

## 高強度XFEL誘起クーロン爆発モデルの開発： ヨウ素含有分子への適用

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>京大院理,  
<sup>4</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>5</sup>理研Spring-8  
○落合宏平<sup>1</sup>, 中村公亮<sup>1</sup>, 高橋優祐<sup>1</sup>, 菅野学<sup>1</sup>, 山崎馨<sup>1</sup>, 高梨司<sup>2</sup>, 福澤宏宣<sup>2,5</sup>,  
遠野健介<sup>4</sup>, 永谷清信<sup>3,5</sup>, 上田潔<sup>2,5</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

## Development of a model for Coulomb explosion induced by intense XFELs : Application to I-containing molecules

○Kohei Ochiai<sup>1</sup>, Kosuke Nakamura<sup>1</sup>, Yusuke Takahashi<sup>1</sup>, Manabu Kanno<sup>1</sup>, Kaoru Yamazaki<sup>1</sup>,  
Tsukasa Takanashi<sup>2</sup>, Hironobu Fukuzawa<sup>2,5</sup>, Kensuke Tono<sup>4</sup>, Kiyonobu Nagaya<sup>3,5</sup>,  
Kiyoshi Ueda<sup>2,5</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan, <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>4</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan, <sup>5</sup> RIKEN Spring-8 Center, Japan

**【Abstract】** Intense X-ray pulses provided by X-ray free electron laser (XFEL) can ionize molecules to high charge states instantaneously and then induce Coulomb explosion by the repulsion between positive charges. Understanding the Coulomb explosion mechanism is essential to elucidate the radiation damage mechanism and to establish a novel time-resolved molecular imaging method since momenta of fragment ions reflect the instantaneous molecular structure just before explosion. In this study, we developed a reaction dynamics model of XFEL-induced Coulomb explosion and performed simulations of Coulomb explosion imaging of I-containing molecules, e.g., 5-iodouracil (5-IU) and diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>). The results of the simulations successfully reproduced the experimentally observed angular correlation and kinetic energy distribution of fragments. Our model simulations provide the knowledge of motions of fragment ions, which is difficult to directly extract from the experimental results, and enable us to analyze and discuss the Coulomb explosion mechanism in detail.

**【序】** 現在、X線自由電子レーザー(XFEL)を利用した分子イメージングや光化学反応の時間分解追跡は大きな注目を集めており、広い分野で研究開発が盛んに行われている。その一例として、重原子を含む分子のXFEL誘起クーロン爆発がある。ヨウ素などの重原子はXFELと敏感に反応し、内殻電子脱離とそれに次ぐオージェ過程などを経て瞬時に多価イオンとなる。重原子に局在する正電荷は速やかに分子全体に分配され、その正電荷間の反発によりクーロン爆発が誘起される。その機構の理解は、放射線損傷機構の解明や、解離イオンの運動量が爆発直前の分子構造を反映することを応用した時間分解分子イメージング法の確立に寄与すると考えられる。本研究では、XFEL誘起クーロン爆発を再現する理論計算法の構築を目的とし、後に示すような様々な現象・条件を取り込んだXFEL誘起クーロン爆発モデルを考案した。5-ヨードウラシル(5-IU)、ジヨードメタン(CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)などのヨウ素含有分子にこのモデルを適用し、その有用性を検証した。

**【計算手法】** ヨウ素含有分子の電子状態計算には Self-Consistent Charge Density Functional Based Tight-Binding (SCC-DFTB) 法[1]を用いた。これは密度汎関数法(DFT)に基づく半経験的な計算法である密度汎関数強束縛(DFTB)法の中でも原子間の電荷

揺らぎを考慮したものであり、高速かつ精度の良い計算が可能となる。SCC-DFTB 計算から得られたポテンシャルを用いて分子動力学(MD)計算を行った。

分子の電荷はXFEL照射から段階的に上昇していくと考え、時刻 $t$ での電荷 $Q(t)$ は、最終電荷を $Z$ 、多価イオン生成に要する時定数を $\tau$ とし次の式で表されるとした[2]。

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

$t = 0$  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 $t = t_1$ に垂直イオン化させて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。 $Z$ 価まで同様の過程を繰り返す (Fig. 1)。CH<sub>3</sub>Iの実験結果より、 $\tau = 10$  fs、 $Z = 5 \sim 20$ と設定した[3]。

