

機関番号：22604

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007年度～2010年度

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) Spectroscopy of cold molecular ions and observation of radiative  
cooling processes 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・教授

研究者番号：70196632

研究成果の概要 (和文) : 静電型イオン蓄積リングを用いて、孤立イオンの輻射冷却過程の観察を行った。自動電子脱離/解離およびレーザー励起により生成した中性粒子を検出し、その減衰曲線や収率を解析することにより、フラーレンイオンの冷却速度測定やフタロシアニンイオンの温度変化の追跡を行った。その他、色素分子イオンの内部温度のイオン源依存性や酸素分子、金クラスターの冷却過程の観察を行った。また、エレクトロスプレー型イオン源を用いて、比較的冷えた色素分子イオンの分光を行った。

研究成果の概要 (英文) : Radiative cooling processes of hot molecular ions were studied using an electrostatic ion storage ring. Absolute cooling rate of fullerene anion was determined with a one-photon absorption experiment, and a change in the internal temperature of zinc phthalocyanine anion was measured with a multi-photon absorption experiment. Ion-source dependence of the internal temperature of dye ion, cooling processes of oxygen molecule and gold cluster ions, and photoexcitation of relatively cold dye ion obtained with a home-made electrospray ion source were also studied.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
平成20年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
平成21年度	2,900,000	870,000	3,770,000
平成22年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	16,300,000	4,890,000	21,190,000

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：分子動力学、クラスター・微粒子

## 1. 研究の背景

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。例えば高次フラーレンでは特定の異性体が選択的に生成することが知られているが、それらの生成比は温度履歴により決まっている。また、ナノチューブでもその太さ、*helicity* を決める因子として、温度履歴が最も重要であると考えられている。さらに、炭素クラスターにおける直鎖、環状、網目構造への分岐を決定す

る要素としても、生成場の温度と冷却過程が重要である。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再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。しかし、高温の粒子が冷えていく過程を他の粒子との衝突がない孤立系、つまりマイクロ正準系で追跡するためには、冷却に要する数秒間それを真空中に浮かせておくことが要求されるため、技術的に極めて困難である。例えば孤立したイオンの分析手段として代表的な、質量選別した負イオンの光電子分光や多光子共鳴電子脱離 (REMPED) 分光は、クラスターの電子状態や、場合によっては振動状態に関する知見も与える高感度な手法であるが、このような one-pass 実験では数十マイクロ秒より遅い過程を追うことは不可能である。イオントラップは遅い反応を見ることができる装置ではあるが、反応生成物を高感度で検出できないため、クラスターイオンの分光実験に応用された例はあまりない。

イオンを高速ビームとして長時間蓄積することができる静電型イオン蓄積リング (E-ring) は、イオンビームとイオントラップの双方の利点を兼ね備えた画期的な装置である。イオンの制御を静電場のみで行うことにより、従来の磁場型リングでは困難であったクラスターのような重いイオンの蓄積が容易になり、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。

E-ring の 1 号機は 97 年にオース大学で、2 号機は 01 年に KEK で製作され、現在に至るまでに分子、クラスターイオンの寿命測定、生体分子の電子捕獲における共鳴の発見など数多くの優れた研究が行われている。3 号機となった首都大学の TMU E-Ring は 液体窒素冷却を可能にした初めての E-ring で、冷イオンの衝突、分光実験や冷却過程の研究に最も適した装置である。03 年にイオンの蓄積、04 年にクラスターの蓄積が確認され、現在分子イオンのレーザー誘起遅延崩壊過程の解析、吸収スペクトル測定をはじめとして、種々の衝突、分光実験が行われている。一方可搬性に優れた小型のリングも注目されている。既にリオンではテーブルトップ型 Mini-Ring が稼働を始め、首都大でも 2 台目のリングとして、超小型の  $\mu$  E-ring の立ち上げが進んでいる。

E-ring 冷却の重要性は世界的にも十分認識されており、ストックホルム大学では液体ヘリウム温度冷却 2 重 E-ring による低速分子イオン・イオン衝突実験のためのリングがほぼ完成したという情報がある。また、ハイデルブルグのマックスプランク研究所、フランクフルト大学、理研でも極低温リングが建設中であり、さらには米国のオークリッジ国立研究所でも導入が検討されている。

