

平成 30 年度 修士論文

多環芳香族炭化水素負イオンの  
光電子脱離

2019 年 1 月 10 日

首都大学東京大学院 理工学研究科  
物理学専攻 原子物理実験研究室

17879315 栗山 みさき

# 概要

宇宙空間など、周りに他の物質が何もない孤立環境下の分子は、周りとの相互作用がないため固体や気体中の分子とは異なり、衝突によるエネルギー移動ではなく振動輻射が主な冷却過程となる。こうした孤立環境における分子の冷却過程は、原子分子物理学における興味だけでなく、星間分子の生成機構を知る上でも重要な事象だと考えられている。中でも負イオンは、二体衝突による生成の際に過剰エネルギーを電子放出で消費できるため、分子の成長に有利である。一般に、孤立環境にある高温、すなわち大きな内部エネルギーを持つ分子負イオンは、電子脱励起による蛍光放出および分子振動の脱励起による赤外光放出の二種類の過程によって自らの内部エネルギーを放出し、冷却される。さらに、内部エネルギーが電子脱離しきい値 ( $E_{th}$ ) を超えた負イオンについては、電子励起準位が  $E_{th}$  以下にない場合は内部エネルギーによらず電子脱離が起こり、ある場合でも内部エネルギーによって電子脱離することが可能であるが、この場合には振動輻射冷却と電子脱離が競合するため電子脱離が遅延して起こる。

本研究では、孤立環境下におかれた多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) の冷却過程に注目した。多環芳香族炭化水素類は星間分子の有力な候補であり、星間フラワーレンの生成など、分子進化において重要な役割を果たしていると考えられている。実験には、典型的な PAH 分子であるテトラセン負イオン ( $C_{18}H_{12}^-$ ) およびペンタセン負イオン ( $C_{22}H_{14}^-$ ) を用いた。 $E_{th}$  は電子親和力と等しく、それぞれの分子の値は 1.067 eV と 1.392 eV である。また、これに対応する光の波長はそれぞれ 1162 nm と 891 nm である。

実験装置は、首都大学東京の静電型イオン蓄積リング (TMU E-ring) を用いた。TMU E-ring はレーストラック型のイオン蓄積装置で、装置内部は 10<sup>-8</sup> Pa 以下の超高真空に保たれており、残留ガスなど粒子との衝突が少ないため秒程度の長時間にわたるイオン蓄積が可能である。レーザーアブレーションイオン源で負イオンを生成し、電場でおよそ 15 keV まで加速して TMU E-ring 内に入射した。一定蓄積時間後、赤外波長領域のレーザー光を周回する負イオンに照射し、 $E_{th}$  以上の内部エネルギー状態に励起されて電子脱離にて生じる中性粒子を、中性粒子検出器 (MicroChannel Plate, MCP) により検出した。

両方の負イオンにおいてレーザー誘起中性粒子収量の波長依存性を測定した結果、テトラセン負イオンとペンタセン負イオンの明らかな違いが確認できた。 $E_{th}$  以下に光学遷移許容な電子励起準位があるペンタセン負イオンは  $E_{th}$  以下に対応する波長領域でもレーザー励起による信号、すなわち中性粒子収量の増加および減衰の数周にわたる減衰 (遅延成分) が確認された。対して、未だ実験的に吸収がみつからないテトラセン負イオンでは  $E_{th}$  付近および以下に対応する波長領域で収量の増加は現れず、直接脱離のみが観測された。また、ペンタセン負イオンにおいて、レーザーを照射するタイミングを 6.4 ms から 90.9 ms の範囲を 10-15 ms 刻みで変えて、蓄積時間依存性も測定した。これをレーザー波長 900 nm から 1020 nm の範囲で 30 nm ごとに行った。短波長では 70 ms 付近にピークがあり、どの蓄積時間でも励起できた。しかし、長波長になるにつれて蓄積時間が短い方にピークが寄ってきて、遅いところでは励起できないことが確認でき、内部エネルギー分布の時間変化が観測された。波長をエネルギーに換算すると、900 nm = 1.378 eV と 1020 nm = 1.216 eV となり、ピークがおおよそ 70 ms から 15 ms に移動していることから、0.162 eV に相当する内部エネルギーが

