

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01055

研究課題名(和文) 分子クーロン爆発に伴う新奇負イオン生成ダイナミクス

研究課題名(英文) Negative ion emission in Coulomb explosion of molecules

研究代表者

間嶋 拓也 (Majima, Takuya)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50515038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギー重イオン衝突に伴う負イオン生成機構の解明を目的に、3次元運動量画像分光システムを構築した。最初に単純な気体分子標的の測定を行い、正負イオンの画像分光に最適なレンズ条件を決定した。その後、液体試料からの分子導入ラインを構築し、気相の水分子からの解離イオンの測定まで完了した。また、各解離イオン種の生成断面積の測定も行った。並行して、各種の多原子分子から生成される複数の負イオン種の質量分析を進めた。これに伴い、新たな遅延解離チャンネルを見いだした。高強度レーザーパルスを用いた実験では、リフレクトロン型飛行時間質量分析システムを用いて多光子イオン化実験を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高エネルギー荷電粒子との衝突や光吸収に伴って気相分子から正負の解離イオンが生成される過程は、最も基礎的な分子反応素過程のひとつとして、これまで多くの研究が積み上げられてきた。プラズマ中の気相反応や放射線化学・生物、大気化学、星間化学などにおける基礎過程として重要なだけでなく、原子・分子の電子状態を調べるための反応としても有効性が高い。本研究は高エネルギー重イオンと多原子分子の衝突系に着目し、同時測定などの高度な計測技術を展開して複雑な過程を明らかにすることにより、長い研究の歴史の中で見落とされていた新奇な過程に光を当てるものである。

研究成果の概要(英文)：A three-dimensional momentum imaging spectroscopy system was constructed to understand the mechanism of ion emission associated with high-energy heavy ion collisions. Optimal lens conditions for imaging were determined using simple gas molecular targets. A molecular introduction line from a liquid sample was constructed and completed to measure fragment ions from water molecules in the gas phase. Production cross-sections were obtained as a function of the projectile energy. We also performed mass spectrometry on several ion species produced from various polyatomic molecules and found new delayed dissociation channels. In experiments with intense laser pulses, multiphoton ionization experiments were performed with a reflectron-type time-of-flight mass spectrometer.

研究分野：原子衝突

キーワード：イオンビーム MeV重イオン 負イオン クーロン爆発

1. 研究開始当初の背景

高エネルギーの荷電粒子の衝突や光吸収に伴って気相分子から解離イオンが生成される過程は、最も基礎的な分子反応素過程のひとつとして、多くの研究が積み上げられてきた。一般に、イオン生成物は高い反応性を有するため、生成される解離イオン種やその運動エネルギーの分布は、プラズマ中や、放射線化学、大気化学、星間化学などで引き起こされる一連の反応過程を理解するための基本的な情報として重要である。負イオンの生成についても、これまで多くの研究が行われてきた。

これまでに知られている負イオン生成過程は、主に以下の2つに大別される。ひとつは、解離性電子付着および解離性電子移動と呼ばれる低エネルギー電子による反応である。これは電子付着や、他の原子分子からの電子移動に伴って、負の前駆体イオンが生成され、そこから解離に到る過程である。共鳴過程を利用して原子・分子の電子状態を調べることが可能なこともあり、現在も研究が精力的に行われている。もうひとつの過程として、高エネルギー電子衝突や紫外線吸収において、高い電子励起状態の中性分子が正負のイオン対に分離する正負イオン対生成があるとされている。

