

1A05

磁場閉じ込め型負グロー放電および“ホローアノード”放電をイオン源として用いた負イオンのサブミリ波分光

(Dept. Chemistry and Dept. Physics and Astronomy, U. of Waterloo) ○天竺 堯義

これまでに、Photodetachment Spectroscopy によって 数多くの負イオンが研究されているが、負イオンの高分解能分光による検出は陽イオンに比べても格段に難しい。それでも1980年代の中ごろには赤外分光によって幾つかの負イオンが検出された。詳しくはここでは述べないが、例えば、Hirotaによる総説¹を参照していただきたい。

3年ほど前に、Harvard 大のMcCarthy、Thaddeus らのグループによって、マイクロ波・ミリ波領域での負イオンの分光に大きな進展がもたらされた。McCarthy らは C_6H^- のマイクロ波・ミリ波スペクトルをはじめて観測するのに成功し²、KawaguchiらによってIRC+10216星周雲中で観測されていた一連の未同定線^{3,4}が C_6H^- によるものであることを確立した。彼らは立て続けに、 CN^- 、 C_2H^- 、 C_4H^- 、 C_8H^- 、 C_3N^- の検出に成功した。このうち、 C_6H^- に加えて、 C_4H^- 、 C_8H^- 、 C_3N^- はTMC-1、IRC+10216などで検出されている。さらに、最近、 C_5N^- がIRC+10216 で同定されたと報告されているが、実験室では未同定である。

Harvard 大グループは放電超音速ジェット、あるいはグロー放電をイオン源としてこれらの負イオンを検出した。Waterloo では、負イオン源として種々の放電管を試し、陽イオン源として優れていることが知られている磁場閉じ込め型負グロー放電(Extended Negative Glow Discharge)が負イオン源としても優れていることを示した。また、新しいタイプの放電であるホローアノード放電を試み、これが負イオン源として有効であることを見出した。これらの放電を用いて、 CN^- 、 C_2H^- 、 C_4H^- のサブミリ波スペクトルを容易に観測することができ、結果は既に公表されている⁵。本研究では、主として、 C_3N^- について述べる。

Waterloo のサブミリ波装置は4本の後進行波管 (BWO) を用い260–890 GHz の範囲で測定が可能である。イオンの測定には、通常の周波数変調に加えて、低周波数の磁場あるいは放電変調をかける。放電管は液体窒素温度まで冷却可能である。ホローアノード放電はこれまで使われたことがないと思われるので、放電セルの概略を図1に示す。ホローカソードと同じ構造であるが、放電の極性が違う。 C_3N^- はいずれの場合も、 C_2N_2 、 C_2H_2 混合気体をアルゴンバッファーガスに混ぜて放電した。 C_2N_2 最適圧力は0.3– 1 mTorr、 C_2H_2 の最適圧力は~ 2mTorr、Ar の圧力は大体12– 15 mTorr である。放電電流はExtended Negative Glow, Hollow-anode 放電いずれの場合も、5– 10 mA である。放電管外壁の温度は-40– -60 °C に冷却した。図2はホローアノード放電で観測した、 C_3N^- の吸収線の一例である。周波数変調と放電変調の二重変調法を用い、1 MHz/s の掃引速度で10回積算した結果である。Thaddeus^{6,7} らは $f=39-38$ 遷移(378264 MHz)まで全部で15 本の回転遷移を測定しているが、本研究ではサブミリ波領域で $f=52-51$ 遷移(504183 MHz)まで測定領域を広げた。表1に求められた回転定数を示す。

Harvard グループの用いた放電反応と我々の放電反応には顕著な違いが幾つかある。まず第一に、Harvard の実験では、 C_2N_2 と C_2H_2 からは C_3N^- は観測できなかった。そのため、 HC_3N を用いたとある。Waterloo の実験では、Extended Negative Glow, Hollow-anode いずれの場合も HC_3N が放電生成物として非常に強く観測された。第二に、Harvardでは対応するフリーラジカル、 C_3N が