50-60 ms で減少していることが明らかになった。さらに，中性粒子収量の減衰から，それぞれの冷却過程を考察した。テトラセン負イオンにおいて，蓄積時間を  $t$  とするとイオン入射後の中性粒子収量の減衰が  $1/t$  に比例して，power law に従うことから自動電子脱離が起きていることが分かった。一方，ペンタセン負イオンの減衰はテトラセン負イオンよりも速い冷却過程であることが分かった。また，テトラセン負イオンは減衰が落ち着いた後も残留ガスとの衝突による中性粒子の信号がある程度検出されるのに対し，ペンタセン負イオンはほとんど検出されない。したがって，ペンタセン負イオンの衝突電子脱離断面積は小さく，一度負イオンが生成されると壊れにくいということが明らかになった。これはテトラセンよりもペンタセンの電子親和力が大きいことを考えると，妥当な結果である。

# 目次

1	序論	6
1.1	はじめに	6
1.2	これまでの研究	6
1.3	実験対象	7
2	原理	8
2.1	分子の内部エネルギー	8
2.2	分子の冷却過程	9
2.3	孤立分子の冷却過程	11
2.3.1	電子脱離	12
2.3.2	振動輻射冷却	13
2.3.3	再帰蛍光放出	14
3	実験方法	15
3.1	実験装置	15
3.2	イオン入射系	17
3.3	蓄積系	18
3.4	励起用レーザー系	22
3.5	検出系	24
3.6	操作タイミング	26
4	実験結果と解析	28
4.1	テトラセン	28
4.1.1	質量同定	28
4.1.2	レーザー励起	29
4.2	ペンタセン	33
4.2.1	質量同定	33
4.2.2	レーザー励起	34
5	考察	38
5.1	減衰の解析	38
6	まとめ	42



# 1 序論

## 1.1 はじめに

真空中のように周囲と相互作用のない，孤立した環境におかれた高温分子の冷却過程は，一分子のエネルギー散逸機構を議論する上で重要であるばかりではなく，宇宙空間での分子合成進化など多くの他分野にも関係する興味深い事象である．固体や液体中にある分子と，周りに何の物質もない孤立環境下にある分子では，エネルギー放出の過程，つまり冷却過程が異なっている．宇宙空間も孤立環境であるため，分子は固体や液体中とは異なるふるまいをする．

## 1.2 これまでの研究

1937 年，宇宙で初めて CH が発見された [1, 2]．その後も次々と星間分子は発見されたが，負イオンはなかなか発見されなかった．これまで，宇宙空間などの孤立環境において，二体衝突などによって生成された高温な，すなわち大きな内部エネルギーを持つ分子の冷却機構としては，振動輻射冷却と電子脱離の 2 つの競合によるとされてきた．電子脱離は振動輻射冷却に比べて速い過程であるため，星間空間など，孤立環境下において負イオンが安定に存在する事は難しいと考えられており研究がなされていなかった．ところが 2006 年に，星間空間において初めて  $C_6H^-$  という分子負イオンが電波望遠鏡による回転スペクトル線測定から発見された [3]．この発見をきっかけに，負イオンの研究がイオン生成に関する様々な分野で盛んにおこなわれるようになった．

また，低エネルギー電子励起状態を持つ分子の場合には，再帰蛍光（あるいはポアンカレ蛍光）の放出によって冷却される過程が存在し得ることが理論的には約 30 年前から指摘されていたが，実験には孤立環境中で長時間イオンを蓄積できる装置が必要であり，実験による確認は困難であった．1979 年には赤外多光子誘起の蛍光観測によってその存在が示唆された [4] が，後にその観測は否定されている．

