

XFELに誘起されるヨウ素含有分子およびフラーレンのクーロン爆発とその反応動力学モデルの開発

¹東北大院・理, ²東北大・金研, ³東北大・多元研, ⁴JASRI, ⁵京都大院・理
 ○落合 宏平¹, 中村 公亮¹, 山崎 馨², 菅野 学¹, 高梨 司³, 福澤 宏宣³,
 遠野 健介⁴, 永谷 清信⁵, 上田 潔³, 河野 裕彦¹

Coulomb explosion of I-containing molecules and fullerene induced by XFELs and development of this dynamics model

○Kohei Ochiai¹, Kosuke Nakamura¹, Kaoru Yamazaki², Manabu Kanno¹,
 Tsukasa Takanashi³, Hironobu Fukuzawa³, Kensuke Tono⁴, Kiyonobu Nagaya⁵,
 Kiyoshi Ueda³, Hirohiko Kono¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² IMR, Tohoku University, Japan, ³ IMRAM, Tohoku University, Japan

⁴ JASRI, Japan, ⁵ Graduate School of Science, Kyoto University, 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 fullerene (C₆₀). The results of the simulations successfully reproduced the experimentally observed angular correlation, kinetic energy distributions and generation rates of fragments. Our model simulations provide the time scales of the explosion processes of fragment ions, which is difficult to directly extract from the experimental results.

【序】 現在、X線自由電子レーザー(XFEL)と分子の超高速の相互作用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、分子のXFEL誘起クーロン爆発がある。高強度X線に曝された分子は、内殻電子脱離とそれに次ぐオーグメント緩和などを経て瞬時に多価イオン化し、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、生体分子の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、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。DNAの放射線増感剤として使われる5-ヨードウラシル(5-IU)などのヨウ素含有分子や、代表的なナノ材料分子であるC₆₀フラーレンなどにこのモデルを適用し、実験結果と比較してその有用性を検証した。

【計算手法】 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に基づく半経験的な計算方法であり、原子間の電荷揺らぎを考慮しながらも極めて低い計算コストで化学結合の効果を取り込むことができる。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。

【モデル】時刻 t での分子の電荷 $Q(t)$ は、XFEL 照射から段階的に上昇していくと考え、最終電荷を Z 、多価イオン生成に要する時定数を τ とし、 $Q(t) = Z(1 - e^{-t/\tau})$ で表した[2]。電荷上昇に伴う電子励起状態は、以下の手法で再現した。まず、電子励起状態の影響を考慮した分子の電荷分布が電子温度 T_e に従うものとした。さらに電子励起状態の緩和により発生する余剰エネルギーを、結合軸反跳モデル[4]に基づいて各原子 i の運動量 p_i に Δp_i として加えるようにした。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生成比や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水素イオンとヨウ素イオンの角度相関を Fig. 1 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、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をよく再現できた[2]。本モデルをジヨードメタンなどの小分子に適用する際には、実験から得られた各イオンの平均電荷を再現した古典クーロンモデルを用いて補正することで精度が大きく向上した。

次にこのモデルを C_{60} に適用したところ、先行研究[5,6]で示唆された二段階で崩壊する特徴的な爆発過程（いくつかの原子イオンが飛び出し、残りは徐々に崩壊していく）を再現することに成功した。しかし、遠方に解離した炭素原子イオンにも電荷移動が起こるといった問題があった。そこで、解離した炭素イオンを整数電荷をもつ点電荷として古典的に扱い、解離極限での電荷移動確率が 0 となるように改良した(Fig. 2)。

$Z = 16$ の場合における XFEL 照射後の各フラグメントイオン数の時間変化を Fig. 3 に示す。生成フラグメントイオン比およびそれぞれの運動エネルギー分布は、実験結果[7]をよく再現するものであった。本モデルにより、XFEL により生成される C_{60} 多価カチオンの価数の推定、断片化過程の追跡など、 C_{60} のクーロン爆発過程の詳細な解析が可能となり、その機構の解明に大きく近づいた。

以上、XFEL 誘起クーロン爆発の機構について詳細な議論が可能となる動力学モデルの開発に成功した。

【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)
- [4] T. Takanashi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19707 (2017)
- [5] S. Tomita *et al.*, *Phys. Rev. A* **65**, 053201 (2002)
- [6] K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 121105 (2014)
- [7] To be published.

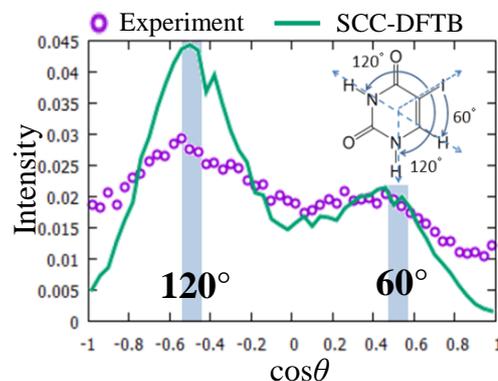


Fig. 1. Distributions of angular correlation between an iodine ion and a proton. The angle θ is defined as follows:

$$\cos\theta = \mathbf{p}_I \cdot \mathbf{p}_H / |\mathbf{p}_I| |\mathbf{p}_H|$$

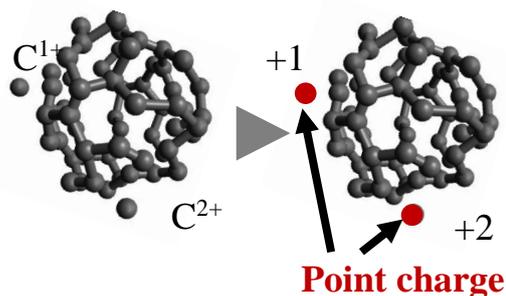


Fig. 2. Improved model for C_{60} . Atomic fragment ions leaving the molecular core are treated as classical point charges.

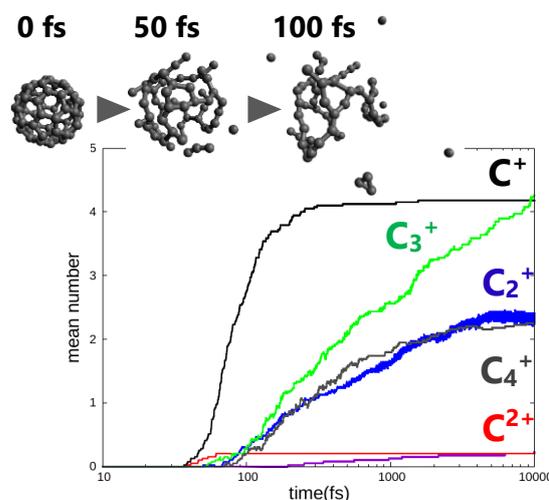


Fig. 3. Fragmentation of C_{60} . Atomic fragment ions are emitted in the early stage and then molecular fragment ions are generated gradually.