

平成 22 年 4 月 27 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20750015

研究課題名（和文） 炭素負イオンクラスターの冷却過程と振電状態の解明

研究課題名（英文） Investigation of cooling processes and vibrational-electronic states of carbon cluster anions

研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：10443029

研究成果の概要（和文）：

静電型イオン蓄積リングを用いて、炭素クラスター負イオン・炭化水素負イオンの励起状態の寿命測定を行った。今回、2～6 量体の炭化水素負イオンにもミリ秒オーダーの準安定状態が存在することを見出した。また寿命曲線から複数の準安定状態の寄与が示唆される。蓄積した負イオンに可視・赤外のレーザー光を照射し炭素クラスター負イオンの吸収スペクトルを測定し、収量の波長依存性、蓄積時間依存性を観測した。

研究成果の概要（英文）：

The lifetimes for metastable states of the chain carbon and hydrocarbon anions from dimers to hexamers were measured by using an electrostatic storage ring equipped at TMU. All the kinds of the hydrocarbon anion have a few metastable states with a lifetime in the millisecond range from decay plot analysis. Vis/near-IR excitation spectra of the hydrocarbon tetramer anions were measured by detecting neutral species produced by photoabsorption. The yield dependence of the laser wave length and the storage time in the ring were observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター，励起分子素過程，イオン蓄積リング

## 1. 研究開始当初の背景

炭素クラスターは、炭素試料をアーク放電・レーザーアブレーションや高速粒子のスパッタなど加熱・蒸発した後、再び冷却させることで生成される。最終生成物の構造決定

には、試料加熱時の条件のみならず、生成後の雰囲気ガスとの衝突、クラスターの輻射・解離といった冷却過程も重要な役割を果たしている。これらの冷却過程がクラスターの直鎖・環状・網目構造への分岐を決定する重

要な要素となっている。

これまで炭素クラスターの構造異性体の生成過程を研究するために、炭素負イオンクラスターの光電子分光実験や光解離実験が数多く行われてきた。しかし、その研究は雰囲気ガスとの衝突・クラスターの解離といった急速な冷却過程を追ったものが大半である。一方、クラスターの輻射が関係する遅い冷却過程を扱った測定例はほとんどない。輻射過程を実験的に追跡するためには、生成したクラスターを他の粒子と衝突することなく長時間真空中に留めておかなければならない。このことが実験を困難にしている原因である。

一方、クラスターに関する理論計算が数多く行われているが、その多くは極低温の孤立分子について行われているため、クラスターが急速に冷却される現実の系とのギャップが大きい。温度領域を高温側に拡張した理論計算も増えているが、実験サイドからも十分に冷えたイオンを生成しその分光学的データを得ることは大きな意義がある。

一方、2006年 McCarthy 等が実験室で  $C_6H$  のフーリエ変換マイクロ波分光に成功したことにより、星間空間に負イオンが存在することが初めて証明された。その後、 $C_4H$ 、 $C_5H$  等の負イオン種の観測や実験が続々と報告されてきた。これらの負イオン生成において、炭化水素負イオンの準安定状態を経由した、炭化水素の電子付着過程・炭化水素負イオンの電子脱離過程と放射性脱励起が重要な役割を果たすため、これらの過程を理解するための基本的なデータが必要とされている。

## 2. 研究の目的

分子の構造や性質が温度の関数であることは当然であるが、対象がクラスターの場合、それは温度履歴の関数でもある。よって、クラスターの冷却過程を追跡することはクラスターの生成過程を解明する直接的な情報を与えるものである。本研究では、液体窒素で冷却可能な静電型イオン蓄積リングにより炭素クラスター負イオン・炭化水素負イオンを周回させる。黒体輻射による光電子脱離と残留ガスとの衝突により中性化した炭素クラスター・炭化水素分子を検出することで負イオンの寿命の温度依存性を測定し、クラスターの冷却過程を詳細に追跡する。また、負イオンをリング内で十分冷却した後、レーザー誘起電子脱離スペクトルを測定し、炭素負イオンクラスターの振電状態を明らかにする。

