

高温炭素分子イオンの分光と冷却過程

(首都大院理工¹, イエテボリ大学², 理研³) Klavs Hansen^{1,2}, Erika Sundén², 後藤基², 座間優¹, 松本淳¹, 〇城丸春夫¹, 阿知波洋次¹, 伊藤源¹, 田沼肇¹, 東俊行^{1,3}

【序】9量体までの炭素クラスターは直鎖構造が優先的であり、環状構造が出現する10量体以上でも直鎖クラスターは相当量存在すると考えられている。鎖状・環状の異性化障壁が高いため、最終的な構造を決定する因子は内部温度の履歴であり、従ってクラスター生成場の温度や密度だけでなく、その冷却過程も重要である。真空中で機能する冷却過程には蒸発（解離・脱離・イオン化）と輻射冷却があるが、クラスターの温度が比較的低ければ蒸発は起こらず、効率の悪い輻射冷却が支配的になる。今日では、輻射冷却のような遅い過程を孤立系で観測するために、イオントラップや静電型イオンビーム蓄積装置を用いたいくつかの手法が提案されている[1]。

一方、直鎖炭素クラスターの両端または片側が水素等で終端された直鎖炭素分子（ポリイン）も、長尺の化学種が確認されており、例えば HC_nH は $n=26$ までマクロ量の生成が確認されている[2]。ポリイン類は星間分子としても良く知られており、最近では負イオン (C_nH^- ; $n=4, 6, 8$) が発見されて大きなニュースになった[3]。星間空間で重要となる電子との2体衝突による負イオン生成においては、電子付着で生成する過剰エネルギーが、電子放出（または解離）でなく輻射冷却によって消費される必要があり、両者の速度定数の比が負イオン生成効率を支配すると考えられている。

本研究では、首都大の静電型イオン蓄積リング（TMU E-ring）に直鎖炭素分子類の負イオンを周回させ、輻射冷却および電子脱離過程の観測を行った。

【実験】 C_5^- 、 C_6^- はグラファイトのレーザーアブレーションにより、 C_4^- およびポリイン負イオン C_nH^- ($n=4, 6, 8$)はセシウムスパッタイオン源で生成した。イオンを15-20keVに加速し、TMU E-ringに打ちこんで周回させた。目的物以外のイオン種を、周回に同期したパルス偏向電場により除去した後、リング直線部においてOPOレーザーを合流させ、電子脱離した中性粒子を検出して負イオンの寿命測定・分光を行った。中性粒子収率のレーザーフルエンス依存性を随時測定し、1光子吸収による反応であることを確認した。なお中性粒子は負イオンの電子脱離または解離により生成するが、今回はしきいエネルギーが低い電子脱離が主に寄与していると仮定して議論を進める。

【炭素クラスター負イオン】リングに蓄積した C_4^- の電子脱離励起スペクトルを図1に示す。 C_4^- の電子親和力は3.88eV (~319nm)であり、イオンが冷えていれば1光子吸収による脱離は起こらない。つまりこの波長領域で得られた信号は、イオンが高温であるために出現したものである。700nm近傍を中心としたブロードなバンドは蓄積時間によらず観測されている。500nmより短波長側では、蓄積に伴い信号強度が減少しており、これは輻射冷却の効果と考えることができる。同様の結果は図2に示

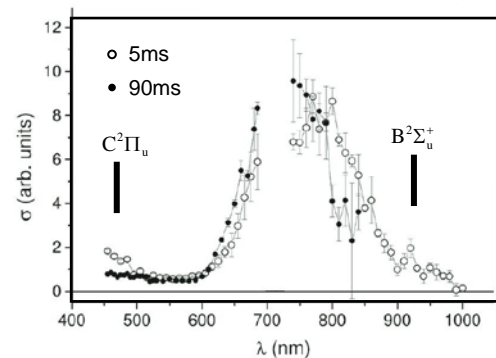


図1 C_4^- のレーザー誘起電子脱離の励起スペクトル。使用したOPOレーザーの特性に起因する710nm周辺のデータの欠損のため、その両側の信号強度は任意にスケールしてある。

す C_6^- の励起スペクトルでも得られている。 C_6^- の電子親和力は 4.18eV (~296nm) であり 1 光子過程による信号は高温イオンによるものである。 C_4^- の場合と同様、蓄積に伴う短波長側における信号の減衰は輻射冷却によるものと考えられるが、600nm 近傍のバンドは長寿命である。 C_4^- 、 C_6^- について可視領域に観測されるバンドの位置は、図中に示した既知の吸収波長とは一致せず、高温クラスター固有の吸収であると思われる。これらのバンドは異性体（環状炭素クラスター）による可能性もあり、スペクトルの帰属は今後の重要な課題である。

イオン蓄積リングでは特定の寿命の遅延過程を選択的に測定することができるため、内部エネルギーが特定の領域（窓）にあるイオンを選択的に検出できる。1 光子吸収により内部エネルギーがその窓に入る収率を、励起光のエネルギーの関数として測定すれば、イオンの内部エネルギーの分布を知ることができる。様々な蓄積時間において得られた C_5^- の内部エネルギー分布を図 3 に示す。イオン入射 6ms 後から 48ms 後までで、輻射冷却により内部エネルギーが減少する様子をはっきりと見る事ができる。この結果から、生成直後の内部エネルギーが、脱離しきい値 (2.84eV) と同程度またはそれ以下であったイオンが蓄積されていたことがわかる。

【ポリリン負イオン】 C_nH^- の周回中に生成した中性粒子の蓄積時間依存性を図 4 に示す。短寿命成分は準安定励起状態の自動電子脱離、長寿命成分は残留ガスとの衝突による電子脱離による信号と考えられる。減衰曲線は 1 成分の指数関数ではないが、全体としては明らかに炭素鎖長の増大とともに準安定励起状態の寿命が短くなっている。また観測される準安定種の分率は鎖長とともに減少する。

電子脱離しきいエネルギー近傍については、以下の速度定数が理論計算により提案されている [4]。

自動電子脱離 : $k_d(C_4H^-)=7.36 \times 10^3 s^{-1}$, $k_d(C_6H^-)=2.97 \times 10^2 s^{-1}$

輻射冷却: $k_r(C_4H^-)=7.46 \times 10^2 s^{-1}$, $k_r(C_6H^-)=1.30 \times 10^3 s^{-1}$

輻射冷却の速度はサイズとともに大きくなるが変化は数倍程度であり、一方電子脱離の速度定数は C_4H^- と C_6H^- で 5 桁の違いがある。実験結果は部分的にこの予想と一致するが、 C_6H^- の自動電子脱離がほとんど観測されないという予測とは異なっている。しきい値 (3.8eV) から離れたエネルギーを持つイオンの寄与が大きいと思われる。

[1]E. Sunden et al., PRL 103, 143001 (2009). [2] K. Inoue et al., Carbon 48, 4209 (2010). [3] M. Agúndez et al., A&A 478, L19–L22 (2008), N. Sakai et al., AJ 673, L71(2008), M. C. McCarthy et al., AJ 652, L141 (2006), Y. Kasai et al., AJ 661, L61 (2007), N. Sakai, AJ 667, L65 (2007), S. Brünken et al., AJ 664, L43 (2007). [4]E. Herbst, Y. Osamura, AJ 679, 1670 (2008).

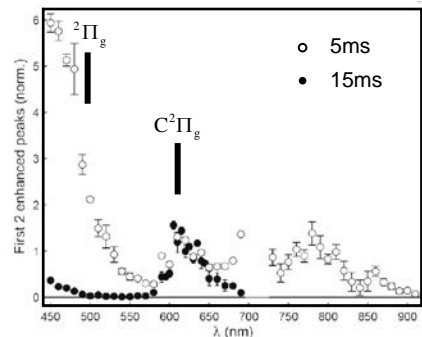


図 2 C_6^- のレーザー誘起中性粒子生成反応の励起スペクトル

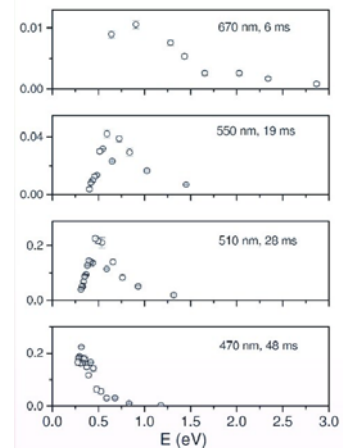


図 3 C_5^- の内部エネルギー分布の蓄積時間依存性

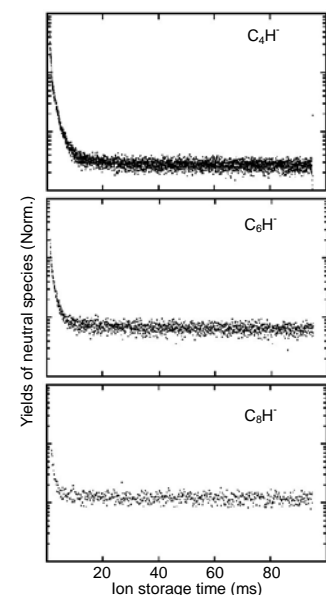


図 4 C_4H^- 、 C_6H^- 、 C_8H^- の準安定状態の減衰曲線。