

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750021

研究課題名(和文)炭素クラスター・ポリイン負イオンの冷却過程と異性体形成過程の追跡

研究課題名(英文)Observation of isomer formation and cooling processes of carbon chain anions isolated in vacuum

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：周長が異なる二種類の静電型イオン蓄積リングを用いて炭素鎖分子負イオンの冷却過程の構造による違いを調べた。周長約7.7mのTMU E-ringを用いレーザーによりイオンを再加熱することで、炭素鎖分子負イオンではH原子付着の有無により冷却過程に著しい差が現れることを明らかにした。一方1ミリ秒以下の時定数を持つ冷却過程を捉えるため、周長約0.8mの小型イオン蓄積リングを製作中である。電極間の放電や小型化に伴う問題点を解決しイオン蓄積を目指している。

研究成果の概要(英文)：Effect of structure of carbon chain negative ions in cooling process in vacuum was investigated with electrostatic ion storage rings with two different circumferences. By using an ion storage ring with circumference of about 7.7 m, laser-induced electron detachment with delays up to several milliseconds was observed. It was revealed that the terminal hydrogen atom caused a drastic change in the decay profiles. Meanwhile, a tabletop ion storage ring with circumference of about 0.8 m is constructing in order to observe cooling processes up to a few milliseconds. Problems associated with miniaturization and discharge among electrodes are being solved to achieve ion storage with the tabletop ring.

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 静電型イオン蓄積リング

1. 研究開始当初の背景

分子の構造や物性が温度の関数であることはよく知られているが、クラスターの場合にはそれらが温度履歴にも深く関わってくる。クラスターは、主にアーク放電・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。

これまでクラスターの構造異性体の生成過程を研究するために、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った。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る必要がある。このことが実験を困難にしている。

孤立系でのクラスターの生成過程が重要となる例として、宇宙空間における星間分子の進化が挙げられる。これまで宇宙空間で発見された分子の大半は、中性分子であった。2006年に 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、 $C_4H$ 、 $C_8H$ 等の負イオン種の観測や実験が続々と報告された。これらの負イオン生成において、負イオンの準安定励起状態を経由した、中性粒子の電子付着過程・生成した負イオンの電子脱離過程と放射性脱離過程が重要な役割を果たすと考えられている。これらの過程を調べるためには、クラスターの振電状態を特定するとともに、それらの緩和過程を時間の関数として測定する必要がある。

これまで炭素クラスター負イオン ( $C_n^-$ )、ポリイオン負イオン ( $C_nH^-$ ) の分光研究がなされてきた。これらの研究は、レーザーを照射した直後の状態を測定したものであり、その後の時間変化を追跡したものではない。クラスターの温度履歴を追跡するためにはイオンを真空中に捕捉しなければならない。その手法としてイオントラップやイオン蓄積リングが使われている。

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 E-ring) を用いて、これまで炭素クラスター負イオン、ポリイオン負イオンを蓄積し電子脱離による寿命を測定した。その結果、 $C_4H^-$ 、 $C_6H^-$ ではミリ秒より遅い寿命を持つ励起状態は観測されず、それ以外の負イオン種では観測された。それらの励起状態は複数の指数関数を使用してフィッ

ティング可能で複数の励起状態の存在が示唆されることがわかった。また 2009 年度より周長約 0.8 m の超小型イオン蓄積リング ( $\mu E$ -ring) を設計・製作を行っていた。リングの周長が短くなることで周回時間が短くなる。このイオン蓄積リングを用いることで既存のリングで測定することのできなかった 1 msec 以下の励起寿命を持つ状態でも測定が可能となりつつあった。

2. 研究の目的

クラスターは多くの場合高温状態で生成し、その冷却過程がフラレン類を含めたクラスターの幾何構造を決定すると考えられている。しかし、これまでに温度と構造の相関を詳細に検討した研究はほとんどなされていない。既存の周長約 7.7 m の TMU E-ring と約 0.8 m の超小型イオン蓄積リング ( $\mu E$ -ring) を用いて、炭素クラスター負イオン ( $C_n^-$ ) とポリイオン負イオン ( $C_nH^-$ ) の冷却過程を数  $\mu$ sec から数百 msec にわたって追跡する。これら負イオン種の自動電子脱離寿命と冷却に伴う励起スペクトルの変化を追跡することで、 $C_n^- \cdot C_nH^-$ の構造形成機構に関する知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

