

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22161

研究課題名（和文）捕捉イオン電子回折法による分子イオン・分子錯合体イオンの構造変化ダイナミクス

研究課題名（英文）Structural dynamics of molecular ions and molecular complex ions by trapped ion electron diffraction

研究代表者

歸家 令果（Kanya, Reika）

東京都立大学・理学研究科・教授

研究者番号：10401168

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：イオントラップに捕捉された分子イオンに高速電子線を照射して散乱電子の角度分布を計測することによって、分子イオンの幾何学的構造を測定する捕捉イオン電子回折装置を開発した。中心部に穴の空いた二次元検出器を用いて、非散乱電子を検出器後方のビーム阻止チャンバーに導入するとともに、電子線ダンパー近傍に永久磁石対を設置して反跳電子や迷電子を磁場捕獲することによって、背景信号を大幅に抑制し、 $\text{CCl}_3^+$ イオンの電子回折像の観測に成功した。これは、分子イオンの電子回折像の初めての観測例であり、実験による多原子分子イオンの構造決定が可能となったことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学において分子の幾何学的構造は、全ての議論における基盤となるものであり、分子構造の精密測定実験は基礎から応用にわたる化学研究の根幹を担うものである。中性孤立分子に対する構造決定法は既に確立しており、膨大なデータベースが構築されているのに対して、2～3原子からなる小さな分子イオンを除いて、孤立分子イオンの構造パラメーターを実験によって直接測定する手法は存在しない状況であった。本研究成果は、分子イオンに対する電子回折実験の初めての成功例であり、長年の課題であった「孤立分子イオンの構造決定」の問題を解決へと導くブレイクスルーとなる。

研究成果の概要（英文）：A trapped ion electron diffraction apparatus for determination of geometrical structures of molecular ions was developed by obtaining angular distributions of high-energy electron scattering by molecular ions trapped in an ion trap. By employing a two-dimensional detector with a central hole to introduce the unscattered electron beam into a beam block chamber behind the detector, and by mounting a pair of permanent magnets around an electron-beam dumper for capturing backscattered electrons and stored electrons, background signals were suppressed significantly, and an electron diffraction image of  $\text{CCl}_3^+$  ions was obtained. This is the first observation of electron diffraction images of molecular ions, showing that structural determination of polyatomic molecular ions is feasible.

研究分野：物理化学

キーワード：分子構造 電子回折 化学反応動力学 クラスタ イオントラップ

### 1. 研究開始当初の背景

イオントラップ内に捕捉されたイオンに対する電子回折法は、捕捉イオン電子回折 (Trapped Ion Electron Diffraction; TIED) 法と呼ばれ、ごく限られた研究グループによって Ru<sub>20</sub><sup>+</sup> のような金属クラスターイオンの構造決定を目的として実施されてきた。これらの成果において重要な鍵となっているのが、散乱断面積が極めて大きく、周期的な原子配置をとる金属クラスターイオンからは、強い電子散乱信号と明瞭な回折パターンが得られるという事実である。一方、散乱断面積が小さく、原子配置の周期性に乏しい分子イオンや分子錯合体イオンに対する TIED 法は極めて困難であり、これまでにそのような研究例は皆無であった。その結果、高分解能分光による回折線の計測によって回転定数から分子構造を決定できる二原子分子イオンや三原子分子イオンを除いて、多原子分子イオンの構造パラメータを実験で決定することは、事実上不可能であり、量子化学計算もよる構造最適化の結果を信じるほかない状況であった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、従来の多原子分子イオンや分子錯合体イオンの構造や反応ダイナミクスの研究において欠如していた「幾何学的構造の直接計測」を実現するために、質量選別した分子イオンや分子錯合体イオンの幾何学的構造の変化を計測できる時間分解捕捉イオン電子回折法を開発し、それらのイオン種の反応ダイナミクスを幾何学的構造変化として解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