## 3. 研究方法

(1) 静電型イオン蓄積リングによる負イオン蓄積実験：本研究では、首都大学東京に設置されている静電型イオン蓄積リング (TMU

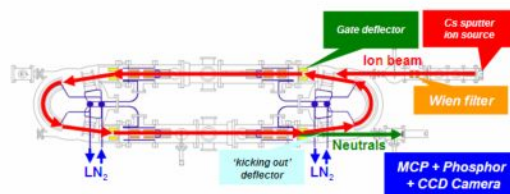


図1 静電型イオン蓄積リングの概略図

E-ring)を用いて行われた。装置の概略図を、図1に示す。クラスター負イオンは、セシウムスパッタ型負イオン源より 20 kV で引き出され、ウィーンフィルターで質量選別され、リング内に入射される。入射されたクラスター負イオンは、周回中に残留ガスとの衝突、ビームラインからの黒体輻射や自動電子脱離により中性粒子となる。リング2カ所にある直線部でクラスターの中性化が起これば、クラスターは偏向電極で曲げられず、直線部下流に設置された MCP/蛍光板に衝突し検出することができる。リング内は、イオンの蓄積寿命を上げ、残留ガスとの衝突によるバックグラウンドを減らすために  $10^{-9}$  Pa 台の超高真空中に保たれている。

(2) 蓄積イオンの質量選別：上記のように、イオン源から引き出された負イオンは、リング入射前にウィーンフィルターにより質量選別されているものの分解能が悪いため十分に選別されておらず、リング内に入射した負イオンビームには目的のイオン種の他、不純物イオンが混在していることがわかった。そこで、イオン源から連続的に出ているビームを数  $\mu$  秒程度の幅でパルス化し蓄積リングへ入射し、イオンの周回速度の質量依存性を利用してリング内でイオンを分散させて不純物イオンを排除した。図2にその様子を示す。数量体の炭素クラスター負イオンであれば、0.5 msec 程度で質量数1の違いで分散することがわかる。十分分散したところで、リング内の偏向電極の一つに不純物イオンが通過している間、電圧をかけ、不純物イオンを排除することとした。これにより必要とする負イオンのみを選択的にイオン蓄積リング内に周回させることができる。



図2 不純物イオンの排除 (kick-out)

(3) ビームラインの冷却：TMU E-ring は、ビームラインを液体窒素で冷却することができ、イオンビーム周囲の環境温度に応じた黒体輻射による'光'電子脱離の温度依存性を観測する実験が可能である。これによりクラスターの冷却過程を追跡することができる。イオン蓄積リングの液体窒素循環装置は、概略図（図 1）中の青い線で示されている。図にあるように、ビームラインすべてに配管されていない。そのため、イオンビームは、室温からの輻射を受けている部分も存在する。また、熱シールド外側からの熱の流入も無視できず、実測により熱シールドは約 100 K まで冷却可能だと確認した。本研究では、まず静電型蓄積イオンリングの熱シールドの増設を行った。これによりリング全周のうち熱シールドに覆われている割合が 68 %から 77 %となった。

(4) レーザーマーキングによる蓄積イオンの分光実験：可視～赤外の領域で波長可変なレーザー光をイオン蓄積リングの直線部に入射することができ、周回している負イオンとの合流実験が可能である。負イオンの励起状態とのエネルギー差に対応する波長の光を照射した場合、共鳴的に光吸収が起こる確率が増大し、それに伴って生成する中性粒子の収量も増大する。従って、レーザーの波長に対して生成した中性粒子の収量をプロットしたものは負イオンの吸収スペクトルに対応する。光吸収による励起状態となった負イオンが周回中に電子脱離した中性粒子となれば、その信号を周期的に観測することができる。この信号の減衰から励起状態の寿命を、吸収スペクトルから負イオンの振電状態を、収量の蓄積時間依存性から負イオンの冷却過程を引き出すことができる。

#### 4. 研究成果

(1) 炭化水素負イオンの選別：申請当初は炭素クラスター負イオンを対象としていたが、セシウムスパッタイオン源から炭化水素負イオンも引き出すことができることをわかった。そこで、研究方法の部分で述べたよう