イオン蓄積リングは、 $10^9$  Pa 台の超高真空中にイオンビームをレーストラック状の軌道を周回させながら蓄積する装置である (図 1)。蓄積途中で負イオンが中性化しても、イオンビームと同じ運動量を持っているので同じ方向に飛行し続ける。リング内の直線部で中性化が起これば、リングの偏向部で軌道は曲げられずに直進する。そこに検出器を置けば中性粒子のみ効率よく検出することができる。この点がイオントラップとの大きな違いである。電子脱離で生じた中性粒子を高感度に検出することができる。さらに、一定蓄積時間後にレーザー光を照射することにより、分子イオンの再加熱を行う。これにより他の実験装置では難しい孤立状態における電子脱離過程および輻射冷却過程の研究が可能である。

実験で用いられた  $C_6H^-$ および  $C_6^-$ イオンは、セシウムスパッタイオン源により生成され 20 keV に加速しリングへ入射した。

TMU E-ring では、msec より長い寿命を持つ成分の測定を行う。これより短い寿命の測定では、イオン源からイオンを蓄積リングに周回させずに直接検出器まで到達するのに

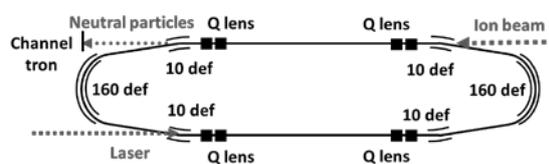


図 1: 静電型イオン蓄積リングの概略図

100  $\mu\text{sec}$  程度必要であるため適さない。そこで、申請者は 2009 年度より周長約 0.8 m の超小型イオン蓄積リング ( $\mu\text{E-ring}$ ) を設計・製作を行っている。リングの周長が短くなることで周回時間が短くなる。したがって、このイオン蓄積リングを用いることで既存のリングで測定することのできなかった 1 msec 以下の励起寿命を持つ状態でも測定を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 超小型イオン蓄積リング ( $\mu\text{E-ring}$ ) については、イオン蓄積に向けて準備・調整を行った。まず、TMU E-ring の 1/10 のサイズとしたことにより電場によるイオンの制御に関するスケージング則から電極間の隙間を 1/10 としつつ TMU E-ring と等しい電圧を各電極に印加する必要がある。これによる放電対策を行った。また、 $\mu\text{E-ring}$  を構成する各電極の据え付け精度向上の対策をトライアンドエラーで行ってきた。同時に、Cs スパッタイオン源と  $\mu\text{E-ring}$  を接続するため前段階として、アルゴン 1 価イオンを用いた  $\mu\text{E-ring}$  の蓄積試験を行うため作動排気機能を持った真空槽を設計した。イオン源からリング内へイオンビームを効率良く輸送できるようシミュレーションを行った。その結果、真空槽内にビーム偏向電極と四重極レンズを設置する必要があることがわかり、それに適したイオン光学系を設計・製作を行った。現在のところ  $\mu\text{E-ring}$  を用いたイオン蓄積には至っていないものの、早急にイオン蓄積に向けた技術的困難を克服し、比較的速い電子脱離過程の観測を目指す。

(2) TMU E-ring を用いた実験では以下のような成果が得られた。

当初、 $\text{C}_6\text{H}^-$  では、イオンをリングに入射後、数 ms にわたり中性粒子が観測された。これは、イオン源で生成直後の高温イオンが自動電子脱離によるものだと考えられる。一方、 $\text{C}_6^-$  では残留ガスとの衝突による電子脱離による中性粒子しか観察されてこなかった。この違いを調べるためには、イオン生成直後の高温状態における電子脱離過程を観測するのが望ましい。しかし、イオン源で生成したイオンを TMU E-ring に導入し不純物イオンを取り除くために 1 ms 程度の時間を必要とするため観察することができない。そこで、リングのレーストラック直線部において、YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) の光をイオンバンチに照射し蓄積中に再加熱を行った。 $\text{C}_6\text{H}^-$  では、レーザー照射後 1-2 ms の時定数で減衰する遅延電子脱離過程が現れた。また、レーザーを照射するまでの蓄積時間を長くすると、時定数が長くなった。一方、 $\text{C}_6^-$  では遅延電子脱離過程の時定数は 100 ms 程度と  $\text{C}_6\text{H}^-$  と比べて非常に短く、蓄積時間を変えても時定数に大きな変化はなかった。この結果から、実験条件の制約でリング入射直後では観測不可能なイオン生成直後の高温状態の自動電子脱離過程を観測できるようになっ