近年では孤立環境を長時間保つことができ，高感度の検出系をもつイオン蓄積リングやイオンビームトラップが再帰蛍光放出の有効な観測の手段となっている．首都大学東京にある TMU E-ring は，デンマークの Aarhus にある ELISA (1997 年)，日本の高エネルギー加速器研究機構 (KEK) にある ESRING (2001 年) に次ぐ 3 番目 (2003 年) に建設された静電型イオン蓄積リングである．再帰蛍光放出の研究に関しては，これまで首都大学東京や他のグループによって，イオン蓄積リングやイオントラップ中の炭素鎖負イオン  $C_6^-$  やアントラセン正イオン  $C_{14}H_{10}^+$  が再帰蛍光放出によって冷却されていることが実験的に確かめられた [5, 6] 他，負イオンが電子脱離するしきい値以下の幅広いエネルギー領域における再帰蛍

光放出過程の測定 [7] や、再帰蛍光放出過程によって放出される光の直接観測にも成功している [8].

### 1.3 実験対象

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) は星間分子の有力な候補である。未同定の赤外放射のいくつかの特徴が芳香族化合物の伸縮・回転モードと一致しているため、PAH 分子を含む複雑な混合物の存在が考えられている [9]. そのため、PAH 分子類は星間フラレーンの生成など、分子進化において重要な役割を果たしていると考えられている。また化学進化の過程で分子雲内の PAH 負イオンが電子よりも豊富に存在する場合があります、その後の様々な分子の生成過程に大きな影響を及ぼす可能性が理論的に指摘されている [10].

宇宙における物質進化の理解において、PAH 分子負イオンが果たす役割を研究することは有意義であると考え、本研究では一般的な PAH 分子であるテトラセン負イオン ( $C_{18}H_{12}^-$ ) とペンタセン負イオン ( $C_{22}H_{14}^-$ ) を研究対象とし、冷却過程について考察を行った。

## 2 原理

### 2.1 分子の内部エネルギー

孤立空間において、分子や電子の衝突などによって生成された負イオンは、高温状態、すなわち高い内部エネルギーを持つ高振動状態にある、その冷却過程としては、光子を放出し自らの内部エネルギーを失う輻射冷却過程が一般的であるが、負イオンの場合は電子脱離によって中性粒子となる過程も考えられる、孤立空間で負イオンが安定に存在するためには、電子脱離する前に輻射冷却によってエネルギー的に安定になる必要がある。よって負イオンの生存を議論するには、負イオンが持つ冷却過程の速度が重要となる。

蓄積リングの実験では孤立した分子イオンの集団を扱っている。イオン源で生成した直後の高温なイオン集団は熱統計則に従う広い内部エネルギー分布を持ち、横軸をイオンの内部エネルギー、縦軸を分布中に存在するイオンの割合としてこの分布を描くと図 2.1 のようになる。

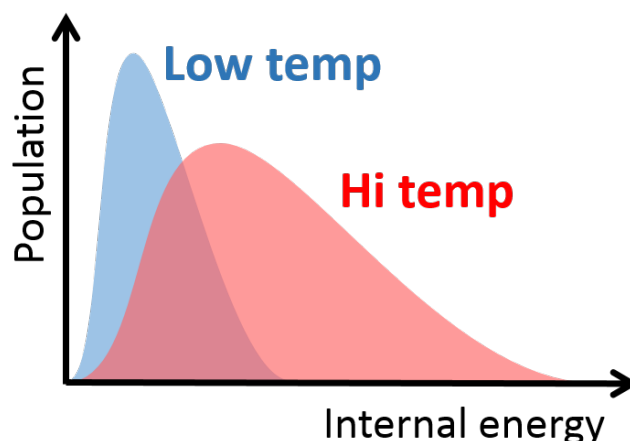


図 2.1 孤立分子系の内部エネルギー分布。高温であるほど広がった分布となる

より具体的に言うと、内部エネルギー分布は「単位エネルギーあたりの状態の数」を表す状態密度と「あるエネルギーにおける状態の占有率」を表すボルツマン因子の積、すなわちボルツマン分布で表される (式 2.1)。

$$g(E) = \rho(E)\exp(-\beta E) \quad (2.1)$$

分子の持つ内部エネルギーは、電子励起エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギーの 3 つに分けることができる。それぞれの準位間隔は、電子準位が eV オーダー、振動準位が meV オーダー、回転準位が  $\mu\text{eV}$  オーダーである。これを図であらわすと、図 2.2 のように



