

真空内微小液滴への重イオン照射システムの開発：  
重イオン誘起反応の質量分析学的研究

京都大学 大学院工学研究科 間嶋 拓也\*

A new experimental system that enables mass spectrometric studies of secondary ions emitted from microdroplet surfaces has been developed to investigate the complex reaction processes induced by MeV-energy heavy ions on liquid surfaces. In particular, coincidence measurements with forward-scattered ions provide a systematic and comprehensive analysis of the positive and negative secondary ions. In addition, the penetration length of projectile ions in droplet targets was evaluated from the amount of energy loss of the forward-scattered ions. The results propose the existence of unknown “submicron effects”, such as variation in the mass distribution and kinetic energy of secondary ions in the submicron scale. This review article presents a detail of the experimental system and examples of the results demonstrated with ethanol droplets.

**Keywords:** fast heavy ion, microdroplet, secondary ion emission, TOF mass spectrometry, submicron effect

## 1 はじめに

MeV エネルギーの高速重イオンビームは高 LET (linear energy transfer) 放射線とされ、電子線や X 線・ $\gamma$  線などの低 LET 放射線とは異なる照射効果を引き起こすとされている。自然界では、放射性同位元素からの  $\alpha$  線や、宇宙線に含まれる重イオンがあり、物質や生物に破壊的な影響を与え得る<sup>1,2)</sup>。また、その特徴を積極的に利用した重粒子線がん治療が実用化され、普及してきている。しかし、高速重イオン照射によって物質中で引き起こされる原子分子レベルの反

応初期過程は依然としてブラックボックスといえる。重イオンが物質中を通過すると、その飛跡に沿って 100 eV/nm-keV/nm オーダーの大きなエネルギーが標的の電子系に付与される。それにより飛跡の中心部では、高密度に多重電離や多電子励起の発生が可能となり、さまざまな反応チャンネルの可能性が開く。激しい物理化学的な反応が複雑に進行すると考えられるため、理論的な予測も難しく、また実験での測定にも課題が多い。そのため、他の放射線と同様に古くから研究が行われているが、その反応過程の理解は遅れている。放射線科学における基礎研究の中でも取り残された課題の一つといえる。

最近では、放射線効果を評価するためのボトムアップ研究として、モンテカルロシミュレーションの開発が加速している<sup>3,4)</sup>。ここでは、計算モデルの構築とその具体的な組み込みのために、反応過程の微視的な理解と定量的なデータが不可欠である。その意味でも、反応素過程の研究の重要性は増している。高速重イオンによる反応は、おそらく低 LET 放射線による反応とは質的に異なり、その単純な拡張や重ね合わせでは記述できない。したがって、まずは現象を正しく理解するために、原子分子レベルの、より直接的な実験データの取得が重要と考える。

我々は、その反応初期過程の情報を得る手段の一つとして、表面からの二次イオン放出過程に着目している。二次イオン放出は、重イオントラック内で起こる分子反応のプローブとしても長く研究されてきた<sup>5,6)</sup>。二次イオン放出の時間スケールは、ピコ秒からサブナノ秒のオーダーと考えられるため、その時間スケールで生成されるイオン種の知見が得られる。特に、質量分析法の適用によって、分光などによる同定が難しい多種多様な多重分解片や生成物イオン種を網羅的に分析できる点は、重イオン衝突にともなう生成物の分析において有利な点である。さらに、二次イオンの運動エネルギーや放出方向を知ることによって、反応ダイナミクスや重イオントラックの特性に関する知見も得られ

Heavy-ion irradiation of microdroplets in vacuum: Mass spectrometric study of heavy-ion induced reactions  
Takuya MAJIMA\* (Kyoto University),  
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄  
TEL: 0774-38-3972, E-mail: majima@nucleng.kyoto-u.ac.jp

る。しかし、二次イオンの分析には高真空環境が必要となるため、揮発性の液体標的への適用は難しかった。我々の研究室では、その実現のために、新しい実験技術の開発が行われてきた。これまでに、液体分子線を標的としたシステムが開発され、水、エタノール、生体分子を溶解させた水溶液などの液体表面からの二次イオン質量分析に成功している<sup>7-10</sup>。

これに加えて最近、液体標的に対する二次イオン質量分析を可能にする別のアプローチとして、微小液滴を用いた実験システムを開発した<sup>11-13</sup>。液滴標的は、液体分子線と比較すると個々の試料の状態や衝突位置に不明な点が残るが、投入する液体量の減少により真空環境が改善され、検出感度や精度が向上する利点がある。生成イオンの精密な分析や放出ダイナミクスの解析も可能になり、液体分子線と相補的な結果が期待できる。

また液滴を用いるもう一つのねらいは、ナノスケールでの反応過程の観測である。ナノ粒子やナノ構造体へのイオンビーム照射の研究は、ナノ材料や放射線増感剤の制御<sup>14</sup>などの応用だけでなく、ナノスケールの局所的な衝突相互作用の研究にも有用である<sup>15</sup>。現在の技術では、サイズ制御されたナノ液滴を孤立標的として用意することはまだ難しいが、後述する前方散乱イオンコインシデンス法によって、サブミクロン領域での反応の変化の様子が見え始めている。

本解説では、開発した真空内液滴への照射システムの詳細と、最初に行ったエタノール液滴に対する代表的な結果を紹介する。エタノールは、水酸基や炭素-炭素結合、分子間水素結合などの重要な要素が多く含まれており、複数の分子を混ぜることなく、解離や分子間反応の情報を豊富に得ることができる。取り扱いが容易であることもあり、最初のモデル分子として位置付けて測定を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 微小液滴の生成と高真空槽への導入

微小液滴の生成手法として、これまでに以下の3種類の方法を用いた。

1. ピエゾ素子付きノズル
2. 気体力学仮想ノズル
3. 超音波霧化法

いずれも、大気圧下で生成した液滴を、直径が数  $100\ \mu\text{m}$  の微小な穴から真空槽に取り込む構成となる。現在は、3番目の超音波霧化法を採用することで落ち着い

