

Vol.**18** Issue**2** 2021

解説

静電型イオン蓄積リングにおける等核2原子分子負イオンの分光実験 飯田進平

新しい風

液体のイオンビーム放射線分解と氷の負電荷伝導 北島謙生

原子衝突学会 | www.atomiccollision.jp

原子衝突学会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP 英国物理学会出版局)

Institute of Physics

http://journals.iop.org/

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



http://www.adcap-vacuum.com

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

イノベーションサイエンス株式会社

株式会社オプティマ

Optima Corp.

http://www.eor.jp/

http://www.innovation-science.co.jp/

http://www.optimacorp.co.jp/

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

コスモ・テック株式会社

cosmotec

http://www.enago.jp/ http://ulatus.jp/ http://www.voxtab.jp/

https://www.cosmotec-co.jp/

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



http://www.scilab.co.jp/

真空光学株式会社

空光学株式会社-Vacuum & Optical Instruments-

http://www.shinku-kogaku.co.jp/

スペクトラ・フィジックス株式会社 Spectra-Physics。

A Newport Company

ソーラボジャパン株式会社



ツジ電子株式会社



http://www.spectra-physics.jp/

http://www.thorlabs.jp/

http://www.tsujicon.jp/



http://www.tokyoinst.co.jp/

http://www.navatec.co.jp/

株式会社ナバテック

A Statec

仁木工芸株式会社



том

http://www.nikiglass.co.jp/

http://www.g5-hakuto.jp/

伯東株式会社



株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



http://www.labo-eq.co.jp/

^原子衝突学会誌 しようとつ 第18巻第2号



目 次

解説 静電型イオン蓄積リングにおける等核2原子分子負イオンの分光実験	飯田進平	25
原子衝突の新しい風 液体のイオンビーム放射線分解と氷の負電荷伝導	北島謙生	34
第28回原子衝突セミナーのお知らせ	行事委員会委員長	38
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	38
ユーザー名とパスワード		39

静電型イオン蓄積リングにおける等核2原子分子負イオンの分光実験

飯田進平

東京都立大学理学研究科物理学専攻 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

s-iida@tmu.ac.jp

2020年12月31日原稿受付

静電型イオン蓄積リング(TMU E-ring)と分光学的な手法を組み合わせて、等核2原子分子である C_2^- とSi2⁻の実験を行った. C_2^- では $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ の電子脱離励起スペクトルから基底状態 $X^2\Sigma_g^+$ の振動・回転状態を識別し、 $X^2\Sigma_g^+ \leftrightarrow A^2\Pi_u$ 遷移に伴う各振動状態の振動緩和の時定数を定量的に評価した. Si2⁻では時定数約 10 µs の遅延電子脱離過程を観測し、直接電子脱離に埋もれた $B^2\Sigma_u^+$ に関する知見を得た.さらに、得られた遅延電子脱離過程の時定数は回転準位に依存しないことも明らかにした.本解説ではこれらの研究成果について紹介する.

1. はじめに

真空中に孤立した分子負イオンを電子親和力 (E.A.)より高い準位へ光励起すると、ある確率で 電子脱離が起こる.許容遷移で生成した電子励 起状態から電子脱離がけい光放出による脱励起 との競争になる場合には、一般的な双極子許容 遷移の時定数を考慮すると、μsより遅い遅延電子 脱離は強く抑制される。多原子分子でしばしば観 測されるμs - msオーダーの遅延電子脱離 [1-4] は、励起状態の電子エネルギーが振動エネルギ ーに転換され(内部転換)、けい光放出による脱 励起過程が遮断されるためにおこる現象である.

一般的に内部転換はけい光放出より早いので, ほとんどの分子は内部転換により高振動励起状 態へ移行する.振動エネルギーは様々な振動モ ードに統計的に再分配され,所謂「高温の負イオ ン」になる.そうなると,遅延電子脱離の反応速度 定数は内部エネルギーのみの関数となり,どのよ うな過程を経て励起状態へ移行したかの履歴は 残らない.したがって原理的には,遅延電子脱離 の速度の測定から,負イオンの内部エネルギーを 求めることができる [4].

振動励起状態からの遅延電子脱離も輻射冷却 との競争になる.振動遷移の時定数は ms オーダ ーであり,一回の遷移で失うエネルギーも小さい ため、ms より遅い遅延電子脱離が振動輻射冷却 に影響される. イオン種によっては、内部転換と その逆過程(逆内部転換)による平衡で熱的に分 布した電子励起状態からのけい光(再帰けい光ま たはポアンカレけい光)放出が無視できず、遅延 電子脱離がより早くクエンチされることがある [5]. 東京都立大学の静電型イオン蓄積リング(TMU E-ring)では、このような高温多原子分子の内部 転換と逆内部転換が関わる輻射冷却の研究を広 く行ってきた [6, 7]. 例えば、C5⁻と C7⁻は赤外線 放出で冷却され、C4⁻や C6⁻はポアンカレけい光 で冷却されることが明らかになっている [8–11].

一方,2原子分子では、状態密度が低く、内部 転換や逆内部転換という考え方が適用できない (電子励起状態から振動励起状態への転換が起 こらないわけではない).振動励起状態に長時間 留まることができないため、電子的な準安定励起 状態が関与しなければ、けい光放出より遅い遅延 電子脱離はクエンチされる.このような高温2原子 分子の脱励起ダイナミクスを扱う場合には、多原 子分子のような統計的なアプローチではなく、振 動・回転状態を明確に識別した分光学的手法と の組み合わせが有効となる.

最近,筆者はこのイオン蓄積リングと分光技術 を組み合わせることで,等核2原子分子である C_2 ~において,初めて振動・回転状態を明確に分離して各振動状態の寿命を定量的に評価した [12]. また,Si₂~では,10 μ s程度の遅延電子脱離 の励起スペクトルを測定することにより,直接電子 脱離に埋もれた電子励起状態 $B^2\Sigma_g$ +の知見を得た [13].以下,これらの成果について紹介する.

