

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～20011

課題番号：19350015

研究課題名 (和文) イオン蓄積リングを用いた冷イオン分子分光と輻射冷却過程の分光学的追跡

研究課題名 (英文) Spectroscopic study on cold ions and radiative cooling using an ion storage ring

研究代表者

城丸 春夫 (SHIROMARU HARUO)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：70196632

研究代表者の専門分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：静電型イオン蓄積リング、フタロシアニン、フラーレン

1. 研究計画の概要

孤立巨大分子研究の強力なツールとして注目されているイオン蓄積リングを用いてフラーレンやクラスターイオンのレーザー分光を行い、クラスターの電子、振動構造の詳細を明らかにするとともに、分子構造を決めている温度履歴を微視的に追跡することを目的とする。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。多くの場合クラスターの生成場は高温であり、衝突、輻射、蒸発 (解離) による多様な冷却過程が最終生成物の構造を決定している。このうち蒸発や衝突による冷却過程はクラスター源における支配的な過程で、比較的急速にクラスターを冷やすため複数の異性体が生成する。一方、輻射冷却過程は遥かに遅く、従って高温クラスターは除冷により最安定構造に至ると期待される。このような輻射冷却過程を微視的に追跡することは、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。また最終的に十分に冷えたクラスターが得られれば、その分光学的情報は分子の安定構造の詳細を知る上で非常に重要である。

2. 研究の進捗状況

(1) 高温のフタロシアニン亜鉛負イオンを静電リングに蓄積し、レーザー合流実験を行った。遅延電子脱離の励起スペクトルを蓄積時間の関数として測定し、スペクトル形状が輻射冷却により系統的に変化することを見出した。また、多光子吸収過程を利用して冷却速度を求めた。さらに実験結果を詳細に解析し、分子の内部エネルギーの絶対値を求め

る手法を開発した。「詳細なつり合いの原理」を適用して、遅延電子脱離反応の速度定数から光吸収後の内部エネルギー分布を求め、実験から得られた多光子吸収エネルギーを再現する内部温度を得た。イオン蓄積時の輻射冷却速度についても妥当な値が得られている。

(2) 一光子吸収過程による中性化における励起波長依存性を詳細に調べることにより、フラーレン負イオンの輻射冷却速度を求めた。この結果をまとめた論文が Nature Nanotechnology で紹介された。

(3) リングに蓄積した C_{60}^- の分光実験と分子軌道計算により、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たさないフラーレンの探索を行った。入射直後の高温 C_{60}^- のスペクトルは IPR 構造によるものであり、長時間蓄積後のスペクトルにも IPR を満たさない C_{60}^- の信号は見いだされなかった。

(4) レーザー脱着イオン化法 (LDI) およびマトリクス支援レーザー脱着 (MALDI) 法で生成した色素分子 (メチレンブルー) 正イオンの蓄積、レーザー合流実験を行った。解離の励起スペクトルが溶液における正イオンの吸収スペクトルとよく一致すること、マトリクスの有無により負イオンの内部温度が異なることを見出した。

(5) セシウムスパッタ型イオン源を用いて、末端に水素原子が一つついた直鎖炭素分子負イオンを生成し、蓄積実験を行った。ミリ秒領域の準安定状態が存在し、鎖長が長くなると寿命が短くなることがわかった。また、リングの温度を室温から液体窒素温度まで変化させて寿命測定を行い、準安定イオンの減衰が自動電子脱離によることを明らかに

した。水素原子がない直鎖炭素分子については、レーザー合流実験により輻射冷却の観察を行った。また、両端に水素原子がついた炭素分子（ポリイン）の生成実験を行った。

(6) 酸素分子正イオンの高分解能レーザー分光実験により、秒単位の寿命を持つ準安定状態を見出した。この状態が関与するレーザー誘起反応には強い励起波長依存性があることを明らかにした。

(7) ガス中レーザー脱着により生成したイオンをガス流と電場によって制御し、イオンガイドを利用したトラップを用いることにより十分に冷えたイオンを得ることに成功した。また、自作のエレクトロスプレー型イオン源を立ち上げた。

(8) 金クラスターの輻射冷却を観察することを目指して、イオン源の開発を始めた。現時点では長時間安定性に問題があるものの、金微粒子のLDIにより15量体までの高温金クラスター負イオンの発生が確認されている。また2量体の蓄積実験を行い、輻射冷却の効果を確認した。

3. 現在までの達成度

②概ね順調に進展している。

理由：輻射冷却の観察については、高温イオンの内部温度測定に成功し、さらにその応用実験も進めるなど、期待した成果が得られている。冷イオン分光に関しては昨年度まで若干遅れがあったが、本年度ESIの立ち上げが完了し、現在イオントラップ部の製作を行っているところである。研究期間内には冷イオン分光についても成果が期待できる。

4. 今後の研究の推進方策

多光子吸収を利用した内部温度の絶対値測定についてまとめた草稿を、論文として発表する。また、酸素分子イオンの準安定励起状態の寿命測定の結果、準安定ポリイン負イオンの検出に関する実験結果を論文として発表する。また、炭素クラスター負イオンの輻射冷却過程の研究を進める。

5. 代表的な研究成果

(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4件)

- ① Y. Sato, T. Kodama, H. Shiromaru, J. H. Sanderson, T. Fujino, Y. Wada, T. Wakabayashi, Y. Achiba, “Synthesis of polyene molecules from hexane by irradiation with intense femtosecond laser pulses”, CARBON 48, 1673 - 1676, (2010).
- 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).

- ③ K Hayakawa, J Matsumoto, H Shiromaru and Y Achiba, “Isotope effect in dissociation of methanol dications produced by collision of Ar⁸⁺”, J. Phys.: Conference Series, 163 (2009) 012046.
- ④ 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, 46-49 (2008).

[学会発表] (計6件)

- ① 奥野和彦, 山田充子, 松本淳, 城丸春夫, 阿知波洋次「光-電子脱離測定によるフラーレン負イオンの温度検定」原子衝突研究協会第34回年会(2008.8, 八王子)
- ② H Shiromaru, “Laser-merging experiments of molecular ions stored in an electrostatic ion storage ring”, 理研-仁科記念シンポジウム (2008.12, 和光)
- ③ H Shiromaru, “Spectroscopy of molecular anions in a storage ring at TMU”, The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP8) (2008.11 Perth, Australia)
- ④ 城丸春夫「静電型イオン蓄積リングを利用した反応・分光実験」日本化学会 第1回関東支部大会 (2007.9, 東京)
- ⑤ H. Shiromaru, “Storage of negative carbon ions in an electrostatic ring”, XXV Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, (2007.7, Freiburg, Germany)
- ⑥ H Shiromaru, “Storage and cooling of super-hot porphyrin anions in an electrostatic ring” 2nd Int. Workshop on Electrostatic Storage Devices (2007.6, Stockholm)