

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05231

研究課題名(和文) 多価イオン - 分子衝突における電子捕獲サイト識別観測

研究課題名(英文) Identifications of electron capture sites in molecules induced by collision of highly charged ions

研究代表者

松本 淳 (Matsumoto, Jun)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：10443029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：多価イオン - 分子衝突における多電子捕獲後の分子の解離過程の測定を行った。硫化カルボニルを標的とした実験では、衝突後の多価イオンのオージェ電子放出数が衝突径数に対応し、衝突時の励起状態に応じた解離過程となることがわかった。また、エチレンを用いた実験では(C₂H₃⁺ + H⁺)解離チャンネルにおいて1オージェ電子放出過程のみ遅延解離があり、その寿命は概ね-1乗のべき乗則に従うことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Multiply ionization and the following dissociation induced by highly charged ions (HCIs) (1.5 keV/u Ar⁴⁺ and 3.0 keV/u Ar⁸⁺) with carbonyl sulfide, OCS, and ethylene, C₂H₄, were studied. Fragment ion pairs from highly-charged target molecular ions were analyzed by using multi-hit position-sensitive time-of-flight devices. The trigger of the TOF measurements was detection of the scattered projectile ions charge-selected by electrostatic fields. At the OCS experiments, a strong correlation is found for triple capture collisions, between fragmentation with high kinetic energy and events when Auger electron emission take places. At the C₂H₄ experiments, delayed dissociation processes, which are induced only by collisions with large impact parameters, are well described by the power-law decay, rather than the exponential decay.

研究分野：物理化学

キーワード：多価イオン 分子解離

1. 研究開始当初の背景

多価イオンが原子・分子に近づくと、そこから多数の電子を捕獲する。捕獲は、標的原子の電子エネルギー準位が多価イオン内のエネルギー準位および両者の間のポテンシャル障壁の高さに一致し標的側の電子が障壁を乗り越えて起こる。これは、古典的オーバーバリアモデルとして知られており、古典論ながら低速多価イオンの電子捕獲過程をうまく説明している。

特に標的が分子の場合、この古典的オーバーバリアモデルに従うならば、電子捕獲断面積は、分子外殻の電子が一番大きくなる。そのため、分子結合に関与する価電子が捕獲される確率が高く、一電子移行でも解離が起こりうる。多数の電子が捕獲されれば多価分子イオンとなり、原子間の強いクーロン反発によって極めて速やかに解離する。また、入射多価イオンと標的分子を構成する個々の原子との衝突径数が異なるため、原子ごとにイオン化効率も異なると考えられる。このため、入射イオンの軌道によって分子内の原子の捕獲電子数の偏りが生じる。この偏りが、分子内でどのように電子の再配置(緩和)し化学結合の切断に至るか非常に興味深い。逆に入射イオンの価数や衝突径数を選ぶことができれば、分子内の特定の原子から電子が捕獲され、特定の解離過程が選択的に誘起される可能性がある。

このような標的分子の電子捕獲から解離に至るダイナミクスを追跡するため、クーロン爆発イメージング法により、解離イオン片の持つ運動量や運動エネルギーが精密に測定されてきた。これにより解離直前の分子イオンの核間距離・結合角といった幾何的構造や電子励起状態といった情報を引き出すことを可能にしている。

本研究では主に硫化カルボニル(OCS)を対象分子とする。OCSは非対称の直線3原子分子であり、3つすべての原子が異なるため、それぞれの原子間の結合も異なる(CO結合とCS結合)。このため分子の多重イオン化による異なる結合の解離優先性を調べるためのモデル分子として最適である。

これまでOCS分子の解離について、光解離の研究が多く行われてきた。一方、イオン衝突の場合、入射イオンがO原子側近傍を通過し電子捕獲するか、S原子側近傍を通過し電子捕獲するかで、分子イオンの初期状態が異なる。このように分子を構成する各々の原子と入射イオンとの衝突径数の違いは、光解離での実験での配向の違いに対応する。しかしながら、イオン衝突におけるOCS分子の解離過程の研究はほとんど行われていなかった。また、イオン衝突の先行研究では解離イオンの測定トリガーとして衝突後の多価イオン(散乱イオン)から発生するオージェ電子を用いた。そのため、オージェ電子放出数が異なるイベントでも標的分子の電子捕獲数(すなわち分子イオンの価数)が同じならば同一

