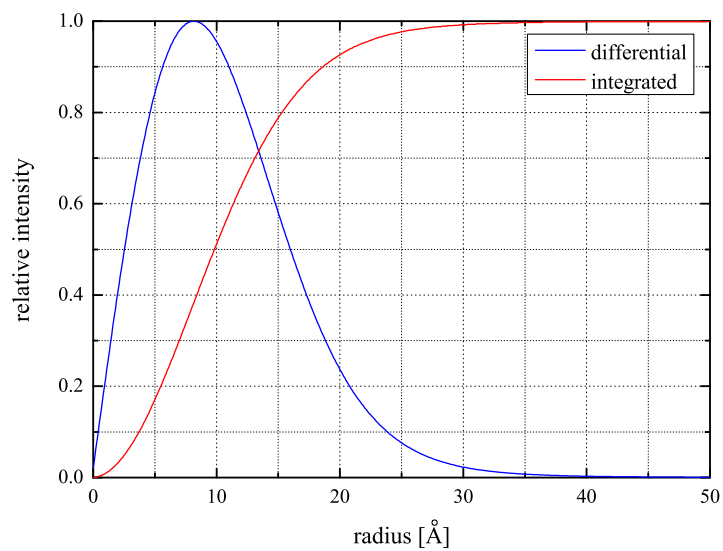


図 5.5 水液体分子線標的からの二次イオン放出フルエンスの距離依存性。全二次イオンの半分以上はインフラトラックに相当する 10 Å 以内の領域から放出されることが分かる。

shock wave model

衝撃波モデルでは衝撃波によって伝播されるエネルギー $W(r)$ が表面結合力 U を上回る場合に粒子が放出されると考える [58]。

$$W(r) > U \quad (5.23)$$

Bitensky らによると、衝撃波によって伝播されるエネルギーは以下で与えられる [59]。

$$W(r) = \frac{W_c r_c / r}{1 - B + B(r/r_c)^{1/2}} \quad (5.24)$$

$$B = \frac{16}{3} \left(\frac{2W_c}{C} \right)^{1/2} \quad (5.25)$$

$$W_c = \frac{C(h-1)^2(h+5)}{4h(4-h)} = \epsilon_c \frac{(h-1)^2}{h^2} \quad (5.26)$$

$$\epsilon_c = \frac{-dE/dx}{\rho \pi r_c^2} \equiv \frac{Ch(h+5)}{4(4-h)} \quad (5.27)$$

$$C = \frac{1}{K\rho_0} \quad (5.28)$$

上記のモデルに従い二次粒子が放出され得る最大半径を求めると、水液体分子線標的の場合に約 11 Å , エタノール液体分子線標的の場合に約 17 Å となる。即ち、衝撃波モデルではイオン飛跡から高々 20 Å 以内の局所領域においてスパッタリング現象が生じる。また、衝撃波は音速を超える速度で伝播する。水中の音速が約 1500 m/s , 液体エタノール中の音速が約 1300 m/s であり、したがってスパッタリング現象は電子系エネルギーから原子あるいは分子の運動にエネルギーが変換されてから 1 ピコ秒から 1.5 ピコ秒以内に発生することが分かる。以上のことは、衝撃波モデルという描像が成り立つならば、標的から放出される二次イオンはイオンの飛跡から 10 Å ~ 20 Å 以内の領域の空間情報 , イオン透過後数ピコ秒以内の時間情報を持っていることを示唆している。

以上、イオントラックの性質と関連付けて二次イオンの持つ時間情報 , 空間情報の性質を議論した。議論の結果、二次イオンは時間的にはイオントラック形成後数十ピコ秒以内、空間的にはインフラトラック内の情報を持って放出されることを明らかにした。本研究では二次イオンの持つこの性質に着目し二次イオン質量分析法の構築に取り組んだ。

5.3 飛行時間型質量分析法

5.3.1 種々の質量分析法

イオン質量分析法の代表的なものとして飛行時間型, 磁場セクター型, 四重極型, サイクロトロン共鳴型がある。それぞれの簡単な原理を表 5.1 にまとめた。磁場セクター型, サイクロトロン共鳴型は共に分解能は高いが、前者は装置が巨大となり後者は価格が非常に高くなるという欠点を有する。また四重極型は装置が小型であるが分解能や透過率が低い。このようにそれぞれの方式に特徴を有しており、本研究ではこれらの内の飛行時間型を採用した。飛行時間型は (1) 原理上、測定可能な m/q 範囲に制限が無い, (2) 検出感度が高い, (3) 製作が比較的容易であるといった特徴を有する [130]。また、測定原理が単純であるため (4) 解析手法の応用範囲も幅広い。

5.3.2 飛行時間型質量分析法

パルス的に生成したイオンを静電場で加速するとき、その質量 m が軽いものほど速度が速いことから、一定距離を飛行する時間は短くなる。また、イオンの価数が異なれば同じ静電場で得られる運動エネルギーがイオンの価数に比例して大きくなるため、価数 q が高いほど一定距離 L を飛行する飛行時間は短くなる。電位差 V で加速された電荷 q , 質量 m のイオンが一定距離 L を飛行する時間 t は、

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (5.29)$$

で与えられ、イオンの飛行時間は質量電荷比 m/q の平方根に比例する。したがって L, V が既知であれば、イオンの飛行時間から上式に従ってイオンの質量電荷比を決定することが

表 5.1 代表的な質量分析法とその測定原理 [130]

質量分析法	測定原理
飛行時間型	パルスイオンビームの飛行時間による速度分離
磁場セクター型	連続イオンビームのローレンツ力による運動量分離
四重極型	高周波四重極電場中の連続イオンビームの軌道安定性
サイクロトロン共鳴型	トラップしたイオンの磁場中サイクロトロン周波数

できる。これが飛行時間質量分析測定法 (time of flight mass spectrometry : TOF-MS) の一般的原理である。

質量分解能 R は、イオン生成のパルス幅 Δt_{start} 、イオンの発生位置やイオンの初期エネルギー等に起因する飛行時間差 Δt_{flight} 、検出系による時間差 Δt_{stop} で規定され、以下の式で与えられる。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{t}{2\sqrt{(\Delta t_{start})^2 + (\Delta t_{flight})^2 + (\Delta t_{stop})^2}} \quad (5.30)$$

エネルギー収束イオン光学系を導入し Δt_{flight} を小さくすることで質量分解能を向上することができる。高分解能を必要とする測定系では、エネルギー収束イオン光学系の一つである反射型 TOF-MS がしばしば用いられる。逆にエネルギー収束系を用いないことで初期エネルギーの情報を保存する事も可能となる。したがって目的に応じて使用する光学系を使い分けることが重要である。

本研究では、最も単純な飛行時間型質量分析装置である、一段加速型リニア飛行時間質量分析計を採用した。一段加速型リニア飛行時間質量分析計を採用した理由については次節にて述べる。

5.3.3 一段加速型リニア飛行時間質量分析計

図 5.6 に典型的なリニア飛行時間質量分析器の概念図を示す。イオン生成部にてパルス的に生成されたイオンを、静電場で加速した後無電場領域に導入する。イオンは無電場領域を一定速度で飛行した後、無電場領域の末端部に設けられた検出器で検出される。パルスイオン発生をスタート信号とし、検出器の検出信号をストップ信号とする事で、イオンの発生から検出までの飛行時間を測定、記録することができる。パルスイオンが加速部を通過するのに要する時間 t_a 、イオンが無電場領域を通過する時間 t_d 、および全飛行時間 t_t はそれぞれ以下で与えられる。

$$t_a = L_a \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \left(\sqrt{1 + \frac{E_0}{qV_a} \cos^2 \theta - \frac{z_0}{L_a}} - \sqrt{\frac{E_0}{qV_a} \cos \theta} \right) \quad (5.31)$$

$$t_d = \frac{L_d}{2} \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \left(1 + \frac{E_0}{qV_a} \cos^2 \theta - \frac{z_0}{L_a} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.32)$$

$$t_t = t_a + t_d \quad (5.33)$$

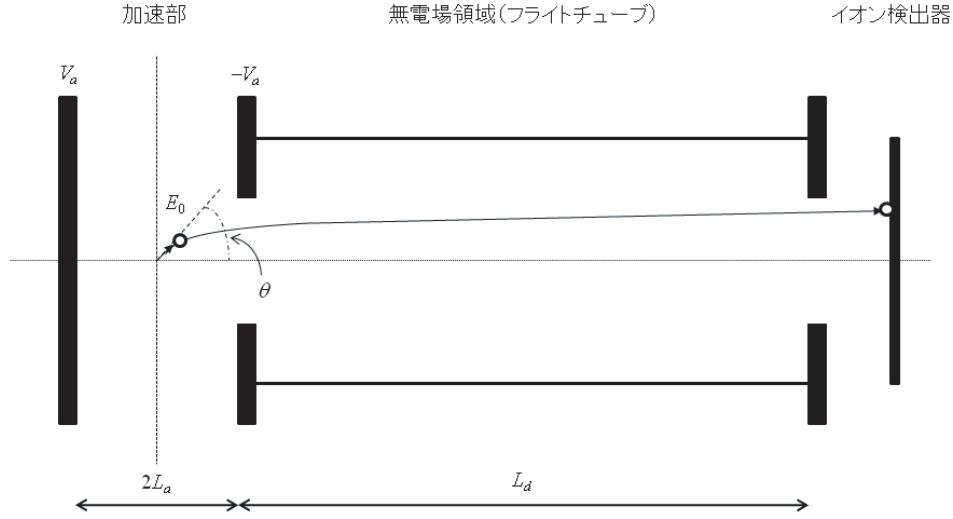


図 5.6 典型的なリニア飛行時間型質量分析器。加速部で特定のエネルギーまでイオンを加速、加速部に比べて十分長い無電場領域を飛行させた後、イオン検出器で検出し飛行時間を測定するシステムとなっている。

ここで、 V_a は加速部の電位差を表し、また L_a, L_d はそれぞれ加速部、無電場領域 (フライトチューブ) の長さを表す。

質量分析確度を重視する場合、初期運動エネルギー E_0 は分解能を阻害する要因となる。一方、スパッタリングメカニズム、分子解離過程などを解析する際、それらの過程の結果イオンが得る初期運動エネルギーは重要な情報となる。リニア加速型の特徴はこの運動エネルギーの情報を保存することにある。

それに対し、イオンの初期発生位置は情報として必要としないことが多い。イオン発生位置のずれ z_0 を $|z_0| \ll L_a$ とし、また初期運動エネルギーを無視すると、各領域の飛行時間は

$$t_a = L_a \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \left(1 - \frac{z_0}{2L_a} \right) \quad (5.34)$$

$$t_d = \frac{L_d}{2} \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \left(1 + \frac{z_0}{2L_a} \right) \quad (5.35)$$

と近似できる。したがって、 $z_0 = 0$ のときの飛行時間を t_{t0} とすると、イオンの発生位置による飛行時間のずれ Δt は

$$\frac{\Delta t}{t_{t0}} = \frac{L_d - 2L_a}{L_d + 2L_a} \cdot \frac{z_0}{2L_a} \quad (5.36)$$

となる。 z_0 の最大値が液体分子線直径 $2r_{jet}$ に等しいとすると、本研究においては

$$\frac{\Delta t}{t_{t0}} = \frac{545 - 2 \times 5}{545 + 2 \times 5} \cdot \frac{0.02}{2 \times 5} \leq 0.002 \quad (5.37)$$

を得る。したがって、式 (5.30) より、分解能 250 以上を要する測定においては初期発生位置ずれは無視できない要素となってくる。この場合には、初期発生位置のずれを相殺するイオン光学系の採用が必要となる。また、二次イオンの初期運動エネルギー分布を得る際には、同様のイオン光学系が必須となる。

本研究では液体標的から放出される二次イオンの質量分析法の基礎を確立することを目的としている。凝集体から放出される二次イオン種は標的分子解離片と標的分子クラスターに大別されるが、これらの分離は高い分解能を必要としない。よって、本研究では最も構造が単純で製作が容易な一段加速型リニア飛行時間質量分析計を採用した。

5.4 実験方法

本節では、本研究で用いた実験セットアップの詳細を述べる。加速器の詳細については第 4 章で既に述べており、ここでは省略する。

5.4.1 ビームライン

図 5.7 に飛行時間測定に用いたビームラインセットアップ概略図を示す。加速器から引き出しビームラインに導入した He^+ イオンビームを 2 組の二次元スリットで縦 0.5 mm, 横 0.1 mm ~ 1.0 mm に整形する。整形したイオンビームをチョッピングディフレクタ (chopping deflector) に周期電場を印加することでパルス化する。整形したイオンパルスを電磁石を 4 つ組み合わせたチャージセクター (charge selector) に通し、ビーム輸送中に残留ガスとの電荷変換衝突により生じた He^0 中性粒子, He^{2+} イオンを除去した後、飛行時間質量分析計を備えた衝突チャンバー (collision chamber) に導入する。ビームラインは 3 台のターボ分子ポンプで排気を行い、真空度はおよそ 2×10^{-7} Torr であった。

5.4.2 衝突チャンバー

図 5.8 に本研究で用いた衝突チャンバーの概略図を示す。衝突チャンバーは、ビームディフレクタ (beam deflector), 液体分子線標的 (liquid jet target), 液体窒素トラップ (liquid N_2

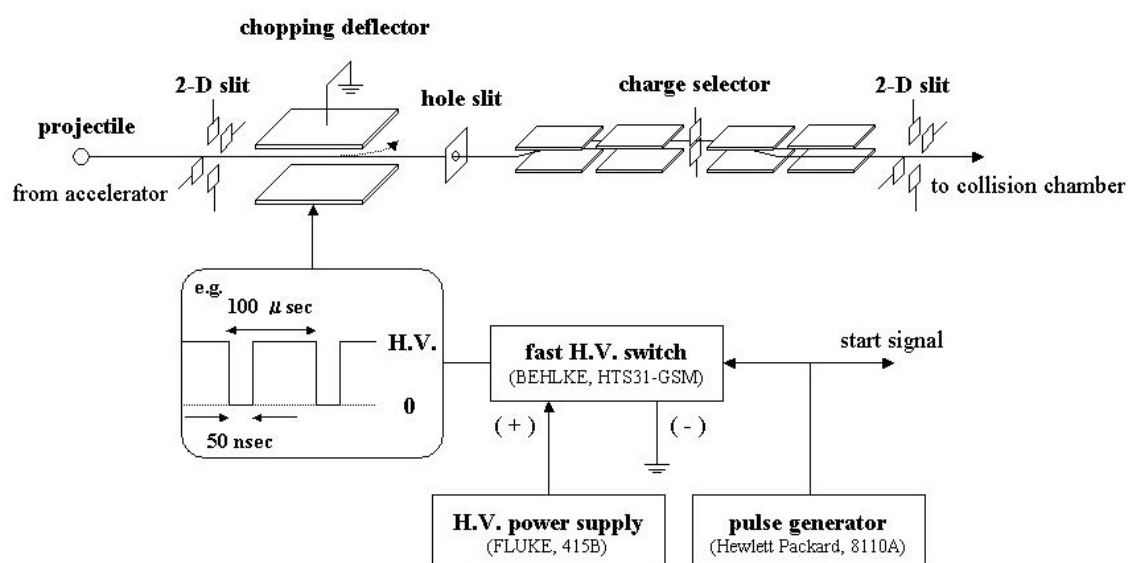


図 5.7 飛行時間測定におけるビームライン概略図。加速器から引き出したイオンビームをチョッピングディフレクタ (chopping deflector) でパルス化し、衝突チャンバー (collision chamber) に導入するシステムとなっている。

trap), 飛行時間質量分析計から構成される。

直径 $20\ \mu\text{m}$ の武蔵エンジニアリング社製高精細ノズルから液体を噴出して液体分子線を作成し、液体分子線標的を真空チャンバー内に用意した。第 3 章で述べたように、液体分子線の安定性および衝突チャンバー内の真空環境を考慮し、液体流量は $0.3\ \text{ml/min} \sim 0.5\ \text{ml/min}$ とした。液体標的として純エタノール (ナカライテクス社製, HPLC Grade, 純度 99.5 質量%), 純水 (ナカライテクス社製, HPLC Grade) を用いた。液体分子線はノズルから $6.0\ \text{cm}$ 下流の位置に設けた液体窒素トラップで捕集し、チャンバー内の真空環境への影響が最小限となるようにした。

ビームラインより衝突チャンバー内に導入したパルスイオンビームを、液体分子線標的に照射した。液体分子線標的の位置は飛行時間質量分析計の測定軸に合わせ、パルスイオンビームの照射位置調整には 2 枚の平行平板からなるビームディフレクタを用いた。イオンビーム照射により液体分子線標的から放出された二次イオンを液体分子線標的、イオンビーム双方に垂直な方向に設置した飛行時間質量分析計で質量分析を行った。

液体分子線標的を導入していないときの基底真空度は、衝突チャンバー, フライトチュー

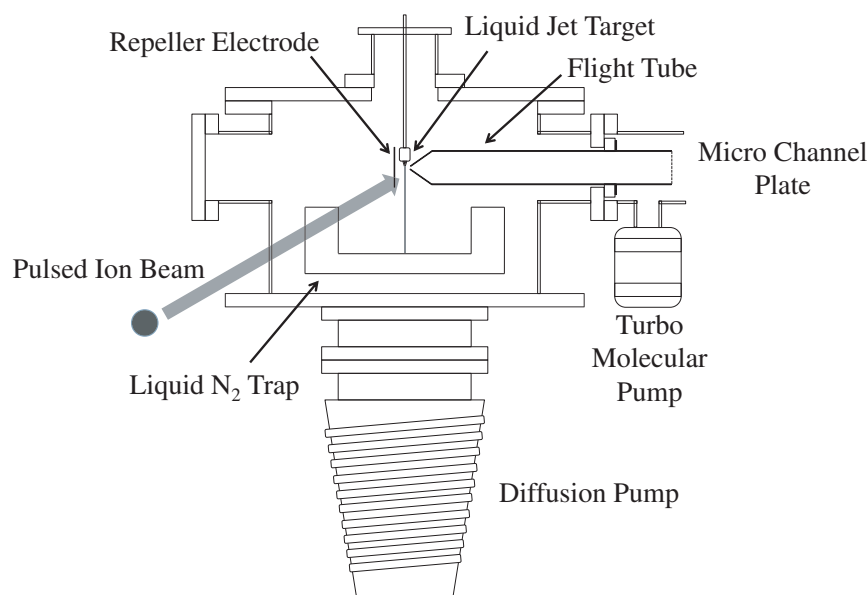


図 5.8 飛行時間測定における衝突チャンバーセットアップ概略図。パルスイオンビーム照射により発生した二次イオンをリペラ電極 (repeller electrode) とフライトチューブの間の電界でフライトチューブに引き込み、フライトチューブを飛行させた後マイクロチャンネルプレート (Micro Channel Plate) で検出するシステムとなっている。

ブ共に約 1×10^{-7} Torr であり、液体分子線標的導入中の衝突チャンバー及びフライトチューブの真空度は共に約 1×10^{-5} Torr であった。

5.4.3 飛行時間質量分析システム

飛行時間質量分析計

本研究で用いた飛行時間質量分析計の概略図を図 5.9 に示す。飛行時間質量分析計はイオン化部を兼ねる加速部、無電場のフライトチューブ、検出器から構成される。加速部は反跳電極と引出電極の 2 枚の電極で構成され、また加速部には液体分子線標的が導入される。2 枚の電極により電圧が印加され、液体分子線標的と引出電極間に電位差が与えられる。液体分子線標的にパルスイオンビームが照射されることで、液体分子線標的より真空中に二次イオンが放出される。真空中に放出された二次イオンは加速部の静電場により加速された後フライトチューブに進入し、最終的にフライトチューブ出口に設けられたマイクロチャンネルプレート (MicroChannel Plate; MCP) で検出される。

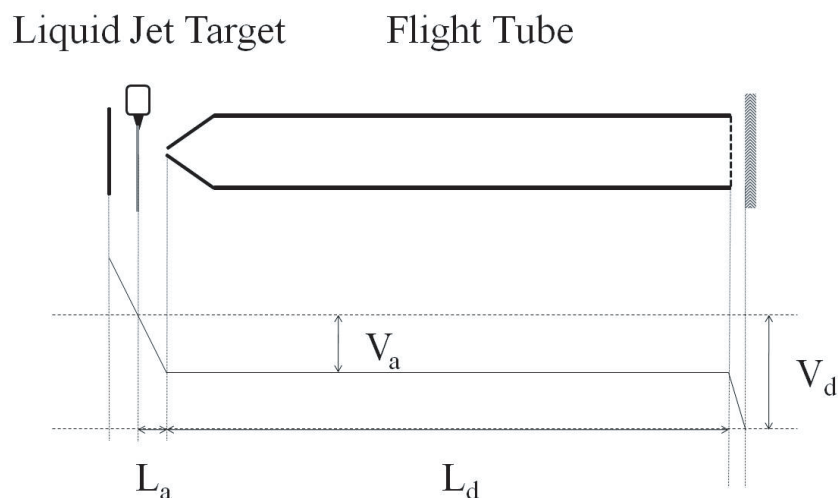


図 5.9 飛行時間質量分析計の電位構成を示す概略図。液体標的から放出された二次イオンは標的とフライトチューブの電位差 V_a で加速され、フライトチューブ内を一定の速度で飛行した後、検出器で検出される。検出器の電位 V_d を高くすることで検出効率の改善を図っている。

前節で示したように、加速部、フライトチューブ、検出部での二次イオンの飛行時間 t_a , t_d 及び全飛行時間 t_Σ は以下で与えられる。

$$t_a = \frac{L_a}{2} \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \quad (5.38)$$

$$t_d = \frac{L_d}{2} \sqrt{\frac{2m}{qV_a}} \quad (5.39)$$

$$t_\Sigma = t_a + t_d \quad (5.40)$$

ここで、 V_a は加速部の電位差を表し、また $2L_a$, L_d はそれぞれ加速部、フライトチューブの長さを表す。またイオン発生位置のずれ、初期運動エネルギー、及び検出器部の飛行時間は小さいものとして無視している。表 5.2 に本実験で用いた飛行時間質量分析計のパラメータ一覧を示した。ここで、 L_d , V_d はそれぞれフライトチューブと MCP 間の距離、MCP のフロント部に与えられる電位を表す。

表 5.2 質量分析計に関する各種パラメータ。正イオンの場合は V_a, V_d は共に負、負イオン測定の場合は V_a, V_d は共に正である。表では絶対値のみを示した。

距離		電位差	正イオン測定	負イオン測定
L_a	5 mm	V_a	1,000 V	1,000 V
L_d	545 mm	V_d	5,000 V	3,000 V
L_d	5 mm			

イオンビームのパルス化

本実験では二次イオンの飛行時間を測定する際に入射イオンビームのパルス化を行い、入射イオンビームのパルス化を飛行時間のスタート信号として用いた。

本実験ではビームラインに設けたチョッピングディフレクタ (Chopping Deflector) を用いて、入射イオンビームのパルス化を行った。チョッピングディフレクタは 2 枚の電極で構成され、1 枚は接地されている。残る 1 枚の電極を高電圧高速スイッチング回路に接続し、印加電圧を $100\ \mu\text{s}$ 毎に $50\ \text{ns}$ 間だけ $500\ \text{V}$ から $0\ \text{V}$ に落とし、接地電極との電位差を $0\ \text{V}$ とした。したがって、 $100\ \mu\text{s}$ 中 $50\ \text{ns}$ の間だけイオンビームがビームラインを直進できるようになり、偏向されるビームイオンをスリットで遮蔽することで入射ビームのパルス化を行った。