なる．このうち回転準位はエネルギーが小さい上に，角運動量の保存則から分かるように光子放出による冷却が非常に遅いので，今回の研究では考慮しないこととする．

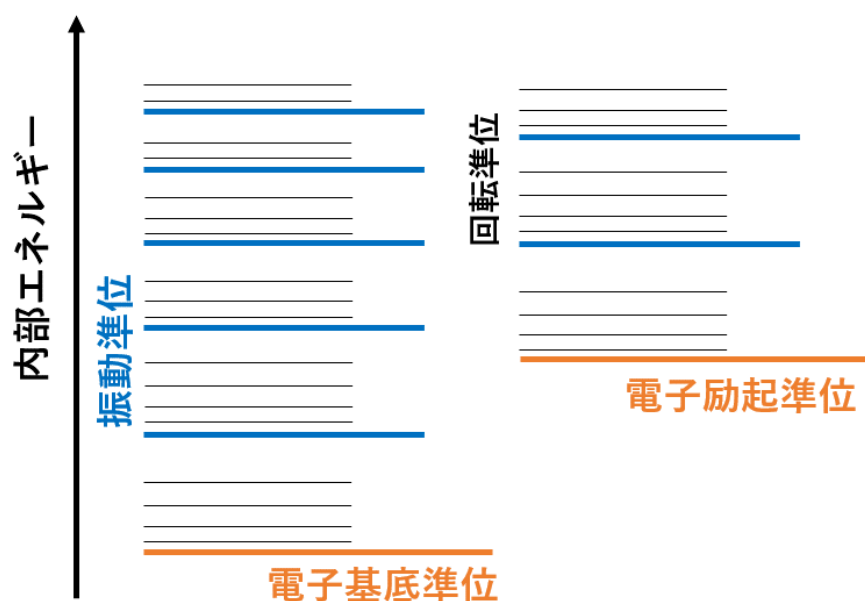


図 2.2 エネルギー準位図

## 2.2 分子の冷却過程

分子が光吸収などでエネルギーを得て励起状態になったとき，基底状態に戻るにはいくつかの過程が存在する．

まず，固体や液体中の分子について考える．図 2.3 に，基底状態が一重項状態である分子の様々な冷却過程を，ヤブロンスキー図を用いて示した．電子準位は太線で，振動準位は細線で表した．（図 2.3）

