# 原子衝突学会誌 しようとつ Journal of Atomic Collision Research

Vol.20 Issue4 2023

## 解説

多価イオンの再結合硬 X 線の偏光度測定 中村信行

## 解説

温度可変低温イオン移動度質量分析による ホストーゲスト化合物の構造と異性化反応の研究 大下慶次郎,伊藤亮佑,角田健吾,美齊津文典 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

https://iopscience.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.** 

https://www.eor.jp/

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.

https://www.optimacorp.co.jp/

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

クリムゾン インタラクティブ・ジャパン



コスモ・テック株式会社

**cosmotec** 

https://www.enago.jp/

https://www.voxtab.jp/

https://ulatus.jp/

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

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



https://www.scilab.co.jp/

真空光学株式会社

空光学株式会社-Vacuum & Optical Instruments-

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

## スペクトラ・フィジックス株式会社



A Nevvport Company

ソーラボジャパン株式会社



https://www.thorlabs.jp/

https://www.spectra-physics.com/

株式会社東京インスツルメンツ



株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む VAL

仁木工芸株式会社



伯東株式会社



フォトテクニカ株式会社

DHOTO HNIC フォトテクニカ株式会社 Α

TOM/

RROW

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

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

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

https://www.phototechnica.co.jp/

## <sup>原</sup>子 衝 突 学 金 誌 しようとつ 第 20 巻 第 4 号



## 目 次

## 解説

多価イオンの再結合硬 X 線の偏光度測定 中村信行 …			•	74
解説 温度可変低温イオン移動度質量分析による ホストーゲスト化合物の構造と異性化反応の	5 O研究 大下慶次郎, 伊藤亮佑,	角田健吾,美齊津文典		88
原子衝突学会第48回年会のお知らせ		行事委員会		100
2023年度第2回運営委員会(新旧合同)界	<b>뢲催報告</b>	庶務委員会		100
第24回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ	<u>+</u>	顕彰委員会		100
広報渉外委員会からのお知らせ		広報渉外委員会		102
「しょうとつ」発行回数削減案について		編集委員会		102
「しょうとつ」原稿募集		編集委員会事務局		103
ユーザー名とパスワード				103

## 多価イオンの再結合硬 X 線の偏光度測定

中村信行

電気通信大学レーザー新世代研究センター 〒182-8585 調布市調布ヶ丘 1-5-1 n\_nakamu@ils.uec.ac.jp 令和 5 年 4 月 28 日原稿受付

電子-多価イオン衝突における再結合過程で放出される硬 X 線の偏光度測定について紹介する. 再 結合に限らず,多価イオンと電子との衝突の結果放出される X 線の情報は,高温プラズマ診断と いう応用のために重要である. 特に偏光度は,そのプラズマの異方性に関する情報を与えてくれ る. また,相対論効果の大きな重元素多価イオンの衝突過程,発光過程を調べることは原子物理, 原子衝突物理的にも重要な研究対象であり,特に偏光度は相互作用の詳細な内訳を調べることに繋 がる. しかし,本研究で対象としている数 10 keV 領域の硬 X 線について偏光度を精度良く測定す ることは困難な技術である. 本研究では,宇宙観測用に開発された最先端の X 線偏光計を導入す ることでそれを可能とし,他所では得難い新しい結果を得た. その実験や結果について紹介する.

#### 1. はじめに

まずタイトルの各単語を定義しておきたい. 多価イオン:広義には2価以上の正負イオン を指すが,本稿では多くの電子が剥がされた重 元素の正イオンを指す.

再結合: イオン(または原子)が自由電子を 捕獲する過程, つまり電離の逆過程. 低密度の 電子–イオン衝突においては図 1(a) の放射性再 結合(radiative recombination: RR)と図 1(b) の 2 電子性再結合(dielectronic recombination: DR)が重要となる.

 $\mathrm{RR}:\ e+A^{q+}\to A^{(q-1)+}+h\nu$ 

DR:  $e + A^{q+} \rightarrow A^{(q-1)+**} \rightarrow A^{(q-1)+} + h\nu$ RR では連続状態にある電子(自由電子)が多 価イオンの空の準位に捕獲されると同時に余剰 エネルギーを X 線として放出する. DR では 自由電子が捕獲される際の余剰エネルギーによ り内殻電子を励起する 2 電子性共鳴捕獲過程を 経てから X 線を放出する. RR は衝突する自 由電子のエネルギーがどのような値でも起こり うるが, DR は図の  $E_1 \ge E_2$ が等しい場合にの み起きる共鳴過程である.



図 1: (a) 放射性再結合過程 (RR), (b) 2 電子性 再結合過程 (DR) の模式図. 縦軸はエネル ギーで横棒は軌道エネルギーを示す. ハッ チ部分あるいはそれより上は連続状態.

硬 X 線: X 線と分類される電磁波のうち波長 が短いもの.その境界に厳密な定義はないが, 物理学辞典(培風館)によれば、5 Å 以下の波 長を持つ X 線を指す (X 線の世界ではいまでも 非 SI 単位である Å を使用することがしばしば ある). エネルギーで表すならば約 2.5 keV 以 上のエネルギーを持った X 線を指すことにな る. 本稿で着目する再結合 X 線のエネルギー は数 10 keV である.

偏光度:本稿では以下の式で定義される「直線偏光度」Pのみに着目し、これを単に「偏光度」と呼ぶ.

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

ここで I<sub>||</sub> (I<sub>⊥</sub>) は量子化軸に平行 (垂直) な偏 光ベクトルを持つ X 線強度を示す.本稿では 電子とイオンの再結合過程において放出される X 線の偏光度に注目するが,イオンは何ら偏極 していないものとし,電子もスピン偏極はして いないものとする.そのためイオンの静止系で 見た場合,対称性を破るのは入射電子の進行方 向である.従って本研究のような電子ビーム実 験においてはそのビーム軸方向を量子化軸に 取る.

本稿では多価イオンの再結合過程により放 出される X 線の偏光に注目するが、一般的に 電子--イオン衝突において放出される電磁波の 偏光はプラズマの異方性を知るために重要と なる [1]. 電子衝突により誘起された電磁波は、 その電子がどの方向から飛んできたのかとい う情報を偏光度として観測者に教えてくれる. もしプラズマが完全に等方的であれば、電子は あらゆる方向から飛んできて励起や再結合を 起こすため,その結果生じる電磁波を観測する と,全体としては無偏光となる.ゼロでない偏 光度を示す場合、電子速度分布がどちらかの方 向に偏っていることを示している. その方向が どちらか, どの程度偏っているか, を偏光度に よって知ることができる.この「偏光プラズマ 分光」の基礎や有用性については筆者がここに 記すより、その分野の第一人者、藤本孝先生の 論文や著書を参考にされたい. 例えばプラズマ 核融合学会誌第78巻8号には藤本先生監修に よる「偏光プラズマ分光」という小特集が組ま れており,J-STAGE ホームページから無料で 読むことができる.

偏光度を調べることは異方性を調べること であり、つまり微分断面積を調べることであ る.よって、プラズマへの応用という面だけで なく、原子衝突物理的にももちろん意義が大き い. 微分断面積には積分断面積では相殺され てしまうような相互作用の詳細な内訳が現れ たり、相互作用の寄与が積分断面積より顕著に 現れたりする. 例えば筆者らは以前, 多価イオ ンの再結合過程におけるブライト相互作用効 果\*1が、積分断面積に強く現れることを示した が [2]、後に、偏光度(微分断面積)にはより 支配的な寄与となって現れることを示した [3]. また、本稿 6.3 節で紹介する研究例 [4] は、積 分断面積には原理的に現れない量子干渉効果 が、偏光度には大きな寄与を与えることを示し たものである.

本稿ではまず次節で,硬X線の偏光度を測定 するためのいくつかの既存の技術について紹介 し,3節では筆者が使用している多価イオン実 験装置,電子ビームイオントラップ(electron beam ion trap: EBIT)について簡単に紹介す る.続いて4節で EBIT を用いた偏光度測定 について先行研究をいくつか紹介した後,5節 および6節で筆者が最近行った偏光度測定の手 法と結果についてそれぞれ紹介する.

#### 2. 硬 X 線偏光度測定技術

筆者自身は経験が無いに等しいため,経験を お持ちの方からするとそんなことはないと怒 られるかも知れないが,可視近傍の波長領域で あれば,高品質の透過型偏光子を容易かつ安価 に入手することができるため,偏光度の測定は さほど難しいことではないと認識している.一 方,本稿が対象とする硬 X 線では偏光度を精度 良く測定することは一般に困難な技術であり, 少なくとも市販の計測器ですぐ測定できるよう なものではない.とは言え,いくつかの有用な

<sup>\*&</sup>lt;sup>1</sup> 加藤太治, 原子衝突のキーワード「ブライト相互作用」, しょうとつ第 10 巻 p.23 を参照.

方法は存在するので以下にそれらを紹介する.

#### 2.1 ブラッグ偏光計

オングストローム程度の波長(λ)をもつ X 線はオングストローム程度の格子面間隔(d)を 持つ結晶でブラッグ反射を起こす. その条件は  $\lambda = 2d \sin \theta_{\rm B}$ である.このとき、反射の効率は 入射 X 線の偏光に依存する. 偏光ベクトルが 散乱面に垂直である場合、ブラッグ角 $\theta_{\rm B}$ に依 らず効率はほぼ1であるが、散乱面内にある場 合には効率はブラッグ角に強く依存し θ<sub>B</sub>=45° のときにほぼ0となる. つまり、入射 X 線に 対して 45° でブラッグ反射を起こすような結晶 は偏光子とみなすことが出来る.しかし.任意 の波長の X 線に対してブラッグ角がちょうど 45°となるような結晶を用意することは一般に 困難であることや、オングストローム程度より 短い波長を持つ硬 X 線(エネルギーで表すな らば 10 keV を超えるような X 線) に対しては 有用な結晶が存在しないなど、万能の方法では ない.

#### 2.2 光電子偏光計

X線が物質に入射したときの代表的な反応 の一つは、物質内の原子を電離し自身は消滅す る光電吸収である.このとき電離により生じる 電子(光電子)は、入射X線の偏光ベクトル方 向に飛び出す確率が高い(具体的には偏光ベク トルからの角度  $\phi$  に対して cos<sup>2</sup>  $\phi$  の依存性を持 つ).従って、光電子の飛跡を捉えることがで きれば、入射X線の偏光度を知ることができ る.これは原理的には2次元検出器を用いれば 可能であるが、飛跡は単純ではなく、例えば生 じた光電子がさらに2次電子、3次電子と複数 の電子を生じ、それらが散乱する.また飛程も それほど大きくはないため、1次光電子の飛跡 方向の角度分布を正確に決定すること、つまり 偏光度を精度良く求めることは一般に難しい.

#### 2.3 散乱偏光計

X線が物質と相互作用する際,物質内電子に よる散乱もエネルギーによって比較的大きな 断面積を持つ. 散乱には弾性散乱(トムソン散 乱)と非弾性散乱(コンプトン散乱)があるが, いずれの場合もクライン=仁科の公式から散乱 X線の方位角分布は

 $W(\phi) = A(1 + Q\cos 2(\phi - \phi_0))$  (1) で表され\*2, このQが入射 X 線の偏光度に比例 する量となる.よって入射 X 線の散乱体と散 乱 X 線の吸収体で偏光計を構成することで散 乱の方位角分布を測定し,その cos 2 $\phi$  依存の振 幅から入射 X 線の偏光度を知ることができる. 実験で得られた振幅 Q から偏光度に焼き直す ためには,偏光度が 100% のときの振幅 Q<sub>100</sub> が必要であるが,100% 近い偏光度を有する放 射光光源等で較正するか,シミュレーションを 用いる.

散乱角を知るためには入射 X 線の散乱位置 と散乱 X 線の吸収位置を検知する必要がある が、弾性過程のトムソン散乱では散乱において エネルギー付与がないため、散乱を検知するこ とができない. 従って, コリメータを用いて散 乱位置を幾何学的に限定するなどの必要があ る. 一方,本稿で主題とする数 10 keV 程度の エネルギー領域で主要となる非弾性過程のコン プトン散乱では、散乱におけるエネルギー付与 (反跳エネルギー)を検知することで、散乱位 置を特定することができる.よって、検出素子 を2次元あるいは3次元のアレイ状に多数並べ たような構成としても,アレイ検出器内のどの 素子で散乱が起こりどの素子で吸収が起こった かを同時に特定することができるため、散乱角 度を知ることができる.角度分解能向上のため 素子サイズは小さいことが望ましく, 効率向上 のため素子数は多いことが望ましい.

#### 2.4 間接測定(角度分布測定)

放射の偏光度と角度分布は等価であり,一方 が決まればもう一方が決まる.つまり放射の角 度分布を測定することは偏光度を測定するこ とに等しい.具体的には電気双極子放射に対し て,角度分布 W(θ) と偏光度 P はいずれも,遷

<sup>\*2</sup> ここで A は定数であり,  $\phi_0$  は偏光方向であるが, 電子 ビーム励起実験で電子ビーム方向を量子化軸に取る場 合は, 対称性から  $\phi_0=0$  とできる.



図 2: 電子ビームイオントラップ(EBIT)の原 理模式図.

移の初期状態の磁気量子数分布で決まる非等方 性パラメータ β によって以下のように表すこ とが出来る.

$$W(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left( 1 + \beta P_2(\cos \theta) \right) \tag{2}$$

$$P = \frac{3\beta}{\beta - 2} \tag{3}$$

ここで P<sub>2</sub> はルジャンドル多項式である.

#### 3. 電子ビームイオントラップ

電子ビームイオントラップ (electron beam ion trap: EBIT)は、トラップしたイオンを高 密度・高エネルギー電子ビームによる逐次電離 で多価イオンを生成する装置である.図2にそ の原理を示す. イオントラップは通常、ドリフ トチューブと呼ばれる3つの円筒型電極から 成り、中央の電極に両端よりも低い電位を与え ることで井戸型ポテンシャルを形成する. イオ ントラップには電子銃から放出される電子ビー ムを、イオントラップを囲むように設置された 超伝導コイルによる強磁場で圧縮して通過させ る.この高密度電子ビームの空間電荷により、 イオンは径方向にもトラップされる. トラップ されたイオンが逐次電離により多価イオンとな るが、電子ビームエネルギーの値によって、生 成・トラップされるイオンの価数をある程度制 御することが可能である.

電子ビームは電離だけでなく,励起や再結合 も起こし,その結果 X 線が放出される.放出 される X 線は通常,電子ビームに対して 90° 方向に設けられた観測ポートから観測される. なお,図2では電子ビームが水平であるように 描かれているが,実際の EBIT は電子ビームを 鉛直方向とすることが多い.

多価イオンの分光計測はトカマクなどのプラ ズマ装置でも可能であるが、EBIT では指向性 の良い電子ビームにより発光が励起されるた め,その異方性,偏光度を研究するのに最適な 装置である.また、電子をビームにするのでは なく、大型の加速器でイオンを MeV 以上の高 エネルギービームに加速し、薄膜やガスなどの 標的と衝突させることでも異方性や偏光の研究 は行われている. そのような加速器実験で再結 合を調べる場合、低エネルギーでは電子との合 流ビーム法が使われ高分解能実験が行われて いるが、本研究で注目しているような高エネル ギー衝突ではガス状分子標的を用い、その外殻 電子を捕獲する際の X 線を観測する.外殻に ゆるく束縛された電子は疑似的な自由電子とみ なすことが可能なため,自由電子の再結合と物 理的に同じであると考えることが多いが、放射 性電子捕獲 (radiative electron capture: REC) と呼ぶことで、自由電子の再結合過程とは一 応区別する. REC では、電子が標的分子内で 持っていた運動量により分解能が制限される (コンプトンプロファイル)という欠点がある.

#### 4. 先行研究

Henderson らは EBIT 内にトラップされた He 様 Sc からの K-X 線スペクトルを 2d=4.0 Å の Ge(220) 結晶で分光観測した [5]. He 様 Sc の K-X 線の波長は 2.9 Å 程度であるため,  $\theta_{\rm B} \sim$ 45°となり、ブラッグ偏光計の条件を満たして いる(と言うより、ブラッグ偏光計の条件を満 たすように元素と結晶の組み合わせを選定し た). EBIT にトラップされた多価イオンから の X 線を結晶分光器で観測する場合,通常は 電子ビームに対して 90°方向から観測を行い, 分散面が電子ビームと垂直になるよう結晶を配 置する.その場合,電子ビーム方向の偏光ベク トルを有した X 線が選択的にブラッグ反射を 起こす.Henderson らはその標準的な配置によ る観測に加え,分散面を 90°回転させた配置, つまり分散面が電子ビームを含むような配置 でも観測を行った.その場合,電子ビームに垂 直な偏光ベクトルを有した X 線が選択的にブ ラッグ反射を起こす.これら二つの配置で観測 したスペクトル強度比の違いから偏光度を導出 した.この結果により,偏光度が超微細相互作 用の影響を強く受けることが示された.

筆者らは以前、ブラッグ偏光計を適用できな い数 10 keV の再結合 X 線の偏光度に興味を 持ち, 偏光度と等価である角度分布の測定を EBIT を用いて行った [3,6]. しかし, 筆者ら が使用した EBIT を含め、通常の EBIT の観 測ポートは電子ビームに対して 90° 方向にしか ないため、角度分布を直接調べることはできな い. X 線観測で知ることができるのは、再結合 過程のうち 90°方向に X 線を放出する微分断 面積である. 一方, X 線ではなく, トラップさ れた多価イオンの価数分布を調べることでも再 結合断面積を知ることができる.特に共鳴過程 である DR では、共鳴エネルギーにおいて急激 に価数分布が変化するため、電子エネルギーを 共鳴エネルギーの周辺で掃引しながら価数分布 の変化を調べることで断面積を得ることが可 能である [7]. この価数分布による方法におい ては再結合過程の積分断面積が得られる. これ ら X 線で得られる微分断面積測定と価数分布 による積分断面積測定を組み合わせることで, 角度分布を導出した.筆者らは Au や Bi など 重元素の Li 様イオンの DR 過程において放出 される X 線の角度分布、つまり偏光度におい て、例外的に顕著なブライト相互作用効果が現 れることを示した.

この角度分布測定法は万能ではない.なぜな ら,微分測定,積分測定いずれにおいても相対 断面積しか得ることができないので,無偏光で



図 3: 再結合 X 線観測実験の装置配置模式図. 現実には多価イオントラップは超高真空容 器の中に収められており,Ge 検出器およ び EBIT-CC との間は Be 観測窓により仕 切られている.

あることが分かっている X 線に規格化する必 要があるためである.そのような規格化に適当 な X 線がいつもあるとは限らない. また、DR であれば共鳴エネルギーにおける X 線強度や 価数分布の変化分から相対断面積を得ること が可能であるが、非共鳴過程の RR では相対断 面積を得ること自体難しい. 観測ポートが 90° 方向に限定されている EBIT では, 偏光度を直 接測定できればその方が望ましい. Heidelberg のグループは、再結合 X 線の偏光度を直接測定 するためコンプトン偏光計を EBIT に初めて適 用した [8,9]. 使われた偏光計 [10] は, Be もし くは B<sub>4</sub>C を散乱体として使用し、その周りに 円周状に配置した 12 個の SiPIN 検出器で散乱 X線を検出する構造となっており、10-30 keV 程度の X 線に対して有効である. この偏光計 により Kr や Xe の再結合 X 線の偏光度を直接 測定することに成功した.

#### 5. 実験

以下,電気通信大学で最近行った再結合 X 線 の偏光度測定実験について紹介する.実験の装 置配置模式図を図 3 に示す.

#### 5.1 装置

#### 5.1.1 Tokyo-EBIT [11]

本研究では電気通信大学の Tokyo-EBIT を



図 4: X 線天文衛星「ひとみ」搭載用に開発され たコンプトンカメラの模式図.

使用した. Tokyo-EBIT は 1995 年に電気通信 大学で建設された EBIT であり,最大 200 keV の電子ビームで Pb (原子番号 Z=82) や Bi (同 83)のような重元素でも電子をほぼ持たない 状態までイオン化可能である.本研究では Kr, Pb, Bi の多価イオンを測定対象としたが,Kr はガス導入器から,Pb と Bi は蒸着セルから 導入した.ガス導入および蒸着セルいずれも 電子ビームに対して 90° に設置されているが, EBIT との間には 2 つのアパーチャーを設ける ことにより指向性のよい分子ビームとして導入 する.アパーチャー間を差動排気することによ り,EBIT 本体の真空度悪化を防ぎつつ効率の 良い導入が可能となっている.

生成・トラップした多価イオンからのX線は 電子ビームに対して 90°方向の観測ポートに設 置した Be 窓を介して観測する.本研究では下 記に述べるコンプトンカメラ EBIT-CC の他, 図 3 に示すように対向の観測ポートに Ge 半導 体検出器も設置して同時に観測を行った.

#### 5.1.2 EBIT-CC [12]

X線天文衛星「ひとみ」[13] には 60-600 keV のエネルギー領域の観測のため、軟ガンマ線検 出器(SGD)[14]が搭載されていた.その模式 図を図4に示す.SGD は中央のSi 半導体検出 器とそれを取り囲む CdTe 半導体検出器から成 り,X線はSi 検出器の前面(図4の上部)か ら入射させる.Si 検出器は3.2 mm 四方のピク セル素子が16×16 ピクセル並んだ厚さ0.6 mm のレイヤーを32 層重ねた構造となっている. CdTe 検出器もやはり3.2 mm 四方のピクセル 素子から成るが,側面には16×24 ピクセル並 んだレイヤーがそれぞれ2層ずつ配置され,下 方には16×16 ピクセル並んだレイヤーが8 層 配置されている.

Si, CdTe いずれもピクセル素子一つ一つが 独立した半導体検出器として働くため,コンプ トン散乱や吸収によるエネルギー付与がある と,そのピクセル位置とエネルギーを特定する ことができる.よって,同時に2つのピクセル でエネルギー付与があった場合に,エネルギー の小さい方のピクセルでコンプトン散乱が起 き,もう一方のピクセルで散乱 X 線が吸収され たと判断し<sup>\*3</sup>,両者のピクセル位置から散乱角 度(極角θ,方位角φ)を導出する.こうしてコ ンプトン散乱の方位角を多数の入射 X 線に対 して取得し,その分布から偏光度を導出する.

本研究では、この SGD と同型の検出器を EBIT における X 線偏光計測に適用した.た だし、対象とする X 線のエネルギー(数 10 keV) が、有効エネルギー領域の下限近くであるため、 検出器のゲインを調整し、それに伴う較正を 施すなど改良を行った.この検出器は EBIT-CC\*4と名付けられた [12].

なお,2.3 節で記したように,原理的には方 位角分布が cos 2φ に依存した振幅を示すが,実 際にはピクセル化された検出器であるため,複 雑な装置関数が重畳した結果,複雑な分布と なる.シミュレーションで装置関数を求めデ コンボリューションすることで cos 2φ 振幅を得

<sup>\*&</sup>lt;sup>3</sup> 入射 X 線のエネルギーが *m<sub>e</sub>c<sup>2</sup>/2=511/2=255.5* keV より小さいとき,コンプトン散乱の動力学から散乱に おける付与エネルギーは散乱 X 線のエネルギーより小 さくなる.

<sup>\*4</sup> CC は Compton camera の略



図 5: Ge 検出器で観測した Pb 多価イオンの放 射性再結合 X 線.

ることも可能だが(後に示す方位角分布はこ の方法により得たもの), 偏光度の値を求める 解析では, 100% 偏光した X 線に対する方位角 分布  $\Phi^{(1)}(\phi)$  と無偏光 X 線に対する方位角分布  $\Phi^{(0)}(\phi)$  をシミュレーションで求め, 偏光度 *P* の X 線に対する方位角分布

 $\Phi^{(P)}(\phi) = P\Phi^{(1)}(\phi) + (1-P)\Phi^{(0)}(\phi)$ を実験で得られた方位角分布にフィッティング することで偏光度 P を得た.

#### 5.2 再結合 X 線の観測方法

図5は、Pb 多価イオンを EBIT 内でトラッ プし、電子ビームエネルギーの値を掃引しなが ら Ge 検出器で X 線のスペクトルを観測した ものである.2次元プロットの横軸、縦軸がそ れぞれ電子エネルギー, X線エネルギーに相当 し、X線強度を色で示している. ここで観測さ れているのは、Pb 多価イオンの L 殻の空孔に 電子が捕獲される際に放出される再結合 X 線 であり、電子ビームエネルギーが上昇すると再 結合 X 線のエネルギーも上昇するため、2 次元 プロットにおいて傾きを持った線状に見えて いる. 傾きを持った線が2本見えているのは, L 殻のうち j=1/2 ( $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ) 軌道と j=3/2(2p3/2) 軌道のエネルギー差(微細構造)が大 きく、それらが分離しているためである. この 2本線のうち *j*=1/2 の方に注目すると,ある 特定のエネルギーで X 線強度が増大している ことが分かるが,それらが DR による X 線で ある.

図 5(b) は, *j*=1/2 への再結合 X 線強度を電 子ビームエネルギーの関数としてプロットした ものである(バックグランドと電子エネルギー 依存性の小さな RR の寄与を引いてプロット している). 黒点が実験データで実線は各ピー クに正規分布をフィッティングした結果を示し ている. これらのピークは図 5(a) に示した理 論計算や, Bi や Hg など原子番号の近い元素に 対する過去の測定 [2,15] との比較から,それぞ れ図に示したように He 様から Be 様までの多 価イオンの DR と同定することができる. こ の例から分かるように, EBIT では唯一の価数 のイオンのみをトラップすることはできないた め,複数のイオンからの再結合 X 線が同時に 観測される.

RR X 線の偏光度を測定するには,電子ビームエネルギーを(DR 共鳴の無い値で)一定としてコンプトンカメラで観測を行えばよい.一方,DR X 線の偏光度を測定するためには電子ビームエネルギーを共鳴エネルギーに設定するが,共鳴エネルギーにおいても非共鳴過程である RR に起因する X 線が放出される.同じ価数イオンの RR のみならず,同時にトラップされている他の価数イオンからの RR X 線も検出器に入る.RR X 線のエネルギーはイオンの価数によって異なるが,その違いは Ge 検出器やコンプトンカメラのエネルギー分解能では区別することができない.従って,ある特定のイオンに対する DR X 線の偏光度を調べるためには一工夫が必要となる.

本研究では、目的とする DR の共鳴エネル ギーと、それに近い非共鳴エネルギーを高速 で交互に切り替えて測定を行った.例えば、 Be 様 Pb の DR X 線の偏光度を調べる際に は、図 5 中の "on" で示された共鳴エネルギー (49.72 keV)と "off" で示された非共鳴エネル ギー(49.89 keV)を交互に切り替えた.厳密 にはエネルギーが異なると RR 断面積が異な るが、エネルギー依存性は緩やかであるため、 近いエネルギーであれば RR X 線の寄与は同 等であると考えることができる.また一般に電 子エネルギーが異なると EBIT 内の価数分布 も異なるが、電離や再結合が起こる平均自由時 間よりも十分に短い時間でエネルギーを切り替 えれば、価数分布も同じであると考えることが 出来る. つまり共鳴エネルギーと非共鳴エネル ギーですばやくエネルギーを切り替えて X 線 の観測を行うと、共鳴エネルギーで増加した X 線は2電子性再結合により生じたものであると 考えることが出来る.よって、共鳴エネルギー で観測したコンプトン散乱方位角分布から、非 共鳴エネルギーで観測したコンプトン散乱方位 角分布を差し引いたものが、DR X 線の方位角 分布であり、それから DR X 線の偏光度を導出 することが出来る.

#### 6. 実験結果

#### 6.1 K 殻放射性再結合 X 線 [12]

EBIT-CC を Tokyo-EBIT に設置した後の最 初の試験実験として H 様および裸 Kr の K 殻 に自由電子が捕獲される際の RR X 線につい て偏光度の測定を行った.

> $e(\epsilon p) + Kr^{35+}(1s) \to Kr^{34+}(1s^2) + h\nu$  $e(\epsilon p) + Kr^{36+} \to Kr^{35+}(1s) + h\nu'$

これを試験実験としたのは、この再結合 X 線 を電子ビームに対して 90° 方向から観測した場 合、偏光度がほぼ1となることが、実験、理論 の両面から分かっているからである. この過程 では s 軌道に電子が捕獲されるときに X 線を 放出するため, 捕獲される自由電子の角運動量 は電気双極子遷移のみを考えれば p 波に限定さ れるが、ビーム電子であるため軌道磁気量子数 *m*<sub>l</sub>は0に限定される.終状態の*s*軌道も当然  $m_l = 0$  であるから、 $\Delta m_l = 0$  の  $\pi$  遷移となるた め偏光度が1となるのである.これは非相対論 の範囲においてのみ成り立つ議論であり、相対 論つまりスピン-軌道相互作用が重要となるエ ネルギー領域や重元素イオンの場合には偏光度 は1より小さくなるが、本実験の条件(電子エ ネルギー 50 keV, Kr) では相対論効果はさほ



図 6: H 様および裸 Kr への K 殻放射性再結合 X 線スペクトル. (a)Ge 検出器によるスペ クトル, (b) EBIT-CC によるスペクトル.

ど大きくない.

図 6(a) に Ge 検出器で得た Kr イオンの K 殻 RR X 線スペクトルを示す. EBIT 内には複 数の価数のイオンがトラップされるが, K 殻へ の RR X 線スペクトルに寄与するのは, K 殻に 空孔を持つ H 様イオンと裸イオンのみである. それらの再結合 X 線は He 様 Kr と H 様 Kr の 束縛エネルギーの差に相当する約 640 eV だけ 離れているが,使用した Ge 検出器の分解能で は残念ながらそれらを分離することは出来てい ない.

一方,図 6(b) に EBIT-CC による X 線スペ クトルを示す.これは,EBIT-CC 内のコンプ トン散乱イベントのみをピックアップして(散 乱せずに光電吸収したイベントなどは除いて), 散乱において付与されたエネルギーと散乱 X 線のエネルギーの和からエネルギーを求めたも のである.和を取ることで,散乱における付与 エネルギー,散乱 X 線エネルギーのそれぞれの 不確かさが重畳されるためエネルギー分解能は Ge 検出器のそれよりも悪くなる.そのため, やはり 2 本のピークを分解できず 1 本のピーク として検出される.このピークを構成するコン



 図 7: Kr イオンへの K 殻放射性再結合 X 線を EBIT-CC に入射した際のコンプトン散乱 の方位角分布.

プトン散乱イベントの散乱方位角分布を示した ものが図7である. 図から分かるように方位角 分布は奇麗な cos 2φ の振る舞いを示している. この振幅が偏光度に相当するが,振幅と偏光度 の関係は,100% 偏光した X 線に対する振幅を シミュレーションによって求めることにより得 られる. その結果,偏光度が 0.962±0.023 であ ることが分かった. これは信頼のできる理論計 算と一致しており,EBIT-CC が正常に動作し ていることを示している.

#### 6.2 L 殻放射性再結合 X 線 [16]

前節では相対論効果があまり大きくない系 で,裸イオンおよび H 様イオンへの K 殻 RR X 線の偏光度を調べた.このような単純な系 での再結合 X 線の偏光度(あるいは角度分布) は,相対論効果が大きい場合も含めて比較的良 く調べられており,信頼のできる理論計算も行 われている [17–20].一方,電子の数がより多 い L 殻 RR X 線の偏光度はあまり詳しく調べ られていない.そこで我々は,He 様から F 様 Bi の L 殻 RR X 線の偏光度を調べた.

図 8 は EBIT-CC で観測した Bi イオンの RR X 線スペクトルである.2 つのピークのうち, 左は *M* 殻への RR X 線で,右が目的とする *L* 殻への RR X 線である.この *L* 殻 RR X 線の 偏光度をコンプトン散乱方位角分布から求め ると,0.666±0.014 という値が得られた.この



図 8: Bi イオンへの *L* 殻放射性再結合 X 線スペ クトル. EBIT-CC による観測.

RR X 線には, L 殻に空孔を持つ He 様から F 様イオンの寄与が重なっているが,それらの価 数分布は同時に測定した Ge 検出器によるスペ クトルから決定することができる.その価数分 布に基づいた各価数のイオンからの寄与を図中 色線で示している. 偏光度はイオンの価数や電 子が捕獲される軌道 (2s,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ )によっ ても異なるが, Ge 検出器のスペクトルから求 めた価数分布に基づき,この L 殻 RR X 線の 偏光度を計算すると 0.716±0.023 という値が得 られた (不確かさは実験で決めた価数分布の不 確かさに起因する値).この実験と理論の有意 な差は,電子相関による寄与を表していること が考えられる.

#### 6.3 2 電子性再結合 X 線 [4]

5.2 節に記したように, DR X 線の偏光度を 測定するためには, 共鳴エネルギーと非共鳴エ ネルギーで測定を行い, RR X 線の寄与を差し 引く必要がある. そのような測定方法の正当性 を示すために, 我々は以下の Be 様 Pb への DR X 線の偏光度を測定することを考えた.

 $e + Pb^{78+}(1s^22s^2) \to Pb^{77+}(1s2s^22p_{1/2}^2)_{1/2}$ 

 $\rightarrow Pb^{77+}(1s^22s^22p_{1/2})_{1/2} + h\nu$  (5) なぜならば、このX線はJ=1/2から1/2への 遷移であり、原理的に無偏光であると考えたか



 図 9: Pb イオンの再結合 X 線スペクトル.on, off はそれぞれ共鳴, 非共鳴エネルギー時の スペクトル. (a) Ge 検出器, (b) EBIT-CC による観測.

らである.一方,中間状態を経ない RR X 線 は強く偏光しているはずなので,その寄与を 正しく差し引いて DR X 線の偏光度を正しく 0 と測定できるかどうかを確認することが目的 であった.図5はPbイオンにおける再結合 X 線の観測結果だが,電子エネルギー 49.7 keV 辺りで観測されている共鳴が目的とする Be 様 Pb の DR 共鳴である.

図 9(a) は Ge 検出器で得られた再結合 X 線 のスペクトルであるが,赤線は共鳴エネルギー (図 5 中で "on" 矢印で示されたエネルギー), 黒線は非共鳴エネルギー(同 "off" 矢印で示さ れたエネルギー)で測定されたものである.そ れらはほぼ一致しているが, *j*=1/2 準位への再 結合 X 線強度が共鳴エネルギーのときに大き く増大していることが分かる.この増大分が目 的とする DR X 線である.

図 9(b) は EBIT-CC で得られたスペクトル であり,図 9(a) と同時測定されたものである. EBIT-CC のエネルギー分解能では微細構造は 分離できず L 殻への再結合 X 線が一つのピー クとして観測されているが,共鳴エネルギーに おいて目的とする DR 共鳴によって X 線強度 が増大していることはやはり観測できている. 共鳴エネルギースペクトル (赤線) から非共鳴



図 10: Be 様 Pb の DR X 線のコンプトン散乱方 位角分布.

エネルギースペクトル(黒線)を引いたものが 図中青線で示されているが,これが式(5)で示 した DR 共鳴により放出される X 線であり,こ の成分についてコンプトン散乱方位角分布を求 め,偏光度を導出することが目的である.得ら れた方位角分布を図 10 に示す.もし予想した 通り DR X 線の偏光度が 0 であれば,角度に依 存しない等方分布が得られるはずであるが,結 果は図に見られる通り,明らかな cos(2 $\phi$ )分布 を示しており,大きな偏光度を有しているとい うことを示唆した.これは予期しない結果であ り,どこか実験方法に問題があるのであろうと 考え,様々な要因を丁寧に検討したが,この大 きな偏光度を説明できるような実験的な要因は 考えられなかった.

実験結果が正しいのだとすると、大きな偏光 度を生じる物理は何であろうかと考えたとき に真っ先に浮かんだ(と言うより、もともと少 なからず影響はあるであろうと考えていた)の は、RR との量子干渉である.図1からも理解 できるように、RR と DR は初期状態と終状態 が同じであるため、原理的に区別することが不 可能であり、両者は量子干渉を起こす.RR X 線は強く偏光しているため、干渉効果によって 本来無偏光のはずの DR X 線が偏光すること は原理的にはあるはずである.しかし、多価イ オンの RR と DR の干渉は, 調べられている 例はあるが一般にそれほど大きな効果はない ことが知られている [15,21,22]. 目的とする共 鳴(図 5 において 49.7 keV 付近で観測されて いる Be 様 Pb の共鳴)についても,その形状 は対称的であり,干渉効果が大きいようには思 えない.干渉効果が大きいならば共鳴は非対称 な形状 (Fano 形状 [23])を示すはずであるか ら,実験で得られた大きな偏光度の原因になる ようには思えなかった.

干渉を起こす RR と DR は本来区別できない ものであるから、RR の寄与を差し引いて DR のみの偏光度を測定するという本研究の手法自 体,本来正しいとは言えない.原理的には干渉 があると認識しつつも、干渉効果が小さい、つ まり RR と DR が非干渉的な和として考える ことができるということが本研究手法の前提 となっているが、それはこれまでの他グループ による実験(例えば [8,9]) でも当たり前のよ うに取られていた手法である.つまり,RR と DR の干渉効果は小さく非干渉的な和として考 えられるという認識は,筆者だけの認識では なく、世界の多価イオン研究者に共通する認識 であった. EBIT による実験では、他の価数の RR も重なってしまうため差し引かざるを得な いという事情もあるにはあるが、理論研究(例 えば [24,25]) も干渉を無視して行われてきた. 干渉により偏光度に影響が生じるとしても、偏 光度測定の感度や精度を大きく超えるような影 響が生じるようなことは全く予想されていな かった.

なお、今回注目した DR 過程では、角運動量 と対称性の保存から初期状態の電子の部分波 としては *s* 波しか許容されていない\*<sup>5</sup>.一方、 中間状態を介さない RR 過程からの X 線が強 く偏光すると言っても、その偏光度を生むのは 入射電子のうち *d* 波成分のみである.初期状 態が異方性のない *s* 波に限定されてしまうと、 RR でも偏光度は 0 である.そのため、0 でな





い偏光度を生じるためには *s* 波と *d* 波が干渉す る必要がある.異なる部分波同士の干渉は積 分断面積では消えてしまうが,例えば He の自 動電離スペクトルや共鳴散乱の角度依存性な ど [26–32] において古くから研究されているよ うに,微分測定では重要となる.

実際に干渉効果によってどの程度の偏光度を 生じるのか,筑波大の仝暁民さん,北京応用物 理計算数学研究所の高翔さん,核融合科学研究 所の加藤太治さんが計算した結果が図 11 の実 線である.干渉を考慮しなければ原理的に DR X線の偏光度は0であるが,干渉を考慮に入れ ると,結果が示すように原子番号の増加に伴っ て大きな偏光度を示すようになり,今回の実験 で得られた値を良く再現するようになることが 分かる.つまり,実験で観測された DR X 線の 予期せぬ大きな偏光度は,RR との干渉の結果 であり,それを引き起こしたのは,積分断面積 には現れない異なる部分波同士の干渉であるこ とが分かった.

実験をよく再現する計算結果を得た後も,な ぜこれほどの大きな効果を生じるのか筆者は疑 問であった.共鳴効果は非対称な共鳴形状にも 現れるはずであるが,先述の通り,本研究で注 目した共鳴の形状は対称的であり,共鳴効果が

<sup>\*&</sup>lt;sup>5</sup>式(5)参照. 中間状態の角運動量は1/2,パリティは偶 であるため、初期状態の入射電子は*s*波に限定される.

大きいように思えなかった.そこで,理論計算 の結果を紐解いて詳細に調べたところ,以下に 述べるように,偏光度に関与する干渉項と共鳴 形状に関与する干渉項が別物であることが分 かった.

電子ビームに対して 90° 方向における微分断 面積は,積分断面積を  $\sigma_{int}$ ,非等方性パラメー タを  $\beta$  とすると,以下のように表される [33].

 $(d\sigma(E)/d\Omega)_{90^\circ} = \sigma_{\rm int}(E)[1 - \beta/2]/4\pi \quad (6)$ このエネルギー依存が共鳴形状を決定する. ここで $\beta$ の値もエネルギーに依存するが、計 算によればその干渉項は  $[(E - E_r)\cos(\Delta\delta) +$  $\Gamma \sin(\Delta \delta)]/[(E-E_r)^2+\Gamma^2/4]$  に比例する  $(E_r$  は 共鳴エネルギー,  $\Gamma$ は共鳴幅を表す). この  $\Delta\delta$ は入射 s 波と d 波の位相シフトの差を表してい るが、Be 様 Pb と衝突する連続状態の波動関 数を数値計算した結果,位相シフトの値は相対 論的クーロン位相差 [34] とほぼ一致しており, その差  $\Delta\delta$  はおおよそ  $\pi/2$  であることが分かっ た. つまり, β はエネルギーに対してほぼ対称 的な関数となる.よって、共鳴形状の非対称性 を決定するのは $\sigma_{int}$ であるが、そこには同じ部 分波, つまり s 波同士の干渉項しか影響しな い. 一方, 前述の通り, 偏光度には異なる部分 波同士の干渉項しか影響しない. つまり, 共鳴 形状が対称的であるからと言って、偏光度に対 する干渉効果が小さいとは言えないのである. これまでは共鳴の形状,いわゆる Fano の形状 パラメータ q で干渉効果が議論されてきたが, 偏光度(あるいは角度分布)によって積分断面 積では消滅してしまう干渉効果の内訳を調べる ことができることを本研究は示した.詳しくは 文献 [4,35] を見て頂きたい.

#### 7. まとめと展望

宇宙観測のために開発された先端的な X 線 偏光計を導入することで初めて可能となった多 価イオンの再結合 X 線の偏光度測定について 紹介した. 偏光計および計測手法の確からしさ を確認するために行った Be 様イオンの DR X 線に対する偏光度測定では,全く予期しなかっ た結果が得られ,それが大きな干渉効果による ものであることが明らかになった.量子干渉自 体は Fano の論文 [23] から既に半世紀の研究の 歴史がある.多価イオンの DR と RR の量子 干渉に限っても最初の報告例 [21] から四半世 紀以上が経過しているが,このような大きな影 響を及ぼすことは全くの予想外であり,今回の 実験結果がきっかけで初めて明らかになった. 新たな装置,手法を使って誰も見ていないも のを見ると,分かっていたつもりの現象であっ ても,得てして予想外の結果が得られるもので ある.

本研究は本来,Li様イオンのDRX線の偏 光度に対するブライト相互作用効果を見ること を一番の目的として始めた.4節で紹介したよ うに,その研究は以前,角度分布を測定するこ とによって行われたが[3,6],偏光度を直接高 精度に測定し,以前は見ることのできなかった (そしてこれまで誰も見たことがないであろう) ブライト相互作用のゼロ周波数近似[24]の限 界を明らかにすることが最大の目的であった. そのための実験,解析はまだ継続しており,そ の結果も近い将来ここで紹介できることを願っ ている.

#### 謝辞

ここで紹介した一連の実験は新学術領域研 究「宇宙観測検出器と量子ビームの出会い. 新たな応用への架け橋.」の助成(18H05463, 19H05187,21H00164)を受け,東京大学国際 高等研究所カブリ数物連携宇宙研究機構の高橋 忠幸教授,宇宙科学研究所の渡辺伸准教授との 共同研究により行われた.その共同研究の「仲 人役」であった理化学研究所の東俊行主任研究 員にも謝意を示したい.また,数日にわたる昼 夜実験を何度も繰り返す長時間測定は電気通信 大学の研究生(当時)の沼館直樹氏(現東京大 学)と大学院生(当時)の大石晋平氏の献身的 な参加がなければ不可能であったこと,膨大な 数の素子から成る検出器の較正や解析には高橋 忠幸研の大学院生(当時)の都築豊氏(現理化 学研究所)が尽力したこと,を申し添えて謝意 を示したい.

#### 参考文献

- T. Fujimoto and A. Iwamae, editors, 'Plasma Polarization Spectroscopy (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics vol. 44)', (Springer, Berlin; Heidelberg), 2008.
- [2] N. Nakamura, A. P. Kavanagh, H. Watanabe, H. A. Sakaue, Y. Li, D. Kato, F. J. Currell, and S. Ohtani, Phys. Rev. Lett. 100, 073203 (2008).
- [3] Z. Hu, X. Han, Y. Li, D. Kato, X. Tong, and N. Nakamura, Phys. Rev. Lett. 108, 073002 (2012).
- [4] N. Nakamura, N. Numadate, S. Oishi, X.-M. Tong, X. Gao, D. Kato, H. Odaka, T. Takahashi, Y. Tsuzuki, Y. Uchida, H. Watanabe, S. Watanabe, and H. Yoneda, Phys. Rev. Lett. 130, 113001 (2023).
- [5] J. R. Henderson, P. Beiersdorfer, C. L. Bennett, S. Chantrenne, D. A. Knapp, R. E. Marrs, M. B. Schneider, K. L. Wong, G. A. Doschek, J. F. Seely, C. M. Brown, R. E. LaVilla, J. Dubau, and M. A. Levine, Phys. Rev. Lett. 65, 705 (1990).
- [6] Z. Hu, Y. Li, X. Han, D. Kato, X. Tong,
  H. Watanabe, and N. Nakamura, Phys. Rev. A 90, 062702 (2014).
- [7] H. Watanabe, H. Tobiyama, A. P. Kavanagh, Y. M. Li, N. Nakamura, H. A. Sakaue, F. J. Currell, and S. Ohtani, Phys. Rev. A **75**, 012702 (2007).
- [8] H. Jorg, Z. Hu, H. Bekker, M. A. Blessenohl, D. Hollain, S. Fritzsche,

A. Surzhykov, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, and S. Tashenov, Phys. Rev. A 91, 042705 (2015).

- [9] C. Shah, H. Jorg, S. Bernitt, S. Dobrodey, R. Steinbrugge, C. Beilmann, P. Amaro, Z. Hu, S. Weber, S. Fritzsche, A. Surzhykov, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, and S. Tashenov, Phys. Rev. A 92, 042702 (2015).
- [10] S. Weber, C. Beilmann, C. Shah, and
   S. Tashenov, Rev. Sci. Instrum. 86, 093110 (2015).
- [11] N. Nakamura, J. Asada, F. J. Currell, T. Fukami, T. Hirayama, K. Motohashi, T. Nagata, E. Nojikawa, S. Ohtani, K. Okazaki, M. Sakurai, H. Shiraishi, S. Tsurubuchi, and H. Watanabe, Phys. Scr. **T73**, 362 (1997).
- [12] Y. Tsuzuki, S. Watanabe, S. Oishi, N. Nakamura, N. Numadate, H. Odaka, Y. Uchida, H. Yoneda, and T. Takahashi, Rev. Sci. Instrum. **92**, 063101 (2021).
- [13] T. Takahashi, et al., J. Astron. Telesc. Instrum. Syst. 4, 021402 (2018).
- [14] S. Watanabe, H. Tajima, Y. Fukazawa, Y. Ichinohe, S. Takeda, T. Enoto, Τ. Fukuyama, S. Furui, K. Genba, K. Hagino, A. Harayama, Y. Kuroda, D. Matsuura, R. Nakamura, K. Nakazawa, H. Noda, H. Odaka, M. Ohta, M. Onishi, S. Saito, G. Sato, T. Sato, T. Takahashi, T. Tanaka, A. Togo, and S. Tomizuka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 765, 192 (2014).
- [15] A. J. Gonzalez Martinez, J. R. C. Lopez-Urrutia, J. Braun, G. Brenner, H. Bruhns, A. Lapierre, V. Mironov, R. Soria Orts, H. Tawara, M. Trinczek, J. Ullrich, and J. H. Scofield, Phys. Rev. Lett. 94, 203201 (2005).

- [16] N. Numadate, S. Oishi, H. Odaka, Priti,
  M. Sakurai, T. Takahashi, Y. Tsuzuki,
  Y. Uchida, H. Watanabe, S. Watanabe,
  H. Yoneda, and N. Nakamura, Phys. Rev.
  A 105, 023109 (2022).
- [17] S. Tashenov, T. Stohlker, D. Bana??,
  K. Beckert, P. Beller, H. F. Beyer,
  F. Bosch, S. Fritzsche, A. Gumberidze,
  S. Hagmann, C. Kozhuharov, T. Krings,
  D. Liesen, F. Nolden, D. Protic, D. Sierpowski, U. Spillmann, M. Steck, and
  A. Surzhykov, Phys. Rev. Lett. 97, 223202 (2006).
- [18] M. Vockert, G. Weber, H. Brauning, A. Surzhykov, C. Brandau, S. Fritzsche, S. Geyer, S. Hagmann, S. Hess, C. Kozhuharov, R. Martin, N. Petridis, R. Hess, S. Trotsenko, Y. A. Litvinov, J. Glorius, A. Gumberidze, M. Steck, S. Litvinov, T. Gasner, P.-M. Hillenbrand, M. Lestinsky, F. Nolden, M. S. Sanjari, U. Popp, C. Trageser, D. F. A. Winters, U. Spillmann, T. Krings, and T. Stohlker, Phys. Rev. A **99**, 052702 (2019).
- T. Stohlker, T. Ludziejewski, F. Bosch, R. W. Dunford, C. Kozhuharov, P. H. Mokler, H. F. Beyer, O. Brinzanescu, B. Franzke, J. Eichler, A. Griegal, S. Hagmann, A. Ichihara, A. Kramer, J. Lekki, D. Liesen, F. Nolden, H. Reich, P. Rymuza, Z. Stachura, M. Steck, P. Swiat, and A. Warczak, Phys. Rev. Lett. 82, 3232 (1999).
- [20] A. Surzhykov, A. N. Artemyev, and V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A 83, 062710 (2011).
- [21] D. A. Knapp, P. Beiersdorfer, M. H. Chen, J. H. Scofield, and D. Schneider, Phys. Rev. Lett. 74, 54 (1995).
- [22] H. Tobiyama, H. Nohara, A. P. Ka-

vanagh, N. Nakamura, H. Watanabe, H. A. Sakaue, Y. Li, D. Kato, F. J. Currell, C. Yamada, and S. Ohtani, J. Phys.: Conf. Ser. **58**, 239 (2007).

- [23] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [24] X.-M. Tong, Z. Hu, Y. Li, X. Han, D. Kato, H. Watanabe, and N. Nakamura, J. Phys. B 48, 144002 (2015).
- [25] S. Fritzsche, A. Surzhykov, and T. Stohlker, Phys. Rev. Lett. 103, 113001 (2009).
- [26] J. R. Gibson and K. T. Dolder, J. Phys. B 2, 741 (1969).
- [27] H. Suzuki, A. Konishi, M. Yamamoto, and K. Wakiya, J. Phys. Soc. Jpn. 28, 534 (1970).
- [28] N. Oda, F. Nishimura, and S. Tahira, Phys. Rev. Lett. 24, 42 (1970).
- [29] S. S. Lipovetsky and V. S. Senashenko, J. Phys. B 7, 693 (1974).
- [30] H. Suzuki, Y. Jimbo, T. Takayanagi, and K. Wakiya, 'Electronic and Atomic Collisions: Abstracts of Papers of the IXth International Conference of the Physics of Electronic and Atomic Collisions vol. 2', (University of Washington Press, Seattle) 1975, p.763.
- [31] F. Koike, J. Phys. B **10**, 2883 (1977).
- [32] N. Oda, S. Tahira, F. Nishimura, and F. Koike, Phys. Rev. A 15, 574 (1977).
- [33] S. T. Manson and A. F. Starace, Rev. Mod. Phys. 54, 389 (1982).
- [34] M. E. Rose, Phys. Rev. **51**, 484 (1937).
- [35] X.-M. Tong, X. Gao, D. Kato, and N. Nakamura, Phys. Rev. A 107, 052801 (2023).

## 温度可変低温イオン移動度質量分析による ホストーゲスト化合物の構造と異性化反応の研究

大下慶次郎\*, 伊藤亮佑, 角田健吾, 美齊津文典\* 東北大学大学院理学研究科化学専攻 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 ohshimo@tohoku.ac.jp, misaizu@tohoku.ac.jp 令和5年5月5日原稿受付

クラウンエーテルなどのホスト分子がもつ空間に、アルカリ金属イオンなどのゲスト分子が取り込まれて生成するホストーゲスト化合物は代表的な超分子の一つであり、Pedersen による 1967 年の最初の報告以来、盛んに研究されてきた.本解説では、筆者らが製作したイオン移動度質量分析(IM-MS)装置を用いたホストーゲスト化合物の構造と異性化反応の研究を紹介する.移動管内の緩衝気体が室温の IM-MS では、速い異性化反応のため配座異性体の分離は困難であったが、緩衝気体を 86 K に冷却した低温 IM-MS により分離が可能となった.さらに温度可変 IM-MS により異性化反応の速度定数と活性化エネルギーを求め、ホストーゲスト化合物の構造変化における柔軟性を議論した.

#### 1. ホストーゲスト化合物

「超分子」とは「複数の分子が比較的弱い分 子間力(ファンデルワールス力や水素結合など) により自己集合することで形成する,ある一定の 構造をもった集合体であり,集合体を形成するこ とで、単独の分子からは想像もつかない性質や機 能を示すもの」と定義される[1]. 超分子の概念は, 1967年に C.J. Pedersen によって報告されたクラウ ンエーテル(crown ether)[2,3]と、そのイオン認識 機能に起源をもつ. クラウンエーテルは, 酸素原 子とメチレン鎖から構成される大環状ポリエーテ ルの総称である. それぞれのクラウンエーテルの 名称は、Pedersen が提案した命名法に従って、 1) ポリエーテル環についた置換基がある場合, その種類と数,2) 環を構成する原子の数,3) "ク ラウン", 4) 環の中に存在する酸素原子の数,を 順にハイフンで結んで示す. 代表的なクラウンエ ーテルの構造と名称およびその略称を図1 に示 す.

クラウンエーテルは、その環の空孔径に適合し たイオン直径をもつカチオン(アルカリ金属イオン やアンモニウムイオンなど)を選択的に取り込んで 錯体を形成する.金属イオンの直径とクラウンエ ーテルの空孔径の例を表1に示す.例えば、カリ





ウムイオン(K<sup>+</sup>)の直径は 18-crown-6 の空孔径と 適合するため, K<sup>+</sup>(18-crown-6)錯体は他の錯体 に比べて特異的に生成しやすい. このクラウンエ ーテルと金属イオンのサイズが合致することで, あ る特定のイオンを選択的に認識するメカニズムは, 酵素反応の「鍵と鍵穴モデル」(図 2a)と類似して いる. このモデルでは, クラウンエーテルの分子構 造は変形しないと仮定して, サイズが異なると形 状が適合せず錯形成が起きにくいと考えている.

このクラウンエーテル錯体のように、分子によっ て作られた空間の中に他の分子が取り込まれるこ とにより生成する化合物を包接化合物と呼び、空 間を形成する分子をホスト分子、取り込まれる分 子をゲスト分子という.これらホストとゲスト分子か らなる包接化合物は「ホストーゲスト化合物」と呼 ばれ、最も基本的な超分子の一つである.クラウ

表 1: 金属イオンのイオン直径(配位数 6)[4]と クラウンエーテルの空孔径[5]

Ions	Ionic	Crown	Cavity
	diameter	ethers	size (Å <sup>2</sup> )
	(Å <sup>2</sup> )		
$Na^+$	2.04	12-	1.2–1.5
		crown-4	
$Ag^+$	2.30	15-	1.7–2.2
		crown-5	
$\mathbf{K}^+$	2.76	18-	2.6-3.2
		crown-6	
$Rb^+$	3.04	21-	3.4-4.3
		crown-7	
$Cs^+$	3.34		

ンエーテルは高いイオン選択性をもつホスト分子 であり、ゲスト分子である金属イオンの選択的な捕 捉,濃縮,輸送,分離などの機能をもち、様々な 応用がなされている.

溶液中で形成される超分子の構造は、核磁気 共鳴(NMR)を用いて盛んに研究されている[6]. また近年,気相レーザー光解離分光を用いた超 分子イオンの構造の研究が活発に行われている [7]. この分光法ではエレクトロスプレーイオン化 (ESI)を用いて溶液中の超分子イオンを気相に取 り出し,波長可変レーザーを照射してイオンの光 吸収に伴う解離フラグメントを検出することでイオ ンの吸収スペクトルを得る. 特に極低温イオントラ ップを用いたレーザー分光では、イオンの温度が 10 K 程度まで冷却されている[8]. この極低温分 光により, 振動構造が分離された線幅の細い超分 子の吸収スペクトルの測定が可能となり,超分子 の精密な構造決定と分子間相互作用の解明が進 められている[9].しかし、複数の配座異性体(コン フォマー)が共存する場合には、レーザー分光で 得られるスペクトルは複雑となり、イオンの構造を 精緻に帰属するのは困難になる. 超分子の機能 はその立体配座(コンフォメーション)と密接に関 係しているため、コンフォマーを分離してそれぞれ の構造を決定することは、機能発現のメカニズム を解き明かす上で重要である.

ホスト分子によるゲストイオン認識のメカニズム は、上記の鍵と鍵穴モデルにより説明されることが



多いが、ゲストイオンと錯形成する時にホスト分子 の立体配座が変形する可能性も考えられる.実際, 酵素反応において基質分子が認識されるとき、分 子サイズが異なる基質でも酵素と強く結合する現 象が見出されるようになった. 1958 年に Koshland は, 基質と弱く結合してから酵素が柔軟に立体配 座を変化させる「誘導適合モデル」(図 2b)を提唱 した[10]. これらの生体分子の立体構造変化の時 間発展(動的挙動)は、ミリ秒の測定時間スケール をもつ NMR 法などを用いて研究されてきた.一 方,超分子化学の基本であるホストーゲスト化合 物における分子認識のメカニズムは,現在でも研 究対象となっている. その理由として, クラウンエ ーテルなど比較的単純な構造をもつホスト分子は 構造変化が速く, NMR 法など従来の計測手法で はその変化を観測できないことがあげられる.超 分子の分子認識において誘導適合モデルが適 用されている場合もしばしばあるが,未だ議論の 対象となっている[11,12].

#### 2. イオン移動度質量分析

気相イオンのコンフォマーを分離する優れた手 法としてイオン移動度質量分析 (Ion mobilitymass spectrometry, IM-MS)をあげることができる [13–15]. 1990 年代半ばから, IM-MS とマトリック ス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) などのイ オン源を組み合わせて, ホストーゲスト化合物のコ ンフォマーの構造が研究されてきた[13,16,17]. さ らにごく最近, IM-MS と光解離分光を組み合わせ ることで, 超分子イオンの質量とコンフォマーを選 別した吸収スペクトルが測定されている[18–21].

IM-MS はイオン移動度分析 (Ion mobility spectrometry, IMS) と質量分析 (Mass spectrometry,

MS)を組み合わせた分析法である. イオン移動度 分析を使った原子分子科学については原子衝突 学会誌のシリーズ記事が公開されており、そちら も参考にして頂きたい[22-27]. イオン移動度分析 では、HeやN2などの緩衝気体とイオンの衝突断 面積(Collision cross section, CCS)を計測する [28-30]. 衝突断面積はイオンのかさ高さ(分子構 造)に依存するため、イオン移動度分析により異 性体を分離できる.現在までに,衝突断面積を分 離する方式が異なるさまざまな構成からなるイオ ン移動度分析装置が開発されてきた[27-29].例 えば、微分移動度分析計(Differential mobility analyzer, DMA)は衝突断面積の差を位置の分散 として観測する.一方,ドリフトチューブ型イオン移 動度分析(DTIMS)では衝突断面積の差を緩衝 気体中をイオンが通過する時間(ドリフト時間)の 差として計測する.

図 3 に DTIMS の概念図を示す. 真空中で電 場 E の存在下で緩衝気体が導入されたガスセル (イオン移動管, Ion drift tube)にイオンをパルス的 に入射する. 入射直後にイオンは緩衝気体との多 数回の衝突により減速される. この衝突による減 速と, 電場による加速が釣りあい, イオンはある一 定の速度(ドリフト速度v<sub>d</sub>)になり緩衝気体の中を 下流へと移動する. ドリフト速度v<sub>d</sub>はイオン移動管 内の電場 E に比例し, その比例定数 K は移動度 (mobility)と定義される.

$$v_{\rm d} = KE \tag{1}$$

移動度 K の大きさは理論的に古くから議論されて おり、イオン輸送の理論として確立されている [28,29,31]. それによると、電場 E と緩衝気体の数 密度 N の比(E/N)が低い条件(低電場条件,E/N< 10 Td, 1 Td =  $10^{-17}$  V cm<sup>2</sup>)におけるイオンの運 動から、

$$K = \frac{3e}{16N} \left(\frac{2\pi}{k_{\rm B}\mu T_{\rm eff}}\right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}}$$
(2)

と書くことができる. ここで, e は電気素量,  $k_B$  は Boltzmann 定数,  $\mu$ はイオンと緩衝気体の系の換 算質量,  $\Omega^{(1,1)}$ は衝突積分(衝突エネルギー分布 で平均化した運動量移行断面積)である.  $T_{eff}$  は 実効温度と呼ばれ,

$$T_{\rm eff} = T_{\rm BG} + \frac{m_{\rm B}v_{\rm d}^2}{3k_{\rm B}}$$
(3)



図 3: ドリフトチューブ型イオン移動度分析 (DTIMS)の模式図. 電場と緩衝気体中でのイオ ンのドリフト速度を測定する. ドリフト速度はイオン の衝突断面積(かさ高さ)に依存するため, ドリフト 速度の計測によりイオンの異性体を分離できる. 実験では電場と緩衝気体が存在するイオン移動 管内をイオンが通過するのに要するドリフト時間を 計測してドリフト速度を算出する. 文献[32]より転 載.

と表される. ここで  $T_{BG}$ ,  $m_B$  はそれぞれ緩衝気体 の温度および質量である. 衝突積分は実効温度 の関数であるが,ここでイオンと緩衝気体との衝突 を剛体球同士の衝突とみなしたときは, 衝突過程 は衝突エネルギー依存性のない幾何学的断面積 で決まるため,式(2)の衝突積分は幾何学的断面 積で置き換えることができる. そこで以下では, 衝 突積分や幾何学的断面積を衝突断面積 $\Omega$ と記述 する. 実験ではイオン移動管内をイオンが通過す るのに要するドリフト時間を計測してドリフト速度 $v_d$ を算出し,式(1)~(3)を用いて衝突断面積を求め る.

上記の通り、DTIMS ではドリフト速度から衝突 断面積を直接求めることができる.一方,量子化 学計算で求めたイオンの安定構造の衝突断面積 は、イオンと緩衝気体との相互作用ポテンシャル 上で緩衝気体の軌跡を計算する方法により理論 的に計算できる[33]. よって, 衝突断面積の実験 値と理論値が合致する構造を探索することで,イ オンの構造を帰属することができる.しかし,室温 で柔軟に構造を変化するイオンの場合,熱エネル ギーにより複数のコンフォマー間の構造ゆらぎが 起きる可能性がある. 従来用いられてきた DTIMS 装置のドリフト時間は、イオンの大きさに依存する が一般に数百マイクロ秒から数ミリ秒である.この ドリフト時間中にイオンの構造が変化(異性化)し て衝突断面積が変化すると、計測されるドリフト時 間分布はゆがんだ形状となり、解析は上記のよう な一筋縄ではいかなくなる.この問題を解決する



図 4: 温度可変低温イオン移動度質量分析装置の概略図. (1) Syringe pump, (2) metal capillary, (3) heated desolvation capillary, (4) ion funnel, (5) quadrupole ion trap, (6) ion lens, (7) entrance aperture of a drift tube, (8) ion drift tube, (9) liquid nitrogen jacket, (10) electrodes for ion-drifting, (11) ion funnel, (12) exit aperture of the drift tube, (13) octopole ion guide, (14) acceleration electrodes of TOF-MS, (15) ion-beam deflector, (16) einzel lens, (17) gate valve, (18) TOF-MS reflectron electrodes, and (19) dual microchannel plate ion detector. 文献[52]より転載.

手段の一つとして, 緩衝気体を低温あるいは極低 温まで冷却して DTIMS を行う低温イオン移動度 質量分析(Cryo-IM-MS)があげられる[34-49]. 低 温ではイオンの異性化反応速度は減少するため, ドリフト時間中のイオンの構造変化は抑制される. さらに緩衝気体の温度を変化させて IM-MS 測定 を行う温度可変 Cryo-IM-MS(VT-Cryo-IM-MS) では, 室温の溶液では速すぎて観測することがで きない異性化反応の速度論を明らかにすることが できる[41-43,45,46,50,51,53].

筆者らは、ホスト分子によるゲストイオン認識の メカニズムを明らかにするために、イオン移動度 質量分析を用いて金属イオンとクラウンエーテル からなるホストーゲスト化合物の構造を研究した [34,35,47,52,53]. さらに、異性化反応による立体 構造変化の挙動を観測する目的で、温度可変低 温イオン移動度質量分析を適用した[52,53].

#### 3. VT-Cryo-IM-MS 実験装置

筆者らが製作した温度可変低温イオン移動度 質量分析(VT-Cryo-IM-MS)装置の概略図を図 4 に示す.装置の詳細は,最近筆者らが報告した 論文[52]に詳しく書かれているので,参考にして 頂きたい.実験装置は差動排気された 4 個の真 空チャンバーからなり,それぞれのチャンバーに は,(1) ESI イオン源とイオンファネル,(2) 四重極 イオントラップ(QIT),イオン移動管とイオンファネ ル,(3) 八重極イオンガイドと飛行時間型質量分 析計(TOF-MS)用イオン加速電極,(4) TOF-MS の飛行管と反射電極および MCP イオン検出器が 設置されている.

この装置を用いて行ったカリウムイオンとジベン

ゾ-24-クラウン-8 分子との錯体 K<sup>+</sup>(DB24C8)の低 温イオン移動度質量分析を例として実験方法を 説明する. 塩化カリウム KCl と DB24C8 をメタノー ルに溶かして 0.1 mM の濃度の試料溶液を調製し た. シリンジポンプ (Harvard, Model 11 Elite)を用 いて試料溶液を 2.0 mL/min の流量で送液し,高 電圧(+2.8 kV)を印加した金属製のキャピラリー (Hamilton, 22033-01, 外径 0.21 mm, 内径 0.11 mm)から大気中に連続的に噴霧した. 噴霧 された液滴を,真空チャンバー(1)に連結され 350 K に加熱されたキャピラリー(Thermo Fisher, 97000-98002, 内径 0.4 mm)を通過させることで脱 溶媒し, K<sup>+</sup>(DB24C8)イオンを真空中に生成した. 生成したイオンを自作のイオンファネルを用いて 空間的に集め, 銅製の QIT に導入した. 液体窒 素を循環させた銅製のブロックを、サファイア板を 挟んで QIT の電極に固定して, QIT を 120 K まで 冷却できるようにした. QIT でイオンを効率よく捕 捉するために He を 16 sccm の流量で導入した. ここで sccm はガス流量を表す単位であり、0 ℃, 101.3 kPa における mL/min に相当する. QIT の 電極に高周波電圧(V<sub>p-p</sub> = 700 V, 1 MHz)を印加 することでイオンを 40 ms の間蓄積した. その後, パルス電場 E1 を用いてイオンを低温イオン移動 管に入射した.入射時のイオンの運動エネルギー は実験室系で 30 eV とした.

イオン移動管の入口と出口アパーチャー間の 距離(ドリフト距離)は 327 mm であり, アパーチャ ー(モリブデン製)の穴の直径は入口 1.5 mm, 出 口 2.0 mmとした.移動管内部には 42 枚の電極を 設置し, イオンを移動させるために静電場(E = 6.1 V/cm)を印加した.移動管にはマスフローコン

トローラー(HORIBA STEC, SEC-N100)を用いて 緩衝気体のHeを流量174 sccmで連続的に導入 した. 移動管と He 緩衝気体は液体窒素により冷 却されており、He の温度と圧力はそれぞれ測温 抵抗体(OMEGA, 1PT100KN815)とキャパシタン スマノメータ(Setra, Model 730)を用いて測定した. Cryo-IM-MS の実験条件(温度 85 K, 圧力 0.60 Torr)では、電場 Eと緩衝気体の数密度 Nと の比 E/N は 8.8 Td となり、低電場条件を満たして いる.また本研究で対象としたホストーゲスト化合 物の場合,実効温度はコンフォマー毎にわずか に異なる.ただしこれらの実効温度はどれも約88 Kとなり、緩衝気体温度との差は約3Kである、こ の差は温度可変 IM-MS 実験における測定中の 温度誤差と近い値となる.よって、以降で説明す る異性化反応の解析などは緩衝気体の温度を用 いて行った.移動管を通過してきたイオンを八重 極イオンガイドで輸送してTOF-MSの加速電極へ と導いた. その後パルス電場 E2 を加速電極に印 加することで、イオンをリフレクトロン型 TOF-MS へ と導入し質量分析して検出した.

本装置では,2個のパルス電場 E1, E2 が印加 される時刻の差∆t を到達時間 (Arrival time)とし て定義した.この到達時間はイオンが①移動管に 入る前(QIT から移動管入口まで), ②移動管内, ③移動管から出た後(移動管出口から加速電極 まで)の3つの領域を飛行する時間の和となる.イ オンの運動方程式を解くことによって領域①と③ を飛行するのに要した時間を求め、到達時間から 移動管内(領域②)をイオンが通過するのに要し た時間(t<sub>d</sub>, ドリフト時間)を計算した. 典型的な例 をあげると、リチウムイオン内包フラーレン Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の Cryo-IM-MS では, 領域①, ②, ③を 飛行するのに要する時間はそれぞれ 0.030 ms, 2.369 ms, 0.125 ms であった. 他のイオンでも, 到 達時間のうち 90%以上はイオンが移動管内を通 過するドリフト時間が占めていた.

#### 3. 結果

#### 3.1. 室温における速い異性化反応

まず,ホストーゲスト化合物 K<sup>+</sup>(DB24C8)の構造 について筆者らが研究した結果を紹介する.最近, 井口らは気相の低温(~10 K)条件で K<sup>+</sup>(DB24C8)



図 5: (a) 室 温 の IM-MS で 観 測 された K<sup>+</sup>(DB24C8)の到達時間(上段軸)および衝突断 面積(CCS,下段軸)の分布(丸印).黒線は実測 の分布をフィッティングしたガウス関数.(b)移動 管内で異性化が起きないと仮定した条件(1)のもと で,複数の closed(赤)と open 構造(青)のコンフ オマーについて 300 K での存在比に対応した ガウス分布とその和(黒).(c)移動管内で高速 で多数回の異性化が起きると仮定した条件(2)に おいて,(b)と同様に 300 K で得られた分布.文 献[52]より転載.

の紫外光解離分光を行い,複数のコンフォマーが 共存することを見出した[54,55]. これらのコンフォ マーはクラウンエーテルの2つのベンゼン環の間 の距離が近い closed 構造と,距離が遠い open 構 造に分類された.図5aに筆者らによって室温の IM-MSで観測された K<sup>+</sup>(DB24C8)の到達時間分 布を示す.この測定における移動管内のHe 緩衝 気体の温度と圧力は,それぞれ300K,1.10Torr であった.観測された到達時間分布は1本のガウ ス関数でフィッティングできた.この時,ガウス関数 の幅は室温におけるIM-MS 装置の移動度分解 能で決まる幅を用いた.

観測された到達時間分布を理論的にシミュレー ションする目的で,量子化学計算によって K<sup>+</sup>(DB24C8)の安定なコンフォマーの 300 K にお ける相対ギブズエネルギーと衝突断面積の理論 値を求めた. 最初に MMFF94s 力場[56,57]による 配座探索計算を CONFLEX 8 プログラムを用いて 行い, 541 個のコンフォマーを得た. 得られたコン フォマーのうちエネルギーが安定な 20 個につい て, さらに構造最適化を行い安定構造を求めた (計算レベル M06-2X/6-311++G(d,p), プログラム Gaussian 16 [58]). この 20 個の安定構造につい て, MOBCAL プログラムのトラジェクトリ法[33]を 用いて 300 K における He 原子との衝突断面積を 求めた.

このシミュレーションでは、移動管内でのコンフ オマーの異性化反応速度がドリフト時間(~2 ms) に比べて(1)十分遅い場合と(2)十分速い場合の 2 種類の条件を設定した.条件(1)では移動管内で の異性化反応は起きないと考え、相対ギブズエネ ルギーを用いて 300 K におけるボルツマン分布を 求めてコンフォマーの存在比を計算した.図 5b に 条件(1)でシミュレーションした到達時間分布を示 す.到達時間分布(黒線)はガウス関数(赤,青線) の和であり、ガウス関数の面積は closed と open 構 造の 300 K での存在比と対応している.図 5b に 示すように、条件(1)では 2 つのピークからなる分 布が計算され、図 5a の実測の 1 つのピークから なる分布とは異なっていた.

一方,条件(2)では移動管内で複数回の異性化 反応が高速で起きると仮定しているため,移動度 分析によりコンフォマーを区別することはできない. この条件(2)では,到達時間分布はコンフォマー の存在比で加重平均した到達時間に1本のピー クとして現れる.図5cに示した条件(2)でシミュレ ーションした到達時間分布は,実測の分布(図5a) を良く再現した.よって,室温の移動管内で K<sup>+</sup>(DB24C8)はドリフト時間(~2 ms)に比べて十分 短い時間で図6に示すような異性化反応を起こし ていると考えられる.この異性化反応のために, 室温のIM-MSではK<sup>+</sup>(DB24C8)の closed と open 構造を分離して観測することができないと結論さ れた.

#### 3.2. Cryo-IM-MS による異性体の分離

前節で述べた通り,室温の IM-MS では K<sup>+</sup>(DB24C8)のコンフォマーの分離は,異性化が



Side viewSide view図 6: 量子化学計算で得られた K+(DB24C8)の<br/>closed 構造と open 構造. それぞれの上からと横か<br/>ら見た図. 計算レベルは M05-2X/6-311++G(d,p).300 K では、これら2 個のコンフォマー間の異性化<br/>反応がドリフト時間 (~2 ms)に比べて十分短い時間<br/>で起きている.

ドリフト時間に比べて速いためにできなかった.そ こで,移動管内のHe緩衝気体を液体窒素で冷却 した Cryo-IM-MS を用いて、K<sup>+</sup>(DB24C8)のコンフ オマー分離を試みた[34,35]. 緩衝気体温度 86.3 K で観測された K<sup>+</sup>(DB24C8)の衝突断面積 分布を図 7a に示す. 図 7a の分布では 163.7 Å<sup>2</sup> と175.6Å<sup>2</sup>に2つのピークが観測された. 図 7b に は,表2に示した K+(DB24C8)の4 個のコンフォ マーの 86 K におけるギブズエネルギーと衝突断 面積の理論値から計算した衝突断面積分布を示 す.この計算では移動管内でのコンフォマー間の 異性化は起きないと仮定した.表2の最安定およ び2番目に安定なコンフォマーの衝突断面積の 理論値は 163.8±0.7 Å<sup>2</sup>と 174.4±1.0 Å<sup>2</sup> であり, 実 測されたピークの衝突断面積と 0.7%以内の差で あった.実測と計算の分布の比較から,衝突断面 積が小さいコンフォマーを closed 構造, 大きい方 を open 構造に帰属した[34,35].

Cryo-IM-MS により分離された K<sup>+</sup>(DB24C8)の closed 構造を図 8 に示す(図 6 と同じ構造である が,見る方向が異なる). K<sup>+</sup>(DB24C8)の closed 構 造では,K<sup>+</sup>が 8 個の酸素原子を含むクラウンエー テルにより立体的に取り囲まれた包接錯体を形成 している. 錯体内の 2 個のベンゼン環間の距離は  $R_{bz-bz} = 3.8$  Å であり, 2 個のベンゼン環がほぼ平 行に並んでいる.一方,K<sup>+</sup>と錯形成していない



図 7: (a) Cryo-IM-MS により観測された K<sup>+</sup>(DB24C8)の衝突断面積(CCS)分布(緩衝気体 温度 86.3 K). 実測値(丸印)を2本のガウス関数 を用いてフィッティングした結果を黒線で示す (170 Å<sup>2</sup> 付近のイオン強度は無視した). (b) 計算 で求めた K<sup>+</sup>(DB24C8)の衝突断面積分布(温度 86 K). 相対ギブズエネルギーが3 kJ/mol以下の2 個の closed 構造(赤線)と2 個の open 構造(青線) のガウス関数の和により分布を得た. 文献[53]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2022 American Chemical Society.

表 2: K<sup>+</sup>(DB24C8)の衝突断面積分布(図 7b)を計 算するために用いたコンフォマーの相対ギブズエ ネルギー(ΔG<sub>86</sub>)と衝突断面積の理論値(温度 86 K,計算レベル M05-2X/6-311++G(d,p)).

conformers	$\Delta G_{86}$ (kJ	CCS (Å <sup>2</sup> )	closed /
	$mol^{-1})$		open
1	0	163.8±0.7	closed
2	1.1	$174.4{\pm}1.0$	open
3	1.4	173.7±0.9	open
4	2.5	164.7±0.9	closed

DB24C8の最安定構造は、平面に近い構造をとり、 2個のベンゼン環は遠く離れている(*R*<sub>bz-bz</sub>=14Å). よって、ホスト分子であるDB24C8は元々K<sup>+</sup>を取り 込みやすい構造を持っているのではなく、K<sup>+</sup>と錯 形成しながらその構造を変形させて安定化すると 言える.すなわち、このホストーゲスト化合物が形 成されるメカニズムは、図2に示した鍵と鍵穴モデ ルではなく、誘導適合モデルの方が当てはまると 考えられる.



Side

図 8: 量子化学計算で得られた K<sup>+</sup>(DB24C8) (closed構造)と, DB24C8の最安定構造(計算レベ ル M05-2X/6-311++G(d,p)).

## 3.3. VT-Cryo-IM-MS を用いた異性化反応 の解析

実測の衝突断面積分布(図 7a)では closed と open の中間の 170 Å<sup>2</sup> 付近にイオンが弱く観測さ れている. 一方, 計算の分布(図 7b)には, この中 間領域に相対ギブズエネルギーが3 kJ/mol 以下 のコンフォマーの分布は無い.86 K におけるボル ツマン分布を仮定すると、ギブズエネルギーが 3 kJ/mol 高いコンフォマーの存在比は安定な方の コンフォマーの約1%となる.一方,量子化学計算 により構造最適化した20個のコンフォマーの相対 エネルギーの平均値は約8 kJ/mol であった. よっ て,表2に示した4個のコンフォマー以外の存在 はほぼ無視でき, closed と open の中間の衝突断 面積をもつ第三のコンフォマーの存在は否定され る. 筆者らは、この中間領域に観測されたイオン は,86 K の移動管内で closed と open のコンフォ マー間の異性化反応が起きたために生じていると 考えた[53]. 後述する解析の結果,この異性化の 速度定数は 3.3×101 s-1と求められた. これはドリフ ト時間(~2.5 ms)の間に起こる異性化の回数はせ いぜい1回程度であることを示している. 例えば, 移動管の入口と出口のちょうど中央で closed から open への異性化が起きた場合,移動管の前半は closed 構造の移動度でイオンは緩衝気体中を移 動し、後半は open 構造の移動度で移動するため、 観測される到達時間は closed と open の中間とな る(構造の変化はドリフト時間に対して無視できる ほど速く起こるとする).よって、到達時間を衝突



図 9: 異なる He 緩衝気体の温度における K<sup>+</sup>(DB24C8)の到達時間分布. 温度はそれぞれ (a) 100.6 K, (b) 145.9 K, (c) 205.1 K. 赤色の曲線 は速度定数をパラメータとして実験値をフィッティ ングした曲線(決定係数(*R*<sup>2</sup>)は(a) 0.868, (b) 0.902, (c) 0.966).文献[53]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2022 American Chemical Society.

断面積に変換した分布では、見かけ上 closed と open の衝突断面積の中間値として観測される.

次に,移動管のHe 緩衝気体の温度 TBGを100 ~205 K の間で変化させたときの K+(DB24C8)の VT-cryo-IM-MS の到達時間分布を図 9 に示す. 温度が上昇するにつれて,中間領域のイオン強 度が増加する傾向が観測された.この傾向は,温 度上昇に伴い異性化反応速度が速くなるためと 解釈できる. 100 K 付近では 2 本のピークが見ら れた分布が、150K以上ではほぼ対称な1本のピ ークに変化した. 筆者らは, 移動管内での異性化 反応の速度定数をパラメータとして到達時間分布 をフィッティングし,各温度における速度定数 k を 求めた.この速度定数の自然対数を緩衝気体温 度の逆数に対してプロットしたアレニウスプロットを 図 10 に示す. TBG が 130 K より高温の領域では, 実験値は直線で近似できた.この直線の傾きとア レニウスの式(式(4))を用いて、反応の活性化エ ネルギーEaを求めた.



図 10: K<sup>+</sup>(DB24C8)の異性化反応におけるアレニ ウスプロット.  $k_1$  は closed→open,  $k_2$  は open→ closed の異性化反応速度定数を表す. 文献[53] より American Chemical Society の許可を得て転 載. Copyright 2022 American Chemical Society.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\rm a}}{R} T_{\rm BG}^{-1}$$
 (4)

ここで A は頻度因子, R は気体定数である. その 結果, 活性化エネルギーは closed→open の異性 化反応は  $5.9\pm0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , open→closed の反応 は  $5.4\pm0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた. 一方, 130 K 以 下の低温領域では速度定数はほぼ一定の値であ った. アレニウスプロットの傾きが変化するというこ とは, おそらく異性化反応の経路が複数存在する 中で, 130 K 付近で最も起こりやすい経路が変化 する可能性を示唆している. さらに 130 K 以下で 起こりやすい経路は速度定数の温度依存性が無 いことから, 反応障壁がほとんどない反応と考えら れる.

本実験では ESI イオン源を用いているため,移 動管に入射された K<sup>+</sup>(DB24C8)イオンは,ほぼ室 温の熱エネルギーをもっていると考えられる.イオ ンは移動管に入った直後,He 緩衝気体との多数 回の衝突により,緩衝気体の温度まで冷却される. この冷却に要する時間が上記の異性化反応の解 析に及ぼす影響を調べるために,移動管の上流 に位置するイオントラップの温度を室温(300 K)と 低温(120 K)の2通りで K<sup>+</sup>(DB24C8)の Cryo-IM-MS を行い到達時間分布を観測した.なお,この 時の移動管のHe 緩衝気体の温度は86 K とした. 図 11a にイオントラップ温度が 120 K の条件で測 定した K<sup>+</sup>(DB24C8)の到達時間分布を示す. Closed, open 構造に帰属されるピークおよび異性



図 11: (a) Cryo-IM-MS で測定した K<sup>+</sup>(DB24C8)の 到達時間分布 (He 緩衝気体温度 86 K, イオントラ ップ温度 120 K).3 本のガウス関数を用いて実測 分布をフィッティングした.(b) イオントラップ (QIT)温度が 120 K と 300 K の場合の3 本のガ ウス関数の面積比.

化反応に起因する中間領域(middle)で構成され たイオン強度分布を3本のガウス関数を用いてフ ィッティングした.図11bにこれら3本のガウス関 数の面積比をプロットした図を示す.イオントラッ プ温度を300Kと120Kとした2種類の測定の結 果,面積比はトラップの温度によらずほぼ一定で あることがわかった.よって,移動管に入射した直 後にイオンは緩衝気体温度まで速やかに冷却さ れ,異性化反応の解析には影響を及ぼさないこと が確認された.

続いて, 異性化反応の起こりやすさに対するゲ ストイオンの依存性を明らかにするために, M<sup>+</sup>(DB24C8) (M=Ag, Na, NH4)錯体について, ま ず緩衝気体温度 86 K で Cryo-IM-MS の測定を 行った. その結果, 3 種類全ての錯体で到達時間 分布に 2 つのピークが観測され, 解析の結果, K<sup>+</sup>(DB24C8)の場合と同様に closed と open 構造 が共存することがわかった. 次に, K<sup>+</sup>(DB24C8)と 同様の VT-cryo-IM-MS による測定を行い異性化

表 3:4 種類のゲストイオン(M = Ag, Na, K, NH<sub>4</sub>) と DB24C8 からなるホストーゲスト化合物 M<sup>+</sup>(DB24C8)の異性化反応における活性化エネ ルギーE<sub>a</sub>と相互作用エネルギーE<sub>c</sub>.

Complexien	$E_{a}$	$E_{c}$	
Complex ion	$(kJ mol^{-1})$	$(kJ mol^{-1})$	
Ag <sup>+</sup> (DB24C8)	9.0±0.1	467.8	
Na <sup>+</sup> (DB24C8)	8.8±0.4	423.7	
K <sup>+</sup> (DB24C8)	5.9±0.5	332.1	
NH4 <sup>+</sup> (DB24C8)	4.8±0.3	320.9	

反応の活性化エネルギーを求めた.4 種類のホス トーゲスト化合物の活性化エネルギーを表3に示 す.活性化エネルギーは銀イオンがゲストの時に 最大となり、アンモニウムイオンの時に最小となっ た.この傾向を説明するために, closed 構造にお けるゲストイオンとホスト分子(DB24C8)との相互 作用エネルギーE。を量子化学計算(計算レベル は M05-2X/6-311++G(d,p), ECP LanL2DZ for Ag) により見積もった(表3).相互作用エネルギーは、  $E_{\rm c} = (E_{\rm host} + E_{\rm guest}) - E_{\rm complex}$ と定義した. ここ で、 $E_{\text{host}}, E_{\text{guest}}, E_{\text{complex}}$ はDB24C8、ゲストイオン、 ホストゲスト化合物のゼロ点振動エネルギーを補 正した電子エネルギーである.活性化エネルギー の傾向と比較した結果,相互作用エネルギーが 大きい化合物ほど,活性化エネルギーも大きくな ることが見出された.相互作用エネルギーが大き い場合, ゲストイオンがクラウンエーテル DB24C8 と強く結合し、 クラウンエーテルの柔軟な構造変 化を妨げるために, 異性化反応の活性化エネル ギーが大きくなると考えられる.

#### 4. まとめと展望

本解説では、筆者らが製作した温度可変低温 イオン移動度質量分析(VT-Cryo-IM-MS)装置を 用いたホストーゲスト化合物の構造と異性化反応 の研究を紹介した.ホスト分子としてクラウンエー テルの一種であるDB24C8、ゲスト分子としてK<sup>+</sup>イ オンからなる K<sup>+</sup>(DB24C8)錯体の場合、移動管内 の He 緩衝気体が室温の IM-MS では、ドリフト時 間(~2 ms)に比べて異性化反応が十分速く起こる ため配座異性体の分離は困難であった.緩衝気 体を 86 K に冷却した低温 IM-MS(Cryo-IM-MS) を用いると,異性化反応の速度が遅くなるため異 性体分離が可能となった.さらに VT-Cryo-IM-MS を DB24C8 と 4 種のゲスト分子からなる錯体に適 用し,異性化反応の速度定数と活性化エネルギ ーを求め,ホストーゲスト化合物の立体構造変化 における柔軟性を議論した.

筆者らはホストーゲスト化合物の異性化反応の 研究と並行して、プロトン付加分子(ベンゾカイン [59], p-アミノ安息香酸など)のイオン分子反応に ついても, IM-MS を用いた研究を進めている. IM-MS は気相イオンの異性体を,緩衝気体との 衝突断面積の差を利用して分離する.したがって この手法では,反応による異性化を衝突断面積 の変化として観測することができる.しかし、反応 に伴う衝突断面積の変化が小さい場合は異性化 反応を捉えられない. IM-MS の衝突断面積の分 解能を向上させるために、周回型の Cyclic-IMS 装置[60], structures for lossless ion manipulations (SLIM)技術を用いた IMS 装置[19,61]などの開 発が行われており、従来のDTIMSの分解能の20 倍以上の超高分解能化が達成されている. これら の装置開発ではイオンの運動を制御する電源や 電極などの設計が重要であり,原子分子衝突の 分野で培われてきた技術が不可欠である. 筆者ら が製作した VT-Cryo-IM-MS は低温温度可変の 緩衝気体を用いることで、イオンの反応を速度論 的に明らかにできる利点があるが,分解能は従来 の装置と同程度であり飛躍的に向上できる余地が 残されている. 筆者らは分子科学分野を中心とし て研究を進めつつ,原子分子物理や質量分析の 研究者とも常に連携し,気相イオンの構造と反応 の研究を進めていきたいと考えている.

#### 5. 謝辞

筆者らの研究は, JSPS 科研費 (Grant Nos. JP16K05641, JP21H05418), 鉄鋼環境基金,量 子化学探索研究所, ソルトサイエンス財団 (Grant Nos. 1916, 2022, 2116), 東北大学学際科学フロン ティア研究所からの助成を受けた.量子化学計算 は自然科学研究機構計算科学研究センター (Projects: 21-IMS-C054, 22-IMS-C054)を利用し て行った.筆者らが用いた VT-Cryo-IM-MS 装置 の製作は研究室所属の学生諸氏の尽力によると ころが大きい.この場を借りて感謝を申し上げる.

#### 参考文献

[1] 菅原 正,木村 榮一,村田 滋,堀 顕子著"超分子の化学" 裳華房 (2013) p4.

[2] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967).

[3] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967).

[4] D. R. Lide, 'CRC Handbook of Chemistry and Physics; 82nd Ed.', (CRC Press LLC, Boca Raton) 2001.

[5] S. Maleknia and J. Brodbelt, J. Am. Chem. Soc.115, 2837 (1993).

[6] D. Live and S. I. Chan, J. Am. Chem. Soc. 98, 3769 (1976).

[7] T. Ebata and M. Fujii, 'Physical Chemistry of Cold Gas-Phase Functional Molecules and Clusters', (Springer, Singapore) 2019.

[8] S. Ishiuchi, H. Wako, D. Kato, and M. Fujii, J. Mol. Spec. 332, 45 (2017).

[9] N. S. Nagornova, T. R. Rizzo and O. V. Boyarkin, Science **336**, 320 (2012).

[10] D. E. Koshland, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.44, 98 (1958).

[11] C. Bohne, Chem. Soc. Rev. 43, 4037 (2014).

[12] L. Yang, L. Zhang, M. Quan, J. S. Ward, Y. Ma,H. Zhou, K. Rissanen, and W. Jiang, Nat. Commun.

11, 2740 (2020).

[13] S. Lee, T. Wyttenbach, G. von Helden, and M.T. Bowers, J. Am. Chem. Soc. **117**, 10159 (1995).

[14] S. C. Henderson, S. J. Valentine, A. E. Counterman, and D. E. Clemmer, Anal. Chem. 71, 291 (1999).

[15] J. N. Bull, M. S. Scholz, E. Carrascosa, G. da Silva, and E. J. Bieske, Phys. Rev. Lett. **120**, 223002 (2018).

[16] T. Wyttenbach, G. von Helden, J. J. Batka Jr.,D. Carlat, and M. T. Bowers, J. Am. Soc. MassSpectrom. 8, 275 (1997).

[17] T. Wyttenbach, G. von Helden, and M. T.

Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 165/166, 377 (1997). [18] J. Seo, S. Warnke, K. Pagel, M. T. Bowers, and G. von Helden, Nat. Chem. 9, 1263 (2017). [19] S. Warnke, A. B. Faleh, and T. R. Rizzo, ACS Meas. Sci. Au 1, 157 (2021). [20] W. Zagorec-Marks, L. G. Dodson, P. Weis, E. K. Schneider, M. M. Kappes, and J. M. Weber, J. Am. Chem. Soc. 143, 17778 (2021). [21] L. Polewski, A. Springer, K. Pagel, and C. A. Schalley, Acc. Chem. Res. 54, 2445 (2021). [22] 田沼肇, しょうとつ, 11, 18 (2014). [23] 田沼肇, 美齊津文典, しょうとつ, 11, 104 (2014).[24] 岩本賢一, しょうとつ, 11, 125 (2014). [25] 大下慶次郎, 美齊津文典, しょうとつ, 11, 148 (2014). [26] 小安喜一郎, 美齊津文典, しょうとつ, 12, 27 (2015). [27] 菅井俊樹, しょうとつ, 12, 101 (2015). [28] 菅井俊樹, 日本質量分析学会誌, 58, 47 (2010).[29] V. Gabelica et al., Mass Spectrom. Rev. 38, 291 (2019). [30] 上田岳彦, 高梨啓和, 日本質量分析学会誌, **65**, 288 (2017). [31] E. A. Mason and E. W. McDaniel, 'Transport Properties of Ion in Gases', (John Wiley & Sons, New York) 1988. [32] 大下慶次郎, 宮崎舜, 佐藤良亮, 服部圭 吾,美齊津文典,日本質量分析学会誌,70,36 (2022). [33] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, J. Phys. Chem. 100, 16082 (1996). [34] S. Tainaka, T. Ujihira, M. Kubo, M. Kida, D. Shimoyama, S. Muramatsu, M. Abe, T. Haino, T. Ebata, F. Misaizu, K. Ohshimo, and Y. Inokuchi, J. Phys. Chem. A 124, 9980 (2020). [35] K. Ohshimo, X. He, R. Ito, and F. Misaizu, J. Phys. Chem. A 125, 3718 (2021).

[36] H. B. Milloy and M. T. Elford, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 18, 21 (1975). [37] R. Johnsen, A. Chen, and A. Biondi, J. Chem. Phys. 72, 3085 (1980). [38] T. Koizumi, N. Kobayashi, and Y. Kaneko, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 1678 (1980). [39] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, Eur. Phys. J. D 52, 59 (2009). [40] T. Wyttenbach, P. R. Kemper, and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. 212, 13 (2001). [41] J. C. May and D. H. Russell, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 22, 1134 (2011). [42] K. A. Servage, J. A. Silveira, K. L. Fort, and D. H. Russell, Acc. Chem. Res. 49, 1421 (2016). [43] J. Ujma, K. Giles, M. Morris, and P. E. Barran, Anal. Chem. 88, 9469 (2016). [44] G. von Helden, T. Wyttenbach, and M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 146/147, 349 (1995). [45] J. Gidden, and M. T. Bowers, Eur. Phys. J. D 20, 409 (2002). [46] P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer, and M. M. Kappes, J. Chem. Phys. 117, 9293 (2002). [47] R. Ito, K. Ohshimo, and F. Misaizu, Chem. Phys. Lett. 794, 139510 (2022). [48] K. Ohshimo, R. Sato, and F. Misaizu, J. Phys. Chem. A 124, 7999 (2020). [49] H. Tanuma, M. Sakamoto, H. Fujimatsu, and N. Kobayashi, Rev. Sci. Instrum. 71, 2019 (2000). [50] E. L. Norgate, R. Upton, K. Hansen, B. Bellina, C. Brookes, A. Politis, and P. E. Barran, Angew. Chem. Int. Ed. 61, e202115047 (2022). [51] S. Poyer, C. Comby-Zerbino, C. M. Choi, L. MacAleese, C. Deo, N. Bogliotti, J. Xie, J. Y. Salpin, P. Dugourd, and F. Chirot, Anal. Chem. 89, 4230 (2017). [52] K. Ohshimo, X. He, R. Ito, K. Tsunoda, S. Tainaka, and F. Misaizu, EPJ Techn. Instrum. 10, 11 (2023).

[53] R. Ito, X. He, K. Ohshimo, and F. Misaizu, J. Phys. Chem. A **126**, 4359 (2022).

[54] M. Kida, T. Ujihira, M. Kubo, S. Muramatsu,T. Ebata, and Y. Inokuchi, J. Phys. Chem. A 127, 3210 (2023).

[55] M. Kida, M. Kubo, T. Ujihira, T. Ebata, M. Abe,

and Y. Inokuchi, ChemPhysChem. 19, 1331 (2018).

[56] H. Goto and E. Osawa, J. Am. Chem. Soc. **111**, 8950 (1989).

[57] H. Goto and E. Osawa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 187 (1993).

[58] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G.
E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G.
Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji *et al.* Gaussian 16, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2019.

[59] K. Ohshimo, S. Miyazaki, K. Hattori, and F. Misaizu, Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 8164 (2020).
[60] R. S. Glaskin, M. A. Ewing, and D. E. Clemmer, Anal. Chem. 85, 7003 (2013).

[61] A. P. Huntley, A. L. Hollerbach, A. Prabhakaran, S. V. B. Garimella, C. M. Giberson, R. V. Norheim, R. D. Smith, and Y. M. Ibrahim, Anal. Chem. 95, 4446 (2023).

### 2023 年度 役員·委員会

#### 会長

田沼肇(東京都立大学)

#### 幹事

木野康志(東北大学)〔副会長〕
 金安達夫(九州シンクロトロン光研究センター)
 酒井康弘(東邦大学)
 間嶋拓也(京都大学)
 的場史朗(高エネルギー加速器研究機構)

#### 運営委員

足立純一	(高エネルギー加速器研究機構)	東俊行	(理化学研究所)
大橋隼人	(富山大学)	加藤太治	(核融合科学研究所)
金安達夫	(九州シンクロトロン光研究センター)	歸家令果	(東京都立大学)
木野康志	(東北大学)	高口博志	(広島大学)
酒井康弘	(東邦大学)	佐甲徳栄	(日本大学)
羽馬哲也	(東京大学)	彦坂泰正	(富山大学)
古川武	(東邦大学)	間嶋拓也	(京都大学)
的場史朗	(高エネルギー加速器研究機構)	山下琢磨	(東北大学)

#### 常置委員会

編集委員会	委員長:間嶋拓也	(京都大学)
行事委員会	委員長:金安達夫	(九州シンクロトロン光研究センター)
広報渉外委員会	委員長:酒井康弘	(東邦大学)
顕彰委員会	委員長:木野康志	(東北大学)
庶務委員会	委員長:的場史朗	(高エネルギー加速器研究機構)

編集委員 加藤太治, 歸家令果, 久間晋, 熊谷嘉晃, 永田祐吾, 中野祐司, 間嶋拓也, 山下琢磨, 渡邊昇



THE ATOMIC COLLISION SOCIETY OF JAPAN 原子衝突学会誌しょうとつ 第20巻第4号(通巻113号) Journal of Atomic Collision Research ©原子衝突学会2023 http://www.atomiccollision.jp/ 発行: 2023年7月18日 配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>