実験装置の概略を図 1 に示す。超高真空チャンバー内に設置された Paul 型イオントラップ内に超短パルスレーザーを照射し、分子線として導入された中性分子や中性の分子錯合体をイオン化する。イオントラップに印可する電圧を制御することによって、特定の質量数のイオン種のみをイオントラップ内に捕捉し、捕捉されたイオンに対して運動エネルギー 18.8 keV の連続電子線を照射する。捕捉イオンとの衝突によって散乱された電子の散乱角度と衝突時刻をディレイライン型位置敏感検出器によって計測し、散乱電子の角度分布に現れる電子回折パターンを得る。時間分解計測を実施する場合は、捕捉イオンに超短パルスレーザーを照射する。位置敏感検出器はレーザーパルスと同期しており、検出器からの信号を処理する時間デジタル変換器の分解能 (25 ps) での時間分解計測が可能となる。

イオントラップ内に捕捉できるイオンの数密度は、イオン間のクーロン反発によって 10<sup>5</sup> mm<sup>-3</sup> 程度に制限されるため、散乱断面積が 10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> 程度のイオン種の場合、入射電子数に対する散乱電子数の比率 (  $s_s$  ) は  $s_s = 10^{-10}$  程度と見積もられる。したがって、入射電子数に対する背景信号数の比率 (  $s_b$  ) も  $s_b = 10^{-10}$  程度以下に抑える必要がある。本研究では、中央部に穴の開いた位置敏感検出器を使用し、非散乱電子は検出器を通過したのちに隔壁で仕切られたビーム阻止チャンバーへと導入される。ビーム阻止チャンバー内に設置されたファラデーカップによって非散乱電子を捕獲することによって、非散乱電子に由来する背景信号を大幅に抑制することができる。また、捕捉イオンの数密度は 10<sup>-7</sup> Pa 程度の超高真空に相当するため、残留ガスからの散乱信号も背景信号の大きな要因となる。本研究では、真空チャンバーをベーキングするとともに、イオントラップ電極を液体窒素で冷却し、クライオポンプ効果によってイオントラップ内の残留ガス密度を大幅に抑制する。初めに対象とするイオン種は、CCl<sub>4</sub> の解離性光イオン化によって生成する CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> を用いる。実測の散乱信号の強度に応じて、より複雑なイオン種へと研究対象を広げる。

### 4. 研究成果

#### (1) 背景信号の抑制

運動エネルギー 18.8 keV の電子線入射による背景信号を測定し、信号強度や背景信号画像の実験条件依存性を検討した。背景信号の原因を検討した結果、ビームダンパー内に設置されたファラデーカップに入射電子線が衝突したときに生じる反射電子が背景信号の主な要因であることを突き止めた。そこで、ファラデーカップの設置位置や構造を改良するとともに、電子線ダンパーに永久磁石を取り付けることによって反射電子の軌道を曲げて背景信号を抑制することを試みた。その結果、背景信号の大幅な抑制に成功した。さらに、超高真空チャンバーを長時間ベーキングして、真空チャンバー内の残留ガス密度を抑えることによ

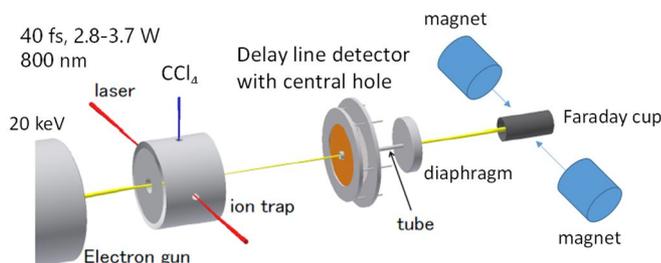


図 1. 捕捉イオン電子回折装置の概略図.

て、残留ガスによる電子散乱由来の背景信号を大幅に減少させた。その結果、 $b$  の値は先行研究の 420 倍向上し、当初の目標を超えて  $b = 3.8 \times 10^{-11}$  まで抑制できていることが確認された。

### (2) $\text{CCl}_3^+$ イオンの電子回折像測定

解離性光イオン化によって生成した  $\text{CCl}_3^+$  イオンをイオントラップで質量選択的に捕捉し、電子線を照射することによって、捕捉イオンからの電子回折像を取得した。 $\text{CCl}_3^+$  イオンを捕捉した場合の電子散乱信号と捕捉しない場合の電子散乱信号をそれぞれ 80 時間積算した結果、図 2 (a) のような散乱角度分布が得られた(横軸は運動量移行  $s = 4^{-1} \sin(\theta/2)$ )、ただし、 $\lambda$  と  $\theta$  はそれぞれ電子のド・ブロイ波長と散乱角)。イオンを捕捉した場合の信号強度(赤線)と捕捉しない場合の信号強度(黒線)の間には有意な差があり、捕捉された  $\text{CCl}_3^+$  イオンによる散乱電子が検出されていることが分かる。図 2 (a) の赤線の角度分布から黒線の角度分布を引くことによって得られた  $\text{CCl}_3^+$  イオンによる散乱電子の角度分布 ( $I_0(s)$ ) を図 2 (b) の黒印で示す。図 2 (b) の赤線は原子散乱強度 ( $I_{\text{atom}}(s)$ ) である。

$I_0(s)$  に現れる干渉パターンを抽出するために、 $M(s) = (I_0(s) - I_{\text{atom}}(s)) / I_{\text{atom}}(s)$  を求め、分子散乱曲線  $sM(s)$  としてプロットしたものを図 3 の赤○で示す。図 3 の黒線は、 $\text{CCl}_3^+$  の核間距離をフィッティングパラメータとしたフィッティング結果である。この解析の結果、C-Cl 核間距離は  $1.66(2) \text{ \AA}$ 、Cl-Cl 核間距離は  $2.87(2) \text{ \AA}$  であり、理論計算による予測値(それぞれ  $1.6482 \text{ \AA}$ 、 $2.8548 \text{ \AA}$ )と誤差の範囲で一致した。この成果は分子イオンの電子回折像の取得に成功した世界初の例であり、分子イオンの幾何学的構造を実験から決定することができることを示す重要な成果といえる。

### (3) $\text{SF}_5^+$ イオンの電子回折像測定のための予備実験

分子イオンに対する TIED 法の適用範囲を検証するために、 $\text{SF}_5^+$ イオンの構造決定のための予備実験を実施した。中性  $\text{SF}_6$  ガスをイオントラップ内で多光子イオン化して生成した  $\text{SF}_5^+$ イオンを適切なトラップ条件で捕捉することによって、 $\text{SF}_5^+$ イオンのみを質量選択的に捕捉できることを確認した。図 4 の赤線は得られた質量スペクトルであり、 $\text{SF}_5^+$ イオンのみがトラップ内に存在していることが分かる。参考のために、 $\text{CCl}_3^+$  の電子回折実験での質量スペクトルを黒線で示してある。 $\text{SF}_5^+$ と  $\text{CCl}_3^+$  のピークの積分強度比からトラップ内の  $\text{SF}_5^+$ イオン数は  $\text{CCl}_3^+$  の電子回折実験の 70%程度であることが分かり、散乱断面積を考慮すると、 $\text{CCl}_3^+$  の電子回折実験の 50%程度の散乱電子強度が得られると予想される。また、電子線を導入した際の背景信号強度が  $\text{CCl}_3^+$  の電子回折実験と同程度であることも確認した。さらに、量

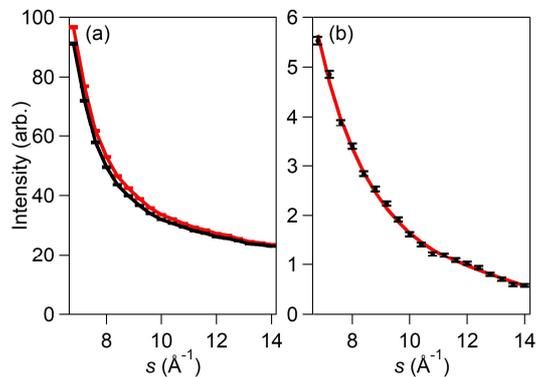


図 2 . (a) 散乱電子の角度分布 . 赤線 :  $\text{CCl}_3^+$  捕捉時の散乱信号 , 黒線 : 背景信号 . (b) 黒印 :  $\text{CCl}_3^+$  イオンによる散乱電子の角度分布 . 赤実線 : 原子散乱強度 .