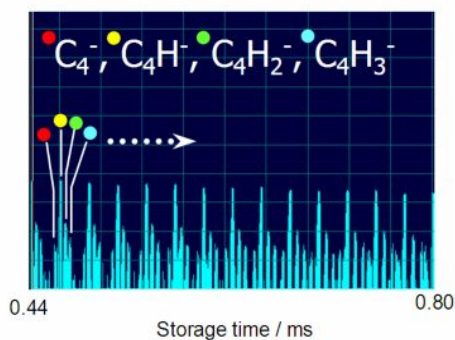


図 3 イオン蓄積リング内で 4 量体の炭素クラスター負イオンと炭化水素負イオンが速度差により分散する様子。

に、リングに周回させる負イオンの速さの質量依存性を用いて炭素クラスター負イオン ( $C_n^-$ ) と炭化水素負イオン ( $C_nH_m^-$ ) を分離させることができた (図 3)。「1. 研究開始当初の背景」のところで述べたように、炭化水素負イオンは宇宙空間に存在する代表的な負イオンとしても注目されている。現在炭素鎖に水素原子が 1 個付加した負イオンを中心に研究を進めているが、今後水素原子が複数個付加した炭化水素負イオンにも焦点を当てて励起状態の寿命やレーザー分光を行う予定である。

(2) 負イオンの寿命測定：セシウムスパッタイオン源で生成された 2 量体から 6 量体までの炭素クラスター負イオンについて常温で準安定状態の寿命を測定した。その結果、先行研究を行ったグループと同様、炭素クラスター負イオンのうち 2・3・5 量体でミリ秒オーダーの準安定状態が存在し 4・6 量体では存在しないことを確認した。また、炭素クラスターに水素付加した炭化水素負イオンでは、2~6 量体のすべてにわたりミリ秒オーダーの準安定状態が存在することを見いだした。図 4 に 4・6 量体の炭素クラスター負イオンと炭化水素負イオンでの測定例を示す。クラスターサイズの傾向では、そのサイズが大きいほど寿命が短くなる結果が得られた。また寿命曲線を解析したところ、短寿命で 2 ないし 3 成分、長寿命で 1 成分の複数の指数関数でフィットすることができた。これは、負イオンには電子が自動脱離する準安定状態を複数もつことを示唆する。また、炭化水素負イオンでも  $C_4H^-$  の寿命は  $C_6H^-$  の寿命より長くなり、炭素クラスター負イオンと同様の傾向となった。今後、水素が複数個付加した炭化水素負イオンを含めて系統的に結果をまとめ、引き続きこれらの負イオンの振電状態の解明につなげていく。

(3) 窒素温度による冷却：ミリ秒オーダーの寿命を持つ 2・3・5 量体の炭素クラスター負イオンについて、イオン蓄積リング内の配管に液体窒素を導入しビームラインを冷却し

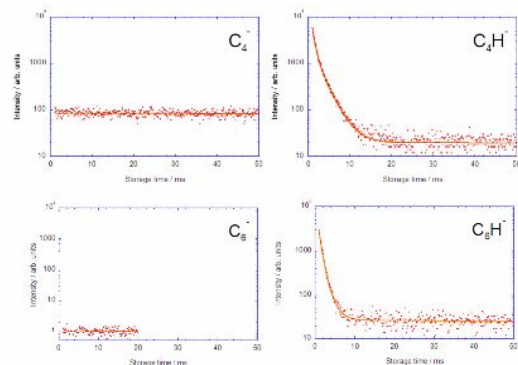


図 4 測定された寿命曲線の例：4・6 量体の炭素クラスター負イオンと炭化水素負イオン



寿命を測定した。室温での測定と比較した結果、冷却時には寿命が若干長くなることが見いだされた。今後、温度制御する方法を考案し、負イオンの励起状態の温度依存性を測定できるように改良を進めたい。