の反応と見なしていた。散乱イオンの分析を行わないため、入射イオンと標的分子との間の衝突径数に関する情報が失われる。したがって、衝突時のダイナミクスを完全に追跡したとはいえない状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、散乱イオンを検出し、散乱イオンの反跳運動量と解離イオン片の運動量の相関を調べる。これにより分子を構成するどの原子から電子捕獲が起こり電子分布の変化が分子全体にどのように波及するか追跡することができる。多価イオン衝突実験では解離イオン種やその運動量ベクトルの解析から多価分子イオンの構造、解離ダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

実験は首都大学東京で行い、多価イオン衝突におけるオージェ電子をトリガーとしたクーロン爆発イメージング装置はすでに設置されていた。本研究では、測定トリガーをオージェ電子から衝突後の散乱イオンにトリガーに変更した。

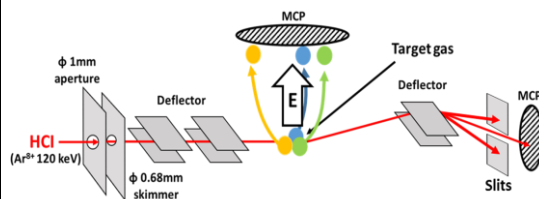


図1: 実験装置の概略図

図1に実験装置の概略図を示す。ECR型多価イオン源から15 kVで引き出した Ar^{4+} 、 Ar^{8+} 多価イオンを2つの1 mm ϕ のコリメータにより切り出し、偏向電場で制御して標的分子ビーム(硫化カルボニル:OCS, エチレン: C_2H_4)と垂直に衝突させた。標的分子は多電子捕獲されクーロン爆発により解離しイオンとなる。これら解離イオン片を均一電場により引き出しバックギャモン型位置有感検出器で検出した。解離イオン片の質量は飛行時間(TOF)法で決定される。現有の装置では、イオンの全飛行領域を均一電場とすることでメッシュ無しでMCPに輸送可能で、複数の解離断片を取りこぼしなく検出することができる。また、直径120 mmのMCPを使用することで、解離時に比較的大きな運動エネルギーを持つ軽い解離イオンも捕集可能である。

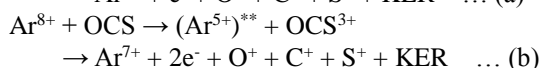
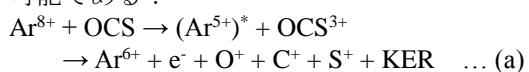
TOF測定のスタートトリガーとして、従来、標的分子に衝突後の散乱イオンから放出されるオージェ電子を利用していた。本研究では、散乱イオンを衝突領域下流の別の偏向電極で価数選別し、さらに可動式スリットで目的の価数のイオンのみを切り出し、これをトリガーとした。

実験終了後、得られたリストモードデータから解離片が全てイオンとなった2または3

粒子コインシデンスイベントを選別し各粒子の飛行時間データから解離時の初期運動量を求めた。また、運動量保存則を用いて粒子間それぞれの運動量ベクトルの相関を求めた。そこから解離時の分子イオンの結合角の導出や、直接・段階解離過程の判別を行った。また分子イオンが寿命を持って解離する遅延解離過程では、解離イオンの TOF から分子イオンの寿命を計算した。

4. 研究成果

本研究では、電子捕獲された標的分子イオンの解離イオン片と散乱イオンの全て捕捉することができるため、例えば、衝突時に 3 電子捕獲された後、高励起状態となった散乱イオンからオーグ電子を放出し価数が変化した散乱イオンの過程を区別することが可能である：



この場合、散乱イオン Ar^{6+} と Ar^{7+} を測定トリガーとする測定は、それぞれ反応式(a)と(b)に対応する。図 2 に (O^+ , C^+ , S^+) の三体解離したときの解離運動エネルギー分布 (KER) を示す。OCS 標的での 3 電子捕獲イベントにおける二体解離 ($\text{OCS}^{3+} \rightarrow \text{OC}^+ + \text{S}^{2+}$) では、散乱イオン Ar^{6+} のときの方が Ar^{7+} のときに比べ高エネルギー成分の多い KER 分布となつ

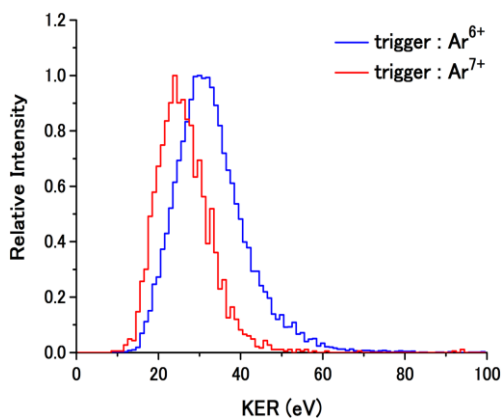


図 2 (O^+ , C^+ , S^+) 解離の KER 分布

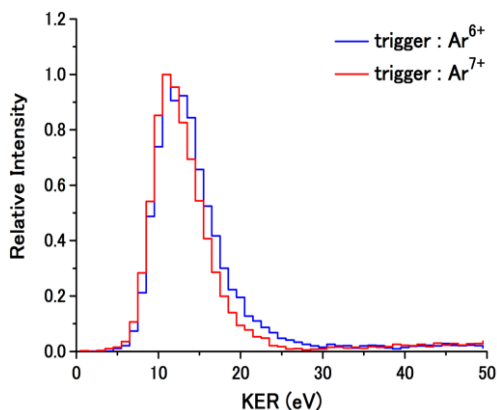


図 3 (OC^+ , S^{2+}) 解離の KER 分布

た。反応式(a)の散乱イオン Ar^{6+} となる場合、オーグ電子を 1 個放出する過程であり、3 電子捕獲後の Ar^{5+} は反応式(b)と比べて低い励起状態となる。これをオーバーバリアモデルを用いて考察すると、多価イオンが標的分子に近接したときに開くチャンネルであり、標的分子のエネルギー準位の低い内殻からの電子捕獲に対応する。したがって、電子捕獲された多価分子イオン (OCS^{3+}) は高励起状態となり、高い KER を持ち解離する。一方、反応式(b)の散乱イオン Ar^{7+} では逆に高励起状態の Ar^{5+} が生じている。これは、標的分子と比較的遠い距離で電子捕獲が起こる。このとき標的分子は軌道の外側すなわち価電子が捕獲される。そのため多価分子イオンは、反応式(a)ののときと比べて低励起状態となり、低い KER で解離する。

一方、図 3 に (OC^+ , S^+) と二体解離したときの KER 分布を示す。この過程では散乱イオン Ar^{6+} と Ar^{7+} とでは、KER 分布にあまり差が生じなかった。散乱イオン Ar^{6+} の場合、高励起状態の OCS^{3+} が多く存在することは三体解離の KER 分布から確認できた。この場合、高励起状態の OCS^{3+} からの二体解離で生じる OC^+ はさらに解離し、片方の解離片は中性粒子となるため、検出できない。したがって、検出可能な二体解離のイベントは、低励起状態の OCS^{3+} から解離したイベントのみであり、そのため KER 分布に大きな差が生じないと考えられる。

硫化カルボニルに加えて、エチレン (C_2H_4) を標的分子として衝突エネルギー $15 \times q$ keV にて衝突実験を行った。 Ar^{8+} との衝突実験では Ar^{7+} と Ar^{6+} , Ar^{4+} との衝突実験では Ar^{3+} と Ar^{2+} を測定トリガーとした。図 4 は 2 価エチレンイオン ($\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$) の 2 体解離における時間相関マップ (コインシデンスマップ) である。本実験では捕捉できない水素原子脱離を含めた、 H^+ , H_2^+ をペアとする様々な解離チャンネルが存在する。その中で、純粋な 2 体解離 ($\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}^+$) チャンネルでは、他のチャンネルにはない遅延解離過程に特徴的な長い尾を伴ったスペクトルが現れた。TOF スペクトルにおいても $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ のスペクトルが観測されている

