

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05000

研究課題名（和文）多価分子イオンの探索・分光のための多電子・イオン同時計数法の開発

研究課題名（英文）A development of multi-electron ion coincidence method for investigating multiply charged molecular ions

研究代表者

小田切 丈 (Odagiri, Takeshi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：80282820

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：多価分子イオンの分光および性質に関する詳細な実験的知見を得ることを目的に、多電子イオン同時計数VMI装置の開発を進めた。この実験装置では、分子の軟X線吸収から多段のオージェ遷移後に多価分子イオンが生成する過程において、放出されるすべての電子、および、終状態としてのイオンの同時計数することができる。イオンは飛行時間に基づく質量分析だけでなく、VMI電極系を用いてその運動量分布を反映した検出器上の位置分布も取得する。SIMIONを用いたシミュレーションに基づき電極設計と試行実験を繰り返し、おおむね装置の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

惑星大気、星間雲、プロセスプラズマなど高エネルギー環境下には様々な粒子が存在する。それら粒子によるマクロな現象を理解するには、何が含まれそれぞれがどんな反応を引き起こすかに対する基礎情報を積み上げることが必要である。本研究は、これまでほとんど分光、動力学データが得られていない多価分子イオンを対象とした研究である。多価分子イオンは大きなエネルギーを保持するため、壊れてエネルギーが解放されると系に大きな影響を及ぼす。本研究で開発した実験手法により多価分子イオンの基礎情報を得ることが可能である。

研究成果の概要（英文）：An apparatus for multielectron - ion coincidences with momentum imaging technique has been developed for the purpose of investigating spectroscopy and dynamics of multiply charged molecular ions formed in soft X-ray photoabsorption of neutral molecules.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：多価分子イオン 光多重電離 同時計数 放射光 運動量画像観測 オージェ遷移

1. 研究開始当初の背景

原子分子によるX線の吸収では、もっぱら内殻の電子がイオン化され、その結果内殻に空孔が生成する。この内殻空孔状態は不安定で、オージェ過程などにより崩壊する。その最終状態は多くの場合に依然として不安定であり、逐次的にさらなるオージェ遷移を起こし、最終的には複数電子(光電子およびいくつかのオージェ電子)と多価の原子分子イオンを生成する。内殻空孔が分子で生成した場合、オージェによる電子的緩和と分子解離との競争的崩壊の結果、多様な分解生成物を生じ、多価の分子イオン(AB^{n+})が生成する(図6参照)。

オージェ電子のスペクトル測定では、これらの逐次的オージェ遷移によるすべての信号が重なってしまうため、複雑なスペクトルのもつれをほどこくことは一般に難しい。競争的オージェ崩壊のダイナミクスを詳しく調べるためには、放出される電子をすべて検出し、それらのエネルギー相関を測定することが非常に有効である。ところが、通常利用される静電半球型電子エネルギー分析器は受容角が小さく、仮に全立体角 4π の0.1%($=10^{-3}$)程度を受容すると仮定すると、2電子の同時計数ですら、せいぜい $=10^{-3} \times 10^{-3} = 10^{-6}$ の「効率」であり、さらに多くの電子間の同時計数は絶望的である。これまで代表者らは、磁気ボトルを備えた飛行時間型電子エネルギー分析器(以下、磁気ボトル型電子エネルギー分析器; 図1)を利用した多電子同時計数法を用い、オージェダイナミクスを詳細に明らかにすることに成功してきた。このエネルギー分析器では、永久磁石とソレノイドコイルがつくる磁場によりすべての電子を検出器方向に導くことができ、多電子同時計数に対して圧倒的に高効率である。

