

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：32686

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18790

研究課題名(和文) 星間分子の光異性化と化学組成への影響：低温イオンモビリティ実験による探究

研究課題名(英文) Low-temperature drift tube experiments on the photoisomerization of interstellar molecules

研究代表者

中野 祐司 (NAKANO, Yuji)

立教大学・理学部・准教授

研究者番号：20586036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：高温天体の近傍で紫外線によって駆動される光異性化過程に注目し、異性体存在量や存在比を決定づけるメカニズムの解明を目的とした。反応ダイナミクスを実験的に調べるために、レーザープラズマ光源を用いた波長100-200 nmの深紫外光の生成と、イオンモビリティ分析法を用いた分子イオンの異性体分離技術の開発を行った。光源開発においては新規ビームラインを設置して目的とする深紫外光を得ることに成功し、原子構造計算コードFACによる理論計算を用いたスペクトル解析も進めた。異性体分離については電子衝撃イオン源、エレクトロスプレーイオン源を用いて分子イオンを生成して分析管まで安定に輸送することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同組成で形が異なる分子(例えばHCOとHOC)は互いに異なった振る舞いを示すため、これらを区別することは重要である。近年宇宙観測においても深紫外光によって分子の光異性化が起きていることが示唆されている。一方で異性体同士は質量が同じため通常の質量分析法で分離することはできない。本研究では、波長可変の深紫外光源と、異性体分離という2本立ての技術開発を実現したものであり、宇宙科学に限らず、物理、化学分野での実験研究を通じた学問的、社会的な貢献が期待できるものである。

研究成果の概要(英文)：We focused on the photoisomerization process driven by ultraviolet light in the vicinity of high-temperature astronomical objects. We aimed to clarify the mechanism that determines the abundance and ratio of molecular isomers in the interstellar space. To investigate the reaction dynamics experimentally, we have developed deep ultraviolet light with a wavelength of 100-200 nm using a laser-plasma light source, as well as a technique for separating isomers of molecular ions using ion mobility analysis. We succeeded in obtaining the deep ultraviolet light at a newly developed beamline and proceeded with spectral analysis using theoretical calculation by the atomic structure calculation code FAC. Regarding isomer separation, we attained the stable transfer of molecular ions into the analyzing tube used molecular ions produced at an electron-impact or an electrospray ion source.

研究分野：原子分子物理

キーワード：光異性化 レーザープラズマ 深紫外光 イオンモビリティ 異性体 惑星状星雲 光電離領域

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高温天体の近傍には紫外線によるガスの電離により形成される光電離領域がしばしば存在し、活発な原子分子反応が引き起こされている。このような領域では、紫外線による原子、分子の励起や電離に加えて、分子が形を変える「光異性化」が起こり得る。2016年には、オリオン星雲内において紫外線強度によって HCOOH 分子の異性体存在比が極端に変化する観測結果が得られており、これは深紫外光(波長 100-200 nm)による光異性化の結果であると考えられている。研究開始当初、星間空間における分子科学は、国際共同大型サブミリ波干渉計 ALMA の本格稼働とともに飛躍的に理解が進んでおり、多原子分子の 40%以上が構造異性体を持つことが示唆されていた。構造異性体の検出に関するニュースも数多く届いている一方で、その存在量や反応性については、未だ解明されていない謎が多かった。

2. 研究の目的

紫外線によって駆動される光異性化過程に注目し、その反応ダイナミクスを実験的に調べることにより星間空間における異性体存在量の謎を解明する。これにより、異性体存在比をプローブとして星間ガスの物理化学状態を精度よく決定する新たな手法を提案する。本研究では、実際に観測されている HCOOH 分子(図1(左))を対象として、深紫外光の照射と異性体分離を実現する新たな実験手法の開発に挑戦した。

3. 研究の方法

本研究における技術的な挑戦要素は、波長 100-200 nm の深紫外光の生成と、異性体分離の2点である。図1(右)に示すように、立教大学に設定されているレーザープラズマ光源(LPLS)を利用し、イオンモビリティ分析法を用いて異性体を分離することで光異性化の観測を行う。LPLSでは、金属標的に集光されたレーザー光(波長 532 nm、500 mJ/pulse、50 Hz 繰返し)を照射してプラズマを生成し、分光器(ACTON VM502型)を用いて波長選別する。

分子イオンは電子衝撃型またはエレクトロスプレー型イオン源を用いて生成、質量分析し、紫外光との相互作用領域へと運ばれる。その後イオンモビリティ分析管にて異性体分離されて検出される。紫外光照射の ON-OFF の切り替えによって光異性化反応断面積の絶対値測定と、その波長依存性の検証を行う。