以上で述べたように、E-ring 科学は急速に発展しており、例えば静電型イオン蓄積装置の国際ワークショップは年々規模が大き

なっている。このワークショップに初回から参加している首都大・理研グループは中心的なメンバーであり、2011 年 6 月にスウェーデンで開催されるサマースクール(図 1 : <http://fy.chalmers.se/~klavs/SummerSchool/home.htm>)の後援も行っている。なお、首都大は次回の ESD 開催国として立候補する予定であった。これは諸般の事情により見送られたが、世界で 4 台ある E-ring のうち 2 台が日本で稼働しており、さらに 2 台が建設中であることは、この分野で日本が重要な位置を占めていることを海外に印象付けている。

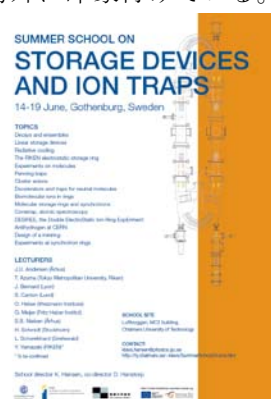


図 1 スウェーデンで開催される予定のイオン蓄積とトラップに関するサマースクールのポスター。TMU E-ring の図がポスターの背景になっている。

## 2. 研究の目的

本研究の第 1 の目的は、フラレンやクラスターのネットワーク構造を決めている温度履歴を微視的に追跡することである。フラレンの生成過程には謎が多いが、フラレン類にいくつかの階層が存在することが生成過程解明のキーになると考えている研究者は多い。C<sub>84</sub>を例にとると、既に単離されておりその構造が明らかになっているもの、次に IPR 則 (5 員環隣接の禁止) は満たすが未だ生成が確認されていないもの、更に非 IPR フラレンに大別される。どの段階で最終生成物のネットワーク構造が決まるかが明らかになれば、炭素ナノ構造体の構築をより高度に制御できるはずである。本研究では非 IPR フラレンの合成も視野に入れ、ミリ秒領域における孤立フラレンの温度履歴について、レーザー誘起反応をプローブとして追跡した。

一方、直鎖炭素クラスターや端を水素で終端した直鎖炭化水素 (ポリイン) 類は代表的な星間分子として知られており、特に近年分子負イオンが星間に見つかったことから、その生成機構が注目されている。本研究ではこれらの分子イオンの蓄積により冷却過程について研究するとともに、有機物の高密度励起によるマクロ量生成をめざして実験を行った。

現在、孤立イオンの温度測定手段は限られており、また適用できる系も多くない。本研究では多光子吸収を利用して、より広範な分子イオンを対象にできる手段を開発するこ

とも目的とした。また本研究に関連する新しいイオン検出器の開発、飛行時間測定システムの開発、種々のイオン源開発を行った。

### 3. 研究の方法

TMU E-ringの概略図を図2に示す。リングは周長約8mのレーストラック型で、イオン周回部は超高真空 ( $10^{-9}$ Pa) が保たれている。図中右上にイオン源が設置されており、本研究では主として高温イオン源であるレーザー脱着型イオン源 (LD) およびセシウムスパッタ型イオン源を用いた。イオンを15 - 20 keVに加速してリングに打ち込み、周回中に残留ガスとの衝突や光励起により直線部で生成した中性粒子を、直線部下流2箇所(図中左上および右下)に設置したMCPで検出した。レーザーは左下から入射し、直線部でイオンビームと合流させた。

E-ring を用いた分光実験では可視-近赤外 OPO レーザー照射により生成した中性種を検出した。正イオンを蓄積した場合はレーザー誘起解離反応、負イオンの場合は解離もしくは電子脱離反応を観察することになる。1光子吸収実験では中性種信号のレーザーフルエンス依存性を調べて多光子吸収の寄与が無いことを確認した。また多光子吸収実験ではNDフィルター、偏光フィルターを使用して、一定の出力で波長走査を行った。自動電子脱離や多光子共鳴電子脱離のうち、長寿命超励起状態を経由する過程を選択的に観測する場合には、左上に設置した検出器を使用することにより、レーザー照射後半周以上飛行した後に生成した中性粒子を検出した。一方、直接電子脱離や短寿命の励起状態を経由する反応を観測する場合は、図2右下に設置した検出器を用い、レーザー照射直後に生成する中性粒子も検出した。

本研究では種々の高温の分子イオンを蓄積して、準安定イオンの寿命や励起スペクトルの測定、および遅延過程の蓄積時間依存性の測定を行った。また比較的低温のイオン源としてエレクトロスプレー型イオン源 (ESI) の製作を行い、イオン源の性能試験として種々のイオンの生成実験を行うとともに、生成したイオンをリングに蓄積して分光実験を行った。超高真空のE-ringへの接続においては差動排気が重要であるが、ビームガイドを用いることにより極めて高効率の差動

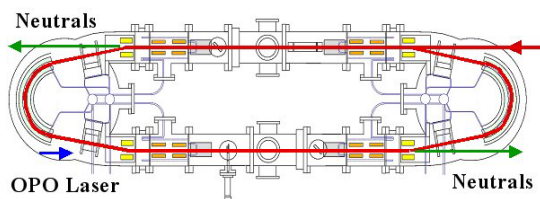


図2 TMU E-ringの概略図

排気を行った。また、このイオン源の温度を変化させて、色素分子と結合する水分子数のサイズ分布を測定し、分子軌道計算を利用して水和クラスターにおける水分子の蒸発過程を解析した。

新しいイオン検出器の開発に関しては、イオン入射部を加工したMCPを製作し、検出効率の測定を行った。また、炭素クラスターのマクロ量生成のために、首都大において有機物に対するフェムト秒照射を、京大で高エネルギーイオンビーム照射実験を行った。

### 4. 研究成果

研究期間内に論文や内外の学会で報告した成果を、それぞれのイオン種について以下(1)-(7)に概説する。また、関連する研究成果を項目(8)以下に示す。

(1) フラーレン: 負イオンのレーザー分光では、蓄積時間の関数として電子スペクトルを得た(図3)。スペクトルの形状は  $I_h$  対称の  $C_{60}$  のものとほぼ一致したが、立ち上がりが一様しないことから、ヤーンテラー分裂における異性体の存在が示唆されたが、詳細は検討中である。またイェテボリ大学との共同研究で、高温  $C_{60}$  負イオンについて、自動電子脱離の速度とレーザー誘起電子脱離の速度を比較することにより、輻射冷却速度の絶対値測定を行った(図4)。この結果はPRLに掲載されNature Nanotechnologyでも紹介された。

また、マクロ量の non-IPR フラーレンの生成実験に関しては、 $C_{70}$  溶液へのフェムト秒レーザー照射によって、non-IPR 構造しか取りえない  $C_{66}$ ,  $C_{68}$  が生成しているという傍証を、質量スペクトルから得た。

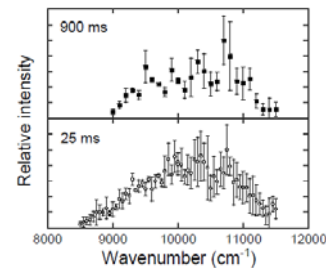


図3 レーザー脱着で生成した高温の  $C_{60}^-$  を 25ms、900ms 間リングに周回させた後に測定した多光子共鳴電子脱離スペクトル

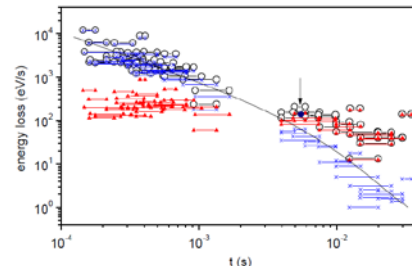


図4 1光子吸収実験で求めた孤立フラーレン負イオンの冷却速度。高温イオンの消失による冷却(青)と輻射冷却(赤)を分離して求めた。



(2) フタロシアニン亜鉛: 高温の負イオンを E-ring に蓄積してレーザー分光を行い、レーザー脱着過程によりイオンの構造が破壊されていないことを確認した。このイオンでは蓄積時間 25–175ms の間で、励起スペクトルに輻射冷却によるピーク先鋭化が明確に観測された。多光子吸収の蓄積時間依存性を解析し、「詳細なつり合いの原理」による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た(図 5)。この結果は Phys. Rev. A に投稿中である。また、ポルフィリンイオンの蓄積とレーザー合流実験を行い、準安定イオンの減衰曲線を解析した。

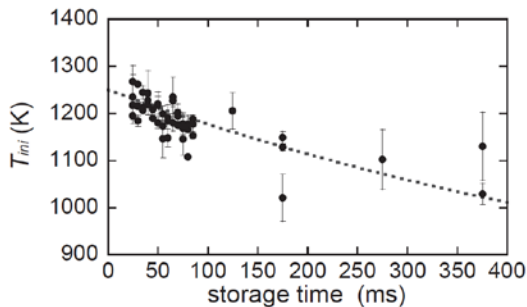


図 5 多光子吸収実験で求めた孤立フタロシアニン亜鉛負イオンの内部温度。温度の低下は輻射冷却によるもの。

(3) 直鎖炭素分子: 負イオンの励起状態の寿命測定を行った。E-ring を冷却することにより E-ring 内壁からの黒体輻射を低減し、炭素原子の準安定負イオンの長寿命化を観測した。また、レーザー合流実験により  $C_4^- \sim C_6^-$  の輻射冷却の観察を行った。結果については 2011 年の国際学会で報告予定である。末端に水素原子が一つついた炭素分子負イオンについては、低温において寿命が数ミリ秒に及ぶ準安定励起状態の寿命測定を行った(図 6)。寿命は環境温度に依存せず、準安定イオンの減衰が自動電子脱離によるものであることが分かった。また、フェムト秒レーザーを有機分子に照射することにより、両端に水素原子が一つついた炭素分子(ポリイン)が生成することを明らかにした。

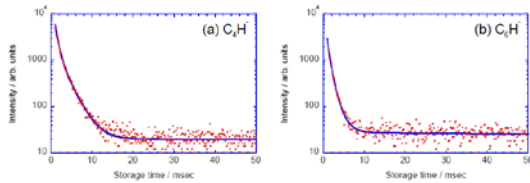


図 6 片側を水素で終端した炭素分子負イオンの準安定状態の減衰曲線

(4) 色素分子: 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

スペクトルは溶液における正イオンの吸収スペクトルとよく一致した(図 7 左)。レーザー誘起信号のフルエンス依存性(図 7 右)から、マトリクスの効果により負イオンの内部温度が下がることを半定量的に示した。

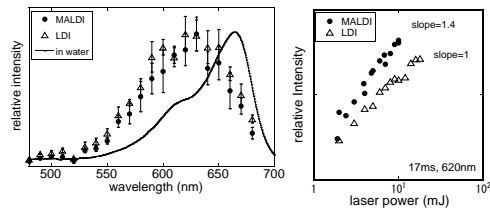


図 7 リングに蓄積されたイオンと溶液の可視吸収スペクトル(左)と、レーザー誘起信号の励起光強度依存性(右)。

(6) 酸素分子イオン:  $O_2^+$  の準安定状態としては  $a^4\Pi_u$  状態が良く知られており、過去にイオントラップによる測定で長寿命成分の寿命は 100–200 ms と報告されている。静電リングの蓄積寿命は非常に長いため、さらに長寿命の成分の検出に適している。本研究では従来報告されていた「比較的長寿命」の状態に加えて、新たに図 8 に示すような寿命が 3 秒程度の励起状態を見出した。解離反応の時間分解励起スペクトルでは、長時間蓄積により徐々にブロードなバンドが出現することを明らかにした。この状態の帰属については現在検討中である。

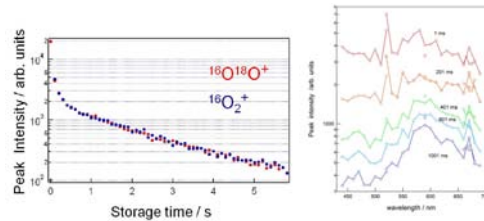


図 8 (左)酸素分子イオンのレーザー誘起解離反応率の蓄積時間依存性。入射後 1 秒以内に消失する「比較的長寿命」成分は既報の結果と一致する。(右)レーザー誘起解離の励起スペクトルの蓄積時間依存性。