2. 実験装置

本研究はTMU E-ringを用いて行った [14]. 図 1 に装置の概略を示す. 周回長は 7.736 m であり,



図 1: TMU E-ringの装置概略図. 赤丸は蓄積負イ オンバンチ, A は入射部 10 度偏向板, B は kick-out 用上下偏向板の位置を示す. レーザー照射後に 0 周目で電子脱離した中性分子を *I*₀, 半周目で電子 脱離した中性分子を *I*_{1/2}とする.

ここに加速エネルギー15 keV の負イオンをパルス ビームとして周回させた. イオンは発散の小さいビ ームとして周回しており, 直線部における電子脱 離で生成した高速の中性分子は、下流のマイクロ チャンネルプレート(MCP)で効率よく検出される. 固体試料に 532 nm のレーザー光を照射し、レー ザーアブレーションにより標的付近で生成した負 イオンクラスター群を1kVのパルス電場で1次加 速した後に、加速管を用いて 15 keV まで 2 段階 加速した. レーザー照射後に 1 次加速電圧を印 加するタイミングによって,引き出される負イオン 群の質量分布や運動量分布が変化するため,目 的の負イオンに合わせてパラメータを調整した.15 keV に加速した後に四重極偏向電極で 90 度曲 げて蓄積リングへ入射した. 試料生成チェンバー と蓄積リングの間には差動排気機構がついており, 試料チェンバーの真空度 1×10-6 Pa に対して, 蓄 積リングは 1×10-8 Pa 程度であった. 蓄積されたイ オン数は周回とともに残留ガスとの衝突により減 少するが、この真空度でも1秒程度は蓄積するこ とが可能である. 蓄積リング入射時, 最初の10度

偏向板の電圧は OFF になっており,目的の負イ オンが通過した後に電圧を ON にすることで,目 的イオンよりも質量の大きい負イオンをリング外へ はじくことができる.さらに一定時間が経過し,目 的の負イオンと質量の近い負イオンが時間的に 分離した後に,上下偏向板の電圧を ON/OFF す ることで目的の負イオンのみを周回させた(kickout 法).数 ms 以上の長時間蓄積を行う際には, イオンが初期にもつ運動量分布のために少しず つイオンのバンチ幅が拡がっていく.バンチ幅が 拡がるとレーザー光との合流条件が蓄積時間ごと に変化するため,高周波を用いたバンチングによ りバンチ幅を一定に保った.周回中に電子脱離 で生成した中性分子を静電リング外にある2 つの 中性粒子検出器(MCP)を用いて検出した.

レーザーアブレーション法で生成した負イオン の初期温度は数1000 Kと非常に高温であるため, 自動電子脱離により一部は中性化する.自動電 子脱離による成分には,電子親和力よりエネルギ ーの高い分子のみが寄与しており,蓄積イオン数 に比例しない.そこで,レーザー照射側にあるモ ニター用電極を蓄積負イオンが通過する際の誘 導電荷により生じる pick-up 電圧を利用し,蓄積イ オン数を見積った.図2に C₂-の pick-up 電圧の 測定データを示す.最初の数 ms 間の電圧変化 は kick-out 法によるノイズに起因する. (b), (c)から



図 2: (a)蓄積時間 65 ms までの pick-up 電圧の時 間変化. (b)(a)の図の 10 ms 付近を, (c)は 60 ms 付 近を拡大したものである. ピークは負イオンを周回 させているので下向き.

Reprinted with permission from [12]. Copyright (2020) by the American Chemical Society.

時間経過により、ピークの波高値が減衰している こと、およびピークの時間幅にほとんど変化がな いこがわかる.このことから、蓄積イオン数は残留 ガスとの衝突により徐々に減少していること、およ びイオンのバンチ幅の拡がりはバンチングにより 抑えられていることがわかる.Pick-up 信号を用い ることで、蓄積時間ごとのイオン蓄積数を得ること ができるが、電荷有感型前置増幅器(Amptek, A250CF CoolFET)の検出限界の問題で蓄積イオ ン数 1000 個未満の分子イオンに対しては利用で きない.

レーザー光は一部を反射させて,波長計 (HighFiness 社製 WS600)とエネルギーセンサー とモニター(Ophir 社製 PE-10とVEGA)を用いて, その波長と出力を常にモニタリングした.OPOレー ザーの波長分解能は 6 pm(FWHM)で出力の安 定性は 20 %(10)であった.OPOレーザーの波長 や出力は測定環境の温度に敏感であり,さらに 2 光子共鳴過程はレーザー出力値で単純に規格 化することができない.このため,本測定では同 条件で繰り返し測定し,波長や出力が安定してい るデータだけを取り出した.

3. ポテンシャルエネルギー曲線

図 3 に(a)C₂⁻と(b)Si₂⁻のポテンシャルエネルギ ー曲線 (PEC)を示す. PEC の記述には主に分光 学定数 [15, 16] をパラメータとするモースポテン シャルおよびモース長距離ポテンシャルを使用し た [17]. どちらの分子負イオンにおいても,電子 基底状態 $X^{2}\Sigma_{g}$ +と電子励起状態 $A^{2}\Pi_{u}$ 状態が,振 動エネルギー程度離れて存在しており,そこから 約 16000 cm⁻¹離れた位置に電子励起状態の $B^{2}\Sigma_{u}$ +や 1² Π_{g} 状態が存在している.電子親和力を 超える内部エネルギーをもった負イオンは,電子 脱離により中性の電子基底状態 (C₂ では $X^{1}\Sigma_{g}$ +, Si₂では $X^{3}\Sigma_{g}$ -)または中性の電子励起状態 (C₂ では $a^{3}\Pi_{u}$, Si₂では D³ Π_{u})に移行する [18, 19].

 C_2^{-} の実験では、電子親和力よりも高い内部エネルギーの状態 $B(v' \ge 5)$ へ遷移させる場合には1光子吸収による自動電子脱離を、それより低い状態 $B(v' \le 4)$ へ遷移させる場合には共鳴2光子吸収による電子脱離を観測した. Si_2^{-} の実験では、電子親和力よりも高い B(v' = 8)へ遷移させ、



図 3: (a) $C_2^{-} \varepsilon$ (b)Si₂⁻のポテンシャルエネルギー曲 線(PEC). 縦軸は分子の内部エネルギー,横軸は原 子核間距離 r である. E.A.は電子親和力である. 上 向きの矢印は 1 光子あるいは 2 光子吸収過程を示 し,下向きの矢印はけい光放出過程を示す. Reprinted with permission from [12, 13]. Copyright (2020) by the American Chemical Society.