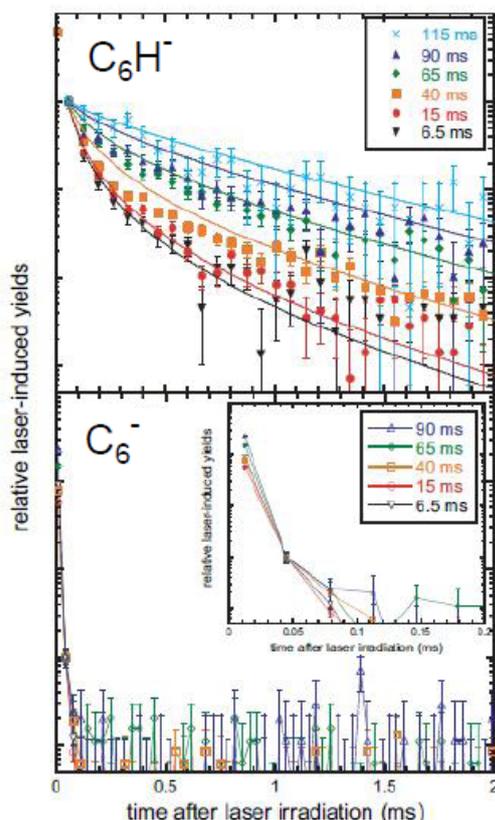


図2 355nm レーザー照射により再加熱された  $\text{C}_6\text{H}^-$ ,  $\text{C}_6^-$  の遅延電子脱離による中性粒子の時間依存性

た (図2)。

この実験結果を考察するため、既に量子化学計算で得られている振動エネルギーから比熱・電子脱離速度・輻射冷却速度を見積り、それらの結果を用いて遅延電子脱離過程のシミュレーションを行った。 $\text{C}_6\text{H}^-$  の場合、レーザー照射後の遅延電子脱離過程の時定数がシミュレーションにより得られた分子内部温度の変化に伴って変化する様子を再現することができ、振動モードを経由した冷却過程の熱統計的な取扱が妥当だとわかった。それに対して、 $\text{C}_6^-$  の場合、実験結果をシミュレーションにより再現することができなかった。このことは  $\text{C}_6\text{H}^-$  の場合と異なり、振動モード以外の冷却過程を考慮する必要があることを示唆している。実際に、 $\text{C}_6^-$  では  $\text{C}_6\text{H}^-$  より低いエネルギーに電子励起状態が存在する。そこで、電子励起状態の寄与を計算したところ、 $\text{C}_6^-$  の場合、 $\text{C}_6\text{H}^-$  と比べて電子励起状態のエネルギーが低いことにより電子励起される確率が大きくなることがわかった。これにより、 $\text{C}_6^-$  では電子励起状態を経由した脱励起により急速な内部エネルギー緩和が起こると考えられる。また、蓄積時間に寄らず遅延電子脱離過程の時定数が一定であったのは、イオン生成直後に速やかに冷却し、リングに蓄積した時には既に温度変化しないためだと考えられる。