研究代表者は、長年、高エネルギー重イオン衝突による気相分子の多重電離と解離ダイナミクスの研究を行ってきた。最近新たに、高真空内に導入した微小液滴を用い、MeV エネルギーの重イオンを衝突に伴って液滴表面から放出される二次イオンの質量分析を行うことが可能な新たな研究手法を開発した。その際に、実は気相分子からも直接的に負イオンが生成されていることを見いだした[1]。単原子もしくは2原子分子の負イオンが生成されることから、この過程がこれまで知られていない新奇な負イオン生成過程であるとことを提唱している。しかし、その生成メカニズムなどの詳細については一切が不明であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、この新奇な負イオン生成過程の理解を深めるため、以下の内容を目的に研究を行った。まず、解離イオンの生成過程を明らかにするため、正負の解離イオンの3次元運動量分布を取得可能な画像分光システムを開発することを目的とした。これにより、解離イオン間の運動エネルギーと放出方向の相関関係を調べ、解離ダイナミクスを明らかにする。また、得られた結果を量子化学計算と比較することにより、前駆体イオンの励起状態や分子構造変化について考察を深める。衝突させる入射イオンの種類やエネルギーの条件を変化させると、電離に付随する電子励起の大きさを変化させることができる。したがって、これらの衝突条件を変化させた際の、電離断面積と負イオン生成断面積の関係を調べる。

さらに、このような新奇な負イオン生成が、他の励起手法でも起こり得るかを検証するため、気相分子へのレーザーパルス照射による負イオン生成の有無を検証する。レーザーによる多光子吸収でも電離や高電子励起状態が形成され得るが、これによる負イオン測定の報告例はない。本測定で負イオンが検出された場合、高エネルギーイオン衝突と比べてイオン種や収量に違いがあるかなど、新たな研究に発展することを期待した。

3. 研究の方法

新たに構築する測定システムは、正負イオンの飛行時間(TOF)と検出位置を測定し、3次元運動量を決定するものとした。正負のイオンを同時に分析するための電極配置やレンズの条件を独自に開発する必要があったため、類似のシステムである光電子-光イオン同時測定の装置[2]を参考に、イオン軌道シミュレーションソフトウェアSIMIONを用いて設計を行った。正イオンの分析には、HEX型のディレイラインアノード検出器を用い、想定される複数粒子の検出にも対応可能なものとした。負イオン側は複数粒子の検出を想定していないため、2軸のディレイラインアノード検出器を用いた。また、高精度な画像分光を実現するために、標的分子は超音速分子線として導入する必要がある。ノズルとスキマーを組み合わせた標準的な構成の装置を設計し、新たに構築して取り付けた。分子線が標的チャンパーの中心を通るよう、ノズルの位置を精密に調整できる構造とした。

高エネルギーイオンビームを用いた実験は、研究代表者の所属専攻で維持・管理している1.7MVタンデム型コッククロフト・ウェルト加速器を用いて行った。新たに構築した分析チャンパーは、加速器の既存のビームラインを全面的に組み替えて設置した。ビームは、0.2--8 MeVの範囲の炭素イオン(入射価数は1+から4+)、0.5 MeVの水素イオンなどを用いた。このとき、従来まで用いていた既存の分析システムも下流側に併設して利用できるようにした。こちらのシステムは位置検出器を有していないため、3次元画像運動量分光を行うことはできない。しかし、

液体試料からの気相分子の取り出しに加え、核酸塩基やアミノ酸などの粉末試料を昇華させることによって、生体分子の孤立気相分子の標的が利用可能である。また気相標的の場合には、真空チャンバー全体に標的ガスを満たすことにより、隔膜真空計で標的密度の絶対値が分かるため、生成断面積の絶対値測定にも適している。そのため、新しい分析システムと相補的に利用して測定を進めた。

パルスレーザーを用いた実験は、研究分担者が所属する大阪大学にて実施した。レーザーイオン化室ならびソース室を新たに設計・制作し、既存の質量分析器に設置した。パルスレーザーには、繰り返し周波数 10 Hz のマルチモード波長可変紫外ナノ秒レーザーを用いた。本レーザーとパルス分子線を交差させ、生成されたイオンの飛行時間質量分析を行った。レーザー出力は約 2 mJ、波長範囲は、210 ~ 300 nm の範囲で用いた。各電極などから発生し得る不純物イオンによる偽の信号を除去するため、リフレクトロン型の飛行時間型質量分析のシステムを採用した。