1 光子吸収による自動電子脱離のみを観測した. $C_2^- \ge Si_2^-$ では、電子基底状態と電子励起状態の エネルギー差が振動エネルギー差程度しかない [19–21]. これが等核 2 原子分子では珍しい振動 緩和を可能とする. 等核 2 原子分子では、振動遷 移による赤外線放出が双極子禁制である. しかし、 X↔A 間の電子脱励起による赤外線放出は許容 なので、X→A、A→X 遷移を繰り返すことで振動緩 和する.

4. 理論計算を用いた A 係数の計算

2 原子分子の理論計算については, R. J. Le Roy 先生が無償提供している LEVEL コード [22] を用いることで,実験系の研究者でも敷居が低く 計算できる. このコードは最新のモース長距離ポ テンシャルにも対応しており,非常に使用しやす いのでお勧めである. このコードを用いてアインシ ュタインの A 係数を計算した [22]. このコードに ついては引用論文で詳細に説明されているので, ここでは簡易的な説明を行うに留める. アインシュ タインA係数は自然放出に関する時定数(s⁻¹)であ り,以下の式で記述される.

 $A = 3.1361891 \times 10^{-7} \frac{S(J', J'')}{2J' + 1} v^3 |\langle \Psi_{v', J'} | M(r) | \Psi_{v'', J''} \rangle|^2$

始状態(励起状態)を(v',J'),終状態(基底状態)を (v",J")とし、vはその状態間のエネルギー差(cm⁻¹) である. Sは Hönl-London 回転因子と呼ばれるも ので回転準位を考慮する際に使用される. *M*(*r*)(Debye)は遷移モーメントである. *M*(*r*)を演 算子とした波動関数の内積は状態間の遷移確率 を表す.

波動関数やエネルギー差vは分光学定数を用 いた PEC から導出できるが, 遷移モーメントにつ いては別途第一原理計算で導出する必要がある. $C_2^-では X^2\Sigma_g^+ \leftrightarrow A^2\Pi_u$ の振動緩和の時定数をv =30まで求めるために理論計算を行った. M(r)に ついては論文から引用した [23]. 文献値がある v = 10までの時定数とよく一致した.表1に C_2^- の X ↔ A 遷移の A 係数を計算した結果を示す.

> 表 1: LEVEL を用いて計算した C₂⁻に おける X²Σ_g⁺↔A²Π_u 遷移の A 係数(s⁻¹).

v-level	$X \rightarrow A(s^{-1})$	$A \rightarrow X(s^{-1})$
0	0	17837.83
1	0	22994.10
2	0	27863.32
3	0.507109	32459.06
4	2.104385	36793.77
5	5.369756	40879.39
6	10.81124	44726.27
7	18.82092	48344.28
8	29.64480	51742.80
9	43.37033	54929.92
10	59.95145	57913.54

この結果から, X→A 遷移はmsオーダー, A→X

遷移は μ s オーダーで電子脱励起することがわかった. X→AのA係数に対して, A→XのA係数は 1000倍以上大きい. このため, イオン蓄積リングの時間スケール(周回時間 22.6 μ s)では, A状態へ遷移した瞬間にX状態へと脱励起するので, 振動緩和はX状態からA状態に遷移するときの時定数に支配される.

 Si_2 ⁻では $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 遷移のけい光放出の時 定数を求めるために理論計算を行った. 図 4 に Si_2^- の $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 遷移モーメントを示す. R に 対する遷移モーメントを多項式で近似して LEVEL コード [22] に入力し, A 係数を求めた結 果, $X^2\Sigma_g^+(v''=3) \rightarrow B^2\Sigma_u^+(v'=8)$ のけい光放出 の寿命が数 μs と, 許容遷移としては非常に長い ことがわかった.



図 4: Si₂⁻の $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ 遷移の遷移モ ーメントの理論計算結果. Si₂⁻の遷移モ ーメントに関する参考文献がないため, 東洋大の田代先生に計算結果を提供し て頂いた.

4-1. 結果: C2⁻の振動緩和

【電子励起スペクトルの測定】

 C_2^- の電子基底状態の振動準位を識別するた めに、波長間隔 5 pm で $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ 遷移にお ける電子脱離励起スペクトルの測定を行った. こ こではレーザー合流直後の電子脱離を観測して おり、半周後以降の信号は検出されていない. 図 5 に X(v'' = 3, 6, 7)の励起波長域におけるスペク トルとスペクトル解析用ソフトウェア PGOPHER [24] を用いたシミュレーション結果を示す. この シミュレーションと比較することで,1 光子遷移,2 光 子遷移のピークの帰属を行った. PGOPHER の入 カパラメータは文献値を使用した [25–30]. (a)の 領域には $X(v'' = 6) \rightarrow B(v' = 5)$ と X(v'' = 5)



図 5: C_2^{-} の $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ 遷移における電子脱離 励起スペクトルと PGOPHER を用いたシミュレーシ ョン結果. (a)X (v'' = 6) $\rightarrow B(v' = 5)$ と X (v'' =7) $\rightarrow B(v' = 6)$, (b)X(v'' = 3) $\rightarrow B(v' = 2)$

7)→B(v' = 6)遷移が現れることがシミュレーショ ンから予測されている. どちらの遷移も B(v' ≥ 5) に光励起しているため、1 光子吸収過程による励 起スペクトルである.一方,(b)では共鳴2光子吸 収過程による X(v"=3)→B(v'=2)の遷移が観 測されている. なお、 $\Delta v = 0$ よりも $\Delta v = -1$ のフラ ンクコンドン因子が数倍高い [28]. 蓄積時間 100 us において、X(v" = 3)からの遷移と1 光子吸収 過程で起こる他の高振動状態による遷移が混在 しており、このスペクトル単独では X(v"=3)から の遷移を識別することが困難である.しかし、40 ms 経過することで多くの高振動状態は低振動状 態へ振動緩和するため, X(v" = 3)の遷移を識別 しやすくなる. 蓄積時間の異なる 2 つの励起スペ クトルにおける各振動状態の減衰を利用すること で、X(v"=3)の振動・回転状態を同定することが できた. 本研究では X(v" = 0,2,4)についても励 起スペクトルを測定した [12].

この実験により C_2^- の振動・回転状態を識別す ることに成功した.また、この結果から励起スペク トルなしで単一の振動状態の振動緩和の時定数 を測定することが困難であることがわかる.先行研 究 [31] において、X(v''=3)の占有数の時間変 化を観測したとされている波長は X(v''=3)→B(v'=5)と X(v''=4)→B(v'=6)の遷移が 重なる領域にあり、実際に彼らの実験データをこ の条件で再現できる.

【振動緩和の寿命】

励起スペクトルから,他の振動状態と重ならない点を2点選択し,振動状態X(v"=0,2,3,4,6,7)の占有数の時間変化を測定した. 図6は実験とシミュレーション結果である.シミュレ



図 6: $C_2^- O X^2 \Sigma_g^+ (v'' = 0, 2, 3, 4, 6, 7)$ の占有数の時間変化とシミュレーション結果. 縦軸は蓄積された イオン数とレーザー出力により規格化された光誘起 イオン強度で, 横軸は蓄積時間である. 蓄積時間 1 ms のときのイオン強度が1になるように規格化した. Reprinted with permission from [12]. Copyright (2020) by the American Chemical Society.

ーションには, $C_2^- O X \rightarrow A \ge A \rightarrow X$ 遷移の A 係数に加えて,周辺環境(300 K)からの黒体輻射による誘導放出と吸収の B 係数を考慮して計算した. B 係数による寄与は A 係数の小さい状態に対して強く働き,例えば X(v''=3)の振動状態の寿命は黒体輻射の寄与で約半分になる.

シミュレーションは初期温度 T = 4500 K として 計算している. 生成後 1 ms 経過すると、A 状態の 初期分布はほぼ X 状態へと遷移し、X(v'' = 0, 1, 2, ..., 7)の存在比はそれぞれ 47.7, 23.8, 12.5, 6.9, 3.8, 2.2, 1.3 %となる. $X(v'' \leq 2)$ の振動準位は 誘導放出や吸収の影響がなければ、それよりもう 下の準位に落ちることがない. このため、時間経 過とともに高振動状態から落ちてくる成分によりそ の分布は増大していくはずであり、実際に信号強 度の有意な増大が観測された. X(v'' = 3)につい ては、観測している時間領域において、より高い 振動状態から落ちてくる成分とより低い振動状態 へ落ちる成分の寄与がほぼ等しく、その信号強度 はほぼ一定になっている. X(v'' = 4, 6, 7)につい ては、最初の数 ms 間はより高い振動状態から落 ちてくる成分により増大するが、その後はおおよ そ A 係数に等しい減衰曲線となる. また、この図 では2つの回転準位しか示していないが、実際に は X(v'' = 6)において、20 点近くの回転準位で蓄 積時間依存性の測定を行ったところ、有意な差が なかった. この結果は、高振動励起状態の回転 分布がボルツマン分布に従うとすれば妥当である.

本研究で等核2原子分子である C_2 -において, 初めて振動・回転状態を明確に分離して各振動 状態の寿命を定量的に評価した.先行研究で理 論 [23] と実験結果 [31] は一致していなかった が,本研究は理論を支持する結果となった.なお, X(v" = 2)より高い振動状態の分子が全くいない 条件を作り出せば(例えば長時間蓄積により),黒 体輻射の吸収により $X(v" = 2) \rightarrow A(v' = 0) \rightarrow$ $X(v" \leq 2)$ の遷移が,より高い振動準位から落ち てくる成分に埋もれないため,数 s オーダーの時 定数をもつと予想される黒体輻射誘起の振動緩 和(アニーリング)を観測することが原理的に可能 である.

4-2. 結果: Si₂⁻の遅延電子脱離過程 【遅延電子脱離過程の観測】

Si₂⁻を蓄積後 80 ms 経過したタイミングで波長 560 nm のレーザー光を照射し,光励起による遅 延電子脱離過程を観測した結果を図 7 に示す. レーザーを照射直後の0周目の信号 I_0 に加えて, 半周後 $I_{1/2}$ 以降の信号もバックグラウンド(B.G.)よ り増幅していることがわかる. I_0 は主に直接電子脱 離による信号で,一部遅延電子脱離の信号も含 まれる. それに対して, $I_{1/2}$ 以降は,直接電子脱離 を含まない遅延電子脱離の信号のみである. これ らの信号が増加していることから,数 μ s オーダー の遅延電子脱離機構が存在することがわかる. な お C_2 -においては遅延脱離が非常に早く,すべ て 0 周目の信号として検出されていた. 2 原子分 子負イオンにおいてこれほど遅い光誘起遅延電 子脱離過程が観測されたのは初めてである. いま まで報告された2原子分子負イオンに由来する中 性粒子の遅延信号は解離過程によるものであっ た [32,33]. また,2020年にスウェーデンにある極 低温静電型イオン蓄積リング DESIREE からも等 核 2 原子分子 Ag2⁻において,高振動励起状態 で軌道角運動量が小さい Ag2⁻が,秒オーダーの 遅延電子脱離を起こすという報告があった [34]. 本研究とは全く異なる現象であり,2原子分子とい うシンプルな系の奥深さを表している.



図 7: 蓄積された Si2⁻のレーザー光誘起信号.縦軸は中性分子の周回ごとの積分値であり,横軸はレ ーザー照射のタイミングを時刻 0 とした時の経過時 間である. I₀ はレーザー照射直後に光誘起電子脱離 した成分で, I₁₂ は半周周回したタイミングで電子脱 離した成分である.時間に依存しないバックグラウン ド(B.G.)成分は負イオンと残留ガスの衝突により生成 した中性分子によるものであり,そのカウント数は蓄 積イオン数と装置の真空度に比例する.

【電子脱離励起スペクトルの測定】

図8はSi2⁻の0周目と1/2周目の電子脱離励 起スペクトルとPGOPHER [24]を用いたシミュレ ーションの結果である.PGOPHERのパラメータは 文献値を使用した [15, 16, 35, 36].0周目の成分 は主に $X^2\Sigma_{g^+} \rightarrow D^3\Pi_u, A^2\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma_{g^-}, A^2\Pi_u \rightarrow D^3\Pi_u$ の直接電子脱離による成分で,遅延電子脱離に よる成分は埋もれており,振動・回転準位に起因 する構造を観測することができない.一方 1/2 周 目の電子脱離励起スペクトルでは,各振動・回転 準位に対応する複数のラインやスピン回転結合を 介した各ラインの分離が観測された.シミュレーシ ョンにより,励起スペクトルをよく再現することがで き,遅延電子脱離を誘起した吸収は $X^2\Sigma_{g^+}(v''=$ 3)→B²Σ_u⁺(v' = 8)であることがわかった.このエ ネルギー領域に Si2⁻の B² Σ_{u} +状態が存在すること は理論的に予測されていたが、実験的に観測さ れたのはこれが初めてである. また、17665 cm⁻¹付 近は実験とシミュレーションが一致していないが、 C2⁻の研究で電子・回転相互作用による寄与で特 定の回転準位のみ波長シフトするという報告があ り、この現象がみえているのかもしれない [37].



図 8: Si2⁻の 0 周目と 1/2 周目の電子脱離励起 スペクトルとPGOPHER を用いたシミュレーション結 果.縦軸はイオン蓄積数とレーザー出力により規 格化された光誘起イオン強度,横軸はレーザー光 の波長である.

【遅延脱離過程の時定数の回転準位依存性】

Si₂⁻において各回転準位における遅延電子脱 離過程の時定数を測定し、その結果を図 9 に示 す.もし振電相互作用により A 状態の高振動励 起状態が中間状態として生成していれば、回転 準位に依存して時定数が大きく変化する可能性 がある.この実験結果からこの遅延電子脱離過程 の時定数は約 10 μ s 程度であることがわかった. 加えて、回転準位に大きく依存しないため、振電 相互作用による中間状態を経由していないと考え られる.X 状態が生成しないとすると、光励起され た Si₂⁻の B² Σ_{u} +状態の緩和過程はけい光放出と 遅延電子脱離に絞られる.

 $\mathrm{Si}_2^- \rightarrow \mathrm{Si}_2^- + \mathrm{hv} (\mathrm{k}_\mathrm{R}),$

 $Si_2^{-*} \rightarrow Si_2 + e^{-}(k_{AD}).$

これらの過程を合わせた時定数が実験の減衰曲 線として得られ, $k_R + k_{AD} = 8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と見積られた. また, LEVEL [22] を用いた理論計算により, B² $\Sigma_{u}^{+}(v'=8)$ からの A 係数は 4×10⁵ s⁻¹と得られた.

このA係数は許容遷移としては小さいが,実験 値を説明するうえではさらに小さな値が必要であ る.計算精度を考えると5倍の差は許容範囲と見 ることもできるが,その他の可能性も検討する必 要がある.例えば,振電相互作用を伴わない 1²Πg などの中間状態の経由などが考えられ,今 後の課題である.



図 9: Si₂⁻の遅延電子脱離過程の寿命の回転準位 依存性の測定と PGOPHER を用いたシミュレーショ ン結果. 黒丸は各光子エネルギーでの時定数,赤 線は 1/2 周目の電子励起スペクトルを示す. Reprinted with permission from [13]. Copyright (2020) by the American Chemical Society.

5. 結論

 C_2^- では $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ 遷移の電子励起スペクト ルにより振動・回転状態を識別し、それを基に各 振動状態の緩和過程 $X^2\Sigma_g^+ \leftrightarrow A^2\Pi_u$ の時定数を評 価した.得られた実験結果は自然放出と黒体輻 射による誘導放出や誘導吸収を考慮したシミュレ ーションとよく一致した.この結果は、先行研究の 理論計算を支持し、過去の実験結果を否定して いる.

Si₂⁻では時定数が約 10 µs の極めて遅い光誘 起遅延電子脱離を初めて観測し,電子脱離励起 スペクトルから $X^2\Sigma_g^+(v''=3) \rightarrow B^2\Sigma_u^+(v'=8)$ の 状態間遷移を経由していることを明らかにした. さ らに,遅延電子脱離過程の時定数が回転準位に あまり依存しないことがわかり,振電相互作用によ る中間状態を経由していないことも明らかになっ た. 理論計算から得られた A 係数は実験値を説 明するには十分でなく,より詳細な計算や新たな 経路の検討が必要である.

6. おわりに

近年イオン蓄積リング業界は日本・ドイツ・スウ ェーデンの3か国にて極低温静電型イオン蓄積リ ング(RICE·CSR·DESIREE)が本格稼働し、極低 温環境下で起こる物理・化学反応を地上実験で 再現すべく日夜切磋琢磨している [38-40]. OH-の回転冷却を観測した実験 [41, 42] や星間空 間における有機系の初期反応 C と H₃+の合流ビ ーム実験への試み [43] はまさに極低温リングな らではである. それに対して, 東京都立大学にあ る静電型イオン蓄積リング(TMU E-ring)は室温 環境下で動作する装置であり,一見すると時代遅 れに感じる.かくいう私も理研にある極低温型蓄 積リング(RICE)の計画に関わっていることもあり, 東京都立大学に着任時にはそう感じてしまってお り, これからの時代に TMU E-ring で戦える研究 はあるのかと心配だった.しかし、実際に研究し ていると室温の静電型イオン蓄積リングでもやれ る仕事は非常に多く、本研究のように新たな技術 と組み合わせるうえでは、極低温イオン蓄積リング よりもはるかに実装の敷居が低いため、新しい実 験を試みるうえでは非常に優れていると感じるよう になった. 今ではやりたい実験が多すぎてどうしよ うかと困っているくらいである. 次の大きな目標は すでに定まっておりそれに向けて勉強している最 中で,その成果を発表できるようになった際には, 皆様に楽しんで頂ければと思う.