DFTB法では電荷上昇に伴う電子励起状態を顕わに取り入れることができない。よって、以下のような手法を考えた。まず、電子励起状態の影響を考慮した分子の電荷が電子温度 $T_e$ に従って分布するものとした。ここでは、 $T_e = 6$  eVとした。さらに電荷上昇に際して、生成した電子励起状態が緩和し、その余剰エネルギーを原子 $i$ の運動量 $p_i$ に $\Delta p_i$ として加えるようにした。 $\Delta p_i$ の向きは結合軸方向に平行で、大きさは電荷上昇ごとに分子全体の運動エネルギーが6 eV増えるようにした。それぞれの結合を形成する原子の対A-Bを二原子分子的に扱い、 $\Delta p_A$ と $\Delta p_B$ はA-B結合と平行に、運動量保存則 $\Delta p_A + \Delta p_B = 0$ を満たすという条件下でランダムに決定した(結合軸反跳モデル、Fig. 2)。

各最終電荷 $Z$ ごとに1000通りの初期構造からDFTB/MDを行い、統計平均をとった。上記モデルを採用した理論計算により各フラグメントイオンの運動エネルギーおよび角度相関の分布を求め、実験結果と比較した。

**【結果・考察】**5-IUのクーロン爆発で放出される陽子とヨウ素イオンの角度相関をFig. 3に示す。そのピーク位置は実験結果をほぼ正確に再現しており、また5-IUの構造を反映するものであった。運動エネルギー分布も実験結果をよく再現できた。

次に、本モデルをCH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>に適用したが、運動エネルギー分布を正確には再現できなかった。DFTB計算では小分子の多価カチオンの電荷分布を正しく評価できないことが原因と考え、古典クーロンモデルにおける各イオンの電荷を実験値およびDFTBの計算値として、それぞれに対して運動エネルギーを求めた。その差でDFTB/MDで得られた運動エネルギーを補正したところ、実験値に近い運動エネルギーが得られた。詳細は当日発表する。

このモデルによりクーロン爆発の機構(時間スケールやエネルギー移動など)について詳細な議論が可能になった。以上、様々な分子に適用できるクーロン爆発モデルを構築することができた。

#### 【参考文献】

- [1] M. Elstner *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998)
- [2] K. Nagaya *et al.*, Faraday Discuss. **194**, 537 (2016)
- [3] K. Motomura *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 2944 (2015)

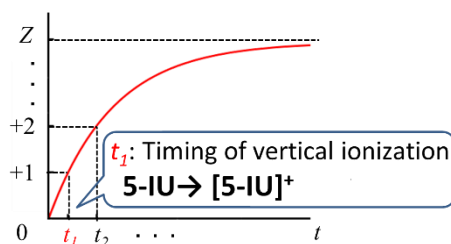


Fig. 1 Multiple ionization scheme : The total charge  $Q(t)$  increases with time  $t$  as in eq. (1).

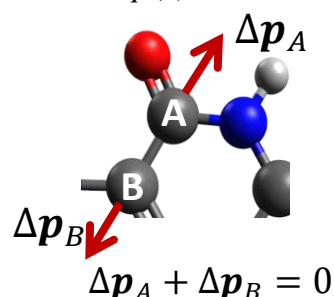


Fig. 2 Bond-axis recoil model : The momentum conservation law is applied to each pair of atoms forming a chemical bond.

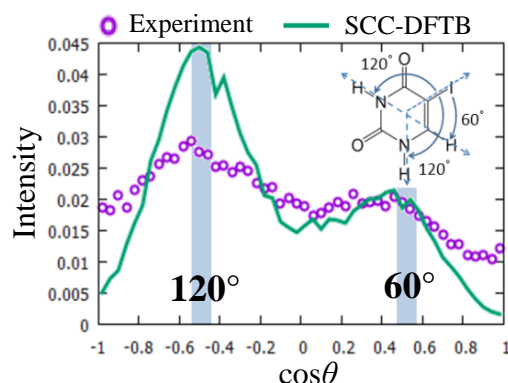


Fig. 3. Distributions of angular correlation between an iodine ion and a proton emitted from 5-IU. The angle  $\theta$  between two fragment ions of I and H are defined as follows:

$$\cos \theta = \frac{p_I \cdot p_H}{|p_I||p_H|}$$