4. 研究成果

まず、4 MeV の C^{3+} イオンを気相のエタノール分子に衝突させた。このとき、正イオンとしては様々な分子種が生成されたのに対し、負イオンは単原子分子および強く結合された 2 原子分子のみが生成されることを確認した。コインシデンス測定によって、負イオンと同時に生成される正イオンを見ると、主に単原子分子および 2 原子分子が観測され、正負ともに高い解離度を示すことが分かった。研究代表者の過去の研究で、単原子や 2 原子分子への多重分解は、主に多重電離に伴って起こることが分かっている[3]。負イオンと相関する正イオンの個数が 1 個の場合には、中性の励起状態から対生成していると考えられる。この時、 H^- と相関する正イオン種には上記に加えて $C_2H_n^+$ や $C_2H_nO^+$ ($n = 1-5$) などの解離度合いの低い正イオン種を含むことが分かった。その他のイベントでは、分子が正イオンの状態から負イオンが生成していると考えられる。このとき、 H^- と相関する正イオンは前述のような単原子や 2 原子分子に限られており、正イオン・負イオンともに激しく多重分解することが分かった。

水分子に対する測定では、正の解離イオンとしては、 H^+ 、 O^+ 、 OH^+ 、 H_2O^+ に加え、 O^{2+} 、 O^{3+} の多価イオンが検出された。負の解離イオンとしては、 H^- 、 O^- が検出された。 $H^+ + H^+ + O^{q+}$ の経路について確認したところ、運動エネルギー放出 (KER) の値は先行研究[4]と一致しており、開発した装置の妥当性を確認できた。また正負イオンの相関測定では、負イオン 1 個、正イオン 2 個検出条件でイベントを切り出した。 $H_2O^+ \quad O^- + H^+ + H^+$ に対する運動エネルギー分布測定では、正イオンのみ生成する解離経路に比べて KER が低下することがわかった。これは、クーロン反発が弱くなるためと考えられる。追加の検証が必要ではあるが、正負イオンの相関した運動エネルギー測定を実現できた。

次に、正イオンおよび負イオンの全生成断面積の測定を行った。その結果から、入射価数が高いほど、正負イオンともに生成断面積が大きくなることが分かった。また、入射エネルギー依存性から、正負イオンともに 0.3-0.7 MeV 付近で極大を持つことが分かった。測定した入射エネルギーの範囲内では、正イオンと負イオンの収量比に大きな変化がないことが分かった。さらに正イオンの断面積を解離イオン種毎に分けて比較したところ、負イオンの生成断面積のエネルギー依存性は、 $C_2H_5OH^+$ や CH_2OH^+ などの解離度合いの低いイオンの傾向とは一致せず、 H^+ や C^+ の生成断面積の傾向と似ていることが分かった。

2 個の解離粒子が検出されたイベントにおける TOF の相関関係を調べたところ、それらの相関図において長い線状の分布が多数観測され、これらが遅延過程の寄与であることがわかった。先行研究[5]と比較して大幅に統計量が改善したことにより、これまで知られていなかった多くの解離経路が発見された。アデニン分子では HCN 脱離の特徴が知られているのに対し、シトシン分子やチミン分子では、主に $CHNO$ など 0 原子を含む粒子の脱離を伴う遅延解離経路が観測された。エタン、メタノール、エタノールなどの分子では、2 価中間体イオンを経由する遅延解離がいずれの分子からも測定された一方で、1 価中間体イオンからの解離はエタノールのみで見られることが分かった。量子化学計算ソフトウェア Gaussian により密度汎関数法を B3LYP/6-31G(d) で用いて実施し、考えられる反応経路を考察した。

レーザーパルスの実験では、NO ガスに対する測定をおこなった。ガス室 10^{-4} Torr 程度で、イオン化室の真空度が 10^{-7} Torr 程度を超えないようにした。波長 266nm において、NO の (1+1) REMPI に由来する NO^+ イオンの信号が確認できたが、負イオンの観測には至らなかった。

参考文献

- [1] K. Kitajima et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 424, 10 (2018).
- [2] K. Hosaka et al., Jpn. J. Appl. Phys. 45, 1841 (2006).
- [3] T. Majima et al., Phys. Rev. A 90, 062711 (2014).
- [4] U. Werner et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 98, 385 (1995).
- [5] S. Martin et al., Phys. Rev. A 77, 062513 (2008).