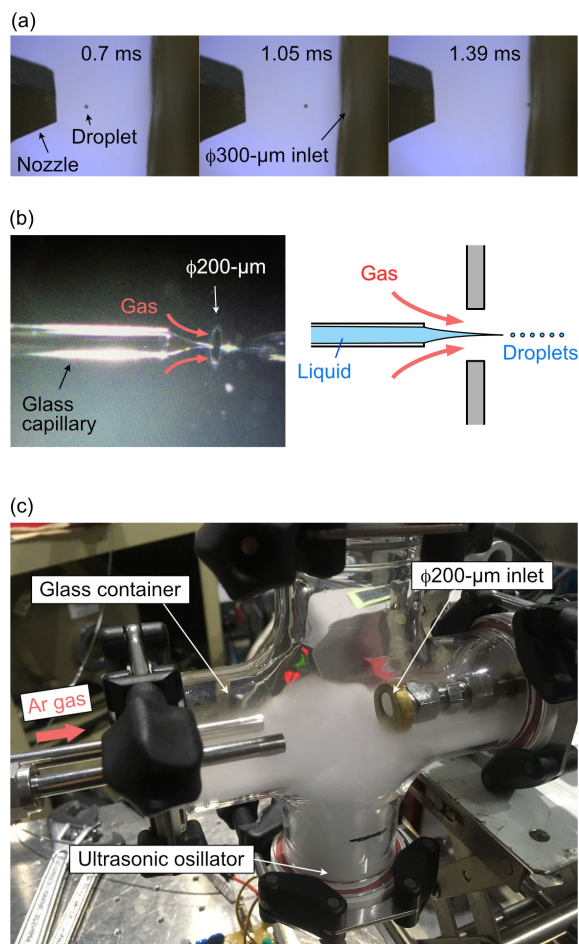


Figure 1. (a) Images of droplets ejected from the piezoelectric nozzle and introduced into the vacuum chamber. (b) An image and an illustration of a thin liquid jet being introduced into the vacuum chamber from the glass capillary. (c) A photo of a fog containing droplets generated in a glass 4-way cross by the ultrasonic atomization method.

ているが、参考のために他の2つの手法の特徴と、それらの利用の経緯についても以下に紹介する。

ピエゾ素子付きノズルは、外部からの電気信号でピエゾ素子を駆動して液滴を吐出させる仕組みのため、吐出タイミングを正確に制御できる。また、吐出される液滴のサイズも均一という利点がある。すでにレーザーと組み合わせた実験が報告されており、たとえば、気化が難しい巨大生体分子の質量分析のための新たな手法として開発が進められていた<sup>16,17</sup>。それらを参考に、本手法をイオンビーム照射実験に応用した。

Figure 1(a) に生成した液滴の拡大写真を示す。ストロボ光のタイミングをずらして撮影することによって、ノズルから吐出された水滴が、直径 300  $\mu\text{m}$  の入口穴から真空槽に吸引される様子を捉えている。この液滴の直径は約 50  $\mu\text{m}$  である。しかし、実際にこの液滴にイオンビームを照射し測定を行ったところ、液滴との衝突イベントはわずかしか得られないことがわかった。安定に液滴を導入できる繰り返し周期が数 100 Hz 程度に限られ、液滴の搬送効率も想定より低く、十分な量の信号を得られなかった。照射タイミングを正確に合わせられるパルスレーザー等とは相性が良いが、もともと連続ビームであるイオンビームに対しては最適な方法ではなかったといえる。

そこで次に、気体力学仮想ノズル (gas dynamic virtual nozzle, GDVN)<sup>18)</sup> と呼ばれる方法を用いた。内径が約 60  $\mu\text{m}$  のキャピラリーから液体試料を少しずつ滲み出させながら、直径 200  $\mu\text{m}$  の入口穴に近づけた。ある程度まで距離が近づくと、入口穴に吸引される周辺気体の流れに沿って、液体試料も真空槽内に吸引される。これにより、Fig. 1(b) に示すように、コーン状の細い液体分子線が形成される。最終的に、真空槽内でこの液体分子線が不安定化して分裂し、多量の液滴が生成される。本手法の採用によって、十分な量の液滴標的を確保することができ、エタノール液滴表面から放出される二次イオンの質量分析測定に初めて成功した<sup>11)</sup>。しかし本手法では、長時間の安定した液滴供給が難しいという実験上の問題があった。キャピラリーと入口穴の位置関係に依存して、液滴の生成量が敏感に変化してしまうため、わずかな位置ドリフトを常に補正する必要があった。そのため現在は、次に述べる超音波霧化法を利用するシステムに移行している。ただし、最近の GDVN 法では、キャピラリーを二重構造にして、液体導入部とガス導入部を一体化したものが開発され、X 線自由電子レーザーの照射実験などに供されている<sup>19,20)</sup>。このような改善された手法であれば、イオンビームの実験に再度利用できる可能性は高い。

最後に、現在用いている超音波霧化装置の写真を Fig. 1(c) に示す。NW40 のフランジに市販の超音波振動子を取り付けたものを、ガラス製の十字管の底に設置している。超音波振動子の駆動周波数は 1.6 MHz である。写真は、装置を駆動させている状態であり、白い霧が液滴の集団である。霧に含まれる液滴の大まかなサイズを確認するため、霧の一部を容器外に取り出し、Mie 散乱理論に基づいたレーザー回折法を用いて評価した。その結果、平均径は約 1  $\mu\text{m}$  であった<sup>21)</sup>。

イオンビームとの衝突領域まで搬送したあとの液滴サイズは、後述のように、主に数 100 nm–数  $\mu\text{m}$  の範囲に分布していることが確認されており、真空内の搬送中のサイズ変化は小さい。液滴を真空槽に導入する際は、ガラス十字管を密閉し、Ar ガスを充満させた。Ar をキャリアガスとし、霧に含まれる液滴を直径 200  $\mu\text{m}$  の入口穴から真空槽に吸引させた。測定中は 1 気圧程度を保つように Ar ガスを 0.4 SLM の流量で供給した。

Figure 2 に、装置の全体図を示す。まず、200  $\mu\text{m}$  の入口穴から導入された液滴をエアロダイナミックレンズ<sup>22,23)</sup>に通した。エアロダイナミックレンズは、内径 8.5 mm の筒を 4 枚のアーチャー ( $\phi 2 \text{ mm} - 4 \text{ mm}$  程度) と出口のノズルで仕切った単純な構造をもつ。気体の流れに沿って微粒子をガイドすることができ、エアロゾルを真空槽内に導く目的でよく利用されている。エアロダイナミックレンズは、通常、数 10 nm 程度の微粒子の搬送に用いられるものであり、現在の我々の液滴サイズはそれよりも大きい。そのため現状の液滴に対して、本来の意図通りの働きをしているかは検証が不十分であるが、この設置によって、輸送効率の向上と導入量の安定化の効果が得られることを確認している。