以上、本研究では星間分子を含む炭素鎖分

子負イオンにおいて、H原子付着の有無により冷却書いてに著しい差が現れることを静電型イオン蓄積リングとレーザーを組み合わせた実験より明らかにした。

#### 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 4 件)

- ① G. Ito, T. Furukawa, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, T. Majima, M. Goto, T. Azuma, and K. Hansen, “Cooling Dynamics of Photoexcited  $C_6^-$  and  $C_6H^-$ ”, Phys. Rev. Lett. 112, 183001 (2014) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.183001> 査読有
- ② K. Najafian, M. S. Pettersson, B. Dynefors, H. Shiromaru, J. Matsumoto, H. Tanuma, T. Furukawa, T. Azuma and K. Hansen, “Radiative cooling of  $C_7^-$ ”, J. Chem. Phys. 139, 054306 (2013) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4867499> 査読有
- ③ M. Goto, E. Sundén, H. Shiromaru, J. Matsumoto, H. Tanuma, T. Azuma, K. Hansen, “Direct observation of internal energy distributions of  $C_5^-$ ”, J. Chem. Phys. 139, 054306 (2013) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4817196> 査読有
- ④ M. Goto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, Y. Achiba, T. Majima, H. Tanuma, T. Azuma, “Laser-induced thermal detachment of hot, large molecular ions under multiphoton-absorption conditions”, Phys. Rev. A 87, 033406 (2013) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.033406> 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① 河野直子, 松本淳, 古川武, 田沼肇, 東俊行, A. E. K. Sunden, K. Hansen, 城丸春夫「TMU E-ring を用いた  $C_4^-$  の励起スペクトル測定」原子衝突学会第 38 回年会 (2013.11 和光市).
- ② 合田公大, 松本淳, 城丸春夫「 $\mu$ E-ring の製作と真空試験」原子衝突学会第 38 回年会 (2013.11 和光市)
- ③ 稲墻旅人, 松本淳, 城丸春夫, 「レーザー蒸発で生成した  $C_{2n}^-$ ,  $C_{2n}H^-$  の遅延電子脱離の観測」原子衝突学会第 38 回年会 (2013.11 和光市)
- ④ J. Matsumoto, “Construction of a tabletop electrostatic storage ring”, 5th International Workshop on Electrostatic Storage Devices (2013.6. Heidelberg).
- ⑤ G. Ito, T. Furukawa, T. Majima, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, M. Goto, T. Azuma, A. E. K. Sunden, K. Hansen “Fast radiative cooling of  $C_6^-$  revealed by ion storage experiments” 第 30 回化学反応討論会(2013.6 仙台) .

- ⑥ K. Gouda, J. Matsumoto, H. Shiromaru, “Construction of  $\mu$ E-ring”第 30 回化学反応討論会(2013.6 仙台) .
- ⑦ 後藤基, 松本淳, 城丸春夫, 伊藤源, 古川武, 田沼肇, 東俊行, A. E. K. Sunden, K. Hansen 「イオン蓄積実験で観測される  $C_5^-$ ,  $C_6^-$ ,  $C_6H^-$  のサイズ特異的冷却過程」日本化学会第 93 春季年会 (2013.3, 滋賀)
- ⑧ 伊藤源, 村川卓也, 後藤基, 松本淳, 古川武, 間嶋拓也, 田沼肇, 城丸春夫, 東俊行「静電型イオン蓄積リングを用いた  $C_6H^-$ ,  $C_6^-$  のレーザー誘起遅延電子脱離過程の観測」日本物理学会第 68 回年次大会 (2013.3, 広島) .
- ⑨ 後藤基, A. E. K. Sunden, K. Hansen, 座間優, 松本淳, 城丸春夫, 伊藤源, 田沼肇, 東俊行「レーザー誘起遅延電子脱離反応を利用した  $C_5^-$  炭素クラスター負イオンの輻射冷却過程の観測」日本物理学会第 68 回年次大会 (2013.3, 広島) .
- ⑩ 松本淳, 合田公大, 城丸春夫「卓上静電型イオン蓄積リングの作製」日本物理学会第 68 回年次大会 (2013.3, 広島) .
- ⑪ J. Matsumoto, H. Shiromaru, “Development of a portable electrostatic ion storage ring in TMU”, The 19th International Mass Spectrometry Conference (2012.9, 京都)
- ⑫ 松本淳, 合田公大, 城丸春夫「卓上静電型イオン蓄積リング ( $\mu$ E-ring) の製作」第 6 回分子科学討論会 (2012.9, 東京)
- ⑬ 松本淳, 合田公大, 城丸春夫「卓上静電型イオン蓄積リング ( $\mu$ E-ring) の現状」原子衝突学会第 37 回年会 (2012.7, 東京)

[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]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO, Jun)

首都大学東京大学院・理工学研究科分子物質化学専攻・助教

研究者番号：10443029

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし