

令和元年9月12日現在

機関番号：93903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05678

研究課題名(和文) 高い対称性のため構造決定が困難な化学種の幾何構造を決定するクーロン爆発法の開発

研究課題名(英文) Development of the Coulomb Explosion Method for Determination of Bond Lengths of Highly-Symmetric Homonuclear Diatomic Species

研究代表者

江頭 和宏 (Egashira, Kazuhiro)

株式会社コンボン研究所・研究部・研究員

研究者番号：10557747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：等核二原子分子は高い対称性のため振動遷移や回転遷移が禁制で、標準的な実験手法による結合長の測定が困難である。このような「単純」な化学種の幾何構造の決定を目的として、試料の価電子を超短パルス・高強度レーザーで剥ぎ取り、多価イオンとなった解離片がクーロン反発で飛び去る(クーロン爆発)ときの飛行時間差から構造を決定するという原理に基づく実験法の開発を行った。超短パルス・高強度レーザーを有する外部研究機関へ搬送可能な実験装置を設計・製作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2個の同種の原子から成る等核二原子分子は、最も「単純」な分子であるが、単純であるからこそ量子力学上の制約も多く、結合長のような最も基本的な分光定数の測定は却って困難である。本研究で提案した手法はそのような対象の構造決定に応用できる。更に、対称性が高い「単純」な化学種とは等核二原子分子やそのイオンに限らない。クーロン爆発法は原理的な制約が少なく汎用性が高いため、従来の手法では構造決定が困難な、高い対称性を有する化学種の構造決定に威力を発揮する。

研究成果の概要(英文)：It is difficult to determine the bond lengths of the homonuclear diatomic species because vibrational and rotational transitions are forbidden due to their high symmetry. In order to determine the geometrical structures of such "simple" chemical species, we apply the Coulomb explosion method, in which we estimate bond lengths through measurements of difference of the time-of-flight of the fragment ions resulting from Coulomb explosion of multiply charged species by excitation with an ultrashort, high-intensity laser pulse. We have designed and constructed an experimental apparatus, which is transportable to a facility with an ultrashort laser system.

研究分野：物理化学

キーワード：幾何構造 等核二原子分子 クーロン爆発

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化学種の幾何構造はその特性と密接な関わりを持つため、新規な化学種の構造決定は常に重要な課題である。本研究代表者らはこれまでに、自身が開発した「フォントラップ分光法」や光解離分光法を用いた実験を遂行することで、気相中に孤立したクラスターの幾何構造や電子構造を明らかにしてきた。例えば、銀 2 量体正イオン  $Ag_2^+$  の紫外吸収スペクトルから、電子励起状態で結合長が大きく伸びている可能性を指摘し、後続する解離の機構を明らかにした。

更に、これまで 20 年も未解明であるクロム 2 量体正イオン  $Cr_2^+$  の磁気特性の問題に取り組み、フォントラップ分光法・光解離分光法・高精度量子化学計算を併用することで、長らく未解明だったその電子基底状態が強磁性的であることを明らかにした。その結果を考察する過程で、結合長に関する事実気付いた。一般に磁気特性が異なると、結合長も異なる。従って、2 原子分子イオンにおいて最も基本的な分光定数である結合長が分かれば磁気特性も推測できるはずだが、 $Cr_2^+$  の結合長の実験データは存在しない。実際、3d 遷移金属の 2 量体正イオン 10 種類の内、結合長の実験値が既報なのは V と Ni の 2 元素だけである。遷移金属は多重結合を取り得るため、結合長は磁性のみならず、反応性との相関も大きいにも関わらず、実験データが極めて少ない。この原因は以下の通りである：

$D_{\infty h}$  という高い対称性のため振動遷移や回転遷移が禁制で、標準的な実験手法である赤外分光やマイクロ波分光の適用が原理的に不可能である。電子励起状態が解離的であることが多く ( $Cr_2^+$  も該当) 電子遷移を用いた手法は汎用性に欠ける。電荷間反発があるため、試料の空間密度を大きくできない。幾何学的なサイズが小さいため、一般に吸収断面積も小さい。

更に理論計算に関しても、対称性の考慮が難しいため、精度よく結合長を決めるのは困難である。即ち、「単純」な化学種こそ測定や計算が難しいのである。

これら問題の解決のために、標準的な分光学的手法ではなく、超短パルスレーザーを用いた方法を考える。候補として挙げられるのは、回転コヒーレンス分光法(RCS)とクーロン爆発法の 2 つである。それぞれの長所と短所は反対になっている。即ち、RCS は本研究代表者に研究の経験があり、更に実験値の精度が高いという利点を有する。しかし、バックグラウンドに対する信号の減少を観測するため、クラスター源をはじめとした実験条件が長時間に亘って極めて安定であることを要求する。