上述のように、分子が多重電離した結果、多価の分子イオン AB^{n+} が生成しうる。多価分子イオンは、イオン間のクーロン相互作用のため熱力学的には不安定であり、ある寿命の後に単分子解離($AB^{n+} \rightarrow A^{j+} + B^{k+} (n = j + k)$)により崩壊する準安定状態である。解離の際に放出される運動エネルギーは大きく、例えば He^{2+} の場合、水素と酸素から水ができる反応($H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O + 58kcal/mol$)で放出される熱量の4~5倍大きい熱量が放出され、燃料電池に変わる推進材の候補としてもあげられる(Nicolaidis, Chem. Phys. Lett. 161 (1989) 547)。また、寿命時間内に他の分子と電荷移行反応を起こし、さらに多くの熱量を放出しうることも知られており、反応生成物が多様であることも合わせ、星間・惑星プラズマだけでなく低温プラズマにおいてもその反応理解に無視できない影響がある(D. Mathur, Phys. Rep. 225 (1993) 193)。一方、物理化学的にも、その準安定性は共有結合性とイオン結合性のミキシングによるものであり、多様な電荷移行状態による高い状態密度の中でのミキシングは単純なHartree-Fock計算では精度よくエネルギーを計算できないばかりか、本質的に連続状態が含まれるその波動関数はBorn-Oppenheimer近似の妥当性まで含めた議論が必要である。これらの様子は原子核配置ごとに異なり、それを加味しないとその寿命やダイナミクスを予想できないという理論的に挑戦的な研究対象である。また実験的にも、それらを生成させることが容易でない以上、分光を行うことは非常に難しい。

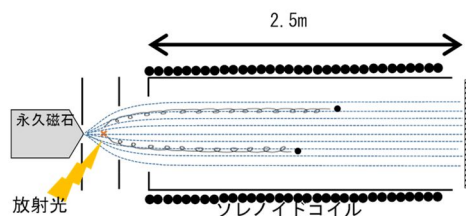


図1 磁気ボトル型電子エネルギー分析器による多電子同時計数実験の模式図。点線は磁力線を示す。電子は磁力線に巻き付いて検出器に導かれるため 4π 立体角の捕集が可能である。

2. 研究の目的

以上を踏まえ本研究では、これまでの多電子同時計数実験装置にイオン検出の機能を加えた多電子-イオン同時計数実験装置の開発を行い、それを用いて準安定多価分子イオンの探索、分光およびその生成ダイナミクス解明を行うことを目的とする。上述のように、分子のX線吸収では多重電離が起こり多価のイオンが生成する。その一部は多価分子イオンである。その多価分子イオンを質量分析の後に検出し、同時にそこに至るまでのすべての放出電子をエネルギー分析して検出することにより、与えたX線のエネルギーと放出されたエネルギーとの差から多価分子イオンのエネルギーを知り、その分光を実現する。さらに、放出電子間のエネルギー相関から多価分子イオンの電子状態についての情報を得る。多価分子イオンを用意しその分光を行うことは極めて難しいが、この方法を用いることによりその存在を調べ、分光情報を取得することが可能である。

一つの電子(オージェ電子あるいは光電子)とイオンの同時計数については多くの研究例があり、中には多価分子イオンを観測した例もあるが、すべての電子を検出する代表者らの多電子同

時計数でないとその分光情報を得ることができず、また、その生成ダイナミックスの詳細はわからない。生成ダイナミックスの解明は多価分子イオンがどのような電子状態であるかを実験的に推測するうえで大いに役立つと考えられる。また、その情報は強レーザー場中の分子ダイナミックスを解明する上での基礎情報としても有用であろう。さらに、結合解離に至るオージェ過程の完全な把握は将来的な選択的化学接合操作にもつながりうる。

3. 研究の方法

上述のように、本研究ではまず多電子 - イオン同時計数実験のための装置を開発する。そのため、既存の磁気ボトル型電子エネルギー分析器にイオン検出機構を組み込み、図2のような装置を予定していた。後述のように結果的に装置の設計は変更されたが、ここではまず当初計画について述べる。開発をすすめた装置については研究成果の項で説明する。

イオンは電子と逆の電荷をもつため、イオン化領域にかけた電位差により互いに逆向きに加速される。そのため、図1における永久磁石の真ん中にホールを開け(図2参照)、イオン検出のための飛行時間型質量分析計を電子検出器と反対方向に設置する。これによりイオンの質量分析が可能である。イオンの検出信号は、現有の時間デジタル変換器(TDC8)に入力し、入射光と同期した共通のストップ信号を用いて電子のエネルギー分析、イオンの質量分析のための飛行時間を測定し、同時に同期をとる(同時計数する)。