エアロダイナミックレンズのあとには、直径 2 mm のスキマーとアーチャーで仕切られた多段の差動排気システムを構築して、衝突領域の高真空化を図った。さらに、衝突領域での液滴の気化を抑えるため、衝突領域を通過後に直径 4 mm のアーチャーで仕切られた隣のチャンバー内で液体窒素トラップに捕捉した。これにより、測定中の衝突チャンバーの真空度を約  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  に保った。

## 2.2 二次イオンの飛行時間質量分析

実験は、京都大学大学院工学研究科附属量子理工教育研究センターに設置の 2 MV タンデム型ペレットロン加速器を用いて行った。加速器から引き出したイオンビームを、2 組の 2 次元スリットでコリメートして衝突チャンバーに入射し、液滴ビームと交差させた。ビームサイズは、測定内容に応じて数 100  $\mu\text{m}$ –数 mm の範囲で選択した。衝突領域で生成された二次イオンを静電場によって鉛直方向に引き出し、飛行時間 (time-of-flight, TOF) 測定法により、二次イオンの質量分析を行った。検出器までの電場の極性を反転させることにより、正および負の二次イオンを別々に測定した。

TOF 測定のスタートトリガーとしては、目的に応じて以下の 3 種類の方法を用いた。1 つ目は、入射イオ

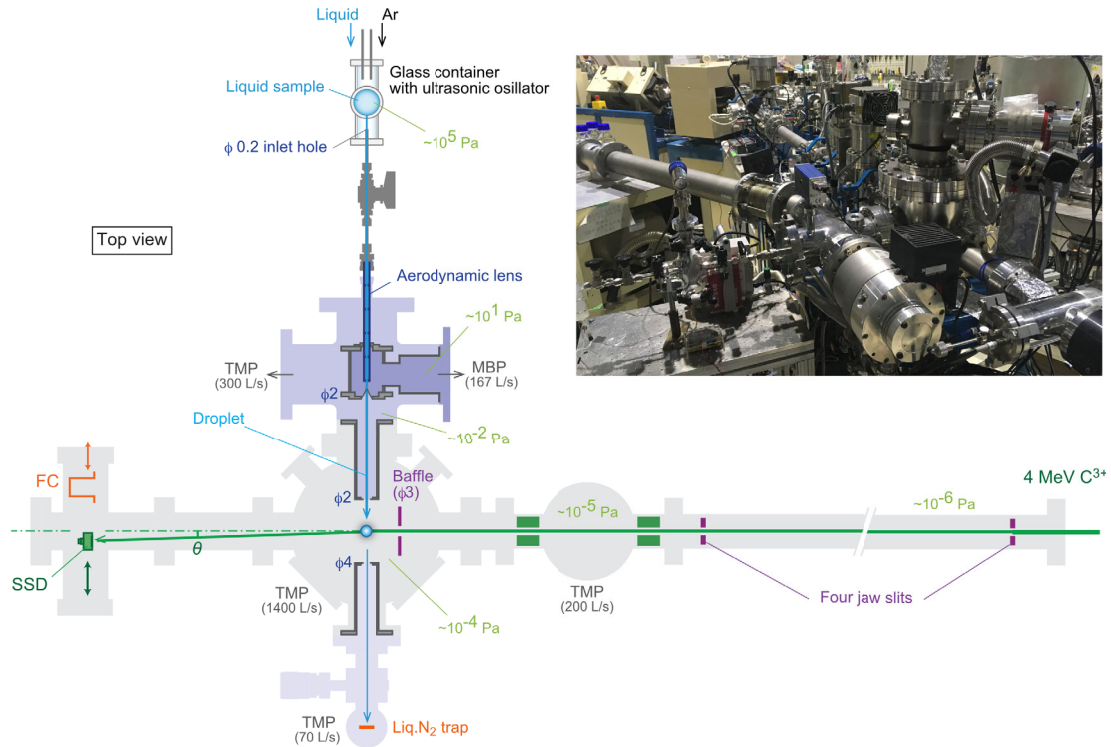


Figure 2. Schematic of the experimental apparatus and its photo.

ンビームをチョッピング偏向器によってパルス化し、それと同期させた信号をスタートトリガーとして用いる方法である（ビームチョッピング法）。これによって全ての二次イオンが測定される。本手法では、バックグラウンドの気相分子からの二次イオンも一緒に検出されてしまう。そのため、一部のイオン（特に、正の分解片イオン）は、大量の気相ピークに埋もれて分析が難しいという欠点がある。しかし測定回路は単純であり、特に負イオン測定ではバックグラウンドの影響も少なくカウントレートも高いため、基本的な測定方法として位置付けられる。2つ目の方法は、衝突時に二次イオンと同時に液滴から放出される二次電子を検出し、それをスタートトリガーとする方法である（二次電子同時測定法）。正イオンのみに適用が限られるが、二次電子信号の波高を選択することにより、気相由来のバックグラウンドを比較的簡単に抑制することができる<sup>11)</sup>。

これらに加えて最近、3つ目の方法として、前方散乱イオンコインシデンス法を開発した<sup>13)</sup>。本手法では、Fig. 2 に示すように、液滴との衝突によって 10 mrad 程度の散乱角で前方に散乱した入射イオンを Si 半導体検出器（SSD）で検出する。その SSD のタイミン

グ信号をスタートトリガーとして飛行時間測定を行った。またこれと同時に、SSD のエネルギー信号のパルス波高をマルチチャンネルアナライザーで記録し、前方散乱イオンのエネルギーの情報を取得した。二次イオンの飛行時間と散乱イオンエネルギーのデータは、全て、イベント毎に記録した（リストモード）。測定後にこれらの情報を突き合わせることで、それらの相関を得た。

前方散乱イオンコインシデンス法には主に 3つの利点がある。まず 1 点目は、コインシデンスデータの解析によって、気相バックグラウンドの影響を排除できる点である。これにより、ビームチョッピング法で見ることができなかった正の解離イオンの情報も得られるようになった。2 点目は、1 イオン衝突当りの二次イオンの放出数（二次イオン収率）が直接的に求まる点である。このとき、液滴標的密度や入射ビーム量の情報は不要であり、散乱イオン数に対する二次イオンの検出数を、検出効率で補正するだけで良い。これにより、別々に測定した正負の二次イオン収量の比較などが精度良く行える。3 点目は、散乱イオンのエネルギーから、個々の衝突における入射イオンの液滴透過距離  $L$  が求まる点である。同じサイズの液滴でもイオ