高電圧高速スイッチング回路は高圧電源 (H. V. Power Supply ; FLUKE, 415B), パルス発生装置 (Pulse Generator ; Hewlett Packard, 8110A), 高速スイッチング回路 (BEHLKE, HTS31-GSM) で構成した。

測定回路

図 5.10 に TOF 測定信号回路系の概略図を示す。MCP から出力されるイオン検出信号を前置増幅器 (PreAmplifier : ORTEC, 9306) で増幅し、増幅した検出信号を Timing-Filter-Amplifier (ORTEC, 474), Constant Fraction Discriminator (ORTEC 473A) の順番に入力し増幅, 整形を行った。整形した検出信号を Fast Multichannel Scaler (F-MCS : Laboratory Equipment, LN-6500) に入力し、飛行時間測定のストップ信号とした。また、Pulse Generator (Hewlett Packard, 8110A) からの出力信号を 2 つに分け、一方をイオンビームパルス化回路の入力信号として用いた。もう一方の Pulse Generator 信号を Timing-Filter-Amplifier (ORTEC, 474), Constant Fraction Discriminator (ORTEC 473A) の順番に入力し増幅, 整形

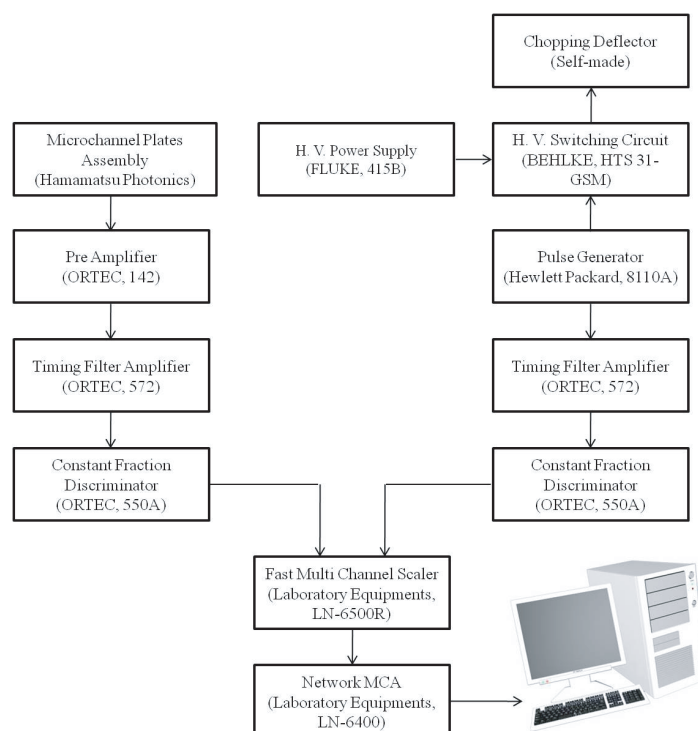


図 5.10 飛行時間測定における信号回路系の概略図。パルスジェネレータの信号を 2 つに分け、一方を高速スイッチング回路の入力信号に、もう一方を飛行時間測定のスタート信号に用いた。検出器からの信号をストップ信号として用いた。マルチチャンネルスケーラ内でスタート信号とストップ信号の時間差が波高に変換されて飛行時間スペクトルが得られる。

を行った。整形した Pulse Generator 信号を F-MCS に入力し、飛行時間測定のスタート信号とした。F-MCS を用いてスタート信号とストップ信号の時間差を波高に変換し、二次イオンの飛行時間スペクトルを得た。

5.5 液体分子線標的の適用

通常、イオンや電子などの粒子を検出するためには、その発生源から検出器に至る距離を粒子が雰囲気ガスとの衝突無しに飛行し得ることが求められ、これを collision-free 条件と言う。これは、検出対象となる粒子が雰囲気ガスと衝突した場合、衝突相互作用により内部状態の変化、運動エネルギーの変化を起こすからである。飛行時間測定の場合、衝突相互作用により飛行時間が変化しピークとして検出されなくなる、またはそもそも検出されなくなったりすることとなる。したがって、飛行時間測定を行うためには、二次イオン発

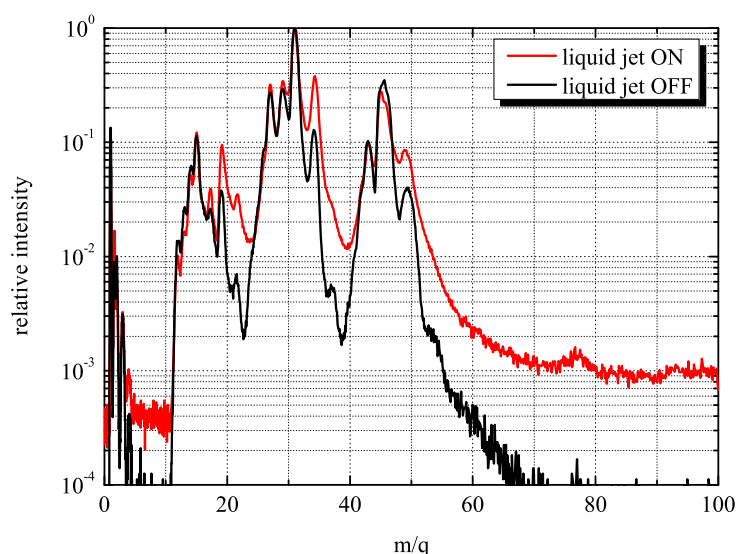


図 5.11 二次イオン引き出し部 (フライトチューブ入口部) をメッシュ電極にした場合の二次イオン質量分布 (入射イオンは 2.0 MeV He^+ , 標的は液体エタノール)。クラスターイオンは観測されず、また各々のピークが高質量側にテールを引いていることが見て取れる。

生源から検出器に至る領域において十分高い真空度を維持せねばならない。また、雰囲気ガスからも二次イオンは発生するため、検出すべき信号が雰囲気ガスからの信号に隠れてしまう可能性についても十分考慮せねばならない。

上記を鑑み、液体分子線標的を用いた場合の二次イオン検出環境について評価を行った。本節ではその詳細を述べる。

5.5.1 蒸発ガス標的からの二次イオン放出

図 5.11 に二次イオン引き出し部 (フライトチューブ入口部) をメッシュ電極にした場合の飛行時間スペクトルを示す。入射粒子は 2.0 MeV He^+ , 標的は液体エタノールである。プロトン付加エタノールイオンより重い質量数のいわゆるクラスターイオン等は検出されず、また各ピークとも高質量側に大きなテールを伴っていることが分かる。これは、液体分子線標的は必ず標的周囲に飽和蒸気圧程度の雰囲気ガスを伴い、またチャンバー全体の真空環境も悪化してしまうことに起因する。そこで本節では上記の短所を改善するために行っ

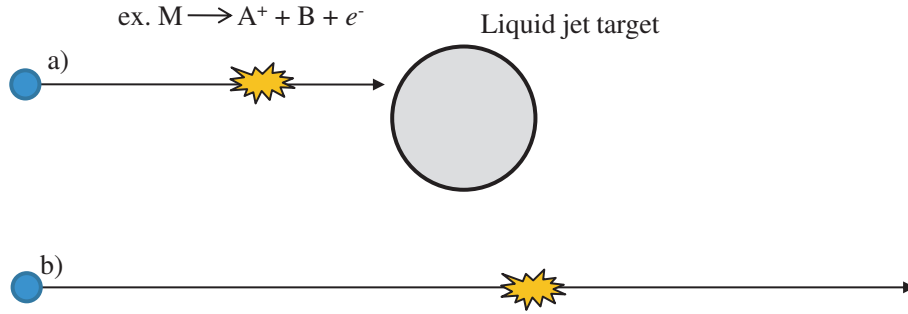


図 5.12 蒸発したガス分子との衝突による二次イオン生成を示す模式図。a) 液体標的に衝突する入射イオン軌道, b) 液体標的の脇を通過する入射イオン軌道

た改良と、その効果に対する定量評価について述べる。

気体標的から生成される二次イオンの影響を減らすためには、液体標的にのみ入射ビームを照射すれば良い。しかし、液体標的の表面から常に気体標的が蒸発生成されており、気体標的の影響を完全になくすることはできない。したがって次の 2 つのコンセプトにより気体標的の影響の軽減を図った。

- (1) 入射ビームの横幅を $2W_{beam} = 100 \mu\text{m}$ 程度まで細くする
- (2) 二次イオン引き出し部からフライトチューブへの入り口部に直径 1 mm のアパーチャーを設ける

なお、(2) はフライトチューブ内の高真空化という作用も有する。以下に、これらの効果について述べる。

液体標的表面からの距離 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ に対して、気体標的の密度 n_{gas} が

$$n_{gas}(r) = \frac{n_0 r_{jet}}{r} \quad (5.41)$$

で与えられると仮定する。1 個の入射イオンにより気体標的に生成される二次イオン平均個数は、入射イオンの気体中でのエネルギー損失 ΔE_{gas} と一つのイオンを発生させるために必要な平均的エネルギー付与量 E_{ion} (いわゆる W 値) を用いて $\Delta E_{gas}/E_{ion}$ で与えられる。図 5.12 に示すような、a) 液体標的に衝突する入射イオン軌道、及び b) 液体標的の脇を通過する入射イオン軌道を考える。入射イオンが液体標的に衝突する軌道、即ち $|z| < r_{jet}/2$ の領域では、蒸発ガス分子との衝突によるエネルギー損失 ΔE_{gas} は以下で与えられる。

$$\Delta E_{gas} = \sigma_s \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{n_0 r_{jet}}{\sqrt{x^2 + z^2}} dx \quad (5.42)$$

$$= \begin{cases} \sigma_s n_0 r_{jet} \log \frac{x_{max}}{x_{min}} & z = 0 \text{ のとき} \\ \sigma_s n_0 r_{jet} \left(\log \frac{\frac{x_{max}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{max}}{z}\right)^2 + 1}}{\frac{x_{min}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{min}}{z}\right)^2 + 1}} \right) & z \neq 0 \text{ のとき} \end{cases} \quad (5.43)$$

$$x_{min} = \sqrt{r_{jet}^2 - z^2} \quad (5.44)$$

ここで、 σ_s は阻止断面積、 x_{max} は検出され得るイオン発生位置の最大距離を表す。一方、入射イオンが液体標的外を通過する軌道、即ち $|z| \geq r_{jet}$ の領域では、

$$\Delta E_{gas} = \sigma_s \int_{-x_{max}}^{x_{max}} \frac{n(x, z) r_{jet}}{\sqrt{x^2 + z^2}} dx = \sigma_s n_0 r_{jet} \log \left(\frac{x_{max}}{z} + \sqrt{\left(\frac{x_{max}}{z}\right)^2 + 1} \right) \quad (5.45)$$

で与えられる。ビーム幅 W_{beam} の入射イオンにおいて、蒸発ガス分子から生成される二次イオンの入射イオン 1 個当たりの平均個数 N_{gas} は

$$N_{gas} = \frac{1}{W_{beam}} \int_{-W_{beam}/2}^{W_{beam}/2} \frac{\Delta E}{E_{ion}} dz \quad (5.46)$$

で与えられることになる。

次に液体標的から放出される二次イオンについて考える。1 個の入射イオンが液体標的に衝突した際に液体標的から放出される二次イオンの平均個数 (いわゆるイオン収率) を Y とする。ビーム幅 W_{beam} の入射イオンにおいて、液体標的から放出される二次イオンの入射イオン 1 個当たりの平均個数 N_{liquid} は

$$N_{liquid} = \frac{2r_{jet}Y}{W_{beam}} \quad (5.47)$$

で与えられる。式 (5.46), (5.47) より、液体標的からの寄与と気体標的からの寄与の比率 N_{liquid}/N_{gas} は以下で与えられることになる。

$$\frac{N_{liquid}}{N_{gas}} = \frac{2r_{jet}Y}{\int_{-W_{beam}/2}^{W_{beam}/2} \frac{\Delta E}{E_{ion}} dz} \quad (5.48)$$

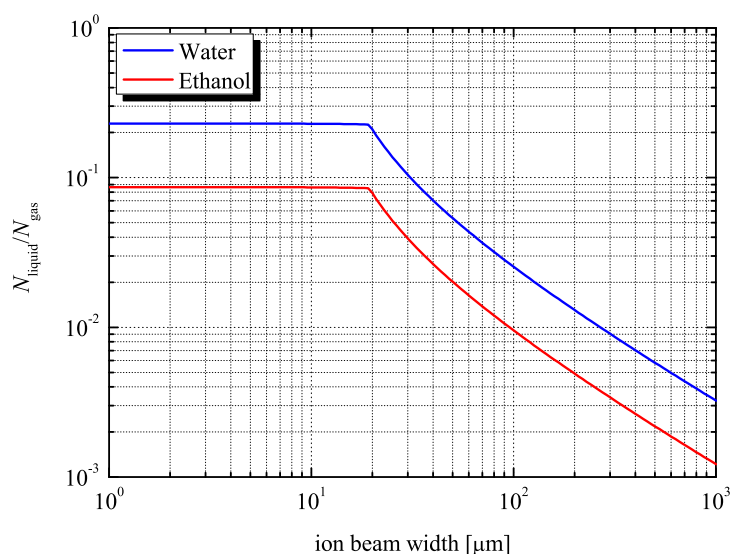


図 5.13 検出領域幅を $2x_{\text{max}} = 30 \text{ mm}$ で固定した場合の、気相と液相の飛行時間スペクトルへの寄与比率。入射ビーム幅を細くするにつれて気相からの寄与比率は改善する。

図 5.13 に、入射ビーム幅を変化させたときの気体標的と液体標的からの寄与比率 $N_{\text{liquid}}/N_{\text{gas}}$ の変化を示す。ここで検出領域幅 $2x_{\text{max}}$ は 30 mm に固定し、W 値 $E_{\text{ion}} = 25 \text{ eV}$ 、イオン収率 $Y = 0.1$ と仮定し、また気体標的の阻止断面積は SRIM2008 より求めた。ビーム幅が 1 mm の時、 $N_{\text{liquid}}/N_{\text{gas}}$ はエタノール液体分子線標的で 1.2×10^{-3} という非常に小さな値を示す。これは即ち、液体標的からのイオンは気体標的からのイオンの 0.1% 程度しか発生しないことを示している。検出器の性能上、二次イオン検出レートは通常 $1,000 \text{ count/s(cps)}$ 前後とすることが多いが、この場合液体標的からの二次イオンは 1 cps しか存在しない。検出器のノイズレベルは通常 $10 \text{ cps} \sim 30 \text{ cps}$ 程度であるため、これは微小なピークはノイズレベルにほとんど隠れてしまうことを意味する。一方、対策 (1) を施す-入射ビームを $100 \mu\text{m}$ まで絞る-ことにより、その比率は約 1.0% まで上昇させることができる。これにより液体標的からの二次イオン検出レート 10 cps 程度を確保し得ることとなり、微小なピークであっても検出可能となる。水液体分子線標的においても状況はほとんど同じであり、対策 (1) を施すことにより液体の寄与比率は約 0.3% から 2.7% まで上昇させることができる。

図 5.14 に、フライトチューブ入口にアパーチャを設けることで検出領域幅を変化させた

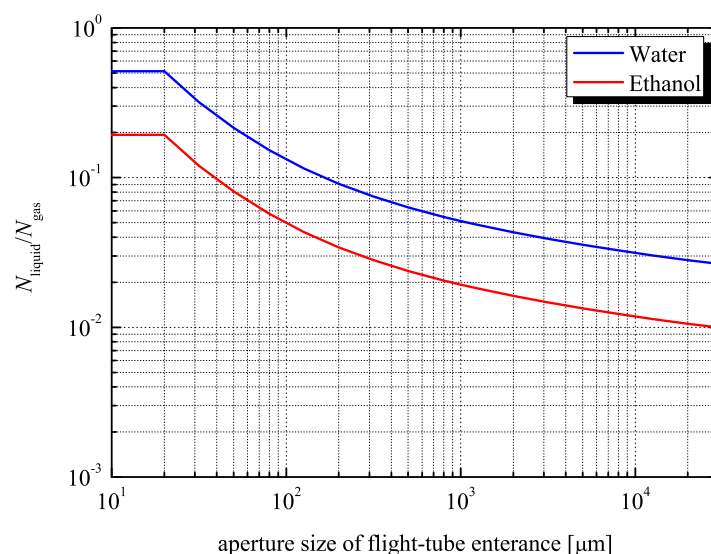


図 5.14 入射ビーム幅を $W_{beam} = 100 \mu\text{m}$ で固定した場合の、気相と液相の飛行時間スペクトルへの寄与比率。検出領域幅を小さくするにつれて気相からの寄与比率は大きく改善する。

ときの気体標的と液体標的からの寄与比率 N_{liquid}/N_{gas} の変化を示す。ここで、入射ビーム幅 $W_{beam} = 100 \mu\text{m}$ で固定としている。一見して、検出領域幅制限による液体からの二次イオン寄与比率改善効果は入射ビーム幅の低減による効果よりも小さいことが分かる。しかしながら、検出領域幅を 1 mm まで制限したとき、 N_{liquid}/N_{gas} はエタノール液体分子線標的で 1% から 2% に、水液体分子線標的で 2.7% から 5.1% と約 2 倍まで改善することができる。図 5.14 より、検出領域幅を制限すればするほど N_{liquid}/N_{gas} が向上することは明らかであるが、そうした場合は入射イオンビーム中心軸、液体分子線標的の中心軸、質量分析計の中心軸のアライメントを調整することが格段に困難となってくる。したがって、本研究においてはフライトチューブ入口のアパーチャサイズは直径 1 mm とした。

5.5.2 二次イオンの平均衝突回数

飛行時間測定には検出すべき粒子が雰囲気ガスと衝突しないだけの真空環境が望まれることを述べたが、その定量的判断基準として平均自由行程がある。平均自由行程 l_{mean} とは分子や電子などの粒子が散乱源による散乱で妨害なく進むことのできる平均距離のこと

あり、次式で表される。

$$l_{mean} = \frac{1}{n\sigma} \quad (5.49)$$

ここで、 n は散乱源となる雰囲気ガス数密度、 σ は散乱断面積を表している。粒子発生源から検出器までの距離 L と l_{mean} の大小関係、即ち平均衝突回数 N_c

$$N_c = \frac{L}{l_{mean}} = n\sigma L \quad (5.50)$$

が 1 より十分小さいかどうか、collision-free 条件を満たすかどうかの判定基準となる。

液体分子線から蒸発したガス分子の数密度は標的中心からの距離依存性を示す。したがって式 (5.50) は

$$N_c = \sigma \int n(z) dz \quad (5.51)$$

と書き換えることができる。液体分子線の半径を r_{jet} 、液体分子線表面の気体分子密度を n_0 、液体分子線中心から TOF 管フライトチューブまでの距離 (二次イオン加速部の長さ) を L_a 、フライトチューブの長さを L_d 、フライトチューブ中の雰囲気ガス数密度を n_d とする。前節と同じく $n(z)$ が z に反比例すると仮定すると、式 (5.51) は

$$N_c = \sigma \int_{r_{jet}}^{L_a} \frac{n_0 r_{jet}}{z} dr + \sigma n_d L_d \quad (5.52)$$

と書き表され、最終的に以下を得る。

$$N_c = \sigma \left(n_0 r_{jet} \log \frac{L_a}{r_{jet}} + n_d L_d \right) \quad (5.53)$$

衝突断面積として、ここでは剛体球衝突を考える。分子の半径を r_M とすると、幾何学的衝突断面積 σ_g は

$$\sigma_g = 4\pi r_m^2 \quad (5.54)$$

で与えられる。一方、マクスウェル分布の分子について、その平均自由行程は

$$L_{mean} = \frac{1}{4\sqrt{2}n\pi r_m^2} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r_m^2} \frac{k_B T}{p} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_g} \frac{k_B T}{p} \quad (5.55)$$

で与えられる [111]。したがって、衝突断面積は

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}L_{mean}} \frac{k_B T}{p} \quad (5.56)$$

で与えられる。水分子同士の衝突の場合、 $T = 273.15$ K, $p = 1$ Pa = 133 Torr で $L_{mean} = 4.1 \times 10^{-3}$ m であり [111]、上式より

$$\sigma_{H_2O} = 6.54 \times 10^{-19} \quad [m^2] \quad (5.57)$$

$$l_{H_2O}p = 4.4 \times 10^{-5} \quad [Torr \cdot m] \quad (5.58)$$

となる。分子数密度 n [molecules/m²] を圧力 p [Torr], 及び圧力 1 Torr 当たりの気体分子数密度 $N_{Torr} = 3.54 \times 10^{22}$ [molecules/m² · Torr] を用いて $n = pN_{Torr}$ と表し、また水分子同士の衝突断面積と水分子イオンと水分子の衝突断面積が等しいと仮定すると、水分子イオンの平均衝突回数として

$$N_c = \sigma_g N_{Torr} \left(p_0 r_{jet} \log \frac{L_a}{r_{jet}} + p_d L_d \right) \quad (5.59)$$

を得る。

典型的な値として、 $p_0 = 1$ Torr, $p_{drift} = 1 \times 10^{-5}$ Torr, $r_{jet} = 10^{-6}$ m, $L_a = 5 \times 10^{-3}$ m, $L_d = 545 \times 10^{-3}$ m を式 (5.59) に代入すると $N_c = 1.55$ を得る。エタノール液体分子線標的の場合、 $\sigma_{EtOH} = 1.22 \times 10^{-18}$ [m²] として同様の計算を行うと $N_c = 2.91$ となる。即ち、本実験環境においては単分子イオンにおいても平均衝突回数は 1 を超えており、collision-free 条件を満たしていないことが分かる。式 (5.59) より、ノズル径の現象にほぼ比例して平均衝突回数は小さくなっていくことが期待されるが、一方でノズル径を小さくするとともにノズルの詰まりという問題が深刻となってくる、そのため、本研究においてはノズル半径を 10 μ m とし、その上でガス分子との衝突による飛行時間スペクトルへの影響を評価した。

5.5.3 雰囲気ガスの飛行時間への影響

液体分子線標的を用いて二次イオン質量分析測定を行う場合には蒸発したガス分子による衝突の影響を考慮しなければならない。そこで、ガス分子との衝突で二次イオンの飛行時間スペクトルがどのような影響を受けるかを Monte Carlo シミュレーションを行い評価した。以下にその詳細を述べる。

加速部における衝突過程の設定

フライトチューブは加速部とフライト部に大別することができるが、ここではまず加速部における衝突についてその定式化を行う。以下、図 5.9 に示す質量分析計の中心軸（粒