(7) 金クラスター: 輻射冷却を観察することを目指して、LD イオン源による高温クラスター生成とリング蓄積実験を行った。金コロイドから析出した繊維状の凝集体(図 9 左)を試料とした LD により、冷却ガスによるクラスター成長を利用することなく、サイズが数十までの高温クラスターの生成を確認した(図 9 中)。この方法により、既報の金クラスター負イオンの魔法数も再現されている。これらのイオンをリングに蓄積し、自発的な崩

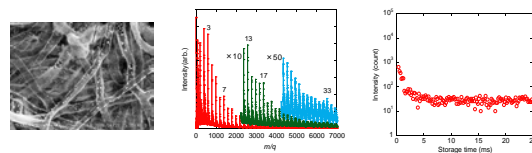


図 9 (左)金クラスター生成に使用した金コロイド凝集体の SEM 像 (中)高温の金クラスター負イオンの LDI 質量スペクトル(右)リングを周回する準安定金 7 量体負イオンの減衰曲線。

壊過程を観察した(図9右)。

(8)イオン源開発：E-ring入射用のESI/イオントラップの性能評価を行った。種々のイオンが孤立または水和した状態で得られたが、そのうちメチレンブルーイオンについては、図10左に示すように、付着した水分子数に顕著な魔法数を観測した。分子軌道計算により、水分子が4量体として蒸発する方が単量体の蒸発よりエネルギー的に有利であり、この過程により  $n=1\sim 3$  の生成が阻害されていることがわかった(図10右)。

また、LDで生成した高温フラーレンイオンを希ガスの存在下イオンガイドで輸送し、レーザー脱着実験により冷却効果を確認した。さらに、金属クラスターを効果的に生成させるため、マグネトロンスパッタ型のイオン源を製作した。

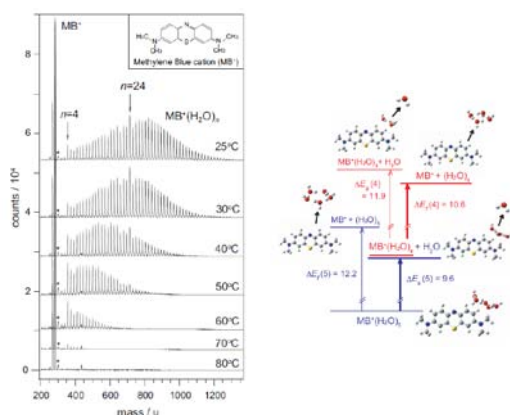


図10 (左)メチレンブルー正イオンとその水和物の質量スペクトルのイオン源温度依存性。付着した水分子数は  $n=4$  から立ち上がり、 $n=24$  で魔法数を示す。(右)分子軌道計算により得られたエネルギー準位図。

(9)イオン検出効率を高めるため、新しい形状のMCPを製作した。パルス計数率とファラデーカップにより測定したイオン電流を比較することにより、絶対感度が90%に達することを明らかにした。

## 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7件)

- ① Y. Sato, T. Kodama, H. Shiromaru, J. H. Sanderson, T. Fujino, Y. Wada, T. Wakabayashi, Y. Achiba, "Synthesis of polyyne molecules from hexane by irradiation with intense femtosecond laser pulses", CARBON 48, 1673 – 1676, (2010).
- ② T. Sato, T. Majima, K. Hashimoto, K. Hashimoto, Y. Zama, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma, "Microhydration of the methylene blue cation in

an electrospray ion source", Eur. Phys. J. D, in press.

- ③ 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).

- 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).

- ⑤ M. Goto, Y. Yasuda, S. Jinno, T. Takao, K. Hanada, H. Tanuma, T. Azuma, K. Sugiura, H. Shiromaru, and Y. Achiba, "Electron detachment of super-excited porphyrin anions in TMU E-ring" Eur. Phys. J. D43, 65-68 (2007).

- ⑥ S. Jinno, T. Takao, K. Hanada, M. Goto, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, "Storage and mass-selective control of ions in an electrostatic ion storage ring" Nucl. Instr. and Meth. A572 568-579 (2007).