(4) 炭素クラスター負イオン・炭化水素負イオンの分光実験：リング内に蓄積している4量体の炭素クラスター負イオン(C<sub>4</sub>)にレーザーを照射する実験を行った。実験の結果、遅延過程を経て中性化した粒子を捉えることができた。図5にイオンの周回信号を示す。レーザーの波長は455 nmでイオン入射から5 ms蓄積後にレーザーを照射した。中心の一番高いピークはレーザー照射時の時刻で直接脱離過程に対応する。その次のピークはイオンが蓄積リングを1周した後の信号である。図5からわかるように、この中性粒子からの信号は負イオンがリング内を1周周回した時のみ観測され、2周目以降は残留ガス衝突の信号に埋もれ検出できなかった(図4)。炭素クラスター負イオンの周回時間が数十μ秒であることからこのオーダーの寿命であることが示唆される。レーザーの波長を450~1000 nmの範囲で変化させ波長依存性を測定した。その結果、波長が長くなるにつれて信号強度が急速に減少し特に顕著な構造は見られなかったものの、600~700nm付近でプラトーが現れた。また、蓄積時間が長くなるにつれて信号強度が減少していくことがわかった。今後、他の負イオン種についても実験を行い系統的に解析する予定である。

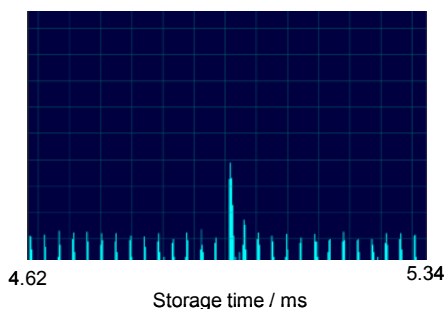


図5 4量体炭素クラスター負イオンの入射から5 ms蓄積後、レーザー照射により生じた中性粒子からの信号。一番高いピークは、直接過程からの信号で、1周後の信号はその隣の信号である。バックグラウンドは、真空槽内の残留ガスとの衝突により生じた中性粒子である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- (1) M. Goto, M. Togawa, S. Jinno, T. Takao, J. Matsumoto, H. Shiromaru, Y. Achiba, H.

Tanuma, T. Azuma, "Absorption spectra of zinc phthalocyanine anions under radiative cooling", Chem. Phys. Lett. **460**, 46 (2008). 査読有

- (2) A.E.K. Sunden, M. Goto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, H. Tanuma, T. Azuma, J.U. Andersen, S.E. Canton, K. Hansen, "Absolute cooling rates of freely decaying fullerenes", Phys. Rev. Lett. **103**, 143001 (2009). 査読有

[学会発表] (計7件)

- (1) 松本淳, 後藤基, 高雄智治, 外川茉実, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, 「TMU E-ringを用いた負イオン蓄積実験の現状」, 第5回原子・分子・光科学(AMO)討論会 (2008.6.14, 八王子市)
- (2) 松本淳, 後藤基, 座間優, 大月聡子, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, 「TMU E-ringで蓄積した炭素クラスター負イオンの準安定状態の寿命」, 原子衝突研究協会第33回研究会 (2008.8.7, 札幌)
- (3) 松本淳, 高雄智治, 後藤基, 神野智史, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, 「TMU E-ringを用いた炭素負イオンクラスターの準安定状態の寿命測定」, 日本物理学会2008年秋季大会 (2008.9.23 盛岡)
- (4) 松本淳, 後藤基, 座間優, 川口瑛司, 大月聡子, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, 阿知波洋次, 「静電型イオン蓄積リングを用いた直鎖炭素分子および炭化水素負イオンの準安定状態の寿命測定」, 日本化学会第89春季年会 (2009.3.28, 船橋)
- (5) J. Matsumoto, M. Goto, T. Majima, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, "Lifetime of metastable chain-form hydrocarbon anions stored in the TMU E-ring", 3rd International Workshop on Electrostatic Storage Devices (2009.6.24, Aarhus, Denmark).
- (6) J. Matsumoto, M. Goto, Y. Zama, T. Majima, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, Y. Achiba, "Detection of the metastable chain hydrocarbon anions by an electrostatic ion storage ring", XXVI International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (2009.7.22, Kalamazoo, US).
- (7) 松本淳, 後藤基, 間嶋拓也, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, 阿知波洋次, 「TMU E-ringを用いた炭化水素負イオンの準安定状態の寿命測定」, 原子衝突研究協会第34回年会(2009.8.28, 八王子)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：10443029