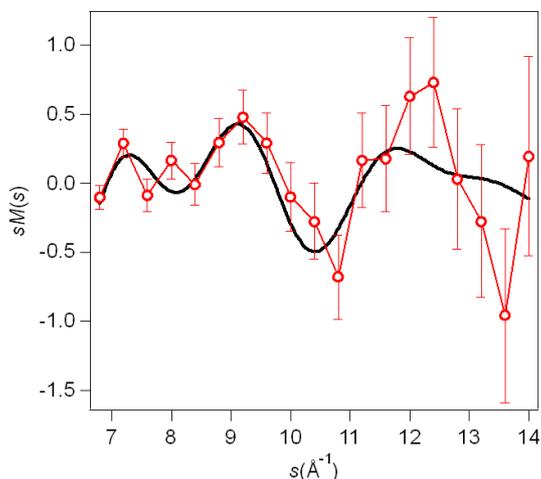


図 3 .  $\text{CCl}_3^+$  の分子散乱曲線 . 赤○ : 実験値 , 黒線 : フィッティング結果 .

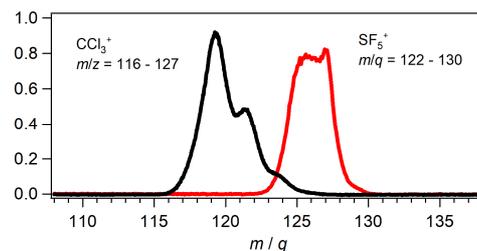


図 4 . 補足イオンの質量スペクトル . 赤線 :  $\text{SF}_5^+$  , 黒線 :  $\text{CCl}_3^+$  .

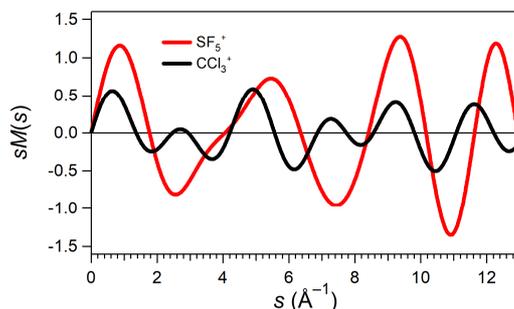


図 5 . 分子散乱曲線の数値シミュレーション . 赤線 :  $\text{SF}_5^+$  , 黒線 :  $\text{CCl}_3^+$  .

子化学計算による構造パラメーターを仮定して  $sM(s)$  を計算した結果、 $\text{CCl}_3^+$  の干渉パターン (図 5 黒線) よりも明瞭な干渉パターン (図 5 赤線) となることが予想され、 $\text{SF}_5^+$  イオンの電子回折像の測定が十分に可能であることが確認された。

#### (4) 将来展望

本研究において、分子イオンの電子回折像の取得に世界で初めて成功し、長年の課題であった「孤立分子イオンの構造測定」の問題を解決へと導くブレイクスルーとなった。その一方で、当初の研究計画で予定していた分子錯合体イオンの構造決定や時間分解計測を研究期間内で実施するには至らなかった。ただし、本研究で培われた実験技術と経験によって、今後の装置改良への方策が明らかとなり、分子錯合体イオンの構造決定や時間分解計測への道筋をつけることはできた。第一に、高輝度電子銃を導入して電子線強度を向上させることによって信号強度を大幅に増強することが可能である。さらに、イオンビーム源を用いてイオントラップ内に外からイオンを注入することによって、残留ガスによる背景信号を大幅に抑制できると考えられる。これらの改良によって、多種多様な分子イオンや分子錯合体イオンの静的な構造決定が可能となる。また、得られる電子回折像の S/N 比の向上に応じて、時間分解計測への展開も大いに期待できる。特に、ミリ秒から秒オーダーで起こる捕捉イオンの冷却過程は比較的早い段階で計測可能になると考えられる。上記の装置改良が進めば、時間デジタル変換器の分解能 (25 ps) での構造変化ダイナミクスの測定も可能となる。