- ⑦ T. Takao, S. Jinno, K. Hanada, M. Goto, K. Oshikiri, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma and H. Shiromaru, "Storage of negative carbon ions in an electrostatic ring", J. Phys.: Conference Series 88 012044 (6) (2007).

[学会発表] (計56件)

- ① 兒玉健, 佐藤祐旭, 城丸春夫, Joseph Sanderson, 藤野竜也, 和田資子, 若林知成, 阿知波洋次「高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による新奇炭素クラスターの生成」第4回分子科学討論会(2010.9, 大阪)

- ② Y. Zama, J. Matsumoto, H. Shiromaru, Y. Achiba, E. Kawaguchi, T. Majima, H. Tanuma, T. Azuma, "Electron detachment of gold cluster anions in an electrostatic ring" XV International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (2010.9, Oaxaca)

- ③ T. Sato, T. Majima, K. Hashimoto, K. Hashimoto, Y. Zama, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma, "Microhydration of the methylene blue cation in an electrospray ion source", XV International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (2010.9, Oaxaca)

④間嶋拓也、川口瑛司、花田勝彦、後藤基、松本淳、城丸春夫、田沼肇、東俊行「静電型イオン蓄積リングを用いた酸素イオン準安定状態の寿命測定」日本化学会第90春季年会(2010.3, 東大阪)

⑤的場史朗、小泉哲夫、城丸春夫、東俊行「T-MCPの絶対感度測定」日本物理学会第65回年次大会(2010.3、岡山)

⑥後藤基、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次、間嶋拓也、田沼肇、東俊行「遅延電子脱離反応を利用した孤立分子イオンの内部エネルギー測定」第3回分子科学討論会(2009.9、名古屋)

⑦後藤基、外川茉実、座間優、間嶋拓也、田沼肇、東俊行、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次“Radiative cooling rate of stored zinc phthalocyanine anions produced by laser desorption”第25回化学反応討論会(2009.6、大宮)

⑧座間優、後藤基、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次、間嶋拓也、田沼肇、東俊行“Spectroscopic studies of methylene blue cations by using an electrostatic ion storage ring”第25回化学反応討論会(2009.6、大宮)

⑨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、船橋)

⑩H. 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 - Charging Molecules: Fundamental Chemical Physics and Analytical Applications - (2008.12, 和光)

⑪H. 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)

⑫A.E.K. Sunden, M. Goto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, H. Tanuma, T. Azuma, J. U. Andersen, S. E. Canton, K. Hansen, “Measurement of absolute cooling rates of fullerene ions in an electrostatic storage ring”, 14th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC XIV) (2008.9 Valladolid, Spain)

⑬後藤基、座間優、兒玉健、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次、間嶋拓也、田沼肇、東俊行「レーザー分光によるフラーレン負イオンの輻射冷却の研究」第2回分子科学討論会(2008.9 福岡) (分子化学会優秀ポスター賞)

⑭城丸春夫 (依頼講演)「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)

⑮山田充子、奥野和彦、城丸春夫、阿知波洋次「6 極イオンガイドとガス流によるイオンの輸送とトラップ」日本化学会 第1回関東支部大会 (2007.9、東京)

⑯町田奈穂、早川謙一、城丸春夫、阿知波洋次「新しい位置有感飛行時間解析システムの構築」原子衝突研究協会第32回研究会(2007.8、東京)

⑰H. Shiromaru, “Storage of negative carbon ions in an electrostatic ring”, XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (2007.7, Freiburg, Germany)

⑱ H. Shiromaru, “Storage and cooling of super-hot porphyrin anions in an electrostatic ring”2nd International Workshop on Electrostatic Storage Devices (2007.6, Stockholm)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ

[http://www.comp.tmu.ac.jp/physchem3/e\\_index.html](http://www.comp.tmu.ac.jp/physchem3/e_index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

城丸春夫 (Shiromaru Haruo)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号: 70196632

### (2) 研究分担者

兒玉健 (Kodama Takeshi)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号: 20285092

奥野和彦 (Okuno Kazuhiko)

首都大学東京・理工学研究科・客員教授

研究者番号: 70087005