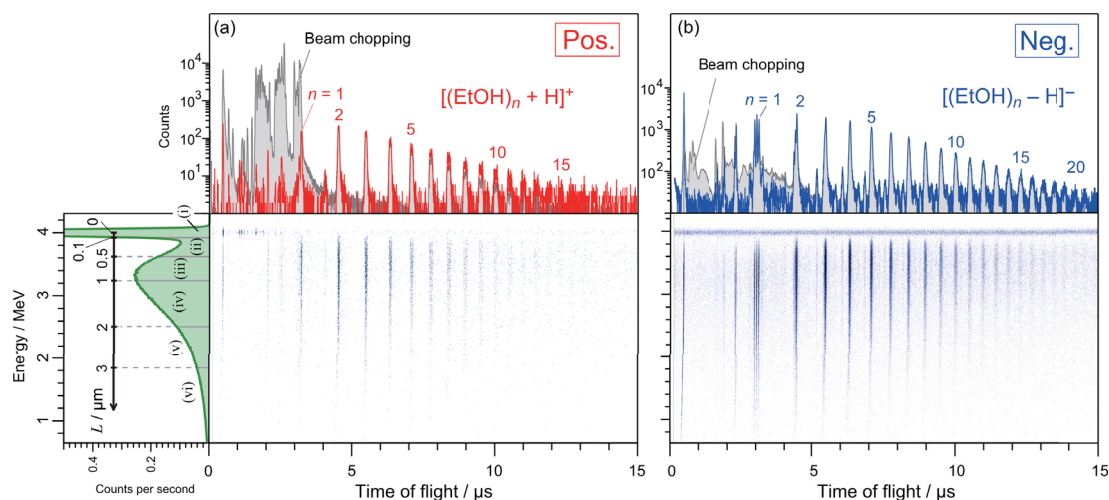


Figure 3. Two-dimensional coincidence map between forward-scattered ion energy and TOF of (a) positive or (b) negative secondary ions from ethanol droplets irradiated with 4-MeV  $C^{3+}$ . The scattering angle  $\theta$  was 6 mrad. The gray lines in the TOF spectra are the results of the beam chopping method normalized at  $n = 2$ . (Reprinted from Ref. 13), with the permission of AIP Publishing)

ンの衝突位置によって  $L$  は変わるため、 $L \neq$  液滴サイズであることに注意が必要であるが、標的の幾何構造を特徴付けるサイズに依存した現象の変化を調べることができる。

### 3 結果・考察

#### 3.1 TOF スペクトルと前方散乱イオンエネルギースペクトル

前方散乱イオン同時測定法によって得られた、エタノール液滴への 4 MeV  $C^{3+}$  照射の結果を Fig. 3 に示す<sup>13)</sup>。正・負の二次イオン TOF と前方散乱イオンエネルギーの間の相関関係を 2 次元ヒストグラムで示している。また、各軸方向へ射影したスペクトルは、通常の TOF および前方散乱イオンエネルギースペクトルに対応する。

TOF スペクトルでは、3  $\mu s$  以上の領域で、 $n \sim 15$  までのプロトン付加クラスターイオン  $[(EtOH)_n + H]^+$ 、もしくは  $n \sim 20$  までのプロトン脱離クラスターイオン  $[(EtOH)_n - H]^-$  の一連のピークが検出されている。 $[(EtOH)_n - H]^-$  の間の小さなピークは、水分子もしくは  $CH_2OH$  ラジカルの吸着した  $[(H_2O)(EtOH)_n - H]^-$  と  $[(CH_2OH)(EtOH)_n - H]^-$  である。また比較のため、ビームチョッピング法で得られた TOF スペクトルを灰線で重ねて示している。クラスターのピークはほぼ重なっており、測定手法によらず結果が同一であること

が確認できる。それと同時に、ビームチョッピング法では、4  $\mu s$  以下の領域に気相分子由来の解離イオンのピークなどが見えている。前方散乱イオンとの同時測定では、これらがほぼ完全に排除された。特に正イオンは 4 桁以上も抑制されたことにより、液滴由来の正の解離イオンのピークが現れた。解離イオンや二次的な反応生成物イオン種の詳細については、次節以降で説明する。

前方散乱イオンエネルギースペクトルは、4 MeV の鋭いピークと 4 MeV 以下に広がる幅広いピークで構成される。4 MeV のピークは、残留ガス分子との二体衝突による散乱イオンに対応する。ガス分子との衝突によるエネルギー損失は無視できる程度に小さい。4 MeV 以下の幅広いピークが、液滴内での多重散乱による散乱イオンの分布を示す（以下、「液滴ピーク」と呼ぶ）。液滴内の透過によって減速され、エネルギーを失っている。現在の液滴標的はサイズが単一ではなく、また同じサイズの液滴でもその衝突位置によって透過距離  $L$  が異なるため広がった分布となる。本スペクトルは、 $\theta \sim 6$  mrad で測定した結果であるが、より大きな散乱角で測定すると、大きな  $L$  のイベントの割合が増加するため、液滴ピークは低エネルギー側にシフトする<sup>13)</sup>。一般的な薄膜厚さの測定と同様に、飛程のデータ<sup>24)</sup>を参照して、エネルギー損失量から  $L$  を評価した。算出した  $L$  の尺度を図中に示す。この測定条件では、 $L \sim 1 \mu m$  前後の衝突イベントの寄与が大きい。

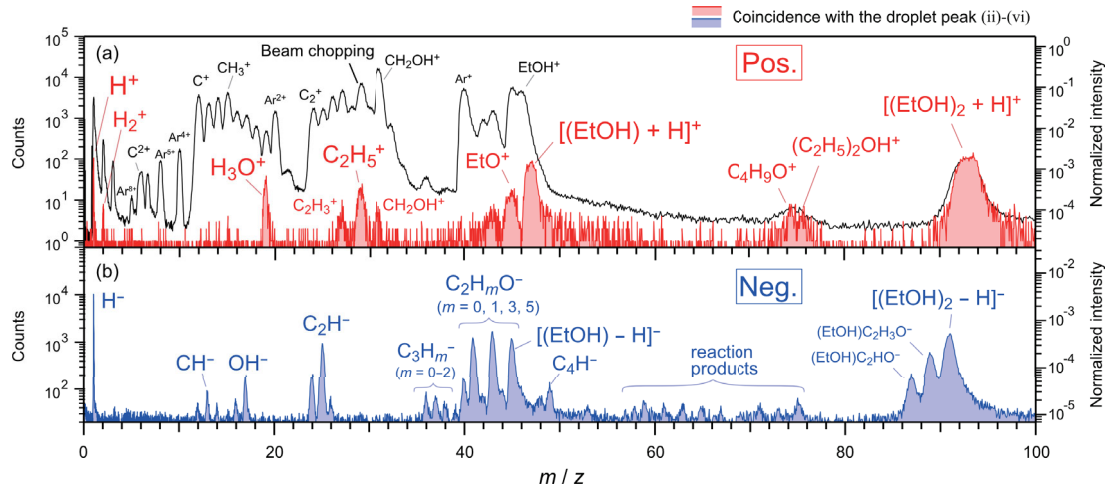


Figure 4. A low mass region of the mass spectra of (a) positive and (b) negative secondary ions emitted from the ethanol droplet surface by 4-MeV  $C^{3+}$  irradiation. The black line in (a) is the result of the beam chopping method. (Reprinted from Ref. 13), with the permission of AIP Publishing)

本測定では、測定後に、2次元相関マップから任意の  $L$  に対応する TOF スペクトルを切り出して解析できる。第 3.3 項では、 $L$  を  $0.1 \mu\text{m}$  以下、 $0.1 \mu\text{m}$ – $0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ – $1.0 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ – $2.0 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \mu\text{m}$ – $3.0 \mu\text{m}$  の領域 (i)–(vi) にわけて議論を行う。

### 3.2 生成イオン種とその生成過程

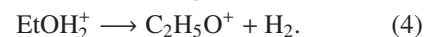
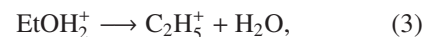
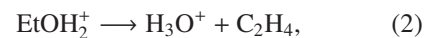
TOF スペクトルの低質量側の拡大図を Fig. 4 に示す。横軸を質量電荷比 ( $m/z$ ) に変換している。「液滴ピーク」に相関したデータのみを切り出しており、気相由来のピークの混入をさらに排除できている。エタノール分子の解離によって生成されたイオン種（解離イオン）や、炭素原子を 3 個以上含む二次的な反応生成物イオンなどが多数観測されている。以下では、その生成過程について議論する。

#### 3.2.1 正イオン

正の解離イオンとしては、 $H^+$ 、 $H_3O^+$ 、 $C_2H_5^+$ 、 $C_2H_5O^+$ （もしくは  $EtO^+$ ）が主なものであり、それに加えて  $H_2^+$ 、 $C_2H_3^+$ 、 $CH_2OH^+$ 、 $C_2H_3O^+$  が生成されることがわかった。これは、同衝突条件で、気相の孤立エタノール分子から直接生成される解離イオン種とは全く異なる。気相エタノール分子からの解離パターンは、Fig. 4(a) のビームチョッピング法のスペクトル（黒線）で見とれる ( $Ar^+$ – $Ar^{8+}$  は除く)。気相分子の解離で最も強く生成されるイオン種は  $CH_2OH^+$  である。すなわち、 $EtOH^+ \rightarrow CH_2OH^+ + CH_3$  の CC 結合切断が最も優勢

な過程である。またそれに加え、ありとあらゆる種類の解離イオンが生成されている。これと対照的に、液滴からの解離イオンの種類は限られており、また主要な生成イオン種も全く異なる。

そのうち、 $H_3O^+$ 、 $C_2H_5^+$ 、 $C_2H_5O^+$ （もしくは  $EtO^+$ ）については、プロトン付加エタノール  $[(EtOH)+H]^+$ （もしくは  $EtOH_2^+$ ）の解離によって生成されることが過去の衝突誘起解離の実験などによって報告されている<sup>25,26</sup>。したがってこれは、イオン衝突によって生成されたエタノール分子イオン  $EtOH^+$  が直接解離するのではなく、隣接する分子へ素早くプロトン移動を起し、 $EtOH_2^+$  を経由して解離が進行していることを示している。反応式で示すと以下のとおりである。



また正の解離イオンの中で最も多く放出されているイオン種は  $H^+$  であるが、著者の知る限り、 $EtOH_2^+$  からの  $H^+$  放出は報告されていない。 $H^+$  と  $H_2^+$  の生成は、多重電離したエタノール分子  $EtOH^{q+}$  ( $q \geq 2$ ) のクーロン爆発によるものと考えられる。多重電離は高速重イオン衝突で一般的な過程である。炭化水素などの気相分子の研究で、多重電離においては  $H^+$  放出が急増し、また  $H_2^+$  も主に二重電離にともなって生成されることがわかっている<sup>13</sup>。本測定での TOF スペク

トルのピーク幅から、 $H^+$  と  $H_2^+$  の放出エネルギーは 10 eV 以上にいたると評価され<sup>13)</sup>、気相分子のクーロン爆発における運動エネルギーの典型的な大きさと概ね一致する<sup>28)</sup>。ここで、気相分子のクーロン爆発では観測された  $CH_3^+$  や  $O^+$  などの他の多重分解した解離イオンが、本測定では見えていない。これは、水素イオン放出との解離時間の違いを表していると考えられる。すなわち、まとめると、重イオン衝突によって液滴表面でエタノール分子が(多重)電離されると、クーロン爆発による水素イオン放出が素早く進行すると同時に、分子間のプロトン移動の競合によって CO 結合や CC 結合の切断などの遅い過程は抑制され、さらなる解離は  $EtOH_2^+$  を介して進行していると結論付けられる。

$[(EtOH)+H]^+$  と  $[(EtOH)_2+H]^+$  のピークの間には、2 分子の反応によって生成された二次的な反応生成物イオンが検出されている。これは、プロトン付加したジエチルエーテル  $(C_2H_5)_2OH^+$  と、そこから  $H_2$  が脱離したものと同定される。これらは高温高压気体に対する質量分析<sup>25)</sup>の結果でも報告されており、以下の脱水反応で説明される。