5. 主な発表論文等

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

| | |
|---|-------------------|
| 1. 著者名 T. Nakao, T. Majima, R. Takasu, H. Tsuchida, and M. Saito | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Measurement of Fragment Ions from Adenine Molecules in Fast Heavy-Ion Collisions | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Annual Report of Quantum Science and Engineering Center | 6. 最初と最後の頁 3~5 |
| 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 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 R. Takasu, T. Majima, K. Ueno, H. Tsuchida, and M. Saito | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Measurements of Fragment ions from Water Molecules in Fast Heavy-ion Collisions | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Annual Report of Quantum Science and Engineering Center | 6. 最初と最後の頁 12-13 |
| 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 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 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 T. Nakao, R. Takasu, S. Li, H. Tsuchida, M. Saito and T. Majima |
| 2. 発表標題 Delayed fragmentation of biomolecules induced by MeV ion collisions |
| 3. 学会等名 The 14th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Nakao, R. Takasu, H. Tsuchida, M. Saito, and T. Majima |
| 2. 発表標題 Delayed fragmentation of nucleobases following MeV ion collisions |
| 3. 学会等名 20th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 T. Nakao, R. Takasu, S. Li, H. Tsuchida, M. Saito, and T. Majima |
| 2. 発表標題 Lifetime measurement of collision-induced delayed fragmentation from singly charged intermediated ions |
| 3. 学会等名 33th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中尾友彦, 間嶋拓也, 高須理世音, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 高速イオン衝突に伴う核酸塩基分子の遅延解離経路 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Nakao, T. Majima, R. Takasu, H. Tsuchida, and M. Saito |
| 2. 発表標題 Fragmentation of gas-phase nucleobases by MeV-ion irradiation |
| 3. 学会等名 量子理工学教育研究センター第23回公開シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高須理世音, 間嶋拓也, 寺本高啓, 中尾友彦, 李思瑶, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 MeV 重イオン衝突によって気相水分子から生成される正負イオンの測定 |
| 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 中尾友彦, 間嶋拓也, 高須理世音, 李思瑶, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 高速イオン衝突に伴う核酸塩基分子の遅延解離経路 II |
| 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 中尾友彦, 間嶋拓也, 高須理世音, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 高速イオン衝突による気相アデニン・グアニン分子の解離経路 |
| 3. 学会等名 日本原子力学会2022年春の年会 学生ポスターセッション |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中尾友彦, 間嶋拓也, 高須理世音, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 高速イオン衝突に伴う気相アデニン分子の遅延解離経路 |
| 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 T. Nakao, T. Majima, R. Takasu, H. Tsuchida, and M. Saito |
| 2. 発表標題 Measurement of fragment ions from adenine molecules in fast heavy-ion collisions |
| 3. 学会等名 量子理工学教育研究センター第22回公開シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高須理世音, 間嶋拓也, 上野公希, 土田秀次, 斉藤学 |
| 2. 発表標題 高速重イオン衝突により気相水分子から生成するイオンの測定 |
| 3. 学会等名 量子理工学教育研究センター第22回公開シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻量子ビーム科学(3-1)加速器グループ
<http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/Groups/Gr3/>

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 | 寺本 高啓 (Teramoto Takahiro) (40467056) | 大阪大学・放射線科学基盤機構・特任講師(常勤) (14401) | |

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 |
|---------|---------|