7. 謝辞

本研究の成果は理化学研究所の東俊行氏, 久間晋氏,K. Chartkunchand 氏,東京都立大学の 田沼肇氏,松本淳氏,東邦大学の古川武氏, Gothenberg univ. の Vilati Zhaunerchyk 氏,天津 大学の Klavs Hansen 氏との共同研究で得られま した.特に東京都立大学の城丸春夫氏には,本 実験に関する技術的な支援に加えて様々な助言 をしていただきました.この場をお借りして皆様に 感謝を申し上げます.

本研究は JSPS 科研費 JP20K14386 と JP26220607 と理研新領域開拓課題からの助成 を受けたものです.

参考文献

[1] Y. Zhao et al., J. Chem. Phys. 105, 4905–4919

(1996).

- [2] S. B. Nielsen et al., Phys. Rev. Lett. 87, 228102 (2001).
- [3] M. Goto et al., Phys. Rev. A 87, 033406 (2013).
- [4] K. Hansen, Statistical physics of nanoparticels in the gas phase (Springer, Dordrecht, 2013).
- [5] G. Ito et al., Phys. Rev. Lett. 112, 183001 (2014).
- [6] 城丸春夫, 東俊行, しょうとつ 10, 33-41 (2013).
- [7] 城丸春夫,古川武,東俊行,しょうとつ 15, 26-39 (2018).
- [8] M. Goto et al., J. Chem. Phys. 139, 054306 (2013).
- [9] K. Najafian et al., J. Chem. Phys. 140, 104311 (2014).
- [10] T. Furukawa et al., Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 354, 192 (2015).
- [11] N. Kono et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 24732 (2015).
- [12] S. Iida et al., J. Phys. Chem. Lett. 11, 24, 10526-10531 (2020).
- [13] S. Iida et al., J. Phys. Chem. Lett. 11, 13, 5199-5203 (2020).
- [14] S. Jinno et al., Nucl. Instrum. Methods A 572, 568-579 (2007).
- [15] K. P. Huber and G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand, NewYork 1979).
- [16] H. Liu et al., Spectrochim. Acta A 108, 295-306 (2013).
- [17] 島内みどり、分光研究 25, 2, 65-82 (1976).
- [18] A. E. Bragg et al., Chem. Phys. Lett. 376, 767-775 (2003).
- [19] T. N. Kitsopoulos et al., J.Chem. Phys. 95, 1441-1448 (1991).
- [20] T. Oka, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 324,81-95 (1988).
- [21] B. D. Rehfuss et al. J. Chem. Phys. 89, 129-137 (1988).
- [22] R. J. Le Roy, J. Quant. Spectrosc. Radiat.

186, 167-178 (2017).

- [23] P. Rosmus, H. J. Werner, H, J. Chem. Phys. 80, 5085-5088 (1984).
- [24] C. M. Western, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 186, 221-242 (2017).
- [25] K. M. Ervin, W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. 95, 1167-1177 (1991).
- [26] R. D. Mead et al., J. Chem. Phys. 82, 1723-1731 (1992).
- [27] W. C. Lineberger, T. A. Patterson, Chem. Phys. Lett. 13, 40-44 (1972).
- [28] P. L. Jones et al., J.Chem. Phys. 73, 4419-4432 (1980).
- [29] U. Hefter et al., Phys. Rev. A 28, 1429-1439 (1983).
- [30] M. Nakajima, J. Mol. Spectrosc. **331**, 106-108 (2017).
- [31] H. B. Pedersen et al., J. Chem. Phys. **109**, 5849-5855 (1998).
- [32] J. Fedor et al., Phys. Rev. Lett. 94, 113201 (2005).
- [33] T. Andersen, J. Chem. Phys. 86, 1858-1867 (1987).
- [34] E. K. Anderson et al., Phys. Rev. Lett. **124**, 173001 (2020).
- [35] C. C. Arnold et al., J. Chem. Phys. 99, 766-768 (1993).
- [36] M. R. Nimlos, J. Chem. Phys. 87, 5116-5124 (1987).
- [37] R. D. Mead et al., J. Chem. Phys. **82**, 1723 (1985).
- [38] Y. Nakano at al., Rev. Sci. Instrum. **88**, 033110 (2017).
- [39] R. von Hahn et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 269, 2871 (2011).
- [40] H. T. Schmidt et al., Rev. Sci. Instrum. 84, 055115 (2013).
- [41] C. Meyer et al., Phys. Rev. Lett. **119**, 023202 (2017).
- [42] H.T. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. 119, 073001 (2017).
- [43] Y. Nakano et al., JPS Conf. Proc. arXiv:2004.03711 [physics.ins-det] (2020).

液体のイオンビーム放射線分解と氷の負電荷伝導

北島謙生 北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目 kitajima@lowtem.hokudai.ac.jp

令和3年2月28日原稿受付

本稿では私がこれまでの研究活動で携わった、イオンビームと液体、低速電子と氷の衝突実験に おけるラジカル、イオンの生成とその物理化学的機構について紹介する.

1. はじめに

私は京都大学大学院工学研究科原子核工学 専攻にて,土田秀次准教授,間嶋拓也准教授に ご指導いただき,2019年3月に博士の学位を 取得した.同年4月より北海道大学低温科学研 究所の渡部直樹教授の研究グループにて博士 研究員としてお世話になっており,極低温の氷 表面におけるラジカルやイオンの物理化学過 程に関する研究を進めている.本稿では博士論 文の内容と現在取り組んでいる研究について 述べたい.

2. 液体へのイオンビーム照射実験

近年活発に研究が行われている粒子線がん 治療やイオンビームによる植物育種技術の分 野では、イオンビームが液体中に誘起する物理 化学的な素過程の解明が求められている.博士 課程では液体へのイオンビーム照射により生 じる中間生成物を測定し、その結果から放射線 の生体への影響を明らかにすることを目的に、 MeV エネルギーのイオンビームによる真空内 液滴の二次イオン質量分析に取り組んできた. 液体標的に液滴を用いることで、従来の液体分 子線法と比べて高真空を保持した高感度の質 量分析が実現できる他、質量分析学的なアプロ ーチは従来の分光学的手法と異なり、生成物の 分子構造によらず網羅的に生成物を同定でき るという利点がある.

実験は京都大学宇治キャンパスにある工学 研究科原子核工学専攻放射実験室の 2 MV タ ンデム型ペレトロン加速器を用いて行い,真空 内の液滴に加速器から得た炭素イオンビーム を照射した.液滴径は入射イオンのエネルギー 損失量の測定からおよそ1µmのオーダーであ る.二次イオン質量分析法を確立するため,ま ず放射線により多種のラジカルが生成される エタノール液滴を使用した.エタノールは H, CH₃, CH₂OH, C₂H₅, CH₃CHOH などのラジカル が生成されることが知られており,これらのラ ジカルを介した反応生成物の観測が期待され る.

得られた質量スペクトルにおいて, 正イオン の測定では解離片(CH_mO⁺, C₂H_mO⁺など), クラ スター[(EtOH)_nH]⁺が検出されたが, 蒸発ガス に由来するバックグラウンドが高く液相由来 のピークを明瞭に分離できなかった.一方, 負 イオン測定では, 図 1 のように解離片(C₂H⁻, C₂HO⁻, C₂H₃O⁻, C₂H₅O⁻) や ク ラ ス タ ー [(EtOH)_n-H]⁻, ラジカル由来の反応生成物を高 感度に検出することができた[1].例えば質量 60-70 付近にジオール化合物やプロパノール, ブタノールなどの負イオンが観測されている.



図 1 エタノール液滴における負の二次イオンス ペクトル.エタノールの解離片やクラスターに 加え,質量 60-70 付近にラジカル由来の反応生 成物を検出した[1].

これらの生成には次のようなラジカルの再結 合反応が関与していると考えられる.

$\label{eq:CH3} \begin{array}{l} \mathrm{CH_3CHOH} + \mathrm{CH_2OH} \rightarrow \mathrm{CH_3CH(OH)CH_2OH} \\ \\ \mathrm{CH_3CHOH} + \mathrm{C_2H_5} \rightarrow \mathrm{CH_3CH(OH)C_2H_5} \end{array}$

 $CH_2OH + CH_2OH \rightarrow (CH_2OH)_2$ 上記の生成物からプロトンが脱離した負イオ ンとして質量 75, 73, 61 が生じる.イオンビー ム照射では,イオンの飛跡内で局所的な高温状 態ができ,そこでは分子内脱水反応 (-H₂O) が 促進され, 2, 3 ブタンジオール(CH₃CHOH)₂が 脱水反応を経て質量 71 の 2-ブタノン CH₃COC₂H₅ のイオンを生成すると考えられる. 加えて水素脱離 (-H₂) も進行し,質量が2ず つ異なるピークを形成する.さらにC₃⁻, C₃H⁻, C₃H₂⁻, C₄⁻, C₄H⁻といった炭素クラスター,炭化 水素負イオンが検出されており,これらのイオ ンは次の不飽和炭化水素のプラズマ過程で観 測されている.

$C_iH_j^- + C_mH_n \rightarrow C_{i+m}H_{j+n-1}^- + H$

イオンビームの飛跡近傍ではプラズマにも似 た高電離状態が形成され,上述のラジカル反応 に加え,脱水反応や脱水素反応といった化学反 応が進行すると考えられる.また生成した二次 イオンの収量は電子的エネルギー付与(*S*_e)に 従い増加するが,二次イオンの種類に応じて異 なる *S*_e 依存性を示すことが分かった[2].例え ば,解離イオンの収量は *S*_e によらずほぼ一定 であるのに対し,クラスターなどの質量の大き なイオンは*S*_eに強い依存性を示した.これは, 解離イオンはイオン飛跡の中心部で生成する のに対し,クラスターイオンはイオン飛跡から 離れた領域で生成されることを示唆している と考えられる.

次に、生体の放射線損傷過程を調べるため、 アミノ酸の中で最も構造が単純であるグリシン(Gly; H₂NCH₂COOH)の水溶液液滴を用いた 実験を行った[3]. イオンビームには 0.8-8.0 MeV の炭素イオンを用いた. 解離正イオンと して顕著であったのは C-C 結合が開裂した CH₄N⁺であり、負イオンとして CN⁻, COOH⁻, [Gly-H]⁻が主に観測された. これらの二次イオ ンの生成起源を特定するため、イオンビームに より水中で生成される二次電子のエネルギー と二次イオン生成との関係を調べた.二次電子のエネルギー分布は、次のRuddらによる微分断面積の式を用いて導出した.

$$\frac{d\sigma}{dW} = Z_{eff}^2 \sum_i \frac{4\pi a_0^2 N_i}{I_i} \left(\frac{R}{I_i}\right)^2 F(v)$$

本研究では異なるエネルギー領域の二次電子 が生体分子の損傷に関与することを考え,エネ ルギーの積分範囲を分割して計算を実行した. 図 2 の実験結果を再現する積分範囲を決定し たところ,正イオンでは高エネルギーの二次電 子(40 eV以上),負イオンでは二次電子が熱化 する過程で全ての二次電子がグリシンを解離 しうることを明らかにした.つまり生体へのイ オンビーム照射では多量の二次電子が生成し, これらの運動エネルギーに応じて生体分子の 損傷過程が異なると考えられる.現在は計算機 シミュレーションによる二次電子の挙動解析 も進められ,より詳細な損傷過程が調べられて いる[4].



図 2 グリシン水溶液における正および負の解 離イオンの入射エネルギー依存性[3].

3. 氷への電子・紫外線照射実験

氷はプロトン移動により正の電気伝導性を 有する p 型半導体の一種として知られている. 水分子間のプロトン移動の過程は Grotthuss に より古くから提唱されており,分子間の水素結 合ネットワークをプロトンがリレーしながら 伝搬するとされる[5]. この Grotthuss 機構は氷 中の正の電気伝導性を良く説明するモデルで ある.一方で OH⁻は H₃O⁺と異なる水和構造を 持つことなどが示唆され[6], Grotthuss 機構を OH⁻の移動にそのまま適用することは出来ず,



図 3 (a) 電子・紫外線照射における 10 K の氷に 対する透過電流の振舞い.(b) 電子照射における 10 K 氷表面の OH ラジカル収量の応答[8].