### 3.2.2 負イオン

Figure 4(b) に示すように、負の解離イオンとしては、 $H^-$ ,  $CH^-$ ,  $OH^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$ ,  $C_2H_mO^-$  ( $m = 1, 3, 5$ ) などが検出された<sup>12,13)</sup>。 $C_2H_mO^-$  ( $m = 1, 3, 5$ ) の生成は、気相エタノール分子の電子付着<sup>29)</sup>でも報告されており、水素脱離をとともなう解離性電子付着によるものと考えられる。 $C_2HO^-$  は  $^-HCCO$  の構造をとるとされ、負電荷の局在位置が O の反対側に移動する<sup>29)</sup>。これにより、さらなる解離で CO 結合が切断されることにより、 $C_2H^-$  が生成されることになる。 $C_2H^-$  の生成は気相分子の解離性電子付着では報告されておらず、高い内部エネルギー付与をとともなう重イオン衝突の特徴である。

反応生成物イオンは、正イオンと比べ、豊富な種類のイオン種が観測されている。まず、 $C_3^-$ ,  $C_3H^-$ ,  $C_3H_2^-$ ,  $C_4^-$ ,  $C_4H^-$  の炭素クラスターおよび水素付き炭素クラスターイオンが確認できる。過去に、アルカン分子やベンゼン分子の水標的への MeV 重イオン ( $^{252}Cf$  核分裂片) 衝突の実験でも同様のクラスター生成が報告されている<sup>30)</sup>。分子種によらず、同様のイオン種が検出されることから、プラズマ状態を経由した生成が提案

されている。本実験での結果も同様の現象と考えられる。ただし、プラズマ状態であれば正イオンでも同様のイオン種が生成されそうだが、それが見えない理由はよくわからない。また、 $m/z = 50-90$  には、質量数 2 ごとに連続するピークが現れた。これらの同定について詳細はここでは述べないが、プロトン脱離したグリコールやより大きなアルコール分子、またそこからの  $H_2$  脱離が候補として挙げられる<sup>12)</sup>。

正イオンと負イオンのイオン種を比較すると、負イオンの方がより高い解離度合いや反応性を示す結果となった。正イオンは、イオントラック近傍での電離にともなう、むしろ激しい解離を示すことが予想されたが、その主な解離過程は二体もしくは三体解離であった。それに対し、負解離イオンはより多くの水素が脱離しており、また CC 結合の切断も見られた。その起源としては、電子付着の過程で分子の励起状態に効率的にエネルギーが付与されることなどが推測されるが、その説明は今後の課題のひとつである。

### 3.3 サブミクロン効果

本節では、「サブミクロン効果」すなわち、 $L < 1 \mu m$  において観測された二次イオン放出過程の変化を紹介する。前述の通り、 $L$  は液滴との衝突位置に依存するため、必ずしも液滴サイズとは一致しない。しかし、Fig. 5 内のイラストに示すように、液滴が球形であれば、飛跡から液滴側面までの距離  $x$  は  $L/2$  以下となる。したがって、 $L$  と同程度かそれ以下のオーダーの幾何学的なサイズ効果が期待できる。ただし最初に述べておくと、全てのサブミクロン効果の測定結果を説明できる描像の構築までいたっていない。サブミクロン領域における未知の現象の存在を示唆するものと考えており、新たな問題提起としたい。以下に、得られた結果の説明とその解釈を議論する。

Figure 5 に、正・負の各二次イオン種の放出確率を示す。 $L$  に依存した変化を、領域 (ii)-(vi) にわけて示している。簡単のため二次イオン種は、解離イオン、反応生成物イオン、クラスターイオンに大きく分類している。まず、正イオンの結果を見ると、 $L$  が小さくなるにつれて、全ての二次イオンの放出確率が一様に増加することがわかった。領域 (vi) に対して、領域 (ii) における放出確率は約 4.2 倍高くなっている。 $L$  の減少にとともなう放出確率の増加には、いくつかの要因が考えられる。ひとつは、入射イオンが液滴の裏側から出射する際に放出される二次イオンの量の違いである。 $L$  が小さいほど液滴透過によるエネルギー損失が小さく、液滴出射時のエネルギーが高い。このエネル

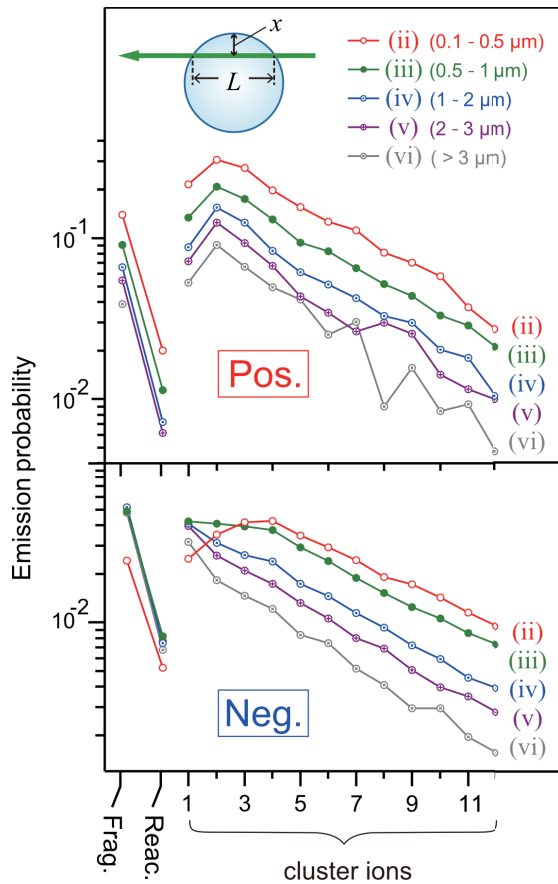


Figure 5. Emission probabilities of each positive and negative secondary ion species for each region (ii)–(vi). Frag. and Reac. are the sum of major fragment ions and reaction product ions, respectively. Positive and negative cluster ions are protonated and deprotonated cluster ions, respectively (including H<sub>2</sub> loss except for  $n = 1$ ). (Reprinted from Ref. 13), with the permission of AIP Publishing)

ギー領域ではエネルギーが高いほど LET が高く、出射時の二次イオン放出が多くなると考えられる。しかし原理的にこれだけでは、2 倍以上の収量の増加は説明できない。別の要因として、 $x$  が十分に小さい場合に、側面放出が増える効果が考えられる。加えて、表面への入射・出射角度が垂直からずれることも、二次イオン放出の増加につながる。このような幾何学的効果は、ナノ材料への keV イオン照射においても、スパッタリング収率の増加として報告されている<sup>15,31)</sup>。MeV エネルギーの重イオン衝突では、これに加えて、衝撃波によって効率的にナノ粒子が崩壊することも提