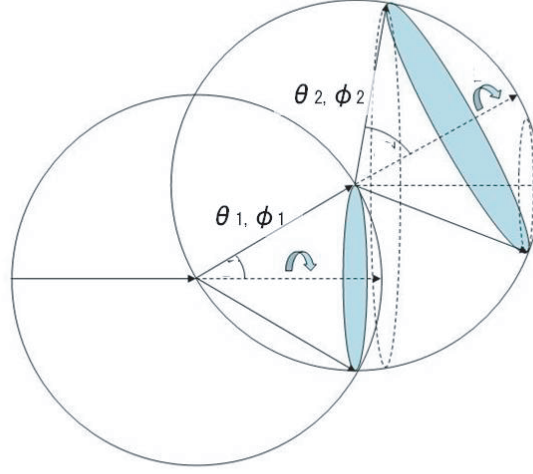


図 5.15 二次イオン多重散乱における散乱角を示す模式図

子の基準飛行軸)を z 軸とし、 z 軸に直交する 2 つの軸を x 軸, y 軸とする。また、イオンの飛行路は z 軸から大きく外れることはなく、以下の近似式が成り立つものとする。

$$p(x, y, z) = \frac{p_0 r_{jet}}{z} \quad (5.60)$$

二次イオンが位置 $(x_0, y_0, z_0) = (0, 0, r_{jet})$ で発生し、加速部の電界による加速を受けながら点 (x_1, y_1, z_1) 、 (x_2, y_2, z_2) , ... で衝突による散乱を起こす場合を考える (図 5.15 を参照)。このとき、 $n-1$ 回目の散乱と n 回目の散乱の間の二次イオンの飛行時間 t_{n-1} は以下で与えられる。

$$t_{n-1} = \frac{-v_{z,n-1} + \sqrt{v_{z,n-1}^2 + 2a(z_n - z_{n-1})}}{a} \quad (5.61)$$

$$a = \frac{qV_a}{m} \quad (5.62)$$

ここで、 $(v_{x,n-1}, v_{y,n-1}, v_{z,n-1})$ は $n-1$ 回目の衝突直後の速度成分を表す。また、二次イオンの発生を 0 回目の散乱とし取り扱い、 $(v_{x,0}, v_{y,0}, v_{z,0}) = (0, 0, 0)$ とする。衝突直前の速度 $(u_{x,n}, u_{y,n}, u_{z,n})$ を

$$u_{x,n} = U_n \sin \theta_{b,n} \cos \phi_{b,n} \quad (5.63)$$

$$u_{y,n} = U_n \sin \theta_{b,n} \sin \phi_{b,n} \quad (5.64)$$

$$u_{z,n} = U_n \cos \theta_{b,n} \quad (5.65)$$

$$U_n = \sqrt{u_{x,n}^2 + u_{y,n}^2 + u_{z,n}^2} \quad (5.66)$$

と書き、 n 回目の衝突による散乱角を $\theta_{c,n}, \phi_{c,n}$ とすると、衝突直後の速度 ($v_{x,n}, v_{y,n}, v_{z,n}$) は

$$v_{x,n} = k_n U_n [\cos \phi_{b,n} (\cos \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \sin \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) - \sin \phi_{b,n} \sin \theta_{c,n} \sin \phi_{c,n}] \quad (5.67)$$

$$v_{y,n} = k_n U_n [\sin \phi_{b,n} (\cos \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \sin \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) - \cos \phi_{b,n} \sin \theta_{c,n} \sin \phi_{c,n}] \quad (5.68)$$

$$v_{z,n} = k_n U_n (-\sin \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \cos \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) \quad (5.69)$$

$$k_n = \frac{m_{ion} \cos \theta_{c,n} + \sqrt{m_{gas}^2 - m_{ion}^2 \sin^2 \theta_{c,n}}}{m_{ion} + m_{gas}} \quad (5.70)$$

となる。また、 v_{n-1} と u_n の間には次のような関係が成り立つ。

$$u_{x,n} = v_{x,n-1} \quad (5.71)$$

$$u_{y,n} = v_{y,n-1} \quad (5.72)$$

$$u_{z,n} = v_{z,n-1} + at_{n-1} \quad (5.73)$$

n 回目の衝突が最後の衝突であった場合、加速部の残りの部分を飛行する飛行時間 t_{rest} は

$$t_{rest} = \frac{-v_{z,n} + \sqrt{v_{z,n}^2 + 2a(L_a - z_n)}}{a} \quad (5.74)$$

となる。また、ドリフトチューブでは衝突が無い場合を考えているので、ドリフトチューブ内の速度成分 ($v_{x,d}, v_{y,d}, v_{z,d}$) は

$$v_{x,d} = v_{x,n} \quad (5.75)$$

$$v_{y,d} = v_{y,n} \quad (5.76)$$

$$v_{z,d} = v_{z,n} + at_{n-1} \quad (5.77)$$

であり、したがってドリフトチューブ内の飛行時間は t_d は

$$t_d = \frac{L_d}{v_{z,n} + at_{rest}} \quad (5.78)$$

となる。以上より、全飛行時間 t_{total} は

$$t_{total} = \sum_0^n t_{n-1} + t_{rest} + t_d \quad (5.79)$$

となる。なお、便宜的に $t_{-1} = 0$ として取り扱う。また、二次イオンが検出面に到着する条件は、ドリフトチューブ入口のアパーチャ半径 r_{ap} , ドリフトチューブ半径 r_d を用いて

$$x_i^2 + y_i^2 \leq r_{ap} \quad \text{for } i = 1 \sim n \quad (5.80)$$

$$(x_n + v_{x,n}t_{rest})^2 + (y_n + v_{y,n}t_{rest})^2 \leq r_{ap} \quad (5.81)$$

$$(x_n + v_{x,n}(t_{rest} + t_d))^2 + (y_n + v_{y,n}(t_{rest} + t_d))^2 \leq r_d^2 \quad (5.82)$$

で与えられる。

ドリフトチューブにおける衝突過程の設定

続いてドリフトチューブにおける衝突過程の定式化を行う。図 5.6 のように、二次イオンの発生位置を通る飛行時間測定軸を考える (二次イオン発生中心位置を通る質量分析計の中心軸を z 軸とし、それに直交する 2 つの軸 x 軸, y 軸とする)。また、ドリフトチューブ内の圧力 p_d は一様であるとする。

点 $(x_0, y_0, z_0) = (0, 0, L_a)$ を通り、初速 $(v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}) = (0, 0, \sqrt{2qV/m_{ion}})$ でフライトチューブ内に進入したイオンが点 (x_1, y_1, z_1) 、 (x_2, y_2, z_2) , ... で衝突による散乱を起こす場合を考える。このとき、 $n-1$ 回目の散乱と n 回目の散乱の間の二次イオンの飛行時間 t_{n-1} は以下で与えられる。

$$t_{n-1} = \frac{z_n - z_{n-1}}{v_{z,n-1}} \quad (5.83)$$

なお、ドリフトチューブで二次イオンは加速を受けないので $n-1$ 回目の衝突直後の速度 $(v_{x,n-1}, v_{y,n-1}, v_{z,n-1})$ と n 回目の衝突直前の速度 $(u_{x,n}, v_{y,n}, v_{z,n})$ は等しい。衝突直前の速度 $(u_{x,n}, u_{y,n}, u_{z,n})$ を

$$u_{x,n} = U_n \sin \theta_{b,n} \cos \phi_{b,n} \quad (5.84)$$

$$u_{y,n} = U_n \sin \theta_{b,n} \sin \phi_{b,n} \quad (5.85)$$

$$u_{z,n} = U_n \cos \theta_{b,n} \quad (5.86)$$

$$U_n = \sqrt{u_{x,n}^2 + u_{y,n}^2 + u_{z,n}^2} \quad (5.87)$$

と書き、 n 回目の衝突による散乱角を $\theta_{c,n}, \phi_{c,n}$ とすると、衝突直後の速度 ($v_{x,n}, v_{y,n}, v_{z,n}$) は以下で与えられる。

$$v_{x,n} = k_n U_n [\cos \phi_{b,n} (\cos \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \sin \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) - \sin \phi_{b,n} \sin \theta_{c,n} \sin \phi_{c,n}] \quad (5.88)$$

$$v_{y,n} = k_n U_n [\sin \phi_{b,n} (\cos \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \sin \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) - \cos \phi_{b,n} \sin \theta_{c,n} \sin \phi_{c,n}] \quad (5.89)$$

$$v_{z,n} = k_n U_n (-\sin \theta_{b,n} \sin \theta_{c,n} \cos \phi_{c,n} + \cos \theta_{b,n} \cos \theta_{c,n}) \quad (5.90)$$

$$k_n = \frac{m_{ion} \cos \theta_{c,n} + \sqrt{m_{gas}^2 - m_{ion}^2 \sin^2 \theta_{c,n}}}{m_{ion} + m_{gas}} \quad (5.91)$$

となる。 n 回目の衝突が最後の衝突であった場合、フライトチューブの残りの部分を飛行する時間 t_{rest} は

$$t_{rest} = \frac{L_a + L_d - z_n}{v_{z,n}} \quad (5.92)$$

となる。今、加速部では衝突が無い場合を考えているので、加速部の飛行時間 t_a は

$$t_a = \sqrt{\frac{2qV_a}{a}} \quad (5.93)$$

であり、最終的な飛行時間 t_{total} は

$$t_{total} = \sum_0^n t_{n-1} + t_a + t_{rest} \quad (5.94)$$

となる。また、二次イオンが検出面に到着する条件は

$$x_i^2 + y_i^2 \leq r_d \quad \text{for } i = 1 \sim n \quad (5.95)$$

で与えられる。

以上、加速部における衝突過程とフライト部における衝突過程の設定、定式化を行った。そして上式で表わされる衝突過程において、衝突位置 z_n 、散乱角 $\theta_{c,n}, \phi_{c,n}$ を 3 つの異なる乱数パラメータ $P_{1,n}, P_{2,n}, P_{3,n}$ で与えて Monte Carlo 計算を行い、雰囲気ガスの飛行時間への影響を評価した。以下に衝突位置 z_n 、散乱角 $\theta_{c,n}, \phi_{c,n}$ と乱数パラメータ $P_{1,n}, P_{2,n}, P_{3,n}$ の定式化について述べる。

乱数による衝突位置の設定

z_{n-1} で衝突を受けた二次イオンがその後位置 z_n まで飛行する間に衝突を起こさない確率 $P_z(z_{n-1}, z_n)$ は

$$P_z(z_{n-1}, z_n) = \exp\left(-\sigma \int_{z_{n-1}}^{z_n} \frac{n_0 r_{jet}}{z} dz\right) = \exp\left(-\sigma n_r r_{jet} \ln \frac{z_n}{z_{n-1}}\right) \quad (5.96)$$

で与えられる。ここで、パラメータ $P_{1,n}$ を導入し、

$$P_z(z_{n-1}, z_n) = P_{1,n} \quad (5.97)$$

$$0 < P_{1,n} < 1 \quad (5.98)$$

を満たす z_n で衝突イベントが発生するとして計算を行う。但し、加速部での衝突イベントについて、

$$\sum_{i=1}^n z_i \geq L_a \quad (5.99)$$

のときは、加速部を通過し終わっており n 回目の衝突イベントは発生しなかったものとして取り扱う。同様に、ドリフトチューブ内の衝突イベントについて、

$$\sum_{i=1}^n z_i \geq L_a + L_d \quad (5.100)$$

のときは、既に検出器に到達しており n 回目の衝突イベントは発生しなかったものとして取り扱う。

乱数による散乱仰角 θ_c の設定

散乱イベントにおいて、散乱仰角が $\theta_{c,n}$ から θ_{max} の間である確率 $P_\theta(\theta_c, \theta_{max})$ は

$$P_\theta(\theta_c, \theta_{max}) = \frac{\int_{\theta_c}^{\theta_{max}} \frac{d\theta}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \frac{d\theta}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta} \quad (5.101)$$

で与えられる。ここで θ_{max} は実験室系での最大散乱仰角を表し、 $m_{ion} \geq m_{gas}$ のとき

$$\theta_{max} = \arcsin\left(\frac{m_{gas}}{m_{ion}}\right) \quad (5.102)$$

で与えられる。

ここで散乱断面積及び最小散乱角の取り扱いが問題となるが、その理論的定式化は容易ではない。本研究では Menat の導入した散乱断面積 [131] を採用し、それを任意の衝突系に適用するためのスケーリングを行った。Menat は磁場偏向型の質量分析計のスペクトル解析を行い、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_0 \theta^{-k} \quad (5.103)$$

と表せる微分散乱断面積を導入した。また、彼らは質量数 200, 運動エネルギー 30 keV のイオンが窒素分子によって散乱を受ける場合に

$$k = 2.69 \quad (5.104)$$

$$\sigma_0 = 2.1 \times 10^{-22} \quad [\text{m}^2] \quad (5.105)$$

であること、またその速度依存性について

$$\sigma_0(v) = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{4-2k} \sigma_0 \quad (5.106)$$

であることを報告した。ここで、 v_0 は質量数 200, 運動エネルギー 30 keV のイオンの速度である。本研究では上式に幾何学的断面積と同様のスケーリング則を導入した。幾何学的断面積は

$$\sigma_g = \pi (r_{ion} + r_{gas})^2 \quad (5.107)$$

と書くことができる。微分散乱断面積についても同様のスケーリング則が成り立つと仮定し、さらに分子、イオンの半径がその質量の 3 乗根に比例すると考え、質量 m_{ion} のイオンが質量 m_{gas} の残留ガスに散乱される場合の散乱断面積 $\sigma(\theta)$ を

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-1.38} \frac{(m_{ion}^{1/3} + m_{gas}^{1/3})^2 \theta^{-2.69}}{(200^{1/3} + 28^{1/3})^2} \times 2.1 \times 10^{-22} \quad [\text{m}^2] \quad (5.108)$$

とした。また、全散乱断面積が幾何学的断面積と等しいと仮定し、最小散乱角 θ_{min} を以下の式から導出した。

$$\sigma_g = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} 2\pi \sigma(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (5.109)$$

上記の散乱断面積を用いて、

$$P_\theta(\theta_{c,n}, \theta_{max}) = P_{2,n} \quad (5.110)$$

$$0 < P_{2,n} < 1 \quad (5.111)$$

となる角 $\theta_{c,n}$ を算出し、イオンの散乱仰角を決定した。

乱数による散乱方位角 ϕ_c の設定

イオンの散乱方位角 ϕ_c を乱数 P_d を用いて、以下で与えた。

$$\phi_c = 2\pi P_d \quad (5.112)$$

$$0 < P_{3,n} < 1 \quad (5.113)$$

5.5.4 シミュレーション結果

加速部での散乱 (1) エタノール液体分子線標的の場合

前節に記したモデルに基づいて、二次イオン飛行時間の Monte Carlo 計算を行った。図 5.16 に、加速部におけるエタノールイオン-エタノール分子衝突系、及びエタノールクラスターイオン-エタノール分子衝突系の飛行時間計算結果を示す。ここで、衝突が起こらない場合の飛行時間 t_{cf} を 1 として規格化を行っている。単分子イオン、及びダイマーイオンは衝突回数が小さく鋭いピークを示す一方で、長時間側になだらかな尾を引くようなスペクトルとなる。対して、クラスターサイズが大きくなるにつれてピーク幅は広がるが、長時間側へ尾を引く傾向は弱くなることが分かる。また、クラスターサイズが 5 を超える場合、飛行時間スペクトルの示すピーク位置が、衝突を起こさない条件でのピーク位置からシフトしていくことが見て取れる。このような飛行時間スペクトルのピークシフトは質量分析した際の質量同定エラーの原因となる。例えばサイズ 10 のクラスターイオンの場合、その飛行時間ピークシフトは質量数で約 5 となり、飛行時間スペクトルから正確な質量同定を行うことは困難である。

次に、分解能への影響について考える。クラスターサイズが大きくなるにつれて飛行時間のピーク幅は広がっていき、分解能の悪化が容易に予想される。ここでは、分解能を規定する要因として、本節で取り扱っている残留ガスとの衝突の影響と、5.1 節で示した二次イオンの初期発生位置を考慮する。まず残留ガスとの衝突の影響として、その影響による飛行時間ピーク幅を次のように定義する。即ち、飛行時間が $t_{cf} \sim t_{cf} + \Delta t$ である二次イオン検出数が二次イオン検出数全体の 76.1% となるような Δt を Δt_c とする。また、初期発生位置のずれの影響は、液体分子線直径の 76.1% に相当する飛行時間差を考え、そ

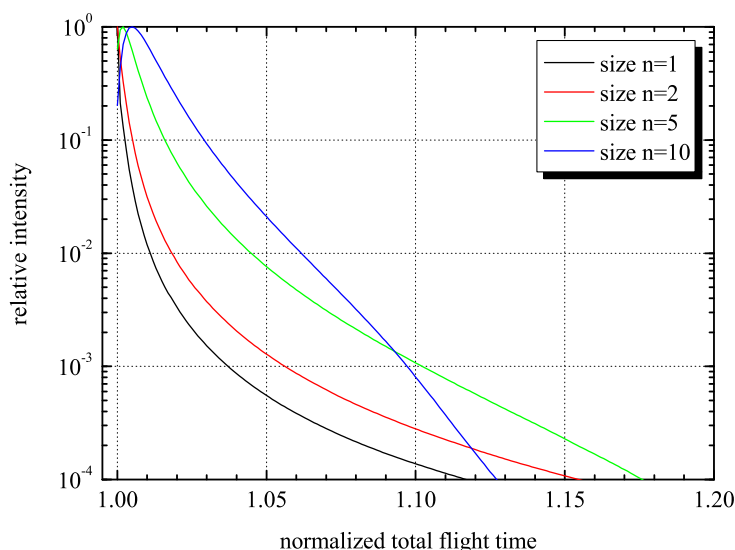


図 5.16 加速部の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響。二次イオンはエタノールイオン, 及びエタノールクラスターイオン、残留ガスはエタノール分子。散乱の影響により、飛行時間が長い方向 (質量換算では高質量側) にテールを引くことが分かる。

れを Δt_z とする。分解能の定義は式 (5.30) で与えられ、今回考えている系では

$$R = \frac{t_{cf}}{2\sqrt{\Delta t_c^2 + \Delta t_z^2}} \quad (5.114)$$

で与えられることとなる。ここで、76.1% という数字は、ガウス型ピーク波形において、ピーク半値幅内の信号強度に対応付けたものである。

図 5.17 に式 (5.114) より得られる理論分解能を示す。単分子イオンでは 150 を超える質量分解能が得られ、質量分離として十分な分解能を有していることが分かる。一方で、ダイマーイオンに相当する質量数 92 において既に残留ガスとの衝突による影響が強く顕在化し、質量分解能は 100 まで低下する。これは質量分離が可能な限界値と言ってよい数値であり、質量数が 100 を超えた時点で正確な質量分離は困難となることを意味する。トリマーイオンに相当する質量数 138 においては質量分解能は 70 まで低下し、正確な質量分離は不可能と言ってよい。クラスターサイズがさらに大きくなるにつれて質量分解能はさらに低下するが、質量分解能は 20 付近で飽和する挙動を見せる。以上見てきたように、エタノール液体分子線標的の場合の質量分解能低下は大きく、質量数 100 以上における正確

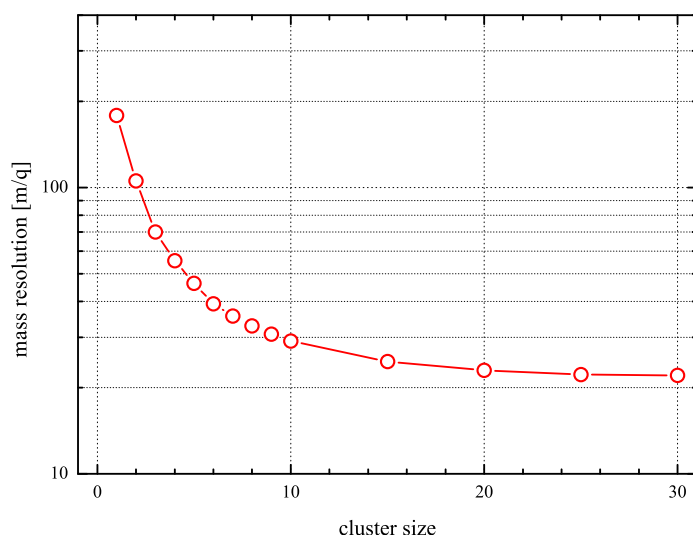


図 5.17 加速部の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (質量分解能の定義は本文参照)。二次イオンはエタノールイオン, 及びエタノールクラスターイオン、残留ガスはエタノール分子としている。クラスターサイズの増加と共に質量分解能は悪化するが、サイズ 25 程度まではサイズ分離が可能である。

な質量分離は極めて困難である。一方、クラスターサイズが 20 前後のクラスターイオンにおいても、サイズ分離を行えるだけの分解能が保持できることも確認できる。クラスターイオンの場合、そのサイズ分布, エネルギー分布などがスパッタリング機構, イオントラップ構造を議論する上で重要な情報となる。本研究においても高次クラスターイオンのサイズ分離は十分可能であり、本手法の有用性を大きく損ねることは無いと判断できる。なお、高分解能を必要とする場合には、最終節で述べる分解能改善策が必要となる。

加速部での散乱 (2) 水液体分子線標的の場合

水液体分子線標的においても、エタノール液体分子線標的の場合と大きく傾向が変わることは無い。しかしながら、衝突回数が少なくなるためエタノール液体分子線標的に比べて残留ガスの影響は小さくなる。図 5.18 に、加速部における水分子イオン-水分子衝突系, 及び水クラスターイオン-水分子衝突系の飛行時間計算結果を示す。ここで、ドリフトチューブ内における衝突の影響は無視している。単分子イオンからダイマーイオン, さらに高次のクラスターイオンになるにつれてピーク幅は徐々に広がっていくことはエタノー

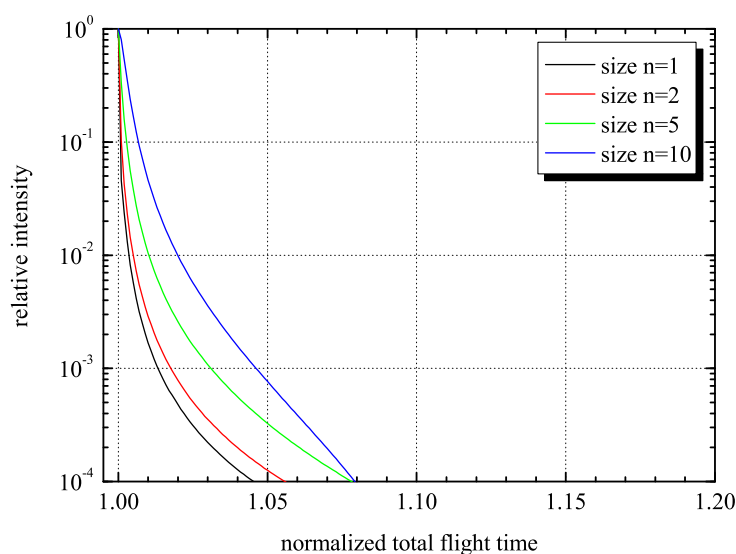


図 5.18 加速部の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響。二次イオンは水分子イオン、及び水クラスターイオン、残留ガスは水分子。散乱の影響により、飛行時間が長い方向 (質量換算では高質量側) にテールを引くことが分かる。

ル液体分子線標的の場合と同様である。また、特に単分子イオンの場合、長時間側になだらかな尾を引くことも共通事項である。一方で、エタノール液体分子線標的の場合に見られた飛行時間のピークシフトはクラスターサイズが 10 という大きな値であっても顕在化していない。これは、水液体分子線標的の場合には、高次のクラスターであっても正確な質量同定が可能であることを意味する。

図 5.19 に式 (5.114) より得られる理論分解能を示す。単分子イオン及びダイマーイオンの場合その質量分解能は約 300 に達しており、これはほとんどイオン初期発生位置のずれに起因する分解能限界に近い。クラスターサイズが大きくなるにつれて残留ガスとの衝突による影響が顕在化し質量分解能は徐々に低下するが、クラスターサイズが 7 に相当する質量数 126 においても質量分解能は 130 を有しており、質量分離が可能な数値を維持し得る。クラスターサイズがさらに大きくなると質量分解能もさらに低下するが、質量分解能は約 45 で飽和する挙動を見せる。以上見てきたように、水液体分子線標的の場合には液体エタノールの場合と比べて高い分解能を保持し得る。特にサイズ分離という観点においては、クラスターサイズが 50 前後であってもピークを分離し得ることが分かる。

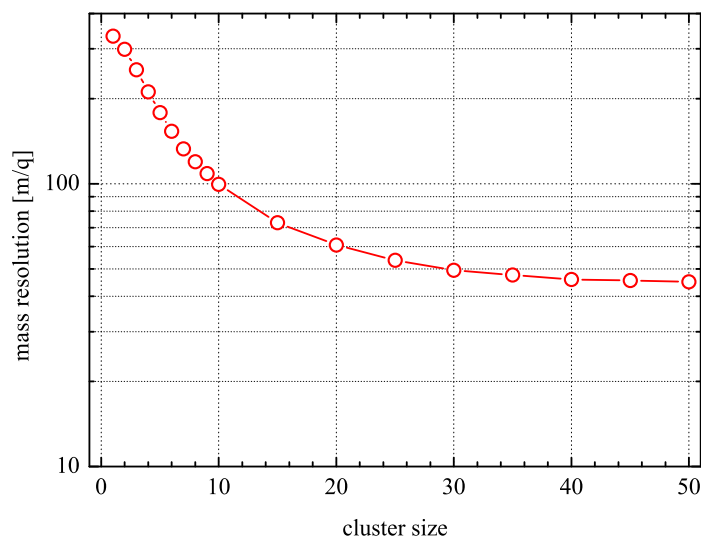


図 5.19 加速部の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (質量分解能の定義は本文参照)。二次イオンは水分子イオン, 及び水クラスターイオン、残留ガスは水分子としている。クラスターサイズの増加と共に質量分解能は悪化するが、サイズ 50 程度まではサイズ分離が可能である。

ドリフトチューブ内での散乱

ガス分子との衝突の影響は、大雑把に言って圧力と距離の積に比例する。通常ドリフトチューブの長さは加速部の長さより長く設定されることが多く、残留ガスとの衝突による飛行時間スペクトルへの影響はドリフトチューブが支配的になる場合が多い。一方、本研究で採用した液体分子線標的の場合には加速部の圧力が高く、通常行われている飛行時間法に比べて加速部における衝突の影響が大きくなる。したがってドリフトチューブ内の圧力を適切に設定することで、ドリフトチューブ内での衝突の影響は加速部での衝突の影響に対してほとんど無視し得るものとなることが予想される。

ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-5} Torr とし、加速部での衝突を無視した場合の飛行時間計算結果を図 5.20 に示す。横軸は衝突が無い場合の飛行時間を 1 として規格化している。エタノール液体分子線標的, 水液体分子線標的のいずれの場合においても飛行時間ピークのシフトは無く、飛行時間分布は鋭いピークを示していることが見て取れる。

加速部の衝突に関する議論と同様に、飛行時間が $t_{cf} \sim t_{cf} + \Delta t$ である二次イオン検出数が

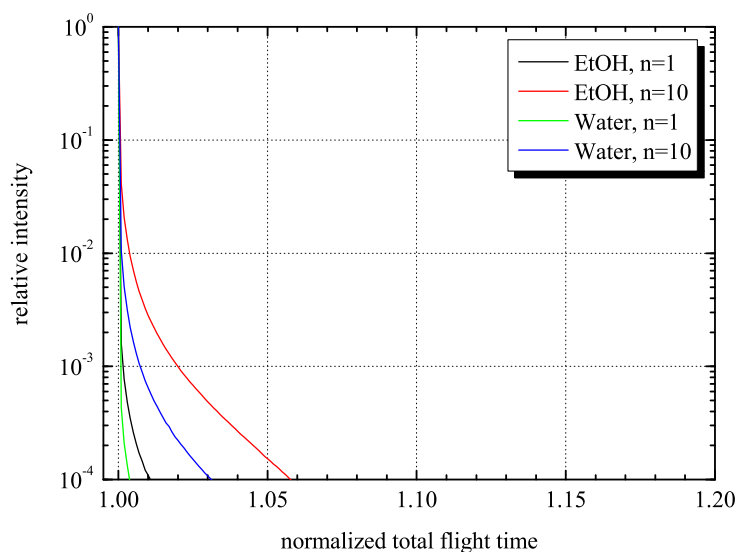


図 5.20 ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-5} Torr とした場合の、ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響。クラスターサイズの大小に関わらず、大きな影響は無いことが分かる。

二次イオン検出数全体の 76.1% となるような Δt を Δt_d を用いて、理論分解能を式 (5.115) で定義することができる。

$$R = \frac{t_{cf}}{2\sqrt{\Delta t_c^2 + \Delta t_z^2 + \Delta t_d}} \quad (5.115)$$

ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-5} Torr としたとき、上式に従って算出される理論分解能を図 5.21 に示す。サイズが大きくなってもほとんど質量分解能の減少は無く、加速部での衝突のみを考慮した場合と分解能に差は無い。したがって本研究の場合、ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-5} Torr 程度とすることでドリフトチューブ内での散乱による影響はほとんど無視し得ることが分かる。

一方、ドリフトチューブ内圧力が上昇するとともに、散乱による影響は急速に顕在化してくる。ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-4} Torr とし、加速部での衝突を無視した場合の飛行時間計算結果を図 5.22 に示す。水液体分子線標的，エタノール液体分子線標的のどちらの場合においても、ドリフトチューブ内圧力が低いときと比較してピーク幅が広がっていることが認められる。またエタノール液体分子線標的の場合においては、十量体クラスターイオンにおいて明確なピークシフトを示すことも分かる。

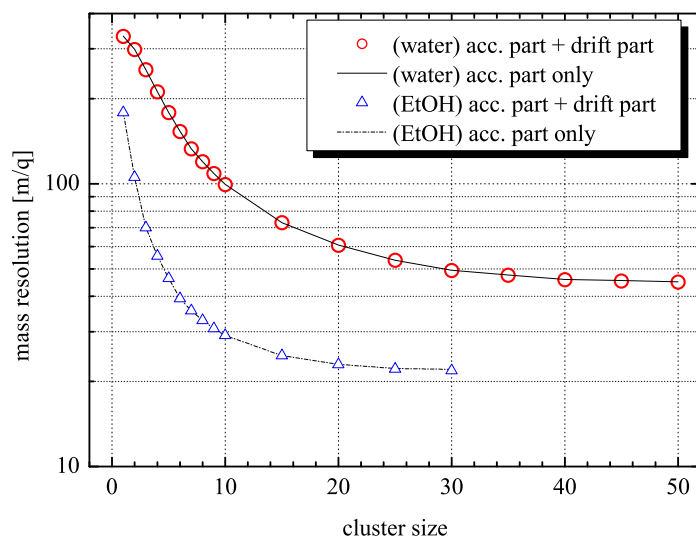


図 5.21 ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-5} Torr とした場合の、ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (質量分解能の定義は本文参照)。クラスターサイズの大小に関わらず、ドリフトチューブ内の残留ガスの影響は顕在化しない。

式 (5.115) より得られる理論分解能を図 5.23 に示す。エタノール液体分子線標的の場合、単分子イオン，二量体クラスターイオンこそ質量分解能の悪化はほとんど認められないものの、クラスターサイズが 3 を超える多量体イオンにおいて顕著な質量分解能悪化が発生する。サイズが大きくなるにつれて悪化の度合いは大きくなり、クラスターサイズが 10 を超える場合にはほぼ質量分解能は半減する。水液体分子線標的の場合はエタノール液体分子線標的の場合と比較して衝突回数が小さく、したがってその影響は小さくなる。しかしながら、クラスターサイズが 7 を超える場合にはその影響が徐々に現れ始め、クラスターサイズが 20 を超える場合には質量分解能はほぼ半減することが分かる。

以上のことから、ドリフトチューブ内の圧力を 10^{-5} Torr 台に維持することが特に高次クラスターイオンの質量分離には不可欠であることが分かる。そのため、本研究ではドリフトチューブ入口にアパーチャを設け加速部とドリフトチューブの真空環境を分離することで、ドリフトチューブ内圧力の低減を図った。

アパーチャ直径を $d_{ap}=1$ mm とすると、室温の空気に対するアパーチャ部のコンダクタ

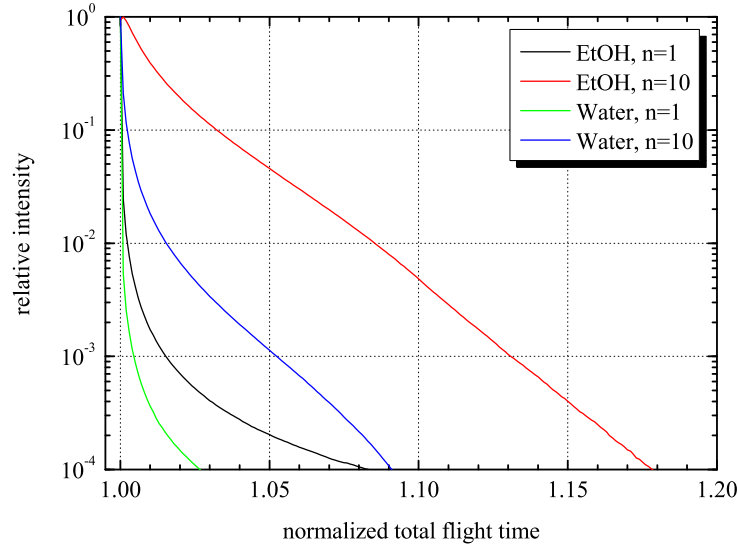


図 5.22 ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-4} Torr とした場合の、ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響。散乱の影響により、飛行時間が長い方向 (質量換算では高質量側) にテールを引くことが分かる。

ンス C_{ap} は以下で与えられる [111]。^{*6}

$$C_{ap} = 0.0911 \times d_{ap}^2 = 0.0911 \quad [\ell/s] \quad (5.116)$$

で与えられる。ここで d_{ap} の単位は mm である。一方ドリフトチューブの真空排気系は直径 $d_{DT}=45$ mm, 長さ $L_{DT}=545$ mm の円筒チューブと排気量 $S_{TMP}=80$ ℓ/s のターボ分子ポンプから構成されており、排気速度 S_{DT} は以下で与えられる。

$$S_{DT} = \left(\frac{1}{S_{CT}} + \frac{1}{S_{TMP}} \right)^{-1} \quad (5.117)$$

$$= \left(\frac{L_d}{0.121 \times d_{DT}^3} + \frac{1}{S_{TMP}} \right)^{-1} = 15.9 \quad [\ell/s] \quad (5.118)$$

アパーチャ部の圧力を p_{ap} , ドリフトチューブ内の圧力を p_{dr} とすると、流入ガス量と排気

^{*6} コンダクタンスは質量数の平方根に反比例する。しかし式 5.119 にあるように、最終的に得られる到達圧はアパーチャ部のコンダクタンスとドリフトチューブ円筒管のコンダクタンスの比率からほとんど決定されるため質量数の影響は無視できる。温度に関しても同様である。

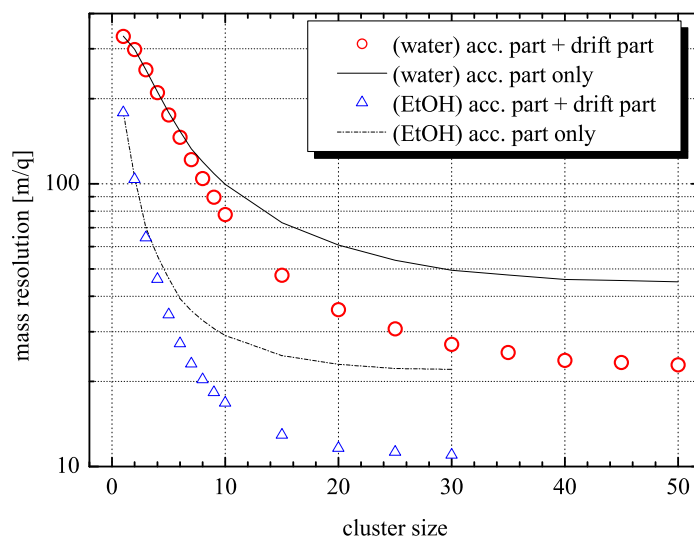


図 5.23 ドリフトチューブ内の圧力を 1×10^{-4} Torr とした場合の、ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (質量分解能の定義は本文参照)。クラスターサイズの増加と共に質量分解能は悪化し、 1×10^{-5} Torr の場合と比べて分解能はほぼ半減する。

ガス量のバランスから、

$$p_{DT} = \frac{C_{ap} p_{ap}}{C_{ap} + S_{DT}} \quad (5.119)$$

が得られる。これまでの議論と同様に、液体分子線標的の表面圧力を 1 Torr とし、液体分子線近傍の圧力が液体分子線標的の中心からの距離に反比例するとすると

$$p_{ap} = p_{LB} \times \frac{r_{ap}}{L_{ac}} = 2.0 \times 10^{-3} \quad \text{Torr}$$

$$p_{DT} = \frac{2.0 \times 10^{-3} \times 0.0911}{0.0911 + 15.9} = 1.14 \times 10^{-5} \quad \text{Torr}$$

となる。したがって、加速部とドリフトチューブを直径 1 mm のアパーチャにより真空分離することで、アパーチャドリフトチューブ内は 10^{-5} Torr 台の圧力に維持できることが分かる。

5.6 エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出

前節まで液体分子線標的を用いた飛行時間質量分析法の理論的背景を説明してきた。その結果、凝集体標的の二次イオン質量分析に必要とされる低質量イオンの質量分離、およびクラスターイオンのサイズ分離が可能であることを示した。本研究では、以上の理論的裏付けを基に本実験手法をエタノール液体分子線標的、水液体分子線標的に適用し、二次イオン質量スペクトル測定を行った。本節では、エタノール液体分子線標的から得られる二次イオン質量スペクトルについて紹介する。

気体標的の影響

2.0 MeV He^+ イオンをエタノール液体分子線標的に照射したときに放出される二次正イオンの典型的な質量スペクトルを図 5.24 示す。図より最も強度の強い二次正イオンは質量数が 31 の CH_2OH^+ であり、また質量が親イオン以下の分解片イオン以外に親イオン質量の整数倍の質量を持つクラスターイオンが放出されていることが容易に分かる。クラスターサイズは最大で 10 をこえるものが検出されており、前節で示したように高次クラスターのサイズ分離を行うだけの分解能が確保されていることも確認できる。

前節で既に述べたように液体分子線標的の周囲には液体から蒸発した気体分子が大量に存在する。したがって観測された二次イオンが液体標的から放出されたものなのか、あるいは気相から放出されたものなのか判別する必要がある。そこで衝突チャンバー入口に設置した静電型ディフレクタにより入射ビームを液体分子線標的に対して直交するように走査し、そのときの二次イオン質量スペクトルの変化を観測した。図 5.25 にビーム走査による分解片イオン及びクラスターイオンの強度変化を示す。なお縦軸は I_i/I_{31} ($i = 1, 15, 47, 93, 139$) が最大値を示すビーム位置での強度を 1 として規格化した。

図より分解片イオンである H^+ , CH_2^+ は入射ビームを液体標的から外した場合にもその強度が大きくは減少しないことが分かる。一方で、クラスターイオンは入射ビームを液体標的から外した際にその強度は大きく減少していることが容易に見てとれる。半値幅 100 μm のガウス型ビームを標的 20 μm の液柱標的に対して走査させた時の標的への照射されるビーム量変化を図中の点線で示す。図中の点線はクラスターイオンの強度変化と良い一致を見せており、クラスターイオンは液体標的からのみ放出されていることが分かる。

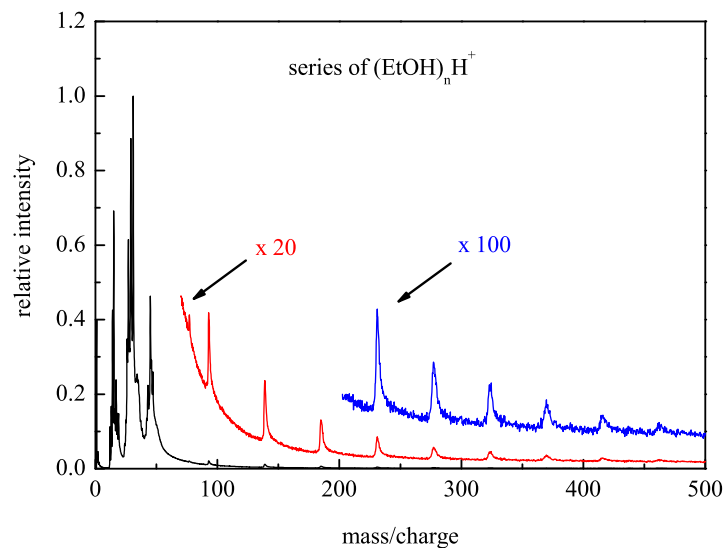


図 5.24 エタノール液体分子線標的から放出される二次正イオン質量スペクトル。強度は小さいものの、サイズが 10 を超えるクラスターイオンが検出されている。

5.6.1 分解片正イオン

先程説明したように、分解片イオンは気相からの寄与が支配的である。気体で生成された分解片イオンは入射粒子とエタノール分子の衝突反応そのものを見ていることに対応する。気体分子の解離パターンを議論することは本論文の趣旨ではないが、液体標的から放出される二次イオンとの違いを強調する意味で簡単にその特徴を述べておくことにする。

質量数 46

質量電荷比 46 のイオンは親イオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ に対応する。エタノール分子中の酸素原子は 4 つの非共有軌道を持っており、また表 5.3 に示すように混成軌道を作らない 2 つの

表 5.3 エタノールのイオン化ポテンシャル [132]

	$(2s)^2$	$[s]^2$	$[s]^2$	π^2	$[z']^2$	$[y']^2$	π^2	π^2	$[\sigma + \sigma]^2$	$(2x)^2$
Location	O	CH ₃	CH ₂	CH ₃	OH	CO	CH ₃	CH ₂	CC	O
IP (eV)	-	19	19	15.6	15.3	13.1	13.0	13.0	11.6	10.5

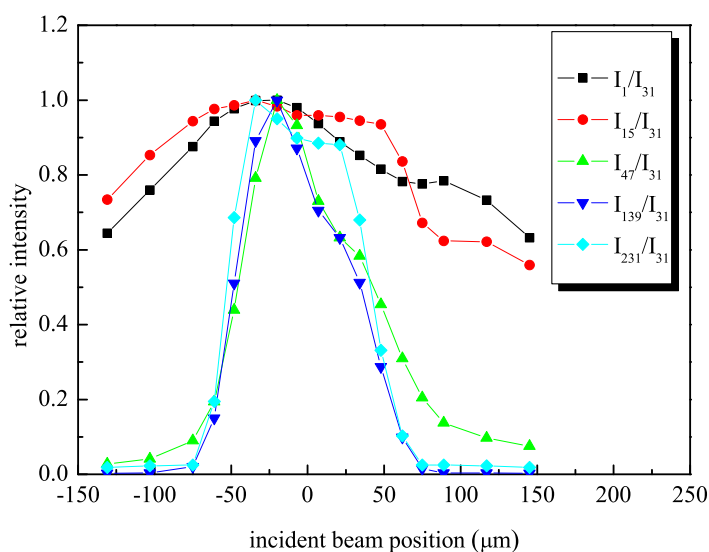


図 5.25 入射ビーム走査による二次イオン強度変化。クラスターイオンは液体標的からのみ放出されていることが分かる。

電子がエタノール分子の中で最も低いイオン化ポテンシャルを示す [132,133]。したがってエタノールのイオン化は主に酸素原子の電離から始まると考えられ、その反応は次のように書き表すことができる。



エタノールイオンは電離作用の結果最初に必ず生成されるイオン種であるが、質量スペクトルにおいてはほとんど観測されない。これはエタノールイオンが不安定であり、余剰内部エネルギーにより容易に解離し得るからと考えられる。

質量数 31

質量電荷比 31 のイオンはスペクトル全体の中で最も強い強度を示すイオンであり、このことは電子衝撃実験などの結果とも一致する [134–136]。先に述べたようにエタノール分子の中で最も電離されやすい部位は酸素原子である。非共有電子を 1 つ電離された酸素原子は炭素原子と二重結合を作ることによって安定化しようとする傾向があり、逆に C-C 結合は弱められる傾向にあると考えられる。その結果、エタノールイオンからは次に示す C-C 結合

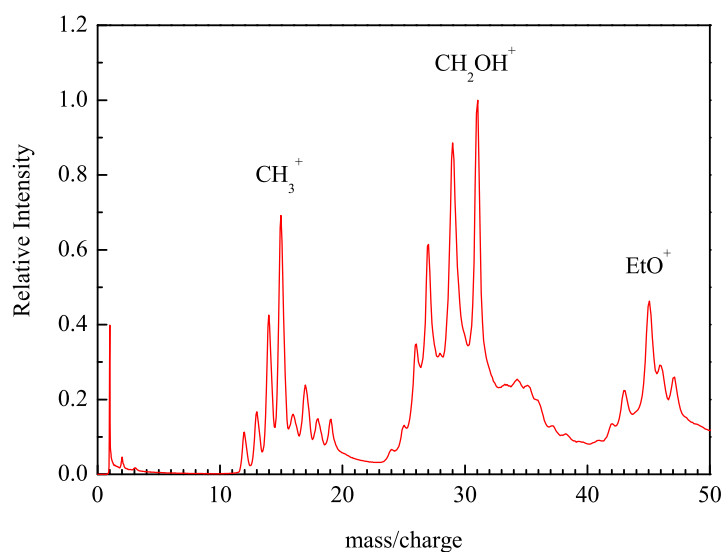
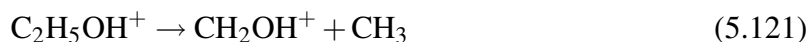


図 5.26 低質量側 (質量電荷比 50 まで) の二次イオン質量スペクトル。質量数 15, 31 の位置に親イオンよりも強度の高いピークが見られる。

解離反応が最も優勢に起こる。



また、表 5.3 に示したように C-C 結合のイオン化ポテンシャルは酸素原子の次に小さく、エタノール分子中の結合の中では最も小さい。C-C 結合部の電離，および解離によっても CH_2OH^+ は生成され得るため、質量電荷比 31 のイオン強度が全ての二次イオンの中で最も強くなると考えられる。

質量数 15

質量電荷比 15 のイオンは CH_3^+ に対応し、これは最も強度の強い二次イオンである CH_2OH^+ と同じく C-C 結合の解離により生成されると考えられる。



CH_2OH^+ に比べてイオン強度が低い理由は、エタノール分子の解離が主に酸素原子を電離することに始まるからと考えられる。

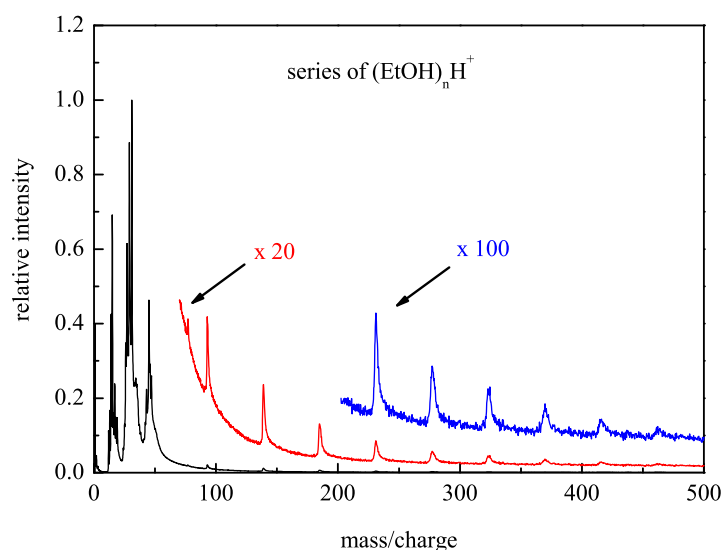


図 5.27 エタノール液体分子線標的から放出される二次正イオン質量スペクトル (図 5.24 を再掲)。強度は小さいものの、サイズが 10 を超えるクラスターイオンが検出されている。