十分強く観測されているが、Waterlooの実験では負イオンの観測ができる程度の積算（もちろん磁場はかけないで）では全く観測にかからなかった。我々の放電中では HC_3N の生成反応は良く知られている中性反応



である。 C_3N^- は HC_3N の解離性電子付着反応によって生成すると考えられる。また、 HCCNC も HC_3N の約1/100程度の強度で観測された。この分子も (1) の反応で生成したものと思われる。さらに、 HNC_3 も HC_3N の1/10000程度の強度で観測されたが、この分子は HC_3NH^+ の解離性再結合反応によって生成したものと思われる。

これまでにマイクロ波、サブミリ波領域で検出された負イオンは二原子分子あるいは大きな双極子モーメントを持った直線分子である。 HCO_2^- , CH_2CN^- , CH_3CC^- などを検出するためには、感度を少なくとも一桁、できれば二桁上げる必要がある。これは容易なことではないが、誰かが成し遂げなければならぬ。

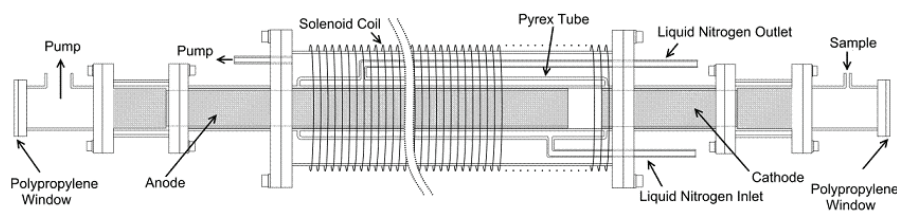


図1. ホローアノード放電管。アノードの長さは170cm、カソードの長さは10cmである。アノードとカソードの間のギャップは7cmである。放電管の内径は32mmである。

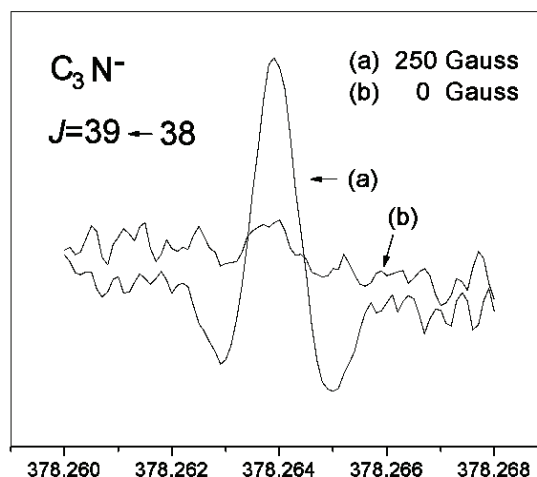


図2. ホローアノード放電によって生成した C_3N^- の吸収線の一例。

表1. C_3N^- の分子定数

	This work	McCarthy, Thaddeus
B/MHz	4851.62155(27)	4851.62153(17)
D/Hz	686.06(16)	685.78(9)
$H/\mu\text{Hz}$	98.(30)	
eQq/MHz	-3.2483(72)	-3.248(5)

The numbers in parentheses indicate one standard deviation to the last significant digits.

¹E. Hirota, *Chem. Rev.* **92**, 141 (1992); *Annu. Rep. Sect. C. Phys. Chem.* **91**, 3 (1994); *Annu. Rep. Prog. Chem. Phys. Sect. C.* **96**, 95 (2000)

²M. C. McCarthy et al, *Ap. J.* **652**, L141 (2006)

³K. Kawaguchi et al, *Publ. Astron. Soc. Japan*, **47**, 853 (1995)

⁴K. Aoki, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 55 (2000)

⁵T. Amano, *J. Chem. Phys.* **129**, 244305 (2008)

⁶P. Thaddeus et al, *Ap. J.* **677**, 1132 (2008)

⁷M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **129**, 054314 (2008)