そこで本研究代表者はクーロン爆発を用いた実験を提案する。これは、超短パルス・高強度レーザーで試料の結合電子を瞬間的に剥ぎ取り、クーロン反発で飛び去る多価の原子イオン間の運動エネルギーから結合長を求めるという手法である。本手法は単一の実験配置で積算を重ねるため、実験条件の安定性に対する制約が厳しくない。本研究では、高い対称性のために構造決定が困難である「単純」な化学種の幾何構造を決定するために、クーロン爆発を活用する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、クーロン爆発を利用して、高い対称性を有する「単純」な化学種の幾何構造を決定する実験法を開発することである。クーロン爆発法には超短パルス・高強度レーザーが必須であるが、本研究代表者の研究機関はそのようなレーザーを有していないため、これを有する共同利用施設で実験を行う必要がある。そのためには実験装置を外部研究機関に搬送してそこで実験を行うのが最も近道である。本研究では、可搬性に優れた実験装置を開発し、外部研究機関で実験を行うためのシステムを構築する。

### 3. 研究の方法

クーロン爆発の模式図を図 1 に示す。超短パルス・高強度レーザー光を入射して、試料の価電子を剥ぎ取り、多価イオンとなった解離片がクーロン反発で飛び去るときの解離イオンの飛行時間差から運動エネルギー放出を測定する。運動エネルギーは原子間距離に反比例するため、結合長を求めることができる。この原理に基づいて、高い対称性のために構造決定が困難である化学種の結合長の決定法を開発する。

超短パルス・高強度レーザーの光源としては、京都府木津川市にある量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所が所有する、直線偏光したフェムト秒レーザーパルスであるチタン - サファイヤ再生増幅器の出力 (波長:  $\sim 800$  nm、時間幅:  $\sim 60$  fs) が適切であると判断した。そのため、そこまで搬送することが可能な実験装置の構築を行った。本研究代表者がこれまでにナノ秒レーザーを使って光解離測定を行ってきた実験装置に改良を施して、可搬性に優れた実験装置の開発を行った。

本研究代表者が長らく研究対象としてきたクロム 2 量体正イオン  $Cr_2^+$  をはじめとした 3d 遷移金属 2 量体正イオンを対象とし、過去のデータと比較することで、本手法の妥当性を評価することができる。

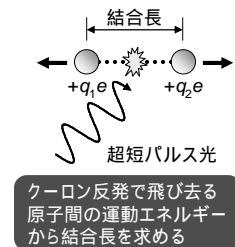


図 1 クーロン爆発法の模式図

### 4. 研究成果

本研究課題は 2016 年 10 月の追加採択であったために当初の研究計画に対して装置開発に遅れが生じたものの、一部に設計方針の変更を行うなどして、ほぼ所定の性能を有する実験装置の開発に成功した。即ち、可搬性を有する真空装置を設計・構築し、金属イオンの生成とその検

出に成功した。以下に詳細を述べる。

### (1) 可搬性に優れた実験装置の設計

開発した実験装置のうち、真空槽部分の模式図を図2に示す。可搬性に優れた装置であることが要求されるため、可能な限りコンパクトなものとなるように設計した。真空槽全体は直方体のアルミフレームの架台に搭載している。寸法は、全長 2300 mm、幅 560 mm (架台) または 697 mm (最も張り出し

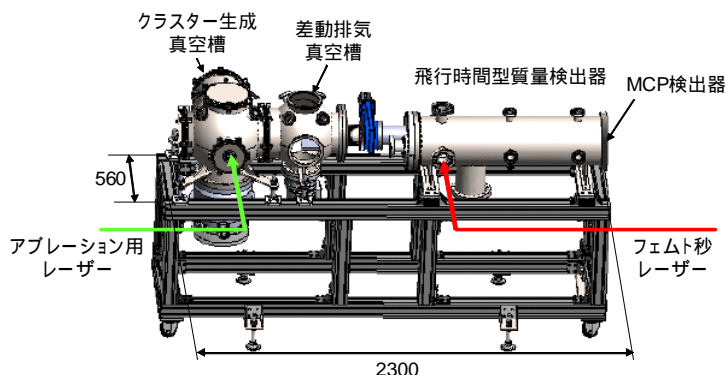


図2 実験装置の模式図

ている部分)、高さ約 1400 mm であり、取り付けたキャスターによって、数名で搬送可能な大きさ並びに重量としている。

真空槽に関しては、上流側のクラスター生成真空槽と差動排気真空槽の2つを新たに設計・製作した。なお最下流の飛行時間型質量分析器は、これまで本研究代表者が使用していた実験装置のものをそのまま転用することで、費用の軽減並びに開発時間の短縮を図った。更に真空槽内の電極(加速電極・デフレクター電極等)もこれまで使用していた真空装置の一部を転用し、上記2台の真空槽の設計はこれらに適合するようにして行った。クラスター生成装置は、これまでに使用していたものを転用しつつ真空フランジ(ISO規格のフランジを採用した)と一体化した構造に改良することで、取付け・取外しが容易になるように変更し、クラスター生成部の調整・清掃の容易化を図った(実験ごとにクラスター生成装置に金属ターゲットの煤が付着するため、清掃は必須である)。差動排気真空槽と飛行時間型質量検出器との間にゲートバルブを設置しており、後者の真空を維持したまま、クラスター生成部の調整が可能である。

真空ポンプは費用対効果を鑑みて、磁気軸受形のターボ分子ポンプ(TMP)を採用した。これまでの真空装置では油拡散ポンプを使用しており、外部研究機関での使用に不適切であったため、TMPに是非とも変更する必要性があった。クラスター生成真空槽には排気速度 2200 L/s のTMP、差動排気真空槽には 450 L/s のTMPをそれぞれ設置することで(飛行時間型質量分析器には 500 L/s のTMPを設置している)、所定の真空度である  $10^{-6}$  Pa のオーダーの到達真空度並びにクラスター生成時の  $10^{-4}$  Pa のオーダーの真空度(クラスター生成真空槽にて)を得た。なお、TMPの排気口に電磁弁を設けることで、ある程度の真空度を維持したままでの装置の移送を可能とすると共に、予期せぬ停電の際の装置の保護も行っている。

TMPの補助ポンプである油回転ポンプ(RP)に関しても、必要な排気速度を考慮した上で、手で抱えて運べる重量のものを用いる(2台)か、そうでない場合にはキャスターが付いた台の上に設置する(1台)ことで、可搬性を十分に考慮したシステムにした。

更に、TMP冷却水用ホースやRP用排気ホースには適宜継ぎ手を用いて取付け・取外しが容易になるように工夫する等、装置の周辺部にも運搬を考慮している。

### (2) 装置の性能試験と今後の展望

上述の量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所のフェムト秒レーザーの繰返し周波数が 10 Hz であるため、クラスター生成法には、これと同期した、狭い時間幅に高密度のクラスターを生成可能なレーザー蒸発法が最も測定効率が高い。そのため現有の装置でも採用している、ナノ秒 Nd:YAG レーザーによるレーザー蒸発法をそのまま用いた。これによってクロムイオンの生成とその検出に成功した。生成したイオンの強度は、これまでに使用していた実験装置での強度と遜色のないものであった。当初使用を計画していたレーザーの故障により、急遽代替のレーザー(出力はやや劣る)を用いることになったが、ほぼ同等のクロムイオンを生成することができたといえる。

以上を纏めると、限られた研究期間の中で、可搬性に優れた実験装置の開発を効率的に進めることができた。

以下、今後の展望を述べる。本研究代表者が長らく研究対象としてきたクロム 2 量体正イオン  $\text{Cr}_2^+$  は、これまでの結果から鑑みて、その結合次数が 0.5 次である、即ち、3d 電子は各原子核に局在していて、4s 電子 1 個のみが結合に関与している、ということが予想されている。そのため、 $\text{Cr}_2^+$  の結合エネルギーは比較的小さく、光照射後の瞬間的な解離が予想されるため、クーロン爆発法に適した系である。

### 5. 主な発表論文等

[学会発表](計 1 件)

Kazuhiro Egashira "Coulomb Explosion Method for Determination of Bond Lengths of Homonuclear Diatomic Species", 35th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, 5-7 June 2019, Higashi-Hiroshima

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.clusterlab.jp/2012/p\\_egashira.html](http://www.clusterlab.jp/2012/p_egashira.html)

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

江頭 和宏 (EGASHIRA, Kazuhiro)  
株式会社コンポン研究所・研究部・研究員  
研究者番号：10557747

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

赤木 浩 (AKAGI, Hiroshi)  
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所・光量子科学研究部・主幹  
研究員  
研究者番号：70354818

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。