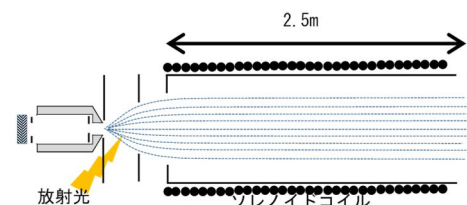


図2 多電子 イオン同時計数実験の模式図。右側にある2.5m 飛行管で電子のエネルギー分析を行い、左側にある短い飛行管でイオンの質量分析を行う。点線は永久磁石とソレノイドコイルにより形成される磁力線を表す。

4. 研究成果

多電子 - イオン同時計数実験装置は、既存の多電子同時計数装置にイオン検出機構を付加することで実現する。既存の多電子同時計数装置は、永久磁石とソレノイドコイルによる磁気ミラー効果を利用し、高効率での多電子同時計数を実現するものである。上述のように、当初は永久磁石にイオン検出用の穴を開け、電子とイオンを別々の検出器で検出する計画であったが、検出器の入手状況と磁石に穴を開けることによる電子検出への影響について再検討し、パルス電圧印加により電子とイオンとを同じ検出器で検出する方法に方針変更した。このような機構をもつ装置を以降、多電子 - イオン同時計数 VMI 装置と呼ぶことにし、本研究ではその開発を目指した。この変更に伴い、位置敏感検出器を用いたイオンの運動量測定が可能となる。そのメリットについては後述する。

図3は電極へ電圧印加した際のイオンの飛行管内の軌道を荷電粒子軌道計算シミュレーションソフト SIMION ver8.1[®]により計算した例である。図3に示した二つの設計例のいずれでも、各図の左端に赤い点により表されているイオン発生位置に広がりがあったとしてもイオンの初期運動量(つまり射出方向)が同じであれば検出器上で収束するような“velocity map imaging (VMI)”の条件がシミュレーション上では実現されている。図で表されている検出器上の位置収束だけでな

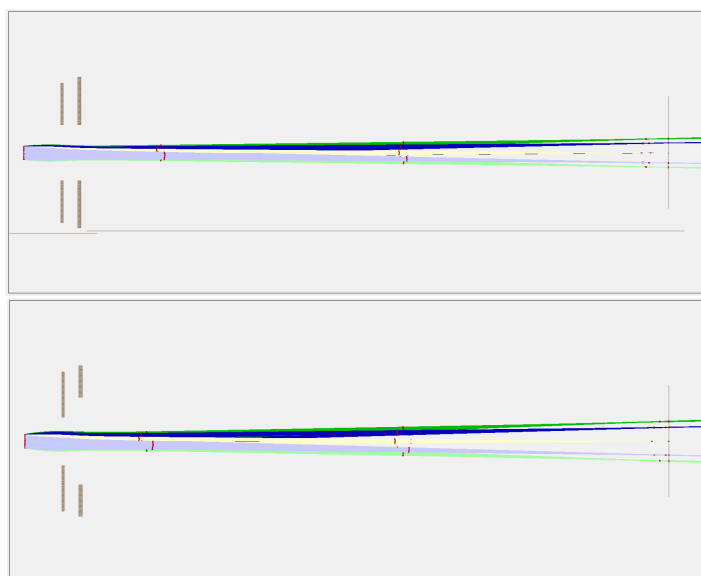


図3 イオンの軌道計算シミュレーションの例。左側の茶色の棒が電極を表し、右端の茶色の縦棒が検出器の位置を表す。イオンの軌道はイオンの射出方向により異なる色で示してある。上は開発段階での一例で、下は試行錯誤の末最終的に落ち着いた電極形状でのシミュレーション結果。上下の図では電極形状およびそれに伴い印加電圧が異なる。

く、飛行時間方向の収束も必要であり、両者の収束がともに良好である場合に良い設計と考えられる。このような設計のもとに電極を製作し、それを用いて高エネルギー加速器研究機構 KEK-PF の BL2B においてテスト実験を行う試行錯誤を繰り返した。大幅な装置設計の変更に伴い、真空チェンバーおよびそれを支える架台から製作したため試行錯誤には長い時間がかかった。実験時は装置を共同利用実験施設のビームライン光軸上に設置し実験を行うが、試行錯誤の初期段階では装置架台と電極設置機構が簡素なものであったため、電子検出のための装置アライメントとイオン検出のための装置アライメントを一致させることが難しかったこと、および、ガス導入のための銅製細管がイオン検出のための電場を乱してしまうことが装置開発の支障となった。その後、磁気ミラー効果をもたらす永久磁石のかわりに図4に示すような磁石とヨークの組み合わせを用いて円錐形ヨーク先端部分から試料ガスを噴き出す形式に変更し、飛行管の向きも水平から垂直に変更するなどして現在の設計に落ち着いた。電子を効率よく検出するためには強い磁場をかける必要があるが、市販の磁石とヨーク材質を試行錯誤した。結局、図4の円錐形ヨークはパーメンジュールという市販されている材質の中では最も高い飽和磁束密度をもつ材質を採用し、磁石としては図4のヨークの上部に長方形で描かれた直方体型ネオジウム磁石（放射状に合計12個設置）を採用した。これらによるヨーク先端部分の磁束密度は約0.5 Tであった。

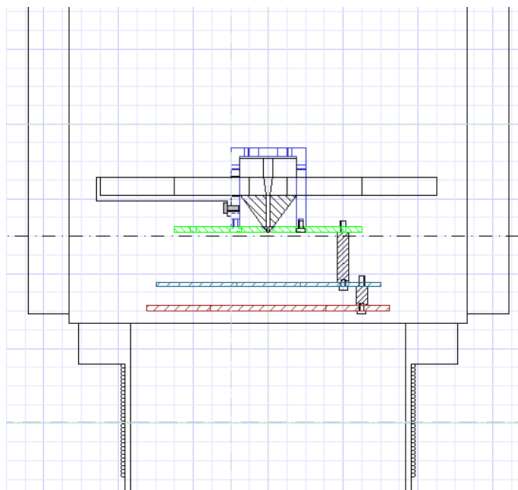


図4 多電子 - イオン同時計数 VMI 装置のガスビームと光ビームの衝突領域付近の拡大図。赤、青、緑で示したものがイオンの VMI 電極系であり、緑と青の電極間に描かれた一点鎖線が光ビームの位置を示している。ガスビームは図の中央部分にあるハッチがけした円筒形ヨークの中央部分に開けた穴を通してチェンバー内に導入され光ビームと交差する。

以上の試行錯誤の結果、多電子 - イオン同時計数 VMI 装置の開発がほぼ完了した。上述のように、この装置では位置敏感検出器によりイオンの運動量分布が測定できる。これはイオンが解離生成する場合にその運動エネルギーを調べることができることを意味する。図5に分子AB、内殻イオン化分子イオン AB^+ 、および、オージェ終状態としての分子イオン AB^{3+} のポテンシャルエネルギー曲線を模式的に示す。3価の分子イオン AB^{3+} は準安定であるため、この例では解離してフラグメントイオン $A^{2+} + B^+$ を生成する。多電子 - イオン同時計数 VMI 装置では、複数イオンの同時計数も可能であるため、フラグメントイオンの運動エネルギー（図5中のKER）まで測定可能である。放出されるすべての電子（図の例では光電子と二つのオージェ電子の計3個）をその運動エネルギーを分析したうえで検出するため AB^{3+} のポテンシャルエネルギーを知ることができ、そのうえでフラグメントイオンの運動エネルギーを調べることにより、多価分子イオン AB^{3+} の性質およびポテンシャルエネルギー曲線に関する情報まで取得できる。図6は窒素分子を対象としたテスト実験において、検出器に3番目に到達した粒子の飛行時間スペクトル、および、飛行時間スペクトル中の各ピークにゲートをかけた検出器上のイオン到達位置分布である。同時計数測定では、速いオージェ電子をトリガーにして電極にイオン引き込み用のパルス電圧を印加するため、検出器に到達する1番目の粒子はオージェ電子、2番目はこの条件では光電子、3番目はイオンである。つまり、図6は電子 - 電子 - イオン同時計数が成功し、3番目の粒子としてのイオンの飛行時間スペクトルの測定に成功していることを表す。飛行時間スペクトル中には、窒素分子の内殻イオン

く、飛行時間方向の収束も必要であり、両者の収束がともに良好である場合に良い設計と考えられる。このような設計のもとに電極を製作し、それを用いて高エネルギー加速器研究機構 KEK-PF の BL2B においてテスト実験を行う試行錯誤を繰り返した。大幅な装置設計の変更に伴い、真空チェンバーおよびそれを支える架台から製作したため試行錯誤には長い時間がかかった。実験時は装置を共同利用実験施設のビームライン光軸上に設置し実験を行うが、試行錯誤の初期段階では装置架台と電極設置機構が簡素なものであったため、電子検出のための装置アライメントとイオン検出のための装置アライメントを一致させることが難しかったこと、および、ガス導入のための銅製細管がイオン検出のための電場を乱してしまうことが装置開発の支障となった。その後、磁気ミラー効果をもたらす永久磁石のかわりに図4に示すような磁石とヨークの組み合わせを用いて円錐形ヨーク先端部分から試料ガスを噴き出す形式に変更し、飛行管の向きも水平から垂直に変更するなどして現在の設計に落ち着いた。電子を効率よく検出するためには強い磁場をかける必要があるが、市販の磁石とヨーク材質を試行錯誤した。結局、図4の円錐形ヨークはパーメンジュールという市販されている材質の中では最も高い飽和磁束密度をもつ材質を採用し、磁石としては図4のヨークの上部に長方形で描かれた直方体型ネオジウム磁石（放射状に合計12個設置）を採用した。これらによるヨーク先端部分の磁束密度は約0.5 Tであった。

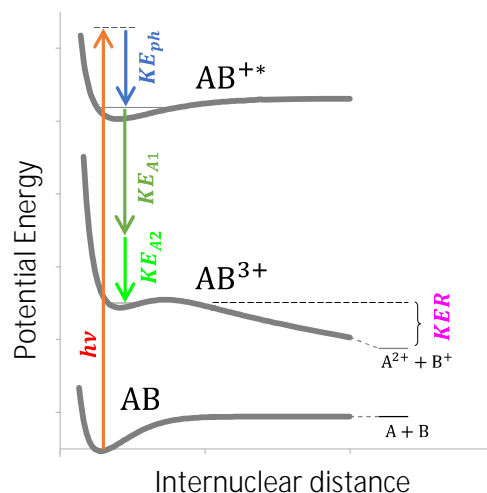


図5 分子ABが内殻光イオン化し、その後2重のオージェ過程を経て3価イオン AB^{3+} に崩壊する過程を矢印により示した。準安定状態である AB^{3+} はしばらく後に $A^{2+} + B^+$ へ解離しKERだけ運動エネルギーを放出する。

化に伴うオージェ崩壊後に質量電荷比7のイオン(つまり N^{2+})と質量電荷比14のイオン(つまり N_2^{2+} または N^+)がピークとして現れている。それぞれのピークにゲートをかかけた検出器上の画像は特徴的なパターンを示し、質量電荷比14の画像では運動エネルギーを持たない N_2^{2+} による中心付近の強いスポットと運動エネルギーを持つ N^+ による広がったスポットが明瞭に区別されている。

このように多電子 - イオン同時計数VMI装置の開発はおおむね成功したとあって良い。現在は、電子検出およびイオン検出の効率向上にむけた取り組み、および、膨大な信号を処理して画像と飛行時間から運動エネルギーを算出するための解析面での取り組みを継続している。

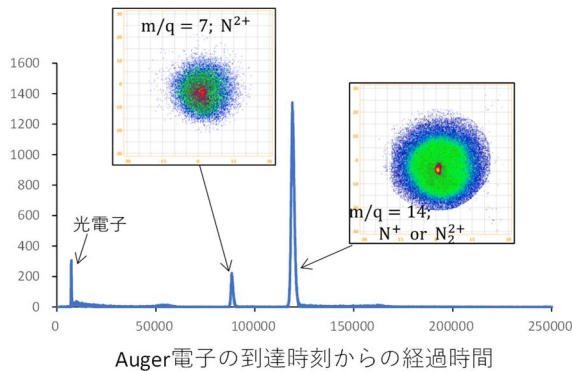


図6 窒素に対する多電子 - イオン同時計数において、3番目に検出器に到達した粒子の飛行時間スペクトル。オージェ電子の検出を時間ゼロとしている。飛行時間の短い順に、光電子、質量電荷比 $m/q = 7$ のイオン、質量電荷比14のイオンが現れている。放射光の光パルスと同期したリファレンス信号に対する飛行時間から電子のエネルギー分析も可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaneyasu Tatsuo, Odagiri Takeshi, Tanaka Hirokazu, Adachi Jun-ichi, Hikosaka Yasumasa	4. 巻 259
2. 論文標題 Single and double Auger decays from highly-excited vibrational sublevels in core-ionized N2 molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147244 ~ 147244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2022.147244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hikosaka Y., Lablanquie P., Kaneyasu T., Adachi J., Tanaka H., Suzuki I. H., Ishikawa M., Odagiri T.	4. 巻 103
2. 論文標題 Super-Coster-Kronig decay of Kr 3p core-hole states studied by multielectron coincidence spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 043119 (8pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physreva.103.043119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hikosaka Y., Lablanquie P., Kaneyasu T., Adachi J., Tanaka H., Suzuki I. H., Ishikawa M., Odagiri T.	4. 巻 54
2. 論文標題 Auger cascade initiated by the Coster-Kronig transition from the Kr 3p core-hole states	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 185002 (8pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/ac2c89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T. Odagiri, Y. Sugawara, T. Kaneyasu, J. Adachi, H. Tanaka, I. H. Suzuki, S. Suzuki and Y. Hikosaka
2. 発表標題 Singlet / triplet branching ratios in core-valence double photoionization of neon
3. 学会等名 XXXIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大沼誠, 片岡竜之助, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 彦坂泰正, 小田切丈
2. 発表標題 多電子-イオン同時計数実験装置の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第48回年会
4. 発表年 2023年~2024年

1. 発表者名 大沼誠, 片岡竜之助, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 彦坂泰正, 小田切丈
2. 発表標題 多電子-イオン同時計数実験装置の開発
3. 学会等名 2023年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年~2024年

1. 発表者名 菅原雄真, 彦坂泰正, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 鈴木さくら, 小田切丈
2. 発表標題 ネオンの1s-12s-1 二重光電離過程における一重項/三重項状態生成比
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeshi Odagiri, Tatsuo Kaneyasu, Hirokazu Tanaka, Jun-ichi Adachi, Yasumasa Hikosaka
2. 発表標題 Auger decays from vibrationally excited core-hole states of N2
3. 学会等名 International Workshop on Photoionization (IWP) Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名	T. Odagiri, P. Lablanquie, T. Kaneyasu, J. Adachi, H. Tanaka, I. H. Suzuki, M. Ishikawa, Y. Hikosaka
2. 発表標題	Coster-Kronig and super Coster-Kronig transitions from spin-orbit resolved Kr 3p core-hole states
3. 学会等名	International Workshop on Photoionization (IWP) Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) 2022 (国際学会)
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	小田切丈, 菅原雄真, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 鈴木さくら, 彦坂泰正
2. 発表標題	ネオンの内殻・価電子二重光電離過程における一重項/三重項状態生成比
3. 学会等名	第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	小田切丈, 菅原雄真, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 鈴木さくら, 彦坂泰正
2. 発表標題	多電子同時計数法で探るネオンの内殻・価電子二重光電離ダイナミックス
3. 学会等名	日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	菅原雄真, 彦坂泰正, 金安達夫, 足立純一, 田中宏和, 鈴木功, 鈴木さくら, 小田切丈
2. 発表標題	多電子同時計数法で調べるNe原子の二重光電離ダイナミックス
3. 学会等名	原子衝突学会第46回年会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 小田切丈、菅原雄真、金安達夫、足立純一、 田中宏和、鈴木功、鈴木さくら、彦坂泰正
2. 発表標題 多電子同時計数法によるNe原子の二重光電離ダイナミクス
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原雄真、彦坂泰正、金安達夫、足立純一、 田中宏和、鈴木功、鈴木さくら、小田切丈
2. 発表標題 磁気ボトル型エネルギー分析器によるNe 原子の二重光電離ダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原雄真、彦坂泰正、金安達夫、足立純一、 田中宏和、鈴木功、鈴木さくら、小田切丈
2. 発表標題 磁気ボトル型エネルギー分析器を用いた Ne 原子の二重光電離ダイナミクスの研究
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------