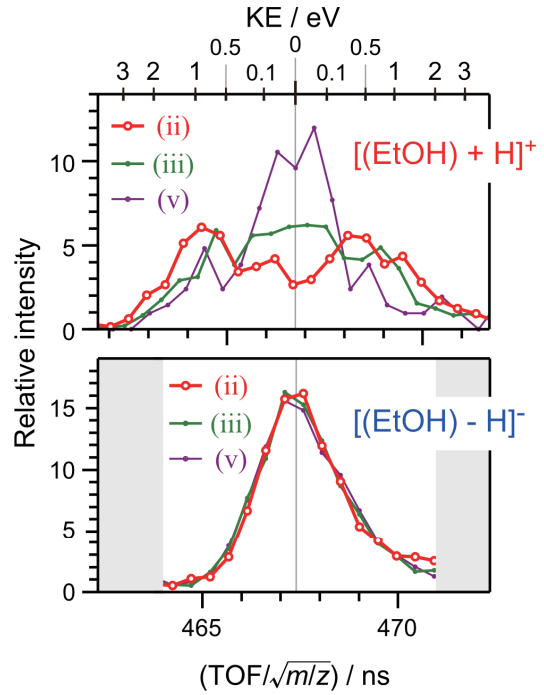


Figure 6. Magnified views of TOF peaks of [(EtOH)+H]<sup>+</sup> and [(EtOH)-H]<sup>-</sup>. For comparing the peak widths, the horizontal axis is plotted as TOF divided by  $\sqrt{m/z}$ . The upper axis shows the kinetic energy along the TOF axis. The results are shown for the different regions (ii), (iii), and (v). (Reprinted from Ref. 13), with the permission of AIP Publishing)

案されている<sup>32)</sup>。今回の測定はこれらの説明と矛盾しない結果といえる。

一方、負の二次イオンの分布は、 $L$  に依存して変化することがわかった。 $n \geq 4$  のクラスターイオンの放出確率は、正イオンと同様、 $L$  の減少にともなって一様に増加している。しかし、 $n < 4$  では小さなクラスターほどその増加率が低くなり、 $n < 3$  に対しては領域(ii)でむしろ放出確率が小さくなることがわかった。解離イオンや反応生成物イオンも、[(EtOH)-H]<sup>-</sup>に近い依存性を示した。解離、反応生成物、クラスターイオンの種類によらず、質量の軽いイオンの放出が抑制されているように見える。したがってこの現象は、生成機構に由来するものではないと考えられる。

そこで、二次イオンの放出ダイナミクスに関する知見を得るため、放出運動エネルギー (kinetic energy, KE) を解析した。各二次イオンの TOF ピークの幅は、検出器方向 (TOF 軸方向) の KE の大きさに依存し



て大きくなる。例として、Fig. 6 にプロトン付加イオン  $[(\text{EtOH})+\text{H}]^+$  とプロトン脱離イオン  $[(\text{EtOH})-\text{H}]^-$  の TOF ピーク形状の比較を示す。横軸に TOF を  $\sqrt{m/z}$  で割った値をとることにより、異なる  $m/z$  のイオンのピーク幅を直接比較できる。上に、TOF 軸方向の KE の大きさの尺度を示している。 $[(\text{EtOH})+\text{H}]^+$  の方が  $[(\text{EtOH})-\text{H}]^-$  よりも KE が大きい。他の正イオンもこれと同様に、負イオンに比べ大きな KE を示した。電離によってイオンの飛跡近傍に局所的・一時的に発生した正電荷のイオントラックポテンシャルの影響を受けていることが考えられる。

次に、異なる  $L$  の領域にわけてピーク幅の変化を見た。 $[(\text{EtOH})+\text{H}]^+$  では、 $L$  が小さくなるほどピーク幅は広くなり、(ii) の領域ではやや分裂する変化が見られた。 $L$  の減少にともなって KE が増加している可能性のほかに、放出方向の変化による寄与が大きいと考えられる。すなわち、 $L$  が大きいイベントは液滴中心部を透過している割合が大きく、TOF 軸と垂直な方向へ二次イオンが放出されやすいが、小さい  $L$  では逆に液滴周縁部の衝突の寄与が大きくなり、TOF 軸と平行な成分の割合が増加していると考えられる。一方で、負イオンの TOF ピーク形状は、異なる  $L$  の領域でも全く変化が見られなかった。軽負イオン放出の抑制が見られた領域 (ii) において、KE の減少などが予想されたが、変化は観測されなかった。

上記のように、さまざまなデータが断片的に得られているが、 $L < 1 \mu\text{m}$  における軽負イオン放出抑制の原因は現在のところ明らかになっていない。今後、運動量画像分光による二次イオンの三次元的な運動量ベクトルの測定や、理論計算との比較などのさらなる検討が必要である。

#### 4 まとめ

我々が最近開発した、真空内微小液滴への高速重イオン照射システムと、それを用いて行った液滴表面からの二次イオン質量分析測定の結果を紹介した。実験方法として主に、微小液滴の生成・搬送方法と TOF 質量分析方法について説明した。特に、前方散乱イオンコインシデンス法によって、二次イオン種の網羅的・系統的な分析法が確立したといえる。これによりたとえば、正の解離イオンの生成において、多重電離後のクーロン爆発による水素イオン放出と、分子間のプロトン移動が競合していることがわかった。また、負イオンは正イオンよりも高い解離度合いと反応性を示していることが明らかになった。その後の放射線化学反

応において重要な役割を果たすものと考えられる。さらに、サブミクロン以下の構造に起因した二次イオン生成の変化を捉えることができるようになってきた。 $L < 1 \mu\text{m}$  において軽負イオン放出の抑制がみられ、何らかの二次イオン生成過程の変化が生じていると考えられるが、そのメカニズムは不明である。サブミクロン効果は今後の重要な課題と考える。

ここでは紹介できなかったが、本装置を用いた研究として他にも二次イオン取量の入射エネルギー依存性などについても報告している<sup>33,34)</sup>。今回は最初のモデル分子としてエタノール液滴を用いたが、複雑な反応生成物イオンの生成メカニズムについては、質量スペクトルの情報からだけでは議論に限界がある。そのため現在、より単純なメタノール液滴を用い、重水素置換体との比較などから反応経路についての議論を進めている<sup>35)</sup>。