負電荷が氷中を効率的に伝達するかは未解明 であった.

著者らの研究グループは,最近,10Kの氷へ の電子・紫外線同時照射下で, 負電流が定常的 に氷を透過することを発見した[7,8]. 図 3(a)に 80 ML(分子層)の氷への電子・紫外線同時照 射による氷中透過電流増大の様子を示す.この 現象の説明として,紫外線により氷表面に生成 した OH ラジカルが電子を捕獲することで OH を形成し、これらが周囲の水分子からプロ トンを引き抜くという Proton-hole transfer によ って負電荷が流れることを提唱してきた. それ を実証するために, 光刺激脱離共鳴多光子イオ ン化法 (PSD+REMPI) により, 氷表面に生成 した OH ラジカルの収量をモニターした. 紫外 線照射により OH ラジカルを氷表面に生成し, ある瞬間に電子を照射した所,図3(b)のように OH 収量はただちに減少し、電子照射を止める と再び増加した.図3より,電子・紫外線同時 照射下の負電流増大と OH 収量の減少は明ら かな相関を持つことが分かる. OH は高い電子 親和力 (~1.8 eV) を持つため, 氷表面の OH は 電子の存在下で OH-へと変化し, 氷中における 負の電気伝導性を誘起したものと考えられる.

追加の検証実験として,氷の下層に80 MLの アルゴン固体を敷いた二層固体の電流測定実 験を行ったところ,電子・紫外線同時照射によ る負電流の増大は観測されなかった.アルゴン 単体の場合,電子を照射すると効率的な負電流 の透過が観測される.それゆえ負電流のキャリ アは電子でなく OH が担い,氷とアルゴンの界 面で Proton-hole transfer が阻害されたものと考 えられる.同様のプロセスは他の水素結合を持 つ固体でも進行する可能性があるため,現在 $H_{2}S や NH_3 などを用いて検証を進めている.$

4. おわりに

イオンビームと液体および低速電子と氷の 衝突における物理化学過程について,これまで の研究内容を紹介した.上述の他に,ドイツ・ カールスルーエ工科大学との氷ナノ粒子成長 に関する共同研究にも取り組んできた[9].液 体と氷の比較研究についても近年報告されて いるように[10],今後の研究課題として検討し たい.最後に,本稿の研究を進めるにあたり当 学会に所属する研究者の方々から数多くのご 指導をいただいたことに対し深く感謝申し上 げたい.今後とも皆様と様々な場面でご議論賜 れれば幸甚である.

参考文献

- K. Kitajima, T. Majima, T. Nishio, Y. Oonishi, S. Mizutani, J. Kohno, M. Saito and H. Tsuchida, Nucl. Intrum. Meth. B., 424, 10 (2018).
- [2] K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima and M. Saito, Eur. Phys. J. D., 72, 169 (2018).
- [3] K. Kitajima, H. Tsuchida, T. Majima and M. Saito, J. Chem. Phys. 150, 095102 (2019).
- [4] H. Tsuchida, T. Kai, K. Kitajima, Y. Matsuya, T. Majima and M. Saito, Eur. Phys. J. D., 74, 10 (2020).
- [5] D. Marx, ChemPhysChem, 7, 1848 (2006).
- [6] M. Chen *et al.*, Nature Chemistry, 10, 413 (2018).
- [7] N. Watanabe, W. M. C. Sameera, H. Hidaka, A. Miyazaki, and A. Kouchi, Chem. Phys. Lett., 737, 136820 (2019).
- [8] K. Kitajima, Y. Nakai, W. M. C. Sameera, M. Tsuge, A. Miyazaki, H. Hidaka, A. Kouchi and N. Watanabe, J. Phys. Chem. Lett., 12, 704

(2021).

- [9] M. Nachbar, H. Wilms, D. Duft, T. Aylett, K. Kitajima, T. Majima, J. Plane, M. Rapp, T. Leisner, Atmos. Chem. Phys., 19, 4311 (2019).
- [10] R. Signoll, Phys. Rev. Lett, 124, 205501 (2020).

2020 年度 役員·委員会

会長

長嶋泰之 (東京理科大学)

幹事

星野正光	(上智大学)〔副	会長〕	中野祐司	(立教大学)
鳥居寛之	(東京大学)		石井邦和	(奈良女子大学)
永田祐吾	(東京理科大学)			

運営委員

石井邦和(奈良女子大学)	大橋隼人(富山大学)
金安達夫(九州シンクロトロン光研)	歸家令果(東京都立大学)
木野康志 (東北大学)	中井陽一(理化学研究所)
北島昌史(東京工業大学)	鳥居寛之(東京大学)
中野祐司 (立教大学)	永田祐吾 (東京理科大学)
渡部直樹(北海道大学)	久間晋(理化学研究所)
城丸春夫(東京都立大学)	星野正光 (上智大学)
樋山みやび(群馬大学)	

常置委員会

編集委員会	委員長:中野祐司(立教	女大学)
行事委員会	委員長:石井邦和(奈自	夏女子大学)
広報渉外委員会	委員長:鳥居寛之(東京	夏大学)
顕彰委員会	委員長:星野正光(上餐	習大学)
庶務委員会	委員長:永田祐吾(東京	京理科大学)

編集委員 石川顕一,岩山洋士,大橋隼人,岡田信二,椎名陽子, 土田秀次,冨田成夫,中野祐司,山崎優一



THE ATOMIC COLLISION SOCIETY OF JAPAN **原子衝突学会誌しょうとつ** 第18巻第2号(通巻99号) Journal of Atomic Collision Research ⑥原子衝突学会 2021 <u>http://www.atomiccollision.jp/</u> 発行: 2021年3月15日 配信: 原子衝突学会事務局 <<u>acr-post@bunken.co.jp</u>>