#### < 引用文献 >

T. Suzuki, K. Kato, H. Tanaka, K. Isoyama, R. Kanya, K. Yamanouchi,  
“Determination of geometrical structure of  $\text{CCl}_3^+$  by trapped-ion electron  
diffraction,” *Chemical Physics Letters*, *in press*.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahiro Suzuki, Keiko Kato, Hideaki Tanaka, Kazuki Isoyama, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Determination of geometrical structure of CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> by trapped-ion electron diffraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kanya Reika, Yamanouchi Kaoru	4. 巻 7
2. 論文標題 Femtosecond Laser-Assisted Electron Scattering for Ultrafast Dynamics of Atoms and Molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Atoms	6. 最初と最後の頁 85 ~ 85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/atoms7030085	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 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 11件/うち国際学会 14件）

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Keiko Kato, Hideaki Tanaka, Kazuki Isoyama, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of geometrical structure of CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> by trapped-ion electron diffraction
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Keiko Kato, Hideaki Tanaka, Kazuki Isoyama, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of geometrical structure of CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> by trapped-ion electron diffraction
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science 2 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Reika Kanya
2. 発表標題 Femtosecond laser-assisted electron scattering and diffraction old stories and future prospects
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Motoki Ishikawa, Kakuta Ishida, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Laser-assisted electron scattering by Ar in a femtosecond intense laser field
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Development of trapped ion electron diffraction apparatus for determination of geometrical structures of molecular ions
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Michihiro Kitanaka, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Progress of THz-wave-assisted electron diffraction apparatus
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Yuya Morimoto, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Observation of laser-assisted (e,2e) in ultrashort intense laser fields
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qiqi Zhang, Shinichi Fukahori, Toshiaki Ando, Reika Kanya, Atsushi Iwasaki, Tim Rathje, Gerhard G. Paulus, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Absolute carrier-envelope-phase dependences of single and double ionization of methanol in a near-IR few-cycle laser field
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Attosecond streaking of electron diffraction patterns by laser-assisted electron scattering
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Yuya Morimoto, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Electron impact excitation spectroscopy of electronically excited H <sub>2</sub>
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Attosecond streaking of electron diffraction patterns by laser-assisted electron scattering
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Ultrafast Intense laser Science ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kota Kumakura, Motoki Ishikawa, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Observation of laser-assisted electron scattering signals with sub-10 fs laser pulses
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Correlation, Polarization and Ionization in Atomic and Molecular Collisions ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of collision times in laser-assisted electron scattering for ultrafast imaging of atoms and molecules
3. 学会等名 XXXIst International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions ( 招待講演 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of collision times in laser-assisted electron scattering for ultrafast imaging of atoms and molecules
3. 学会等名 28th Annual International Laser Physics Workshop ( 招待講演 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Laser-assisted streaking of electron diffraction patterns for ultrafast molecular imaging
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Molecular Dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Yuya Morimoto, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Electron impact excitation spectroscopy of electronically excited H <sub>2</sub>
3. 学会等名 第16回 AMO討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Yuya Morimoto, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Electron impact excitation spectroscopy of excited H <sub>2</sub> molecule
3. 学会等名 The 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Hiroi, Yuya Morimoto, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Electron impact excitation spectroscopy of highly excited H <sub>2</sub> molecule
3. 学会等名 The 10th Shanghai-Tokyo Advanced Research on Ultrafast Intense Laser Science Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------