#### 〈謝 辞〉

本解説で紹介した研究内容は、北島 謙生博士（現所属：北海道大学低温科学研究所）を始めとした当時の学生および土田 秀次准教授、斉藤 学教授らと共同で行われたものです。また、液滴導入システムの立ち上げにおいて、学習院大学の河野 淳也教授にご指導いただきました。Mie 散乱測定の方法については、量子科学技術研究開発機構の福田 祐仁博士、東京大学の神野 智史助教にご助言いただきました。技術職員の内藤 正裕氏、佐々木 善孝氏を始め、本研究科附属量子理工学教育研究センターおよび放射実験室の加速器施設からご支援いただきました。研究の実施にあたり、科研費 (16K05015)、関西原子力懇談会・学術振興奨励学金、みずほ学術振興財団・工学研究助成、豊田理化学研究所・豊田理研スカラー、伊藤忠兵衛基金・学術研究助成金、関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団・国際交流活動助成金の助成を受けました。ここに深く感謝申し上げます。

#### 〈参 考 文 献〉

- 1) A. Mozumder, Y. Hatano (Eds.), *Charged Particle and Photon Interactions with Matter*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- 2) G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufienbiel, P. L. Grande, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms B*, 226 (2004) 683.
- 3) M. A. Bernal, M. C. Bordage, J. M. C. Brown, M.

- Davídková, E. Delage, Z. El Bitar, S. A. Enger, Z. Francis, S. Guatelli, V. N. Ivanchenko, M. Karamitros, I. Kyriakou, L. Maigne, S. Meylan, K. Murakami, S. Okada, H. Payno, Y. Perrot, I. Petrovic, Q. T. Pham, A. Ristic-Fira, T. Sasaki, V. Štěpán, H. N. Tran, C. Villagrasa, S. Incerti, *Phys. Med.*, 31 (2015) 861.
- 4) H. Nikjoo, D. Emfietzoglou, T. Liamsuwan, R. Taleei, D. Liljequist, S. Uehara, *Rep. Prog. Phys.*, 79 (2016) 116601.
- 5) G. Betz, K. Wien, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 140 (1994) 1.
- 6) M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, F. Grüner, H. D. Mieskes, H. Kucal, Z. G. Wang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 212 (2003) 346.
- 7) M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, A. Nishimura, Y. Iriki, H. Tsuchida, M. Imai, H. Shibata, A. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 267 (2009) 908.
- 8) M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, Y. Iriki, H. Tsuchida, A. Itoh, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 144502.
- 9) S. Nomura, H. Tsuchida, R. Furuya, T. Majima, A. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 389 (2016) 28.
- 10) S. Nomura, H. Tsuchida, A. Kajiwara, S. Yoshida, T. Majima, M. Saito, *J. Chem. Phys.*, 147 (2017) 225103.
- 11) T. Majima, K. Kitajima, T. Nishio, H. Tsuchida, A. Itoh, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 635 (2015) 012021.
- 12) K. Kitajima, T. Majima, T. Nishio, Y. Oonishi, S. Mizutani, J. Kohno, M. Saito, H. Tsuchida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 424 (2018) 10.
- 13) T. Majima, S. Mizutani, Y. Mizunami, K. Kitajima, H. Tsuchida, M. Saito, *J. Chem. Phys.*, 153 (2020) 224201.
- 14) S. Lacombe, E. Porcel, E. Scifoni, *Cancer Nanotechnol.*, 8 (2017) 9.
- 15) A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 071301.
- 16) N. Morgner, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Aust. J. Chem.*, 59 (2006) 109.
- 17) J. Kohno, N. Toyama, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.*, 420 (2006) 146.
- 18) A. M. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 285.
- 19) K. Mühlig, A. M. Gañán-Calvo, J. Andreasson, D. S. D. Larsson, J. Hajdu, M. Svenda, *J. Appl. Cryst.*, 52 (2019) 800.
- 20) J. A. Sellberg, C. Huang, T. A. McQueen, N. D. Loh, H. Laksmono, D. Schlessinger, R. G. Sierra, D. Nordlund, C. Y. Hampton, D. Starodub, D. P. DePonte, M. Beye, C. Chen, A. V. Martin, A. Barty, K. T. Wikfeldt, T. M. Weiss, C. Caronna, J. Feldkamp, L. B. Skinner, M. M. Seibert, M. Messerschmidt, G. J. Williams, S. Boutet, L. G. M. Pettersson, M. J. Bogan, A. Nilsson, *Nature*, 510 (2014) 381.
- 21) 水谷 汐里, 間嶋 拓也, 北島 謙生, 齊藤 学, 土田 秀次, 原子衝突学会第 42 回年会 (2017).
- 22) P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, 22 (1995) 31.
- 23) P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, 22 (1995) 293.
- 24) J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM 2008, <http://www.srim.org>.
- 25) M. Meot-ner (Mautner), L. Wayne Sieck, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 92 (1989) 123.
- 26) C. Mair, M. Lezius, Z. Herman T. D. Märk, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 7090.
- 27) T. Majima, T. Murai, T. Kishimoto, Y. Adachi, S. O. Yoshida, H. Tsuchida, A. Itoh, *Phys. Rev. A*, 90 (2014) 062711.
- 28) S. Yoshida, T. Majima, H. Tsuchida, M. Saito, *X-Ray Spectrom.*, 49 (2020) 177.
- 29) B. C. Ibănescu, O. May, A. Monney, M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 3163.
- 30) M. Wagner, K. Wien, B. Curdes, E. R. Hilf, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, 82 (1993) 362.
- 31) M. L. Nietiadi, L. Sandoval, H. M. Urbassek, W. Möller, *Phys. Rev. B*, 90 (2014) 045417.
- 32) E. Surdutovich, A. Verkhovtsev, A. V. Solov'yov, *Eur. Phys. J. D*, 71 (2017) 285.
- 33) K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, M. Saito, *Euro. Phys. J. D*, 72 (2018) 169.
- 34) K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima, M. Saito, *J. Chem. Phys.*, 150 (2019) 095102.
- 35) Y. Mizunami, T. Teramoto, H. Tsuchida, M. Saito, T. Majima (unpublished).

〈著者略歴〉

間嶋 拓也：京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻・准教授。2002年4月日本学術振興会・特別研究員(DC2)。2004年3月京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。2004年4月株式会社コンボン研究所・研究員。2008年4月

首都大学東京都市教養学部理工学系・助教。2010年8月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・助教。2018年4月より現職。専門は、原子衝突、原子分子物理、放射線物理、イオンビーム分析など。