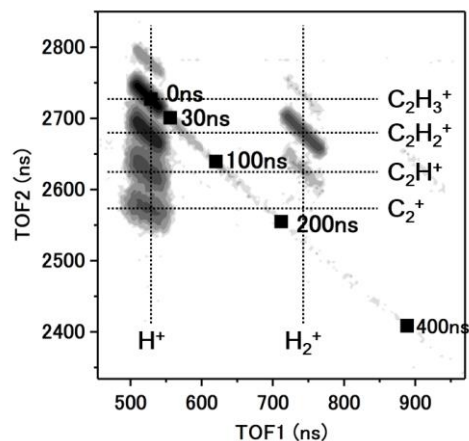


図 4 C_2H_4 標的におけるコインシデンスマップ

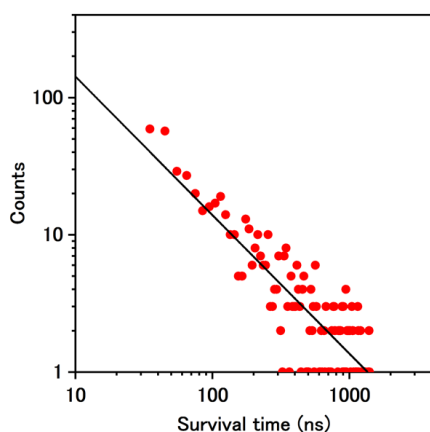


図5 $(\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}^+)$ 解離チャンネル減衰直線

ことから、 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ には長寿命の状態が存在することがわかった。

図5は、分子イオン生成してからの時間と $(\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}^+)$ 解離チャンネルの強度を両対数プロットしたものである。それぞれのプロットはおおよそ傾き-1の線上にあることがわかる。したがって、イオンの寿命変化が指数関数的ではなくべき乗関数的であることを意味する。このことより、二電子捕獲後の $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ は連続的に変化する様々な反応速度定数を持った励起状態に広く分布することが示唆される。散乱イオン Ar^{6+} 、 Ar^{2+} の時、すなわち0オージェ電子放出過程では、 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の遅延解離によるスペクトルが観測されていないことから遅延解離は、1オージェ電子放出過程でのみ起こることが明らかになった。これらの実験結果とオーバーバリアモデルでの説明は矛盾がないことがわかった。

本課題では、実験技術の見直しも行った。現在完成には至っていないものの、今後、当該分野での実験を行うにあたり有用となる技術なので、開発を継続したい。

図1の実験装置の概略図にあるとおり、散乱イオン用と標的分子の解離イオン片用の2組の位置有感検出器を使用している。しかしながら、位置演算用ハードウェア1台しかないため、散乱イオンと分子解離イオン片の同時位置有感検出ができていない。そこで、散乱イオン分析用にもう一組位置演算用ハードウェアを導入した。さらに、本研究で使用しているバックギャモン型位置有感検出器は当研究室で開発されたシステムであるため、計測ソフトウェアの改良も独自に行わなければならない。散乱イオンの位置検出信号と標的分子の解離イオン片の位置検出信号を互いに関連づけて保存し解析する必要がある。このための計測プログラムの改造を行った。しかしながら、2枚のハードウェアをソフトウェア的に同期するための手法が難しく信頼性の高いデータ取得に至らなかった。同時計測システムが未完成でも研究自体は測定効率が落ちるものの遂行可能であるため、この状態で実験を継続した。

本研究では、衝突領域において、解離イオン片の引き込み電場を均一にしている。これ

により解離イオン片の運動の解析が容易になる反面、散乱イオンの軌道も曲げられるため標的分子ビームとの交差させるのが難しくなる。この問題を克服するため、ガラスキャピラリーが持つイオンビームガイド効果を利用して多価イオンビームを衝突中心に導入する方法の検討を行った。現在でも、ガラスキャピラリーを衝突実験装置に組み込んでイオンビームの輸送を行う例はほとんど見られない。キャピラリーの実用研究として、本研究を手始めに今後展開していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Tezuka H, Takahashi K, Matsumoto J, Karimi R, Sanderson J H, and Shiromaru H, “Correlated formation of the excited states of recoil and scattered ions in multiple electron capture collision of Ar^{8+} with CO_2 and OCS^+ ”, Journal of Physics B, 査読有, vol. 51, 2018, 035202.

[学会発表] (計 2 件)

① K. Yokokawa, J. Matsumoto, H. Shiromaru, P. Bhatt, H. Kumar, C. Safvan, “Multiple ionization and dissociation of ethylene induced by collision of Xe^{9+} ”, 30th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2017).

② 高橋航大, “低速多価イオン衝突における CO_2 の解離ダイナミクス”, 原子衝突学会第42回年会, 2017年12月.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO, Jun)

首都大学東京 大学院 理工学研究科 助教

研究者番号: 10443029

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし