

# 1A01

XFEL を用いたヨードウラシルのクーロン爆発イメージング :

フラグメントイオンの運動量相関と運動エネルギー分布

(東北大院・理<sup>1</sup>, 北海道大院・理<sup>2</sup>, 京都大院・理<sup>3</sup>, 理研 SPring-8 センター<sup>4</sup>,  
東北大院・多元研<sup>5</sup>, 広島工業大・工<sup>6</sup>)

○中村 公亮<sup>1</sup>, 高橋 優祐<sup>1</sup>, 菅野 学<sup>1</sup>, 菱沼 直樹<sup>1</sup>, 山崎 馨<sup>2</sup>, 永谷 清信<sup>3,4</sup>,  
福澤 宏宣<sup>4,5</sup>, 大村 訓史<sup>6</sup>, 上田 潔<sup>4,5</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>

(Graduate School of Science, Tohoku University<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Hokkaido  
University<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Kyoto University<sup>3</sup>, RIKEN SPring-8 Center<sup>4</sup>,  
IMRAM, Tohoku University<sup>5</sup>, Hiroshima Institute of Technology<sup>6</sup>)

○Kosuke Nakamura<sup>1</sup>, Yusuke Takahashi<sup>1</sup>, Manabu Kanno<sup>1</sup>, Naoki Hishinuma<sup>1</sup>,  
Kaoru Yamazaki<sup>2</sup>, Kiyonobu Nagaya<sup>3,4</sup>, Hironobu Fukuzawa<sup>4,5</sup>, Satoshi Ohmura<sup>6</sup>,  
Kiyoshi Ueda<sup>4,5</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>

【序】 近年, X 線自由電子レーザー(XFEL)[1]が生み出す高強度のフェムト秒 X 線パルスを利用した様々な分子イメージング法の開発が進んでいる。その一つが, 一瞬にして電子をはぎ取られて多価イオン化した分子のクーロン爆発イメージングに基づく構造決定である。特に, クーロン爆発イメージングの原理検証として, 放射線増感材として用いられるヨウ素等の重原子を持つ分子への適用が始まっている[2,3]。その機構は, ①X 線に敏感に反応する重原子の内殻イオン化やオージェ過程を繰り返して分子が多価イオン化し, ②重原子に局在した正電荷が電荷移動により分子全体に行き渡り, ③クーロン爆発によって分子構造を反映する運動量を持った原子イオンが放出される, というものである。

先行研究として, ヨードメタン(CH<sub>3</sub>I)分子を標的とした実験が行われ[2], XFEL 照射から約 10 fs で+10 価の電荷を持つ親カチオンが最も多く生成することが報告された。また, ヨウ素原子に生成した正電荷が 5 fs より短い時間で分子内を移動するモデルによって, 解離種の運動エネルギー分布を半定量的に再現することに成功している[2]。より大きな分子への展開として, 図 1 に示した 5-ヨードウラシル(5-IU)に対しても同様の実験が行われた[3]。本研究では, 5-IU およびまだ実験が行われていない異性体 6-ヨードウラシル(6-IU)に対して, クーロン爆発の運動量イメージングを想定した動力学シミュレーションを行った。原子フラグメントの運動エネルギー分布やフラグメント間の角度相関を求め, XFEL 誘起クーロン爆発の機構や時間分解分子イメージングの可能性について考察した。

【モデルと手法】 多価イオン化による分子の電荷や振動エネルギーの増加を考慮するために, 図 1 に模式的に示した逐次イオン化モデル[4]を用いた。XFEL パルスによって生成する分子の正電荷は, CH<sub>3</sub>I の実験を参考に, 次式に従って上昇すると仮定した[2]。

$$Q(t) = Z(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

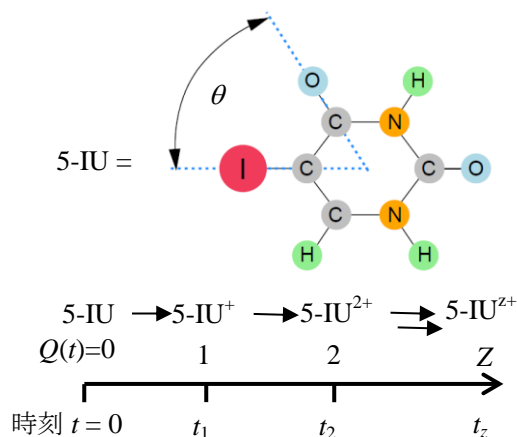


図 1 5-IU の逐次イオン化の模式図  
(1)式に従って  $Q(t)$  が整数になる時刻に 1 価ずつ価数が増えていき,  $Z$  価に達する

ここで、 $Q(t)$ は時刻  $t$  での分子の電荷、 $\tau$ は Auger 過程などを含めた電荷上昇の時定数 ( $\sim 10$  fs)、 $Z$ は分子の最終電荷である。 $t=0$  から中性の基底状態ポテンシャル曲面上で時間発展を行い、 $Q(t)=1$  となる時刻  $t=t_1$  で垂直イオン化させ、1 価の基底状態ポテンシャル曲面上の動力学計算を行う。以後、同様の過程を繰り返し  $Z$  価まで計算を進める。電子状態計算には、密度汎関数 (DFT) レベルの精度でより高速な計算が可能な密度汎関数強束縛(DFTB)法[5]を採用した。垂直イオン化の際に分子に  $6$  eV の運動エネルギーが加わると仮定した。それに伴う原子  $i$  の速度  $v_i$  の変化量  $\Delta v_i$  は、向きを結合軸方向とし、大きさは上記の運動エネルギーの条件のもとでランダムに決めた。 $Z$  価までに分子に加えられる運動エネルギーは  $6Z$  eV になる。各価数において励起状態の電荷分布を考慮するために電子温度  $T_{elec}$  を導入し、 $T_{elec}=6$  eV とした。

【結果】 図2および図3に 5-IU の  $Z$  の分布を考慮したシミュレーション結果と実験結果を示した。図2はヨウ素イオン  $\Gamma^+$  と酸素イオン  $O^+$  の運動量ベクトルの間の角度相関である。原子  $A$  と  $B$  の運動量  $\vec{p}_A$  と  $\vec{p}_B$  を使って、 $\cos\theta_{AB} = \vec{p}_A \cdot \vec{p}_B / |\vec{p}_A| |\vec{p}_B|$  から角度  $\theta_{AB}$  を定義した。実験と同様に、動力学計算からも分子構造を反映した  $\cos\theta_{IO} = -1$  と  $0.5$  付近にピークを持つ分布を得ることができた。他の元素とヨウ素の角度相関も実験で見られたピークをおおよそ再現した。以上のように、逐次イオン化モデルに基づく動力学計算から得られた原子フラグメント間の角度相関は、もとの分子構造を良く反映した。図3は各原子フラグメントの運動エネルギー分布である。 $T_{vib}$ ,  $T_{elec} \geq 6$  eV の条件ではほぼ実験結果を再現することができた。これらの結果は、短い XFEL パルスを使った時間分解クーロン爆発イメージングの展望を開く成果と言える。6-IU の動力学計算からも、その構造を反映した角度相関が得られた。運動エネルギー分布に関しては、5-IU と有意な差は無く、両分子のクーロン爆発の機構そのものには大きな違いが無いと考えられる。

- [1] T. Ishikawa *et al.*, *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012). [2] K. Motomura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015). [3] K. Nagaya *et al.*, *Faraday Discussions* (in press). [4] N. Niitsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 16430 (2012). [5] M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998). [6] K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 121105 (2014).

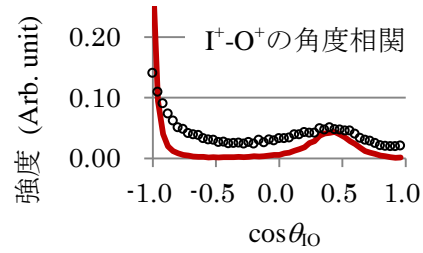


図2 5-IUにおける $\vec{p}_\Gamma$ と $\vec{p}_O$ のなす角を $\theta$ としたときの $\cos\theta_{10}$ の分布 実験 (黒丸) 及び計算結果 (赤線)

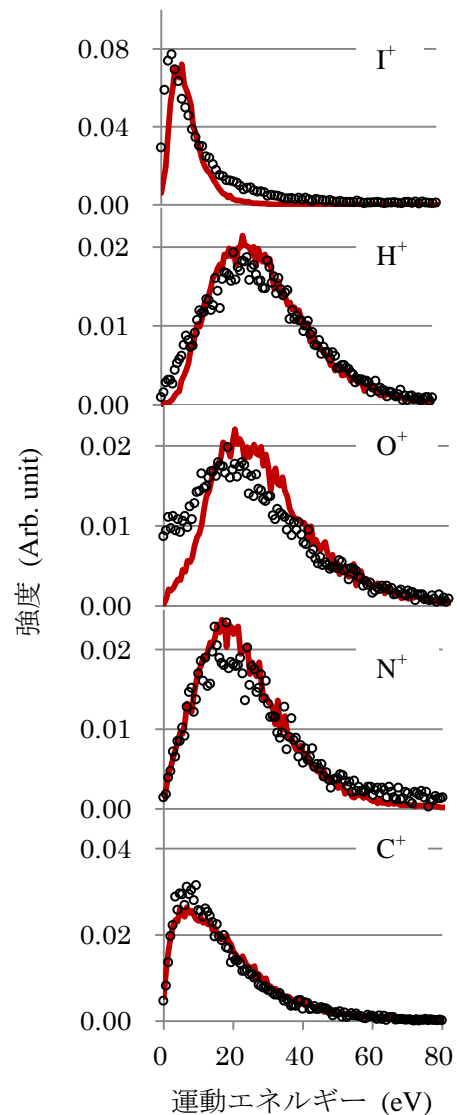


図3 5-IU から放出される原子フラグメントの運動エネルギー分布 実験 (黒丸) 及び計算結果 (赤線)