以上見てきたように、エタノール蒸発ガス標的からの二次イオンはエタノールの骨格を残したものは少なく、特に C-C 結合の解離したイオン種が支配的であることが特徴である。

5.6.2 クラスター正イオン

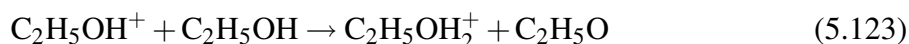
5.4.1 節で述べたように二次クラスターイオンは液体標的からのみ放出されている。したがって、二次クラスターイオンの生成放出過程を理解することは液体と高速荷電粒子の相互作用の解明の一助となる。本小節では二次クラスター正イオン種の生成過程について検証する。

図 5.27 はエタノール液体分子線標的から放出される二次イオンの全体像を表している (図 5.24 を再掲)。一見して等間隔にピークが立ち並んでおり、クラスターイオンが放出されていることが分かる。モノマーイオンとダイマーイオンの質量間隔は 46 となっており、即ちエタノール分子が構成単位となっている。ダイマーイオンの質量電荷比は 93 となっており、検出イオンはエタノールクラスターにプロトンが 1 つ付加したプロトン付加エタノールクラスターイオン $(\text{EtOH})_n^+$ と考えられる。サイズ 14 程度のクラスターイオンが観

測されており、5.5 節で示したサイズ分離能の結果とほぼ一致している。気体標的との大きな違いは気体標的では主生成物であった CH_2OH^+ に起因するイオンが存在しないことである。1 つ 1 つの分子が孤立した気体標的では分子解離に消費されるエネルギーが、凝集体中では異なる緩和機構により消費されていることが示唆される。

プロトン付加親イオン

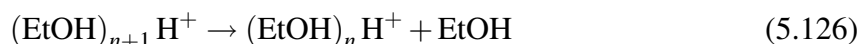
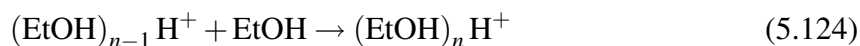
質量電荷比 47 のイオンはエタノール分子にプロトンが一つ付加したプロトン付加親イオンイオンであり、これは次のようなプロトン移行反応で生成され得る。



エタノールは 185 kcal/mol という高いプロトン新和力を持つ。また、酸素原子の非共有電子対を電離されたエタノールイオンは活性なラジカルイオンである。以上の理由から上記のような反応が容易に起こる。Sieck らは反応式 (5.123) の反応速度定数を $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ と報告した [137]。液体標的中のエタノール分子数密度は $1.05 \times 10^{22} \text{ molecule /cm}^3$ であるので、式 (5.123) の反応時定数は 55 フェムト秒となる。このような高速のイオン-分子反応がエタノールイオンの内部エネルギーの緩和機構の役割を果たしていると考えられる

高次クラスター

プロトン付加クラスターイオン $(\text{EtOH})_n\text{H}^+$ は次のようなクラスター成長反応、クラスター解離反応、エタノール単分子蒸発反応を通じて生成されると考えられる。



液体のような凝集環境下においては式 (5.124) のように、イオンが周囲の媒質と容易に反応することが予想される。また式 (5.125) によるプロトン付加クラスター生成はクラスターのイオン化後優勢的に起こる反応であり、この反応により純エタノールクラスターイオンは検出されないことが知られている [138]。また反応式 (5.126) は余剰エネルギーによるプロトン付加クラスターイオンの解離反応であるが、これは液体環境下だけでなく液体内か

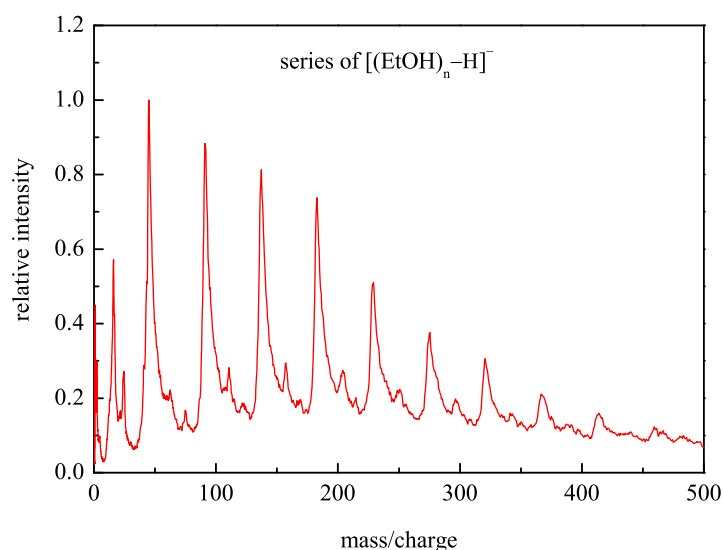


図 5.28 エタノール液体分子線標的から放出される二次負イオン質量スペクトル。正イオンの場合と同じく、サイズが 10 を超えるクラスターイオンが検出されている。

ら真空への放出後にも起こり得る反応であり、クラスターイオンに付与されたエネルギーを知る上で大きな手掛かりになると期待される。

5.6.3 二次負イオン

図 5.28 にエタノール液体分子線標的から放出される二次負イオンの質量スペクトルを示す。 H^- 、 O^- イオンに加えて、正イオンの場合と同じく質量電荷比で 46 間隔毎に鋭いピークを示し、即ちエタノールクラスター負イオンが生成されていることが分かる。検出されたイオンは $[(\text{EtOH})_n - \text{H}]^-$ イオンであり、この結果は固体エタノール標的に対する keV エネルギーイオン衝撃実験の結果と一致する [139, 140]。

正イオンの場合と同じくクラスターイオンは気相中ではほとんど生成されないと考えられる。また、分解片負イオンも気相ではほとんど生成されないと考えられる。実際正イオン測定では分解片イオンがイオン全体の大半を占めていたが負イオンの場合には分解片イオンの占める割合は小さく、正イオン質量スペクトルと負イオン質量スペクトルの差は歴然としている。

以下で二次負イオン生成過程について考察する。

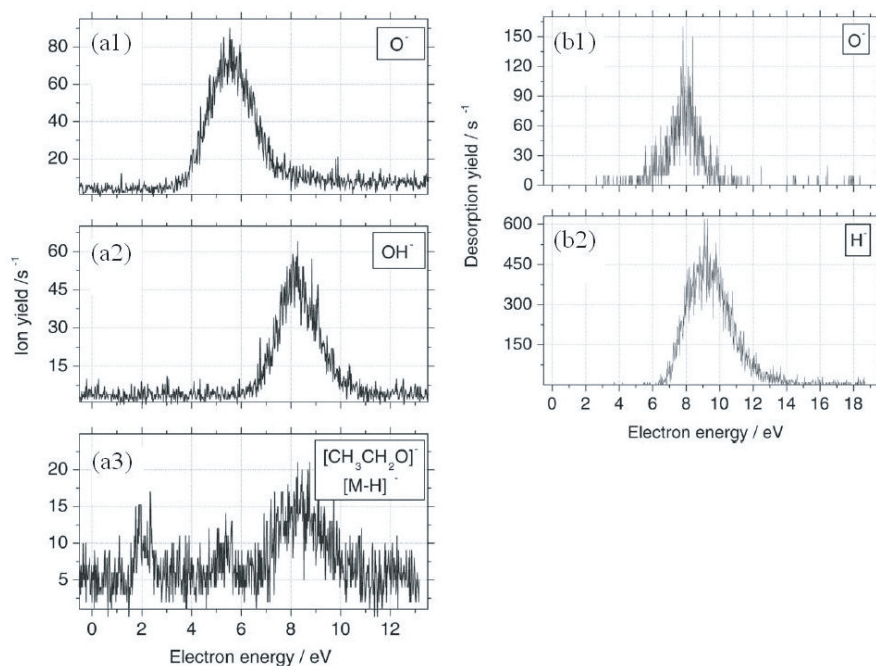
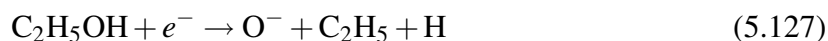


図 5.29 (a) 気体エタノール標的への電子付着誘起負イオン収量, (b) 固体エタノール標的への電子付着誘起負イオン収量の電子エネルギー依存性 [141]

分解片イオン

正イオンが生成されるのは電離により電子がはがされた場合であるが、負イオンの場合逆に電子が分子に捕獲されなければならない。したがって負イオンは正イオンに比べてソフトな反応が支配的であり、一部の親負イオンが解離性電子付着などによって分解片負イオンを生成すると考えられる。

図 5.29(b) に固体エタノール標的への電子付着によるイオン生成量の電子エネルギー依存性を示す [141]。O⁻ イオン, H⁻ イオンの生成反応式はそれぞれ以下で表される。



Orzol らは気体標的では検出限界以下の強度しか無かった H⁻ イオンが固体標的では最も強度の強いイオン種として観測されることを報告した。その理由として重いイオン種 (例えば親イオンや酸素イオン) は運動量保存則の関係から解離の際に小さい運動エネルギーしか持ち得ず、表面から脱離するだけのエネルギーを得られないことを挙げた [141]。一方本

研究においては H^- イオン強度は O^- イオン強度に比べて小さいという結果となった。この違いは次のように説明できる。負イオンの生成経路は上記反応と同一であるが、Orzol の結果とは脱離過程に違いがある。電子付着による負イオン脱離が起こる場合は解離エネルギーにより表面結合を切って脱離する必要がある。したがって酸素の方が電子親和力が大きく負イオンになりやすいが、表面を脱離するためのエネルギーを獲得しづらいため収量が逆転したと考えられる。一方、高速荷電粒子線照射の場合には、クーロン反発、熱スパイク、衝撃波など表面からの脱離をサポートする機構が存在する。そのため、生成量の大きい O^- イオン、 OH^- が収量としても多く、電子付着の場合と逆の結果を生じたと考えられる。

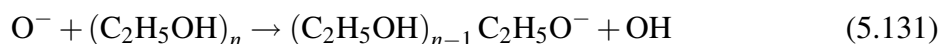
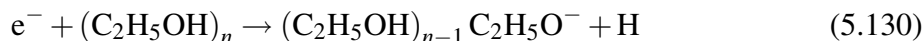
図 5.29(a) に気体エタノールへの電子付着により真空中に脱離する負イオン強度の電子エネルギー依存性を示す。先に述べたように固体標的からは $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ イオン放出が起こらないのに対し、気体標的ではわずかではあるが $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ イオン放出が確認されている。本研究においては $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ イオンの強度が最も強く、この点において気体標的の結果とは一致しない。この原因として、1 つは次のようなイオン-分子反応により $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ イオンが生成されることが考えられる [142]。



液体内においてはエタノール分子は高密度に存在し、上記のような反応が容易に起こり得ると予想される。また 2 つ目の理由としてエネルギーの緩和が考えられる。気体標的では内部エネルギーを放出する経路がイオンの解離に限定されるが、液体標的内においては隣接する分子との衝突においてもエネルギー緩和を起こし得る。これにより気体標的では解離していたイオンでも液体標的内では解離せずに安定して存在し得ると考えられる。

クラスターイオン

上記のような反応はエタノール分子だけでなくエタノールクラスターに対しても起こり得ると考えられる。即ちプロトン脱離エタノールクラスターイオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ は



などの反応により、電子減速過程において生成されることが考えられる。

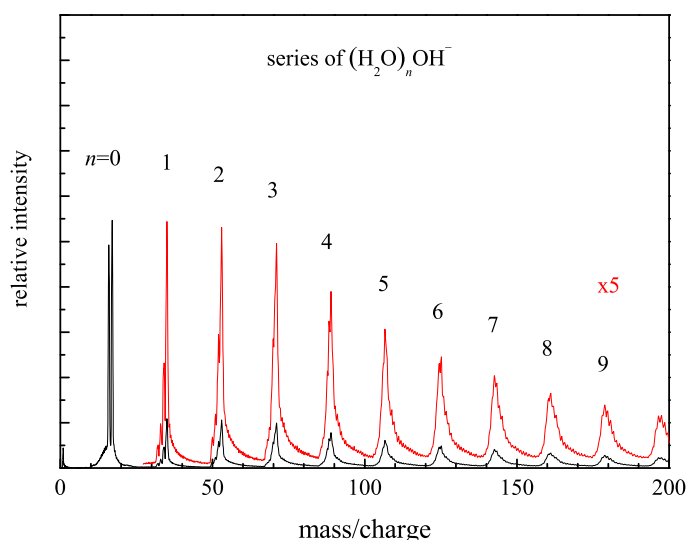


図 5.30 水液体分子線標的から放出される二次負イオン質量スペクトル。水クラスターからプロトンが 1 つ脱離したプロトン脱離クラスターイオンの強度が高くなっている。

5.7 水液体分子線標的からの二次イオン放出

前節で述べたように、正イオン分解片は蒸発した標的分子からも生成されるのに対し、負イオンは液体標的からのみ放出される。そこで、水液体分子線標的に関しては液体標的からの寄与を効率的に見るために負イオンのみを測定した。

5.7.1 質量スペクトル

図 5.30 に水液体分子線標的に 2.0 MeV He^+ を照射した際、標的から放出される二次負イオンの質量分布を示す。質量電荷比 18 という標的分子量と同じ間隔を開けて鋭いピークを示していることが分かる。これらのイオンは $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2\text{H}^-$ という式で表され、また $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ が最も強い強度を示している。これらの結果は氷標的に対する MeV イオン照射実験の結果と一致する [143, 144]。図 5.31 に示したように最大でサイズ 40 を超えるイオンが観測されており、エタノール液体分子線標的に比べてより高次のクラスターまでサイズ分離可能であることが確認された。この結果は

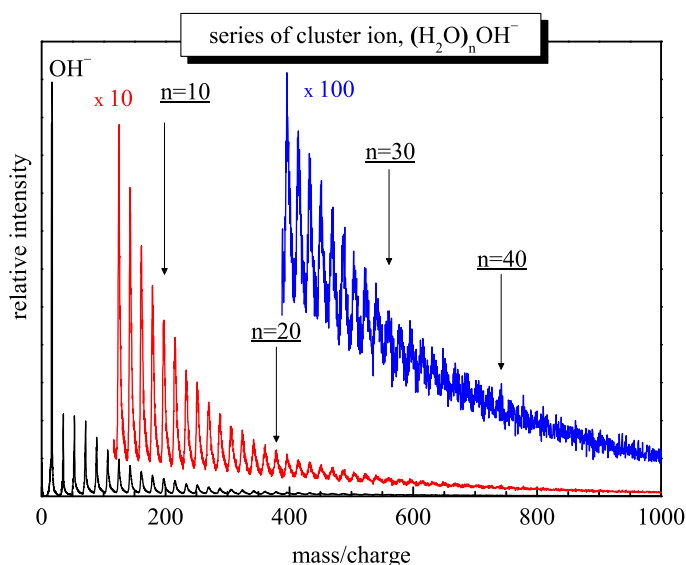
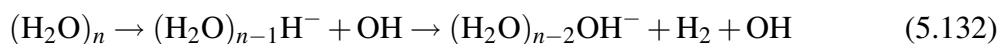


図 5.31 水液体分子線標的から放出される二次負イオン質量スペクトル。クラスターサイズが 40 を超える領域まで確認することができる。

5.5 節にて行ったシミュレーション結果とも合致するものである。

図 5.32 に水分子標的に対する解離性電子付着 (Dissociative Electron Attachment) の結果を示す [145]。7 eV, 9 eV, 11 eV ~ 12 eV の 3 つの位置に O^- , OH^- 生成のピークが観測される。本実験で観測された O^- , OH^- イオンの起源の一つはこの水分子標的に対する解離性電子付着にあると言える。しかしながら本実験では O^- イオンよりも OH^- イオンの強度が強く、単一水分子への解離性付着だけではこの結果を説明することができない。

Knapp らは 0 eV 付近の熱エネルギー電子ではほとんど解離せず水分子の負イオンが生成されるのに対し、7 eV 程度のエネルギーをもった電子の付着により $(H_2O)_{n-1}OH^-$ が優勢に生成されることを報告した [146]。また Klots らはその生成過程として、中間体 $(H_2O)_nH^-$ を経由した下式を提唱した。



上式は OH ラジカル及び H_2 生成を含む、医学的にも工学的にも重要な反応過程の一つである。図 5.33 に重水クラスター標的に対する解離性電子付着の結果を示す。 $n = 1$ を除いて $(D_2O)_{n-1}OD^-$ が $(D_2O)_{n-1}O^-$ よりも多く検出されており、 $n > 1$ では本実験結果と一

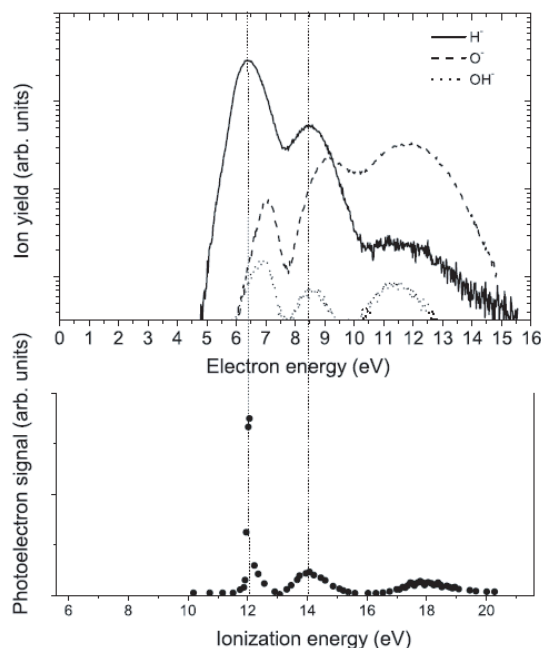
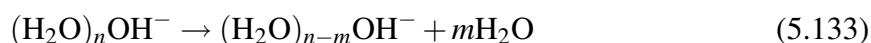


図 5.32 水分子の解離性電子付着 [145]

致する。また本実験において OH^- がより多く検出される要因としては、下式で表される分子蒸発によるものと考えられる。



5.8 液体標的からのクラスター放出とスパッタリング機構

5.8.1 液体エタノールからのクラスターイオン放出

図 5.34 に本実験で得られたクラスターイオンのサイズ依存性を示す。プロトン付加クラスター正イオン、プロトン脱離クラスター負イオン共にサイズ“ n ”の増加に従い指数関数的な減少傾向 $\exp(-Bn)$ を示し、またその傾き“ B ”は正負ともにほぼ等しいことが分かる。図 5.34 にエタノール液体分子線標的に対する UV レーザ照射により放出されるプロトン付加クラスターイオンのサイズ分布及び 15 keV Cs^+ イオン衝撃による固体エタノール標的からのプロトン付加クラスター正イオン、プロトン脱離負クラスターイオンのサイズ分布も併せて示した。UV レーザ照射の場合も本研究と同様に、サイズに対して指数関数的な減少傾向を示す。しかし、その傾きは本研究の場合と比べて非常に大きい。keV イオン衝撃の

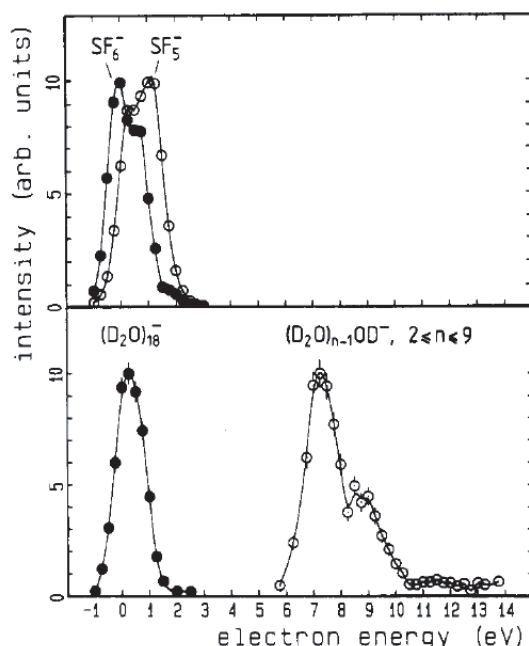


図 5.33 水クラスターの解離性電子付着 [146]

場合には三量体でイオン強度がピークに達し、四量体以上のサイズでは指数関数的に減少する傾向を見せる。イオン強度が三量体でピークを示すことはクラスターの準安定崩壊によるものと考えられる。Kosevich らは質量分析計として磁場セクター型を採用しており、イオン発生からイオン検出までのイオン飛行時間が飛行時間型に比べて長い。この間にサイズの大きいクラスターからの蒸発が進み、安定な三量体においてイオン強度のピークを示したと考えられる。一方、四量体以上のサイズにおいてはイオン強度がサイズに対して指数関数的に減少するが、その傾きは本研究で得られたものとほぼ等しい。

UV レーザと同じく電離作用によるエネルギー付与が支配的となる本実験領域で、UV レーザ照射実験よりも核的エネルギー付与が支配的な keV イオン衝撃実験の方にサイズ分布の傾きが近い。以下に、そのクラスター放出メカニズムについて考察を加える。

クーロン反発モデル

真船氏は二次イオン収率の UV レーザ強度依存性から、二次イオンの放出モデルとして“Coulomb ejection”モデルを提唱した [78, 82, 94, 96]。UV レーザ照射により液体中に二次電子が大量に生成されるが、そのうち標的表面 10 Å 程度の領域からは二次電子が脱離し得るため、表面近傍のみ高い正電荷密度を持つこととなる。その高電荷密度の領域から電

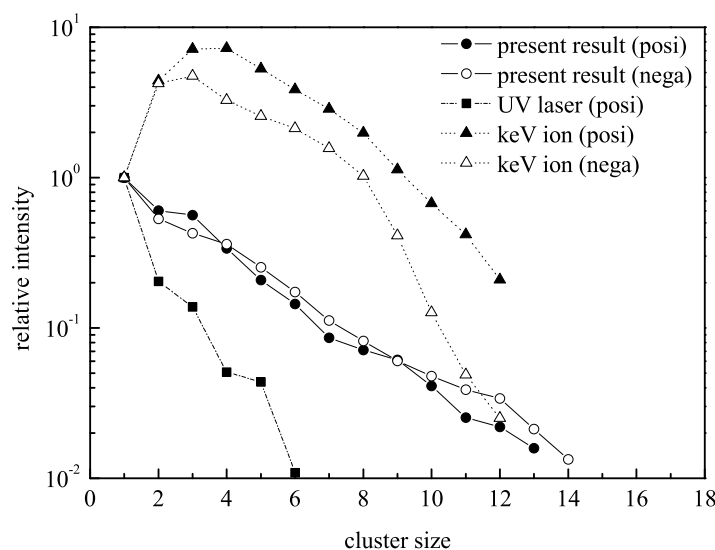


図 5.34 エタノール液体分子線標的からの二次クラスターイオンサイズ分布。UV レーザ照射実験 [83] 及び 15 keV Cs^+ イオン衝撃実験 [139, 140] におけるクラスターイオンサイズ分布を共に示す。

荷同士のクーロン反発により二次イオンが真空中に放出される。また Grieves らは水液体分子線標的に対して同様の実験を行い、イオンがクーロン反発により放出される際にバルクから分子を引き抜きクラスターイオンとして放出され则认为ることでクラスターサイズ分布が再現できると報告している [147]。

5.2 節で述べたようにクーロン反発によってエタノールイオンが放出されるためには、表面垂直方向に $0.075 \text{ eV/\AA}$ の電場が必要となる。また、 2.0 MeV He^+ イオン照射の場合、エタノール液体分子線標的内に生成されるイオントラックの表面近傍電場は $0.37 \text{ eV/\AA}$ である。したがって、サイズ n のクラスターイオンが放出されるため $0.075 \times n \text{ eV/\AA}$ という電場が必要であるとする、サイズが 5 を超えるクラスターイオンは放出されず、特にサイズが 10 を超えるようなクラスターイオンが検出されていることは説明できない。また、クーロン反発モデルでは正イオンと負イオンと放出過程が異なる。インフラトラック内では電離により正イオン、負イオン・電子が集中して発生するが、 δ 線によりインフラトラック外に運ばれる電荷の分だけ正に帯電しており、逆にウルトラトラックでは δ 線により運ばれた分だけ負に帯電していると考えられる。つまり、正イオンはインフラトラック内の正イオン同士の反発力により標的から放出される。しかしながら、負イオンが存在するウ

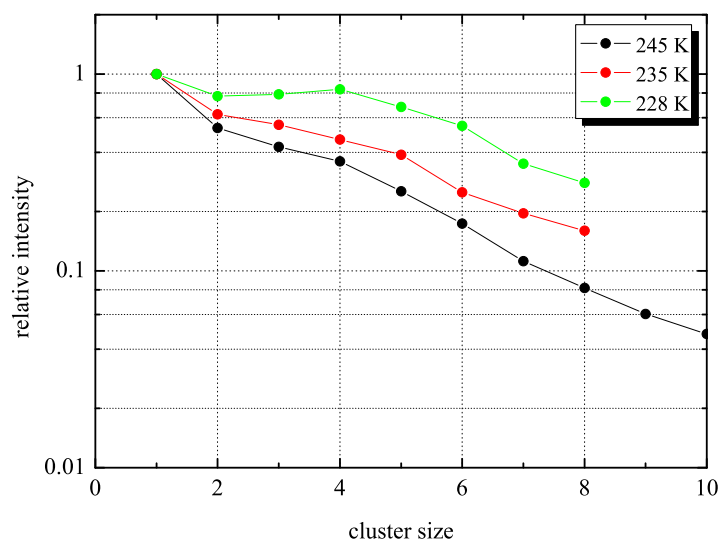


図 5.35 二次クラスターイオンサイズ分布の標的溫度依存性。標的溫度の増加と共にクラスターサイズは小さくなる傾向にある。

ルトラトラックではインフラトラックに比べて電荷密度が小さく表面から脱離するだけのエネルギーを得られない。したがって、負イオンは正に帯電したインフラトラックから浸み出した電場によって引き上げられることでウルトラトラックから放出されると考えられる。このように、放出メカニズムが大きく異なる正イオン、負イオンのクラスターサイズ分布が一致することは説明が困難である。

熱スパイクモデル

正イオンと負イオンの質量スペクトルが一致し得るスパッタリング機構として熱スパイクモデルが考えられる。図 5.35 に、照射位置を変えた場合、即ち標的溫度を変化させた場合の二次クラスターイオンサイズ分布を示す。標的溫度の低下と共に、クラスターサイズ分布は高サイズ側にシフトしていることが見て取れる。液体標的内で分子はクラスターを形成していると考えられるが、本実験結果は標的溫度の低下によりクラスター構造が変化していること示唆している。

しかしながら、熱スパイクモデルにおいてはその描像が成立しない。熱スパイクの発生におけるインフラトラックの溫度上昇 T_0 は次式で与えられる。

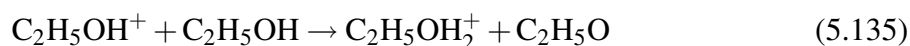
$$T_0 = \frac{dE/dx}{\pi \rho C_v R_{core}^2} \quad (5.134)$$

上式を本実験条件に適用すると $T_0 = 2,500$ K となり、標的溫度と比べて 1 桁近く大きく、また標的溫度の低下幅からは 2 桁以上大きい。仮にイオントラック内の”熱平衡”あるいは”準熱平衡”が成立しているとする、20 K 程度の標的溫度低下によるクラスター構造の変化は 2,000 K 以上のインフラトラック溫度上昇により消失してしまう。したがって、クラスターサイズ分布の溫度依存性を熱スパイクモデルで説明することはできない。

衝撃波モデル

衝撃波モデルでは、衝撃波によって表面を脱離し得るだけのエネルギー、あるいは圧力を加えられた領域がスパッタリング粒子として放出される。二次イオン分布は主に放出領域内のクラスター状態を反映し、正負イオンの違いは H^+ の付加/脱離の違いによる。したがって、衝撃波モデルでは正負イオンでサイズ分布に差が出ないと考えられる。また、標的の溫度に依存して標的内部のクラスター状態も変化するため、衝撃波モデルではサイズ分布に顕著な溫度依存性を有すると見込まれる。

このような描像が成立するためには、クーロン反発放出あるいは熱スパイク放出に要する時間スケールよりも衝撃波放出に要する時間が短いことが求められる。衝撃波が発生するためには、入射粒子により標的分子の電子系に付与されたエネルギーが運動エネルギーに変換されている必要がある。それを可能とするエネルギー変換経路として超高速イオン-分子反応 (ultra-fast ion-molecule reaction) が挙げられる。最も主要なエネルギー変換経路が次式であると考えられる。



5.6 節で述べたように、上記反応式の反応時定数は 55 フェムト秒と非常に短い。一方、熱スパイクの時間スケールは 5.2 節で示したように熱平衡が実現されてから 1 ピコ秒～10 ピコ秒程度となり、式 (5.135) よりも 2 桁近く遅い。同様に、クーロン反発において放出に要する時間は数百フェムト秒から数ピコ秒であり、式 (5.135) に比べて 1 桁程度遅いことが想定される。衝撃波の発生に要する時間が超高速イオン-分子反応の時定数に等しい仮定すると、本実験条件において衝撃波モデルが成立することが説明できる。

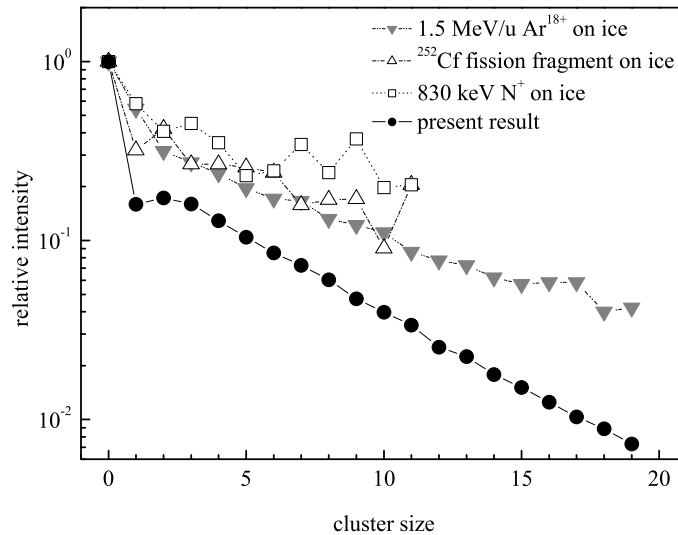


図 5.36 水液体分子線標的から放出されるクラスターサイズ分布。1.5 MeV/u Ar^{18+} イオン衝撃 [143], ^{252}Cf 核分裂片衝撃, 530-850 keV N^{+} イオン衝撃 [144] による氷標的からの放出クラスターイオンサイズ分布も合わせて示した。

5.8.2 水液体分子線標的, および氷標的からの二次クラスターイオン放出

図 5.36 に水液体分子線標的から放出されるクラスター負イオンのサイズ分布を示す。エタノール液体分子線標的の場合と同様に、サイズに対して $\exp(-Bn)$ で表される指数関数的な減少傾向を示している。傾きを表す指数因子 B は 0.19 であり、エタノール液体分子線標的の 0.30 に比べて小さい。即ち、水液体分子線標的の場合はエタノール液体分子線標的に比べて大きいサイズのクラスターが生成されやすい。図 5.36 に、松尾らの報告した氷標的に対する Ar^{+} イオン衝撃実験 [143], および Collado らの報告した氷標的に対する ^{252}Cf 核分裂片衝撃実験 [144] と 530-850 keV N^{+} イオン衝撃実験 [144] の結果を合わせて示した。氷標的においても、クラスターサイズ分布は指数関数的な減少を示していることが分かる。阻止能値で比較すると、本研究では $16 \text{ eV}/\text{\AA}$, $830 \text{ keV } \text{N}^{+}$ では $50 \text{ eV}/\text{\AA}$, $1.5 \text{ MeV/u } \text{Ar}^{+}$ では $283 \text{ eV}/\text{\AA}$, ^{252}Cf 核分裂片では約 $600 \text{ eV}/\text{\AA}$ と最大で 40 倍程度異なる。クラスターイオンのサイズ分布が凡そ一致することは、このような幅広い阻止能領域で負イオン放出に関して同一のスputtering機構が機能していることを示唆する。

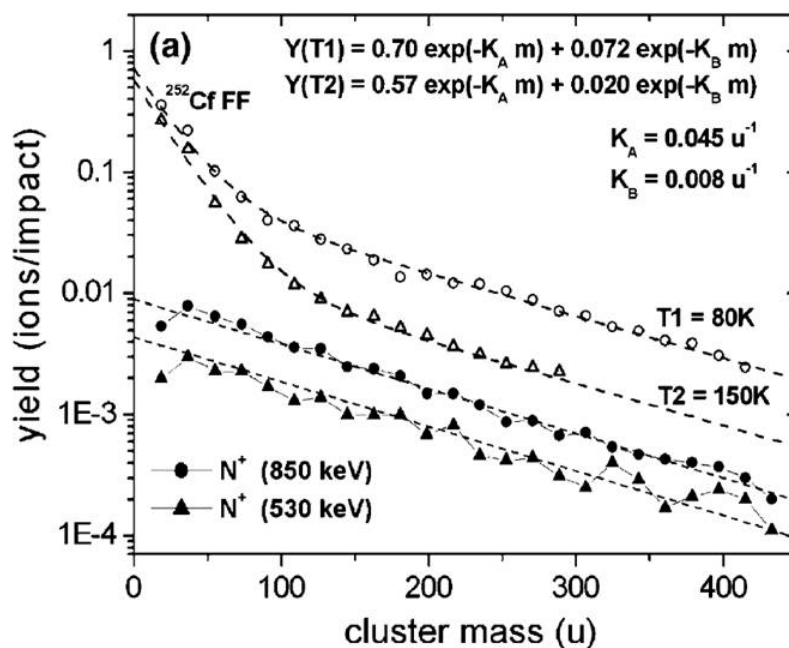


図 5.37 氷標的から放出されるクラスターイオンサイズ分布 [144]。 ^{252}Cf 核分裂片照射においては低サイズ側で急勾配の減少傾向を示す。

一方、正イオンではその様相が一変することが Collado らにより報告されている [144]。図 5.37 に 530 keV ~ 850 keV N^+ 、及び ^{252}Cf 照射によって氷標的から放出される二次正イオンのクラスターサイズ分布を示す [144]。530 keV ~ 850 keV N^+ 照射においては二次正イオンのクラスターサイズ分布は負イオンの場合と変化は無い。一方、 ^{252}Cf においてはサイズの小さい領域で収量が急勾配の減少を示すことが分かる。また 1.5 MeV/u Ar^+ イオン衝撃においても同様の傾向を示すことが松尾らによって報告されている [143]。以上のことから、高阻止能領域ではクーロン反発による二次イオン放出メカニズムが機能していると考えられる。クーロン反発により放出される領域内は非常に高い電荷密度を有しており、したがって大きなサイズのクラスターイオンは存在しない。これが低サイズ側で急勾配の減少傾向を示す理由と考えられる。

一方、本実験条件 (少なくともエタノール液体分子線標的の場合)、及び 530 keV ~ 800 keV N^+ においてクーロン反発の効果は二次イオン放出に大きく寄与していないと考えられる。これは同じ電子的エネルギー付与が支配的な領域であっても入射イオン種によって放出機構が異なることを意味するが。この事実は次のように解釈できる。

5.8.3 クーロン反発機構と衝撃波機構の競合

水液体分子線標的の場合をモデルとして考察する。高速荷電粒子線と水分子の相互作用は主に電離現象であり、 H_2O^+ がまず生成される。クーロン反発モデルにおいては H_2O^+ に作用する電場の強さが、衝撃波モデルにおいては H_2O^+ イオンの反応速度が問題となるが、電場の強さ、反応速度共にトラック内の電荷密度によって大きく変化する。

クーロン反発モデルでは正イオン同士の反発により二次イオンが放出される。二次イオンの放出に要する時間 τ_{CE} はイオントラック内の電場の大きさ E_{track} により変化し、それは以下で表される。

$$\tau_{CE} = \sqrt{\frac{2Md_{lattice}}{qE_{track}}} \quad (5.136)$$

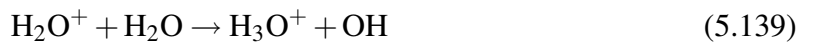
$$E_{track} = \frac{\rho R_{core}}{2\epsilon_0\epsilon_{water}} = \frac{eS_e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_{water}R_{core}W} \quad (5.137)$$

ここで、5.2 節と異なり $\epsilon_{water}=1.78$ と取り扱う。この値は可視光領域における屈折率の 2 乗であり、複素誘電率実部の高振動数側極限 (即ち短周期側極限) に相当する。 $R_{core}=8.7 \text{ \AA}$, $W=25 \text{ eV}$ として計算すると、

$$\tau_{CE} = \frac{560}{\sqrt{S_e [\text{eV}/\text{\AA}]}} [\text{fs}] \quad (5.138)$$

となる。例えば、830 keV N^+ イオン照射では 80 フェムト秒, 1.5 MeV/u Ar^{18+} イオン照射では 33 フェムト秒, ^{252}Cf 核分裂片照射では 22 フェムト秒となる。

一方、衝撃波モデルでは電離作用により最初に生成された H_2O^+ が超高速イオン-分子反応により内部エネルギーを運動エネルギーに変換されることで二次イオンが放出される。超高速イオン-分子反応の一例として



が挙げられ、この反応式の反応速度定数は $k = 2.05 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と報告されている [148]。衝撃波の発生による二次イオン放出の時定数 τ_{SW} が上記反応式の反応速度時定数とほぼ等しいとすると

$$\tau_{SW} = \frac{1}{k \times n_{\text{H}_2\text{O}^0}} \quad (5.140)$$

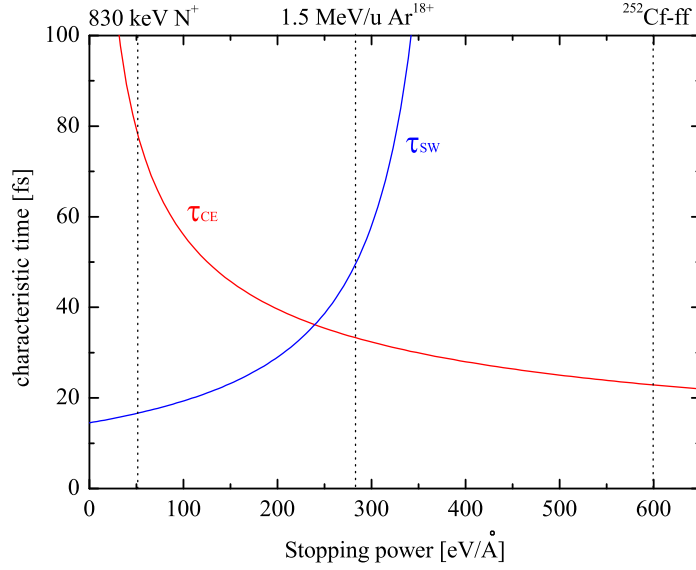


図 5.38 クーロン反発モデルによる二次イオン放出時定数と衝撃波モデルによる二次イオン放出時定数の比較。阻止能 275 eV/Å の前後で優先的に発生する機構が逆転する。

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.34 \times 10^{22} \times \left(1 - \frac{S_e d_{\text{lattice}}^3}{\pi W R_{\text{core}}^2} \right) \quad (5.141)$$

となる。ここで $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は中性水分子密度 [cm^{-3}] である。 $R_{\text{core}} = 8.7 \text{ \AA}$, $W = 25 \text{ eV}$ として上式を計算すると、

$$\tau_{\text{SW}} = \frac{5800}{400 - S_e [\text{eV}/\text{\AA}]} [\text{fs}] \quad (5.142)$$

を得る。例えば、830 keV N^+ イオン照射では 16 フェムト秒 , 1.5 MeV/u Ar^{18+} イオン照射では 50 フェムト秒 , ^{252}Cf 核分裂片照射では ∞ となる^{*7}。

図 5.38 に、クーロン反発モデルによる二次イオン放出時定数 τ_{CE} と衝撃波モデルによる二次イオン放出時定数 τ_{SW} を示す。図より阻止能が 240 eV/Å 前後で両モデルの時定数が交差することが分かる。即ち、阻止能が 240 eV/Å 以下の領域では衝撃波による二次イオン放出が支配的となり、阻止能が 240 eV/Å 以上の領域ではクーロン反発による二次イオン放出が優先的に発生する。830 keV N^+ イオン照射の場合 $\tau_{\text{SW}} < \tau_{\text{CE}}$ となり、衝撃波による二次イオン放出が支配的となる。この場合正負イオンで放出機構に違いは生じず、サ

^{*7} 単純に解釈すると $S_e \geq 400$ の領域で τ_{SW} が無限大となってしまうが、実際にはそうはならない。 n_{ion} には多価イオン、分解片イオン等の影響が含まれるため、 $S_e > 400$ の領域でも $[\text{H}_2\text{O}]$ 濃度はゼロにはならない

イズ分布に大きな差は検知されないことが説明できる。一方、1.5 MeV/u Ar^{18+} イオン照射, および ^{252}Cf 核分裂片照射では $\tau_{SW} > \tau_{CE}$ となり、クーロン反発による二次イオン放出が衝撃波よりも先に発生する。したがって、特に電荷密度の高いイオントラック中心部からはクーロン反発による二次イオン放出が先に発生し、単分子イオンや低サイズのクラスターイオンが放出される。イオントラック中心部から離れるに従ってクーロン反発放出に要する時間は大きくなり、最終的には衝撃波放出に要する時間との大小関係が逆転する。つまり、イオントラック周辺部からは衝撃波による二次イオン放出機構が機能し、高サイズ側になだらかな減少傾向を示すサイズ分布を形成する。これらの組み合わせにより、低サイズ側の急勾配の減少傾向と高サイズ側のなだらかな減少傾向の混在したクラスターイオンサイズ分布を示すと考えられる。

5.9 まとめ

本章では、液体分子線を標的として採用することで、荷電粒子線照射によって液体標的から放出される二次イオンの質量分析を可能とする新たな実験手法を確立したことについて報告した。

5.1 節では二次イオン質量分析の意義について述べ、これまで固体標的で確立されてきたトラック構造解析手法を、液体標的にも適用することを提案した。5.2 節では既存のスパッタリング機構を基に、二次イオンの持つ空間的情報, 時間的情報とイオントラックの関係を議論した。そして、二次イオンは空間的にはインフラトラック半径 $\sim 20 \text{ \AA}$ 以内, 時間的にはピコ秒オーダ以内の情報を持って放出されていることを示した。5.3 節では質量分析法の概要を述べるとともに、5.4 節以降で用いる飛行時間質量分析法の基礎的事項を説明した。5.4 節にて、筆者が新しく開発した実験手法のセットアップについて詳細を述べた。5.5 節では、開発した実験手法に関する理論的裏付け, 及び留意事項について述べた。液体分子線を標的として採用する場合、液体分子線標的から蒸発するガス分子の影響を考慮しなければならない。液体標的からの寄与の効率的収集, 蒸発したガス分子との衝突による飛行時間スペクトルの変化について理論的な定量評価を行い、分解片イオンの質量分離, クラスターイオンのサイズ分離が可能な手法であることを明らかにした。

5.6 節, 5.7 節では、それぞれエタノール液体分子線標的, 水液体分子線標的から放出される二次イオン質量スペクトルについて報告した。5.5 節で行った定量評価が妥当なものであることを確認するとともに、イオンの生成メカニズム, 及び放出メカニズムについて考察を

加えた。気体標的では主生成物となる解離片イオンが液体標的ではほとんど存在しないことから、液体標的内で超高速イオン-分子反応によるエネルギー緩和機構が存在することを提唱した。5.8 節では 5.6 節, 5.7 節で述べた実験結果を基にスパッタリングメカニズムについて議論を行った。その結果、(1) 低阻止能領域では衝撃波による二次イオン放出機構が働くこと、(2) 高阻止能領域ではクーロン反発による二次イオン放出が優先的に発生すること、(3) 二次イオン放出機構の優先度を判断する定量的基準としてイオントラック内のイオン密度に起因する時定数が適することを明らかにした。

以上の実験手法に関する理論的定量評価及び実験結果から、本手法はイオントラック構造の究明する有力なツールであると結論できる。今後は二次イオンエネルギー分析等により詳細な解析手法の適用が望まれる。

第 6 章

総括

6.1 液体標的の阻止能測定法の構築

液体分子線標的を用いた新たな阻止能測定法の開発を行い、液体分子線標的を通過してくる粒子のエネルギースペクトル、及び透過粒子の散乱角度分布の 2 つの測定データから、モリエール多重散乱理論を用いて液体分子線標的径、阻止能を導出する方法を構築した。

開発した手法を液体エタノール標的の高速プロトンに対する阻止能測定に適用した。その結果、液体エタノールのプロトンに対する阻止能は、慣用的に用いられている SRIM2008 の値よりも 10 % 大きく、入射エネルギー 2.0 MeV において 1.6×10^{-14} eV/cm²/molecule であった。本結果は液体エタノール標的のプロトンに対する世界初の阻止能測定例であり、今後理論計算との比較を通じた詳細な解析が望まれる

本研究では最も取り扱いが簡単な陽子線-液体エタノール標的衝突系を取り扱ったが、本手法の適用範囲はこの衝突系に限定されるものではない。本手法の適用可能範囲について検討し、標的直径と入射エネルギーを適切に選択することで水、エタノール、メタノールなど一般的な液体標的におけるブラッグピーク領域をカバーし得ることを明らかにした。例えば水標的のプロトンに対する阻止能を測定する場合においては、標的径を 9 μ m、入射エネルギーを 550 keV 以下とすることで測定可能である。

本手法は常温で液体であるものであればあらゆる液体標的に対して適用可能な手法であり、様々な液体の阻止能を同一の手法で系統的に測定することができる。また入射粒子についても加速器などに接続することでイオン種、エネルギー範囲を自由に選択することができる。このように、本研究では従来の阻止能測定法と比較して非常に汎用性の高い手法の開発に成功した。

6.2 液体標的の二次イオン質量分析法の構築

高速荷電粒子線が液体標的に入射したときに液体標的から放出される二次イオンを質量分析する新しい実験手法を開発した。液体標的として液体分子線標的を採用することで、本手法は初めて可能となった。液体分子線を標的として採用する場合、液体分子線標的から蒸発するガス分子の影響を考慮しなければならない。液体標的からの寄与の効率的収集、蒸発したガス分子との衝突による飛行時間スペクトルの変化について理論的な定量評価を行い、イオンの照射位置、チャンバー内及びドリフトチューブ内の真空環境を適切に管理することで分解片イオンの質量分離、クラスターイオンのサイズ分離が可能となることを示した。

開発した手法を用いて、エタノール液体分子線標的、及び水液体分子線標的に 2.0 MeV He^+ を照射する実験を行った。入射イオンの偏向時のイオン強度分布より、親イオン以下の質量のものは気体標的から放出されているものが支配的であるが、クラスターイオンについては液体標的から放出されていることを確認した。検出されるクラスターイオンは、正イオンの場合にはプロトン付加正イオン、負イオンの場合はプロトン脱離負イオンが支配的であった。前者は液体内でピコ秒程度の高速で進行するプロトン移行反応に由来し、後者は電子の溶媒和過程における水素原子脱離等に由来すると考えられる。また、気体標的では大半を占める分解片イオンを核とするクラスターイオンは検出されておらず、気体標的とは異なるエネルギー緩和過程を経ていることが確認された。

クラスターサイズ分布の特徴から、クーロン反発モデルや熱スパイクモデルはイオン放出メカニズムとして適さず、イオントラック内で発生する衝撃波による二次イオン放出という描像が成り立つという結論を得た。電離によって発生したイオンと標的分子間の超高速イオン-分子反応によって、電子系に付与されたエネルギーが運動エネルギーに変換され衝撃波を発生させると考えられる。一方、高阻止能領域では衝撃波による二次イオン放出に先立ちクーロン反発による二次イオン放出が発生していると予測される。これはクーロン反発による二次イオン放出と衝撃波による二次イオン放出は互いに競合するメカニズムであり、その時間スケール、時定数が低阻止能領域と高阻止能領域で異なることによる。クーロン反発による二次イオン放出時定数 τ_{CE} は電離密度に比例して短くなるのに対し、衝撃波による二次イオン放出時定数 τ_{SW} は電離密度に比例して長くなる。したがって阻止能が小さい領域では $\tau_{SW} < \tau_{CE}$ となり衝撃波による二次イオン放出が発生するのに対し、

阻止能が大きい領域ではその大小関係が逆転しクーロン反発による二次イオン放出が優先的に発生すると考えられる。

6.3 研究の意義と将来の展望

本研究では、液体標的と高速荷電粒子の衝突過程において、最初の過程であるエネルギー損失過程と、その後進行するイオントラック形成過程を解明するための実験手法の開発を行った。前者は液体標的の阻止能測定法であり、後者が二次イオン質量分析法である。

阻止能は衝突相互作用において最も初期の反応過程を表す物理量であり、同時にその後進展する過程の速度、反応の分岐、反応種の量を規定する。特に液体水標的の荷電粒子線に対する阻止能値は、医工学上最も重要なパラメータの1つである。本手法を用いることで、様々なエネルギー、様々なイオン種について系統的に阻止能値を測定することができ、荷電粒子線治療における治療効果の向上、放射線防護の最適化に貢献することが期待される。また、液体の阻止能を系統的に測定した実験データは皆無という現状を打破し、液体における phase effect の実験的データの蓄積と理論的裏付けの進展に資すると期待される。

二次イオンをプローブとしてイオントラック形成過程、イオントラック構造を解明する試みはこれまで固体標的に対して適用されてきた。今回その手法を新たに液体標的にも展開するための実験手法を開発することに成功した。二次イオンの放出メカニズムとして衝撃波モデルが適することを明らかにしたが、衝撃波が影響を与えるのはスパッタリング現象に限られるものではない。衝撃波はイオントラック内の化学反応、生成物の拡散などに影響を与え得る。また衝撃波による熱的ストレス、機械的ストレスも標的の分子に作用し、分子の構造変化も起こし得ると予想される。今後は衝撃波を発生させるイオントラック内のエネルギー密度やイオントラック内で生成されている二次粒子の収量などを詳細に調べていくことが課題である。

そのための改善案としては以下が挙げられる。

- (1) 気体標的から生成される二次イオン寄与の低減
- (2) 蒸発したガス分子と二次イオンの衝突による影響の低減
- (3) 高分解能化

(1) を解決する手法としては、ガラスキャピラリーを用いた入射ビームのマイクロビーム化が挙げられる。ガラスキャピラリーによるマイクロビーム化の最大のメリットは、ガラスキャピラリーを液体標的に 100 μm のオーダーで近づけること可能で、また入射ビームを”全

て”液体標的に照射させることが可能になる点である。気体からの寄与をゼロにすることは不可能であるが、この手法により気体の寄与と液体の寄与を同程度にすることが可能となる。(2)を解決する手法は、液体分子線径の小径化である。本研究では液柱径として 20 μm のものを用いたが、5 μm とすることで蒸発したガス分子の影響は 1/3 程度まで低減させることができる。したがって親イオン以下あるいは低次クラスターイオンであれば衝突回数を 1 以下に抑えることが可能となり、二次イオンの運動エネルギーの測定に道が開ける。衝撃波、あるいはクーロン反発のエネルギー密度を抽出し得る強力な手法と期待される。(3)は例えば照射による高分子の解離等を観測する上で必要となる。この場合、必ずしも静電場のリニア型を採用する必要は無く、反射型 TOF など高い分解能を発揮し得る質量分析計を搭載することで可能になる。以上 3 点の改良を施すことで、液体標的内における粒子のエネルギー分布や直接過程による高分子の解離など、イオントラック内の構造、反応をより詳細に解明することができるようになると考えられる。

参考文献

- [1] R. Cabrera-Trujillo, E. Deumens, Y. Öhrn, O. Quinet, and J. R. Sabin. *Physical Review A* **75**, 052702 (2007).
- [2] 藤本文範, 小牧研一郎 共編. “イオンビーム工学 イオン・固体相互作用編”. 内田老鶴園 (1995).
- [3] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, and E. L. Hubbard. *Physical Review* **156**, 353 (1967).
- [4] P. K. Haff. *Applied Physics Letters* **29**, 473 (1976).
- [5] R. H. Ritchie and C. Claussen. *Nuclear Instruments and Methods* **198**, 133 (1982).
- [6] R. Martinez, L. S. Farenzena, P. Iza, C. R. Ponciano, M. G. P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien, and E. F. da Silveira. *Journal of Mass Spectrometry* **42**, 1333 (2007).
- [7] 田畑米穂. “原子力工学シリーズ7 放射線化学”. 東京大学出版会 (1978).
- [8] R. Wilson. *Radiology* **47**, 487 (1946).
- [9] N. D. Wolf. <http://www.protons.com/BRAGG.HTM>.
- [10] A. J. Lomax. *The Cancer Journal* **15**, 285 (2009).
- [11] Proton Therapy Co-Operative Group. <http://ptcog.web.psi.ch/ptcentres.html>.
- [12] R. D. Macfarlane and D. F. Torgerson. *Physical Review Letters* **36**, 486 (1976).
- [13] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker. *Journal of Applied Physics* **36**, 3645 (1965).
- [14] A. Mozumder. *Advances in Radiation Chemistry* **1**, 1 (1969).
- [15] I. G. Kaplan and A. M. Mitrev. *Interaction of charged particles with molecular medium and track effects in radiation chemistry* in *Advances in Chemical Physics* **68**, 255 (1987).
- [16] 日本放射線化学会 編. “放射線化学のすすめ”. 学会出版センター (2006).

- [17] W. A. Wenzel and W. Whaling. *Physical Review* **87**, 499 (1952).
- [18] P. Bauer, W. Käferböck, and V. Nečas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **93**, 132 (1994).
- [19] ICRU Report 49, *Stopping powers and ranges for protons and alpha particles*. International Commission on Radiation Units and Measurements (1993).
- [20] H. G. D. Carvalho and H. Yagoda. *Physical Review* **88**, 273 (1952).
- [21] W. Neuwirth, U. Hauser, and E. Kühn. *Zeitschrift für Physik* **220**, 241 (1969).
- [22] A. Akhavan-Rezayat and R. B. J. Palmer. *Journal of Physics D* **13**, 1971 (1980).
- [23] A. K. M. M. Haque, A. Mohammadi, and H. Nikjoo. *Radiation Protection Dosimetry* **13**, 71 (1985).
- [24] H. Bichsel and T. Hiraoka. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **66**, 345 (1992).
- [25] *Topics in Applied Physics 110, Sputtering by Particle Bombardment*. edited by Rainer Behrisch and Wolfgang Eckstein. Springer (2006).
- [26] A. Hedin, P. Hakansson, B. U. R. Sundqvist, and R. E. Johnson. *Physical Review B* **31**, 1780 (1985).
- [27] D. Fenyo, A. Hedin, P. Hakansson, and B. U. R. Sundqvist. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **100**, 63 (1990).
- [28] 二宮啓. “高速重イオン照射による電子的スパッタリングの機構に関する研究”. 博士学位論文, 京都大学 (2004).
- [29] 余語覚文. “重イオン照射におけるフラレン薄膜からの二次粒子生成機構の研究”. 博士学位論文, 京都大学 (2005).
- [30] P. Iza, L. S. Farenzena, T. Jalowy, K. O. Groeneveld, and E. F. da Silveira. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **245**, 61 (2006).
- [31] P. Iza, L. S. Farenzena, and E. F. da Silveira. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **256**, 483 (2007).
- [32] A. Itoh, M. Kaneda, S. Sato, K. Ishii, and H. Tsuchida. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **245**, 76 (2006).
- [33] M. Kaneda, S. Sato, M. Shimizu, Z. He, K. Ishii, H. Tsuchida, and A. Itoh. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **256**, 97 (2007).
- [34] M. Shimizu, M. Kaneda, T. Hayakawa, Y. Iriki, H. Tsuchida, and A. Itoh. *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research B* **267**, 2667 (2009).
- [35] M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, A. Nishimura, Y. Iriki, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata, and A. Itoh. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **267**, 908 (2009).
- [36] M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, H. Tsuchida, and A. Itoh. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 144502 (2010).
- [37] H. Bethe. *Annalen der Physik* **5**, 325 (1930).
- [38] W. Thomas. *Die Naturwissenschaften* **13**, 627 (1925).
- [39] W. Kuhn. *Zeitschrift für Physik* **48**, 15 (1925).
- [40] F. Reiche and W. Thomas. *Zeitschrift für Physik* **34**, 510 (1925).
- [41] 井口道生. 日本物理学会誌 **22**, 196 (1967).
- [42] A. Mozumder, A. Chatterjee, and J. L. Magee. *Advances in Chemistry* **81**, 27 (1968).
- [43] N. Bohr. *Mathematisk-fysiske meddelelser* **18**, 8 (1948).
- [44] A. Mozumder. *The Journal of Chemical Physics* **60**, 1145 (1974).
- [45] A. Chatterjee. *Model and Structure of Heavy-Particle Tracks in Water*. Ph. D. Thesis, University of Notre Dame, (1972).
- [46] ICRU Report 60, *Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation*. International Commission on Radiation Units and Measurements (1998).
- [47] M. Dingfelder, D. Hantke, M. Inokuti, and H. G. Paretzke. *Radiation Physics and Chemistry* **53**, 1 (1998).
- [48] D. Emfietzoglou and M. Moscovitch. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **209**, 239 (2003).
- [49] P. Sigmund. in *Sputtering by Particle Bombardment 1*. R. Behrish, Springer-Verlag, Berlin, p.9 (1981).
- [50] P. Sigmund. *Physical Review* **184**, 383 (1969).
- [51] P. Sigmund. *Applied Physics Letters* **25**, 169 (1974).
- [52] H. H. Andersen and H. L. Bay. *Radiation Effects* **19**, 139 (1973).
- [53] H. H. Andersen and H. L. Bay. *Journal of Applied Physics* **46**, 2416 (1975).
- [54] R. E. Johnson, M. Pospieszalska, and W. L. Brown. *Physical Review B* **44**, 7263 (1991).
- [55] J. F. Ziegler. *SRIM2008*. available from <http://www.srim.org>.
- [56] W. L. Brown, W. M. Augustyniak, E. Simmons, K. J. Marcantonio, L. J. Lanzerotti,

- R. E. Johnson, J. W. Boring, C. T. Reimann, G. Foti, and V. Pirronello. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **198**, 1 (1982).
- [57] R. R. Lucchese. *The Journal of Chemical Physics* **86**, 443 (1987).
- [58] Y. Kitazoe, N. Hiraoka, and Y. Yamamura. *Surface Science* **111**, 381 (1981).
- [59] I. S. Bitensky and E. S. Parilis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **21**, 26 (1987).
- [60] W. L. Brown L. J. Lanzerotti, J. M. Poate, and M. Augustyniak. *Physical Review Letters* **40**, 1027 (1978).
- [61] W. L. Brown, M. Augustyniak, E. Brody, B. Cooper, L. J. Lanzerotti, A. Ramirez, R. Evatt, and R. E. Johnson. *Nuclear Instruments and Methods* **170**, 321 (1980).
- [62] R. E. Johnson. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **78**, 357 (1987).
- [63] M. Toulemonde, C. Dufour, Z. Wang, and E. Paumier. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **112**, 26 (1996).
- [64] E. M. Bringa and R. E. Johnson. *Surface Science* **451**, 108 (2000).
- [65] A. Hedin, P. Hakansson, P. Salepour, and B. U. R. Sundqvist. *Physical Review B* **35**, 7377 (1987).
- [66] L. Rehn, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, P. M. Baldo, and L. Funk. *Physical Review Letters* **87**, 207601 (2001).
- [67] H. Siegbahn and K. Siegbahn. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2**, 319 (1973).
- [68] W. Keller, H. Morgner, and W. A. Muller. *Molecular Physics* **58**, 1039 (1986).
- [69] M. L. Huber, A. Laesecke, and D. G. Friend. *NISTIR 6643, The Vapor Pressure of Mercury*. National Institute of Standards and Technology (2006).
- [70] M. Faubel, S. Schlemmer, and J-P. Toennies. *Zeitschrift für Physik D* **10**, 269 (1988).
- [71] M. Faubel, B. Steiner, and J. P. Toennies. *The Journal of Chemical Physics* **106**, 9013 (1997).
- [72] B. Winter, E. F. Aziz, U. Hergenhahn, M. Faubel, and I. V. Hertel. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 124504 (2007).
- [73] B. Winter, E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, N. Kosugi, and I. V. Hertel. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7130 (2008).

- [74] M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh. *Radiation Physics and Chemistry* **77**, 1265 (2008).
- [75] Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuno, Y. Suzuki, and T. Suzuki. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 3653 (2010).
- [76] F. Mafuné, Y. Takeda, T. Nagata, and T. Kondow. *Chemical Physics Letters* **199**, 615 (1992).
- [77] J. Kohno, F. Mafuné, and T. Kondow. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 9801 (1994).
- [78] F. Mafuné, J. Kohno, T. Nagata, and T. Kondow. *Chemical Physics Letters* **218**, 7 (1994).
- [79] F. Mafuné, Y. Takeda, T. Nagata, and T. Kondow. *Chemical Physics Letters* **218**, 234 (1994).
- [80] H. Matsumura, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 5861 (1995).
- [81] F. Mafuné, Y. Hashimoto, M. Hashimoto, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 13814 (1995).
- [82] F. Mafuné, J. Kohno, and T. Kondow. *Journal of the Chinese Chemical Society* **42**, 449 (1995).
- [83] F. Mafuné, J. Kohno, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 10041 (1996).
- [84] N. Horimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 10046 (1996).
- [85] F. Mafuné, J. Kohno, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 4476 (1996).
- [86] N. Horimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *Chemistry Letters* **26**, 159 (1997).
- [87] F. Mafuné, Y. Hashimoto, and T. Kondow. *Chemical Physics Letters* **274**, 127 (1997).
- [88] Y. Hashimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4295 (1998).
- [89] N. Horimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 9569 (1999).
- [90] N. Horimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**,

- 9540 (1999).
- [91] N. Horimoto, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 1900 (1999).
- [92] H. Matsumura, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 838 (1999).
- [93] N. Horimoto, J. Kohno, F. Mafuné, and T. Kondow. *Chemical Physics Letters* **318**, 536 (2000).
- [94] J. Kohno, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 243 (2000).
- [95] J. Kohno, F. Mafuné, and T. Kondow. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 1079 (2000).
- [96] T. Kondow and F. Mafuné. *Annual Review of Physical Chemistry* **51**, 731 (2000).
- [97] 社河内敏彦. “噴流工学 基礎と応用”. 森北出版 (2004).
- [98] W. Debler and D. Yu. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* **415**, 107 (1988).
- [99] Arthur M. Sterling and C. A. Sleicher. *Journal of Fluid Mechanics* **68**, 477 (1975).
- [100] R. P. Grant and S. Middleman. *AIChE Journal* **12**, 669 (1966).
- [101] S. Rayleigh. *The theory of sound vol.2*. Dover Pub., New York (1945).
- [102] 巽友正. “流体力学”. 培風館 (1982).
- [103] 日本化学会 編. “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”. 丸善 (2004).
- [104] 金田実. “液体分子線を用いたイオンビーム実験”. 特別研究報告, 京都大学 (2003).
- [105] N. E. Dorsey. *Properties of ordinary water-substance*. Reinhold (1940).
- [106] C. A. Angell, J. Shuppert, and J. C. Tucker. *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 3092 (1973).
- [107] G. S. Kell. *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**, 623 (1986).
- [108] D. Kivelson and G. Tarjus. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 6620 (2001).
- [109] M. Faubel and T. Kisters. *Nature* **339**, 527 (1989).
- [110] K. R. Wilson, B. S. Rude, J. Smith, C. Cappa, D. T. Co, R. . Schaller, M. Larsson, T. Catalano, and R. J. Saykally. *Review of Scientific Instruments* **75**, 725 (2004).
- [111] 林主税 編. “実験物理学講座 4 真空技術”. 共立出版 (1985).
- [112] S. Matteson, D. Powers, and E. K. L. M. Chau. *Physical Review A* **15**, 856 (1977).

- [113] T. Elsässer, R. Cunrath, M. Krämer, and M. Scholz. *New Journal of Physics* **10**, 075005 (2008).
- [114] R. Ishiwari, N. Shiomi, N. Sakamoto, and H. Ogawa. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **13**, 111 (1986).
- [115] G. Molière. *Zeitschrift Naturforschung* **2a**, 133 (1947).
- [116] G. Molière. *Zeitschrift Naturforschung* **3a**, 78 (1948).
- [117] H. A. Bethe. *Physical Review* **89**, 1256 (1953).
- [118] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids, vol. I*. Pergamon (1985).
- [119] J. E. Valdés and N. R. Arista. *Physical Review* **49**, 2690 (1994).
- [120] A. Akhavan-Rezayat and R. B. J. Palmer. *Journal of Physics E* **13**, 877 (1980).
- [121] D. F. Torgerson, R. P. Skowronski, and R. D. Macfarlane. *Biochemical and Biophysical Reserach Communications* **60**, 616 (1974).
- [122] R. E. Johnson and W. L. Brown. *Nuclear Instruments and Methods* **198**, 103 (1982).
- [123] N. H. Fletcher. *The chemical physics of ice*. The Cambridge University Press, Cambridge (1970).
- [124] P. U. Jepsen, U. Møller, and H. Merbold. *Optics Express* **15**, 14717 (2007).
- [125] G. A. Kenny-Wallace and C. D. Jonah. *The Journal of Physical Chemistry* **86**, 2572 (1982).
- [126] X. Shi, F. H. Long, H. Lu, and K. Eisenthal. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 6917 (1995).
- [127] W. Y. Beck and B. Grosswendt. *Radiation Protection Dosimetry* **126**, 93 (2007).
- [128] G. Jaffé. *Annalen der Physik* **42**, 303 (1913).
- [129] W. J. Moore 著 (藤代亮一 訳). “物理化学 第 4 版”. 東京化学同人 (1974).
- [130] J. H. Gross. *Mass Spectrometry: A Textbook*. Springer (2004).
- [131] M. Menat. *Canadian Journal of Physics* **42**, 164 (1964).
- [132] H. von Kogh and E. Lindholm. *Arkiv för Fysik* **9**, 123 (1960).
- [133] R. S. Mulliken. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 506 (1935).
- [134] C. S. Cummings II and W. Bleakney. *Physical Review* **58**, 787 (1940).
- [135] R. A. Friedel, J. L. Shultz, and Jr. A. G. Sharkey. *Analytical Chemistry* **26**, 926 (1956).
- [136] L. Friedman, F. A. Long, and M. Wolfsberg. *The Journal of Chemical Physics* **27**, 613

- (1957).
- [137] L. W. Sieck, F. P. Abramson, and J. H. Futrell. *The Journal of Chemical Physics* **45**, 2859 (1966).
- [138] J. M. S. Henis. *Journal of the American Chemical Society* **90**, 844 (1968).
- [139] M. V. Kosevich, G. Griza, O. A. Boryak, V. S. Shelkovsky, and K. Vékey. *Rapid communications in Mass Spectrometry* **11**, 1411 (1997).
- [140] M. V. Kosevich, G. Griza, O. A. Boryak, V. S. Shelkovsky, and K. Vékey. *Journal of Mass Spectrometry* **33**, 843 (1998).
- [141] M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, and E. Illenberger. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 3424 (2007).
- [142] B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, and M. Allan. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 3163 (2007).
- [143] T. Matsuo, T. Tonuma, H. Kumagai, and H. Tawara. *The Journal of Chemical Physics* **101**, 5356 (1994).
- [144] V. M. Collado, L. S. Farenzena, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira, and K. Wien. *Surface Science* **569**, 149 (2004).
- [145] J. Fedor, P. Cicman, B. Coupier, S. Fell, M. Winkter, K. Gluch, J. Husarik, D. Jaksch, B. Farizon, N. J. Mason, P. Scheler, and T. D. Märk. *Journal of Physics B* **39**, 3935 (2006).
- [146] M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, and E. Recknagel. *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 2601 (1987).
- [147] G. A. Grieves, N. Petrik, J. Herring-Captain, B. Olanrewaju, A. Aleksandrov, R. G. Tonkyn, S. A. Barlow, G. A. Kimmel, and T. M. Orlando. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 8359 (2008).
- [148] W. T. Huntress Jr. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **33**, 495 (1977).

1.1	ブラッグピーク効果 (Bragg peak effect) [9]	7
1.2	イオントラック (ion track) 構造 [12]	8
1.3	液体への高速荷電粒子線照射により発生する事象とその時間スケール [16]	10
2.1	高速荷電粒子線衝突による水分子からの放出二次電子エネルギー分布 [48]	22
2.2	低速イオン照射によるスパッタリング機構 [49]	23
2.3	SRIM2008 による He イオンに対する液体水標的の阻止能 [55]	25
2.4	高速イオン入射によるスパッタリング機構 [56]	26
3.1	液体分子線の実物写真	32
3.2	液体噴流における噴出速度と分裂長さの関係を示す”stability curve” [99] .	34
3.3	液滴から連続流への遷移条件を示す概略図	36
3.4	水液体分子線の流量条件	38
3.5	エタノール液体分子線の流量条件	38
3.6	水液体分子線の分裂長さ	39
3.7	エタノール液体分子線の分裂長さ	40
3.8	水液体分子線の温度変化	44
3.9	エタノール液体分子線の温度変化	45
3.10	水液体分子線表面の蒸気圧変化	46
3.11	エタノール液体分子線表面の蒸気圧変化	47
4.1	従来型阻止能測定法の一例 [114]	53
4.2	液体分子線標的透過粒子の典型的なエネルギースペクトル	54
4.3	粒子の入射位置と液体標的内の透過距離の関係	55

4.4	入射粒子のエネルギーと透過粒子のエネルギーの関係を示す概略図	56
4.5	散乱角度分布に関する座標系 (実験室系)	58
4.6	標的径 $20\ \mu\text{m}$, 表面蒸気圧 1 Torr の場合の入射粒子に対するガス標的厚さ	65
4.7	阻止能測定の実験セットアップ概念図	67
4.8	阻止能測定の回路系	68
4.9	液体分子線標的透過後の散乱粒子のエネルギースペクトル	69
4.10	液体分子線標的透過後の散乱粒子の角度分布	70
4.11	式 (4.66) に基づくフィッティングパラメータの最適化	70
4.12	阻止能測定結果と先行文献の比較 [23, 120]	71
4.13	入射粒子の透過確率を示す模式図	72
4.14	阻止能測定可能領域に関する概念図	73
4.15	本解析手法の適用範囲を示す模式図	74
4.16	阻止能測定領域と特性散乱角の関係	75
5.1	高速荷電粒子線照射時に誘起される電場の模式図	82
5.2	エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出フラックス	86
5.3	エタノール液体分子線標的からの二次イオン放出フルエンスの距離依存性	86
5.4	水液体分子線標的からの二次イオン放出フラックス	87
5.5	水液体分子線標的からの二次イオン放出フルエンスの距離依存性	87
5.6	典型的なりニア飛行時間型質量分析器	91
5.7	飛行時間測定におけるビームライン概略図	93
5.8	飛行時間測定における衝突チャンバーセットアップ概略図	94
5.9	飛行時間質量分析計の電位構成を示す概略図	95
5.10	飛行時間測定における信号回路系の概略図	97
5.11	メッシュ引出電極を使用した場合の二次イオン質量スペクトル	98
5.12	蒸発したガス分子との衝突による二次イオン生成	99
5.13	検出領域幅を固定した場合の、気相と液相の飛行時間スペクトルへの寄与 比率	101
5.14	入射ビーム幅を固定した場合の、気相と液相の飛行時間スペクトルへの寄 与比率	102
5.15	二次イオン多重散乱における散乱角を示す模式図	105

5.16	加速部の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響 (エタノール標的の場合)	112
5.17	加速部の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (エタノール標的の場合)	113
5.18	加速部の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響 (水標的の場合)	114
5.19	加速部の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (水標的の場合)	115
5.20	ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響 (圧力 1×10^{-5} Torr の場合)	116
5.21	ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (圧力 1×10^{-5} Torr の場合)	117
5.22	ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン飛行時間分布への影響 (圧力 1×10^{-4} Torr の場合)	118
5.23	ドリフトチューブ内の残留ガスによる二次イオン質量分解能への影響 (圧力 1×10^{-4} Torr の場合)	119
5.24	エタノール液体分子線標的からの二次正イオン質量スペクトル	121
5.25	入射ビーム走査による二次イオン強度変化	122
5.26	エタノール液体分子線標的からの二次正イオン質量スペクトル (低質量側)	123
5.27	エタノール液体分子線標的からの二次正イオン質量スペクトル	124
5.28	エタノール液体分子線標的からの二次負イオン質量スペクトル	126
5.29	エタノールへの解離性電子付着 [141]	127
5.30	水液体分子線標的からの二次負イオン質量スペクトル	129
5.31	水液体分子線標的からの二次負イオン質量スペクトル (高質量側)	130
5.32	水分子への解離性電子付着 [145]	131
5.33	水クラスターへの解離性電子付着 [146]	132
5.34	エタノール液体分子線標的と固体エタノール標的からのクラスターイオンサイズ分布の比較 [83, 139, 140]	133
5.35	クラスターイオンサイズ分布の標的溫度依存性 (液体エタノール標的)	134
5.36	水液体分子線標的と氷標的からのクラスターイオンサイズ分布の比較 [143, 144]	136
5.37	氷標的からのクラスターイオンサイズ分布 [144]	137
5.38	クーロン反発モデル, 及び衝撃波モデルにおける二次イオン放出時定数	139

表目次

1.1	凝集体と高速荷電粒子の衝突相互作用に関わる時間スケール [14, 15] . . .	9
3.1	液体の水, エタノールの流体力学的物性値	37
4.1	本解析手法の適用可能範囲	76
5.1	代表的な質量分析法とその測定原理 [130]	89
5.2	質量分析計に関する各種パラメータ	96
5.3	エタノールのイオン化ポテンシャル [132]	121

発表一覧

発表論文

1. "Positive and negative cluster ions from liquid ethanol by fast ion bombardment"
M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, Y. Iriki, H. Tsuchida and A. Itoh
The Journal of Chemical Physics **132**, 144502 (2010)
2. "Stopping cross sections of liquid water for MeV energy protons"
M. Shimizu, M. Kaneda, T. Hayakawa, H. Tsuchida and A. Itoh
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **267**, 2667-2670 (2009)
3. "Mass Spectrometric study of collision interactions of fast charged particles with water and NaCl solutions"
M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, A. Nishimura, Y. Iriki, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata and A. Itoh
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **267**, 908-911 (2009)
4. "Energy loss and small angle scattering of swift protons passing through liquid ethanol target"
M. Kaneda, S. Sato, M. Shimizu, Z. He, K. Ishii, H. Tsuchida and A. Itoh
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **256**, 97-100 (2007)
5. "Energy loss of swift protons in water and ethanol"
A. Itoh, M. Kaneda, S. Sato, K. Ishii, and H. Tsuchida
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **245**, 76-79 (2006)

国際学会および国際シンポジウム

1. "Measurements of stopping cross sections of liquid water for fast protons and helium ions"
M. Shimizu, T. Hayakawa, M. Kaneda, H. Tsuchida and A. Itoh
26th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Michigan,
July 22-28 (2009)
2. "Stopping cross sections of liquid water for MeV energy protons"
M. Shimizu, M. Kaneda, T. Hayakawa, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata, and A. Itoh
23rd International Conference on Atomic Collisions in Solids, South Africa,
August 17-22 (2008)
3. "Mass spectrometric study of collision interactions of fast charged particles with water and NaCl solutions"
M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, A. Nishimura, Y. Iriki, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata and A. Itoh
7th international Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, Lyon, June 2-5 (2008)
4. "Energy loss and small angle scattering of swift protons passing through liquid ethanol target"
M. Kaneda, S. Sato, M. Shimizu, Z. He, K. Ishii, H. Tsuchida and A. Itoh
22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids, Berlin, July 21-26 (2006)
5. "Experimental study of collision interactions between fast ions and liquid targets in a vacuum condition"
M. Kaneda, M. Shimizu, S. Satoh, Z. He, K. Ishii, H. Tsuchida and A. Itoh
China-Japan Crossover Science Symposium 2005, Beijing, October 13-16
6. "Energy loss of swift protons in liquid water"
A. Itoh, M. Kaneda, S. Sato, K. Ishii, and H. Tsuchida
6th international Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt, May 27-31 (2005)

国内学会および国内シンポジウム

1. ”液体分子線法を用いた MeV エネルギー領域荷電粒子線の阻止断面積測定”
早川智之，清水森人，金田実，土田秀次，今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会 立教大学 2009 年 3 月
2. ”MeV エネルギー領域陽子線に対する液体標的の阻止断面積測定 III”
清水森人，早川智之，金田実，土田秀次，今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本物理学会 2008 年秋季大会 岩手大学 2008 年 9 月
3. ”高速荷電粒子照射による液体標的からの二次イオン放出 IV”
金田実，菊池優，西村和茂，清水森人，早川智之，入来仁隆，西村荒雄，土田秀次，
今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本物理学会 2008 年秋季大会 岩手大学 2008 年 9 月
4. ”高速荷電粒子線に対する液体水標的の阻止能測定”
清水森人，早川智之，金田実，土田秀次，今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本原子力学会 2008 年春の年会 大阪大学 2008 年 3 月
5. ”MeV エネルギー領域陽子線に対する液体標的の阻止断面積測定 II”
清水森人，金田実，早川智之，西村荒雄，土田秀次，今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会 近畿大学 2008 年 3 月
6. ”高速荷電粒子照射による液体標的からの二次イオン放出 III”
金田実，清水森人，早川智之，入来仁隆，西村荒雄，土田秀次，今井誠，柴田裕実，
伊藤秋男
日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会 近畿大学 2008 年 3 月
7. ”高速荷電粒子線照射による液体標的からの二次イオン放出 II”
金田実，清水森人，入来仁隆，水野智也，土田秀次，今井誠，柴田裕実，伊藤秋男
日本物理学会 2007 年第 62 回年次大会 北海道大学 2007 年 9 月

8. ”MeV エネルギー領域陽子線に対する液体標的の阻止断面積測定”

清水森人, 金田実, 西村荒雄, 早川智之, 入来仁隆, 土田秀次, 伊藤秋男

日本物理学会 2007 年第 62 回年次大会 北海道大学 2007 年 9 月

9. ”高速荷電粒子線照射による液体標的からの二次イオン放出”

金田実, 清水森人, 入来仁隆, 何志文, 土田秀次, 今井誠, 柴田裕実, 伊藤秋男

日本物理学会 2007 年春季大会 鹿児島大学 2007 年 3 月

10. ”真空内液体標的によるブラッグピーク領域の衝突反応素過程の解明に向けて”

金田実, 清水森人, 何志文, 入来仁隆, 水野智也, 石井邦和, 土田秀次, 伊藤秋男

フォーラム 21 「イオンビームを用いた物理とその応用」 奈良女子大学 2007 年 1 月

11. ”液体標的-高速陽子線衝突における微小角散乱角度分布”

金田実, 清水森人, 佐藤真一郎, 何志文, 石井邦和, 土田秀次, 伊藤秋男

日本物理学会 2006 年第 61 回年次大会 愛媛大学/松山大学 2006 年 3 月

12. ”高速陽子イオンと水溶液標的との衝突におけるエネルギー損失と二次イオン放出”

伊藤秋男, 金田実, 清水森人, 土田秀次

第 6 回 「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会 京都大学 2005 年 12 月

13. ”液体-イオンビーム衝突過程における二次生成イオンの測定”

金田実, 佐藤真一郎, 石井邦和, 土田秀次, 真船文隆, 河野惇也, 伊藤秋男

日本物理学会 2004 年秋季大会 青森大学 2004 年 9 月

14. ”液体分子線の高速イオン照射におけるエネルギースペクトル”

石井邦和, 金田実, 佐藤真一郎, 土田秀次, 真船文隆, 河野惇也, 伊藤秋男

日本物理学会 2004 年秋季大会 青森大学 2004 年 9 月

15. ”液体分子線を標的とするイオンビーム実験”

金田実, 埜幸宏, 石井邦和, 真船文隆, 河野惇也, 伊藤秋男

日本物理学会 2004 年第 59 回年次大会 九州大学 2004 年 3 月

16. ”液体分子線を用いたイオン照射実験 I”

埜幸宏, 金田実, 石井邦和, 吉田紘二, 河野惇也, 真船文隆, 伊藤秋男

日本物理学会 2003 年秋季大会 岡山大学 2003 年 9 月

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伊藤秋男教授のご指導のもと研究成果をまとめたものです。研究の遂行にあたり多くの方々のご助力，ご助言を頂きましたことに御礼申し上げます。

指導教官である伊藤秋男教授には本研究の全般にわたりご指導を頂きました。謹んで御礼申し上げます。

土田秀次准教授には本研究の実施にあたり、多くのご助力を賜りました。心より感謝申し上げます。功刀資彰教授には本論文を纏めるにあたり、有益なご助言，ご指摘を数多く賜りました。心より謝意を表します。

間嶋拓也助教，石井邦和助教（現所属：奈良女子大学理学部物理科学科）には先輩あるいは指導者として実験の全般にわたり一から手解きを頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。今西信嗣名誉教授，神野郁夫教授，柴田裕実准教授，松尾二郎教授，今井誠助教には折に触れて貴重なご助言を頂きました。謹んで感謝申し上げます。内藤正裕技官には実験装置の製作など多くのご助力を頂きました。また、退官された吉田紘二助手，法沢恵造技官には実験の実施にあたり多くのご助力を賜りました。心より感謝の意を申し上げます。

先輩である埴幸宏氏とは共に本研究テーマの立ち上げに取り組みました。また後輩である清水森人氏には研究の遂行，進展に多大なご協力を頂きました。心より謝意を表します。同期である水野智也氏，中田由彦氏とは学部生から博士課程の長きにわたり苦楽を共にしました。また、先輩である二宮啓氏，余語覚文氏には日頃よりご指導を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。後輩である入来仁隆氏，佐藤真一郎氏，早川智之氏，西村荒雄氏には本研究の実施に協力いただきました。ここに謝意を表します。先輩として満足な指導はできませんでしたが、少しでも糧になっているものがあれば幸いです。

最後に、私をここまで育て上げ、私の大学生活，研究生活を温かく見守ってくれた両親，兄姉に心より感謝の意を申し上げます。本当にありがとうございました。

Energy loss and small angle scattering of swift protons passing through liquid ethanol target

M. Kaneda ^{a,*}, S. Sato ^a, M. Shimizu ^a, Z. He ^a, K. Ishii ^b, H. Tsuchida ^c, A. Itoh ^a

^a Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

^b Department of Physics, Nara Women's University, Nara 630-8506, Japan

^c Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Available online 5 January 2007

Abstract

We have measured energy and angular distributions of fast protons passing through an ethanol liquid jet target. By applying the Molière's theory of multiple scattering, we reproduced successfully our experimental results of energy and angular distributions and found that the Molière's theory is useful for the prediction of energetic proton and heavy ion deflection in liquid materials. Moreover, we compared stopping powers obtained from our experiment with SRIM2003 and found an about 10% discrepancy between them. The present method can become a powerful tool for the measurement of particle stopping in liquids and the other collision interactions.

© 2007 Published by Elsevier B.V.

PACS: 34.50.Bw

1. Introduction

Collision phenomena between fast ions and liquid materials have a wide range of interests such as astronomy, atmospheric science, life science, biology, and charged particle cancer therapy [1–5]. In particular, the charged particle cancer therapy has been recognized as a powerful tool due to the Bragg peak effect, which serves a sharp dose distribution in a human body [6]. In addition, as the major component of the human body is liquid water, study of collision interaction of fast ions with liquid materials is fundamentally important to predict biological reactions in the radiation cancer therapy.

To date, a number of collision experiments for various targets have been done on the stopping and range, secondary ion emission, secondary electron emission, and various inelastic cross sections [7–11]. Among various quantities concerning collision interactions, energy loss of a projectile is one of the most important quantities for the estimation

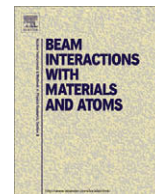
of the magnitude of radiation damage. This is because the energy loss means a total energy transfer during continuous collision interactions [12]. Furthermore, it is well-known that the physical nature of medium appears clearly in stopping cross sections [8,12]. Hence, investigation of the stopping cross section in liquid targets is helpful for detailed understanding of phase effects. However, in most of these experiments, vapor and solid targets have been mainly studied and liquid targets have scarcely been investigated so far. Upon the background mentioned above, we developed and operated a new experimental approach to measure the energy loss and other collision interactions such as secondary from emission in liquid targets [13]. In this paper, we report preliminary experimental and theoretical results for a few MeV proton stopping in a liquid ethanol target.

2. Experimental

The experiment was carried out at QSEC heavy ion accelerator facility of Kyoto University. Fig. 1 shows a schematic drawing of our collision chamber consisting of

* Corresponding author.

E-mail address: m-k@nucleng.kyoto-u.ac.jp (M. Kaneda).



Mass spectrometric study of collision interactions of fast charged particles with water and NaCl solutions

M. Kaneda ^{a,*}, M. Shimizu ^a, T. Hayakawa ^a, A. Nishimura ^a, Y. Iriki ^a, H. Tsuchida ^b,
M. Imai ^a, H. Shibata ^a, A. Itoh ^{a,b}

^a Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

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

ARTICLE INFO

Available online 7 February 2009

PACS:
82.80.Rt

Keywords:
Sputtering
Liquid water
Clusters
Secondary ion mass spectrometry

ABSTRACT

A new experimental technique has been developed for the investigation of secondary particle emission from liquid targets resulting from collision interactions with fast charged particles. Secondary ion mass spectra are presented for the first time for liquid water and 0.1 M, 1 M and 5 M NaCl aqueous solutions bombarded by 2.0 MeV He⁺ ions. The mass spectra exhibit a series of negative cluster ions of the form of X_mY_nR[−], where X and Y stand for neutral molecules such as H₂O, NaCl and NaOH and R[−] stands for a negative charged ion such as O[−], OH[−] and Cl[−]. Intensities of negative ions are found to change significantly as a function of the concentration. The results imply evidently that the cluster structure in liquid targets changes drastically depending on the abundance of NaCl in solutions.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Interaction of ionizing radiations with water is a subject receiving an increasing attention in various fields such as astronomy, atmospheric science, life science, biology and charged particle cancer therapy [1–5]. Particularly, the charged particle cancer therapy is recognized as a powerful tool owing to the so-called Bragg peak effect, resulting in a sharp dose distribution in a particular depth of tumors. In fact, a growing number of particle therapy facilities are available worldwide.

As liquid water is the major component of a human body, investigation of collision interactions of fast charged particles with liquid water and aqueous solutions is of great importance to achieve accurate understanding of physical, radiochemical and biological reactions. To date, however, experimental researches using liquid water are limited to studies of stopping range and water radiolysis and measurements, like this work, of secondary particles have not yet been done. This is mainly due to the experimental difficulty of achieving a sufficiently good vacuum condition. Although it is obvious that secondary particles such as electrons and ions are supposed to play important roles in various biological reactions, e.g. single- and double-strand breaks, almost no investigations have been made so far. In order to achieve a breakthrough in this

research field, we developed a new experimental method to measure secondary particles emitted from various liquid targets. In this work, we report for the first time experimental results of mass distributions of secondary ions emitted from liquid water and NaCl aqueous solution targets bombarded by 2.0 MeV He⁺ ions.

2. Experimental

The experiment was carried out at QSEC (Quantum Science and Engineering Center) heavy ion accelerator facility of Kyoto University. Fig. 1 shows a schematic drawing of our collision chamber, which consists of a liquid jet target source, a liquid-nitrogen cold trap and a time-of-flight (TOF) secondary ion mass spectrometry system.

Liquid jet targets were produced by essentially the same method as described in [6–9]. The liquid jet target was prepared by injection of liquid water and 0.1 M, 1.0 M and 5.0 M NaCl aqueous solutions through a 20 μm super-fine nozzle (MUSASHI Engineering, Inc.) into the center of a collision chamber. Taking account of the liquid jet stability and vacuum condition in the collision chamber, the flow rate was kept 0.5 ml/min. The collision chamber was evacuated by a 1200 l/s diffusion pump. In addition, the liquid jet was trapped by a liquid nitrogen cold trap at a position of about 6.0 cm downstream from the injection nozzle to keep a good vacuum condition. An ambient pressure during injection of liquid jets was kept below 1.0×10^{-4} Torr.

* Corresponding author. Tel./fax: +81 75 753 5821.

E-mail address: m-k@nucleng.kyoto-u.ac.jp (M. Kaneda).

Positive and negative cluster ions from liquid ethanol by fast ion bombardment

M. Kaneda,¹ M. Shimizu,¹ T. Hayakawa,¹ Y. Iriki,¹ H. Tsuchida,² and A. Itoh^{1,2,a)}

¹Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, 606-8501 Kyoto, Japan

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

(Received 16 March 2009; accepted 28 February 2010; published online 8 April 2010)

Secondary ion mass spectra have been measured for the first time for a liquid ethanol target bombarded by 2.0 MeV He⁺ ions. Positive and negative ion spectra exhibit evidently a series of cluster ions of the forms [(EtOH)_nH]⁺ and [(EtOH)_n-H]⁻, respectively, in addition to light fragment ions from intact parent molecules. It was found that these cluster ions are produced only from liquid phase ethanol. Both positive and negative secondary ion spectra show similar cluster size distributions with almost the same decay slope. We also present for the first time the cluster ion distribution emitted from the liquid at different liquid temperatures. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3367767]

I. INTRODUCTION

The study of collision interactions of fast charged particles with solid and liquid materials is important to achieve precise understanding of radiation effects induced in matter.^{1–6} In a fast ion impact, electronic excitation of target atoms is the predominant energy transfer process, and it may cause significant ionization in the target, leading to the emission of secondary particles from a target surface known as the sputtering. The sputtering phenomena have been extensively investigated to date by means of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS).⁷ Nevertheless, it should be pointed out that most TOF-SIMS experiments have been limited to solid targets, and little is known about collision interactions involving liquid targets such as water, aqueous solutions, and alcohols. Investigation using actual liquid materials is undoubtedly essential to obtain direct information about surface and inner structures of liquids, as demonstrated in laser-liquid experiments.^{8–11}

For the purpose of full understanding of collision interactions in liquid, we developed recently a new experimental apparatus of accessing volatile liquid targets in vacuum using a technique of liquid molecular beam.^{12–14} New experimental data relevant to stopping power and TOF-SIMS have been obtained for the first time for water, ethanol, and NaCl solutions.¹⁵ For instance, in TOF-SIMS measurements for NaCl solutions, we found that the mass spectra are dominated by a series of cluster ions with intensities varying strongly depending on the concentration of NaCl in the solutions.

In this work we extend TOF-SIMS investigation to liquid ethanol C₂H₅OH, abbreviated to EtOH hereafter, bombarded by 2.0 MeV He⁺ ions. This is because the liquid ethanol, as one of the most popular polar solvents, has been considerably investigated in radiochemistry by means of radiolysis or high pressure mass spectrometry, and various ion-molecule reactions are well understood.^{16–24} In addition, as

the freezing point of ethanol is relatively low (158.65 K), the liquid molecular beam technique allows one, in principle, to investigate the temperature dependence of radiation effects in a broad range of the liquid temperature. Discussion is given on the formation and emission mechanisms of positive and negative secondary ions. Present results are compared with those obtained by UV lasers¹⁰ and with solid ethanol data obtained by keV ion impacts.^{25,26}

II. EXPERIMENT

The experiment was performed at the Quantum Science and Engineering Center heavy ion accelerator facility of Kyoto University. Figure 1 shows a schematic drawing of our collision chamber consisting of a liquid beam target source, a liquid nitrogen cold trap, and a TOF-SIMS system. A liquid beam target of ethanol (High-performance liquid chromatography grade, 99.5 vol. %) was produced by essentially the same method as described in previous papers.^{8–15} The liquid beam from an infusion pump designed for a liquid chromatography was injected vertically through a superfine nozzle (MUSASHI Engineering, Inc.) of 20 μm in diameter into the center of the collision chamber. The liquid injection

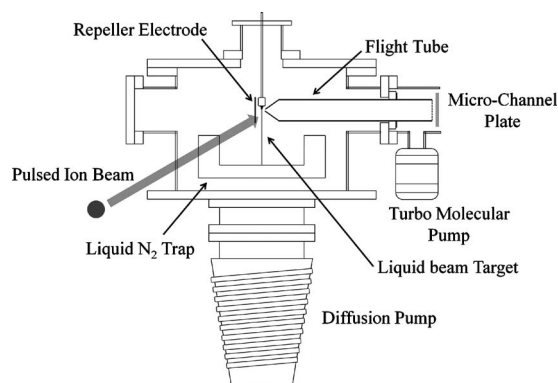


FIG. 1. A schematic of experimental setup consisting of a liquid jet target source, a liquid N₂ cold trap, and a TOF mass spectrometry system. The flight tube entrance has an aperture of 1.0 mm in diameter.

a)Electronic mail: itoh@nucleng.kyoto-u.ac.jp.