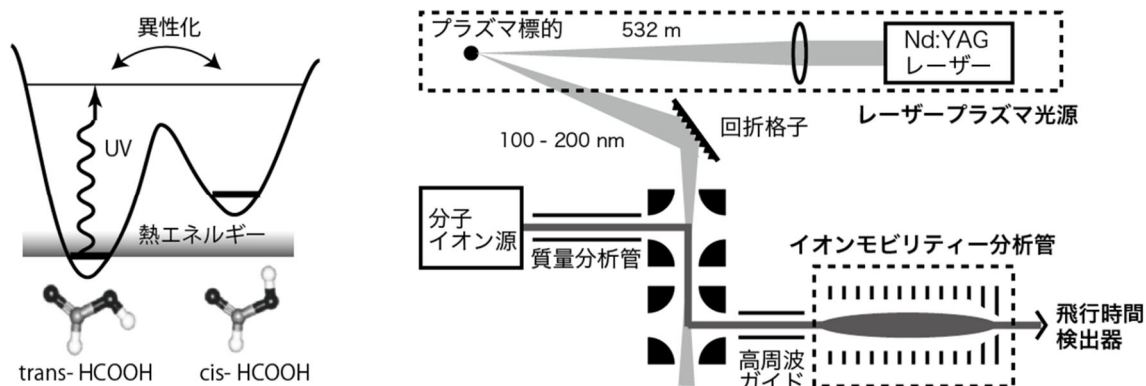


図1:(左)HCOOH のポテンシャルエネルギー曲線と光異性化。(右)レーザープラズマ光源とイオンモビリティ分析装置による光異性化実験セットアップの概要。

4. 研究成果

本研究では光源開発チームと異性体分離技術開発チームの2チーム構成で研究を推進した。光源開発においては、まず原子構造計算コード FAC を用いて Cu, W, Al 等の金属を標的としたレーザー生成プラズマ発光スペクトルのシミュレーションを行い、本研究で興味のある波長 90-200 nm の範囲において発光効率のよい標的を選定した。また、既存の LPLS 装置に新たにビームラインを増設して分光器(ACTON VM502型)を設置し、ステップモータと紫外用フォトダイオード検出器を実装したうえで重水素ランプを用いた波長校正を行った。図2(左)に設置した新規ビームラインの写真、(右)に取得した発光スペクトルを示す。スペクトル中の赤線はフォトダイオードを用いて測定した光強度であり、
はそれぞれ FAC コードを用いて計算した Cu^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ イオンの発光スペクトルシミュレーションの結果を示す。目的とする 100-200nm の波長領域にブロードな発光が見られ、そのスペクトル形状はシミュレーションと定性的には近いが、波長のシフトがある。また、照射するレーザー強度を変化させたところスペクトルの強度だけでなく形状も変化する様子が見られたことから、プラズマの価数分布を反映していると考えられる。より詳細な輝線同定については今後解析を進めていく予定である。

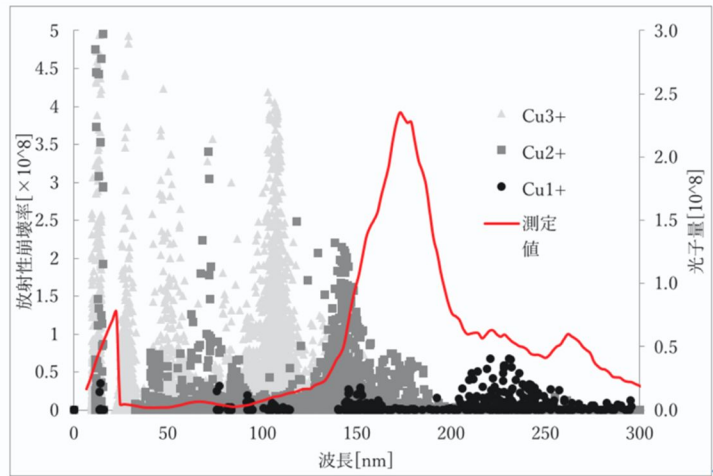
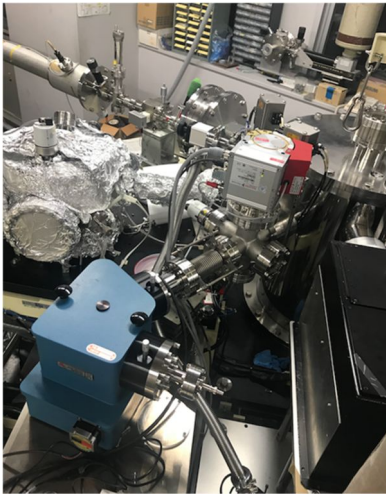


図2：(左)LPLS 装置に新しく増設してビームライン。写真手前に分光器が設置されている。(右)銅標的を用いて測定されたプラズマ発光スペクトルおよび FAC コードによるシミュレーションの結果。

イオンモビリティ分析については、既存の装置を再構成し、LPLS ビームラインに接続することを想定して架台と周辺装置をセットアップした。また、電子衝撃イオン源を用いて分子イオン生成と輸送のテストを行った。図3（左）が 2-propanol、2-butanol を試料として、四重極質量分析器によって測定した質量分析スペクトルである。ビーム輸送および質量分析器の運転パラメータの最適化が不十分であるために分解能の悪いスペクトルになっているものの、電子衝撃によるフラグメントパターンのデータベース(産総研 SDBS)と概ね一致するスペクトルを観測することができた。得られたフラグメントイオンをドリフトチューブに入射し、イオンモビリティの測定をスタートするところまで進めることができた。

同時に、より大きな分子イオンをソフトに生成するため、エレクトロスプレーイオン源を自作した。真空チャンバーやシリジポンプを用いてイオン源をセットアップし、図3（右）の写真にしめすようなスプレーが得られた。水メタノール混合液を試料として、針電圧や試料の流速の最適化を行ない、数 nA のイオン電流を得ることに成功した。本研究で対象とする HCOOH のような分子を生成して異性体分離する要素技術の開発が完了した。

以上のように実験技術開発において概ね計画通りの成果を上げることが出来た。2020 年光源とイオンモビリティを組み合わせる予定であったが、現在コロナウィルスの影響によって実験がストップしている。再開でき次第、光異性化実験を実現する計画である。

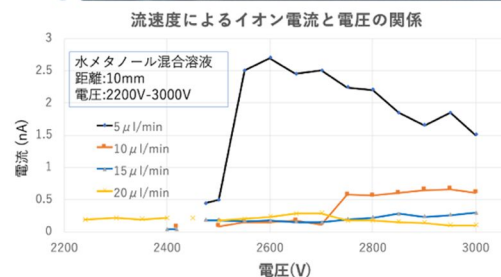
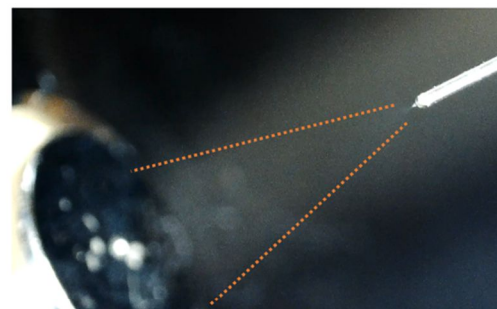
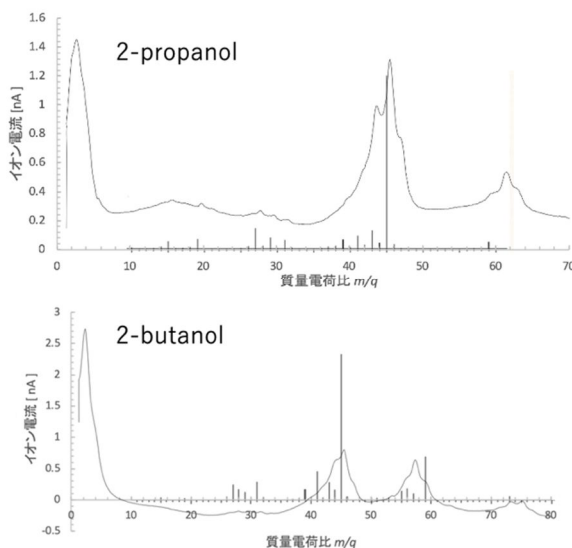


図3：(左)2-propanol、2-butanol の電子衝撃イオン化によって得られたイオンの質量スペクトル。棒グラフは産総研 SDBS データベースのフラグメントパターン。(右)本研究で製作したエレクトロスプレーイオンのスプレー写真、およびイオン電流の電圧依存性、試料流量依存性の測定結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takaya Kazunari, Hasegawa Yuya, Koizumi Tetsuo	4. 巻 739
2. 論文標題 Comparison of isomeric C ₃ H ₇ O ⁺ ion mobilities using fragment ions from 2-butanol and tert-butanol in He and Ne	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137045 ~ 137045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2019.137045	査読の有無 無
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 Menk S., Bertier P., Enomoto Y., Masunaga T., Majima T., Nakano Y., Azuma T.	4. 巻 89
2. 論文標題 A cryogenic linear ion trap beamline for providing keV ion bunches	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 113110 ~ 113110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5051044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 H. Ueta, Y. Sasakawa, D. Ivanov, S. Ohno and K. Fukutani
2. 発表標題 Rotational state distribution of molecularly chemisorbed H ₂ on Pd(210)
3. 学会等名 21st International Vacuum Congress, Malm_ (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Ueta, Y. Sasakawa, D. Ivanov, S. Ohno, S. Ogura and K. Fukutani
2. 発表標題 Rotational-state distribution and ortho-para conversion of molecularly chemisorbed H ₂ on Pd(210)
3. 学会等名 4th International Workshop on Scattering of Atoms and Molecules from Surfaces, Madrid, Spain (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田寛和, 笹川祐矢, Ivanov Dmitry, 大野哲, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 Pd(210)表面における分子状化学吸着水素の回転状態分布と核スピン転換
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植田寛和, 笹川祐矢, Ivanov Dmitry, 大野哲, 小倉正平, 福谷克之
2. 発表標題 Pd(210)表面における水素分子のオルト - パラ転換研究
3. 学会等名 ハイドロジェノミクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M Iizawa, S Iida, S Kuma, T Azuma and Y Nakano
2. 発表標題 Photodetachment of negative ion beams for the ion-neutral merged-beam experiments at RICE
3. 学会等名 RIKEN Summer School 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯澤正登実, 飯田進平, 大阿久貴博, 河上剛, 東俊行, 中野祐司
2. 発表標題 合流ビーム実験に向けた中性ビーム源の開発 IV
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村直樹, 廣田彩音, 飯澤正登実, 久間晋, 田沼肇, 城丸春夫, 山口貴之, 中野祐司, 東俊行
2. 発表標題 極低温静電型イオン蓄積リングRICE での分光実験に向けたCaH ⁺ イオンビームの生成
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 椎名陽子, 江淵欣久, 羽尾真礼, 安原杏香, 中野祐司
2. 発表標題 低温移動度分析を用いた異性体分別技術の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 椎名陽子, 中野祐司
2. 発表標題 低温移動度分析を用いた異性体分子の分別
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯澤正登実, 飯田進平, 大阿久貴博, 河上剛, 東俊行, 中野祐司
2. 発表標題 合流ビーム実験に向けた中性ビーム源の開発 III
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大阿久貴博, 河上剛, 飯澤正登実, 飯田進平, 東俊行, 中野祐司
2. 発表標題 合流ビーム実験に向けた中性ビーム源の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M Iizawa, S Iida, S Kuma, T Azuma and Y Nakano
2. 発表標題 Photodetachment of negative ion beams for the ion-neutral merged-beam experiments at RICE
3. 学会等名 31st International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Nakano, Yoko Shiina, Kazunari Takaya, Hirokazu Ueta and Takato Hirayama
2. 発表標題 Development of a cryogenic ion mobility spectrometer for an isomer-selected photoexcitation and reaction studies
3. 学会等名 31st International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Nakano
2. 発表標題 An experimental study of the UV-induced photo-isomerization of interstellar molecules
3. 学会等名 International workshop on Interstellar Matter 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Nakano , R Igosawa , S Iida , S Okada , M Lindly , S Menk , R. Nagaoka , T. Hashimoto , S. Yamada , T. Yamaguchi , S. Kuma , T Azuma
2. 発表標題 Status of the cryogenic ion storage ring RICE
3. 学会等名 19th International Conference Physics of Highly Charged Ions (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Nagaoka , S Iida , M. Iizawa , S. Kuma , T Azuma , Y. Nakano
2. 発表標題 An experimental study of the gas-phase ion-neutral reaction by merged-beam collisions
3. 学会等名 International workshop on Interstellar Matter 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯田 進平 , 中野 祐司
2. 発表標題 合流ビーム実験による低速イオン・中性衝突実験
3. 学会等名 第7回イオン移動度研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 根本 拓海 , 飯田 進平 , 高谷 一成 , 植田 寛和 , 平山 孝人 , 中野 祐司
2. 発表標題 移動管とレーザープラズマ光源を使った星間分子の光異性化の研究
3. 学会等名 第7回イオン移動度研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊五澤涼, 中野祐司, 久間晋, 東俊行, 山口貴之
2. 発表標題 極低温静電型イオン蓄積リングRICEを用いたN20+の輻射振動冷却
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯澤正登実, 飯田進平, 小泉航, 東俊行, 中野祐司
2. 発表標題 合流ビーム実験に向けた中性ビーム源の開発 II
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長岡諒祐, 小田中隼人, 濱島慶子, 飯澤正登実, 中野祐司
2. 発表標題 デュオプラズマトロンイオン源を用いた分子イオンビームの生成
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ウェブサイト
<https://www2.rikkyo.ac.jp/web/nakano/>

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
研究分担者	高谷 一成 (TAKAYA Kazunari) (20804298)	独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所・ 作業環境研究グループ・任期付研究員 (82629)	
研究分担者	植田 寛和 (UETA Hirokazu) (20705248)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・任期付研 究員 (82110)	