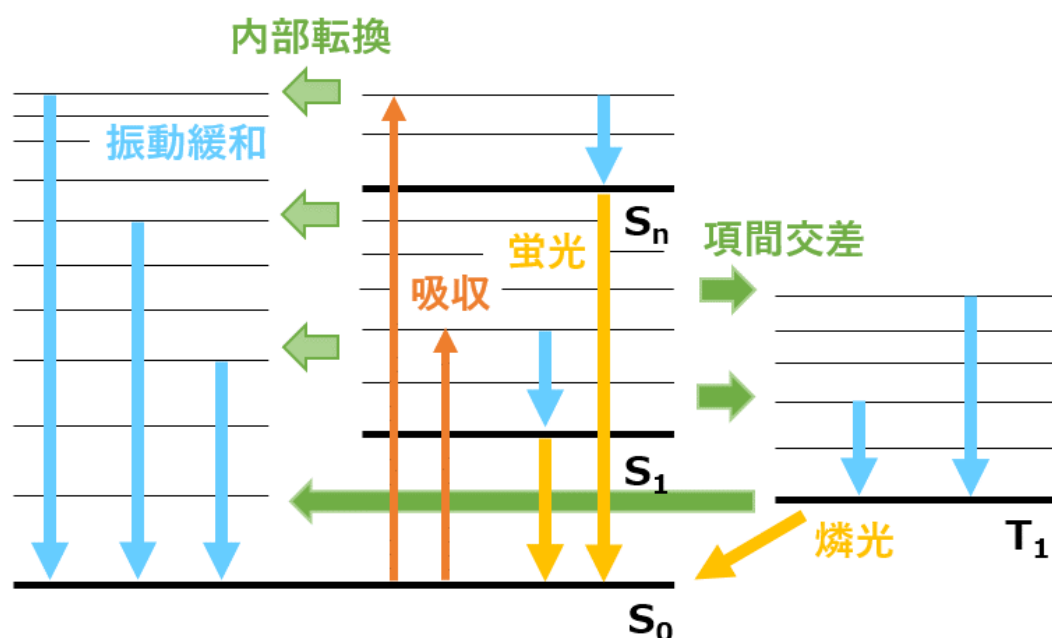


図 2.3 分子の冷却過程

固体や液体中の分子は、分子間相互作用により振動しながら冷却される。これは振動緩和と呼ばれ（図 2.3：水色の線）、ps 以下の非常に速い遷移である。そのため振動励起状態にある分子は直ちに振動基底状態まで遷移する。

その後電子励起状態にある分子は、より低い電子準位の高振動準位へと遷移する。これは同じ多重度間では内部転換、異なる多重度間では項間交差と呼ばれる（図 2.3：緑色の線）。内部転換は、分子が蓄えているエネルギーを失うことなく電子励起状態から電子基底状態の高振動励起状態へと遷移する過程である。振動エネルギーは全ての振動モードへ再分配（振動再分配）され、最終的に光のエネルギーはすべて振動エネルギー（内部エネルギー）へと変換されるため、転換の前後での内部エネルギーの総和は等しくなっている。振動再分配は一般的には ps オーダー以下の遷移速度をもつ速い遷移であり、 $S_0$  状態の振動基底状態への緩和は赤外放出によってのみ可能になる。また、項間交差も蓄えているエネルギーを失うことなく、異なる多重度の電子基底状態の高振動励起状態へと遷移する。光子を放出（燐光）、もしくは再び項間交差により電子基底状態の高振動励起状態へと遷移する。いずれの場合も  $S_0$  状態と  $T_1$  状態のマッチングが必要で、一般的には大きな寄与はないと考えられる。

この他に、光の放出による冷却過程も存在する。同じ多重度間では蛍光、異なる多重度間では燐光と呼ばれる（図 2.3：黄色の線）。蛍光の寿命は ns から数 100ns であることが多く、急速に内部エネルギーが減少する。

## 2.3 孤立分子の冷却過程

次に、真空中など分子の周りに相互作用するものが無い場合を考える。このような孤立環境下では分子同士の衝突などが無いため、振動励起状態にある分子は赤外線を出すことで振動基底状態まで冷却される。しかし、この遷移は先ほどの振動緩和と比べると遅く、ms オーダーのゆっくりした遷移である。この場合、内部転換のほうが遷移速度が大きくなるため、振動緩和の前に内部転換が起こる (図 2.4 左)。

また、内部転換の逆過程として逆内部転換がある。これは内部転換の逆過程であり、振動励起状態から電子励起状態への遷移を指す。内部転換と同様に起こる遷移であるが、その遷移速度は詳細釣り合いの原理より、遷移前と遷移後の状態密度の比によって決定される。

逆内部転換後の電子励起状態から電子基底状態まで遷移する際に放出する蛍光が、振動緩和より速い遷移速度をもつとき、蛍光が放出される。時定数は  $\mu\text{s}$  から ms オーダーである。この蛍光を再帰蛍光と呼ぶ (図 2.4 右)。

本研究では分子振動を調和振動で近似しており、このとき振動エネルギーは複数の振動モードで書き表される。よって振動エネルギーが高くなれば、複数の振動モードのより多くの組み合わせで振動エネルギー書き表せるようになり、状態密度が大きくなる。したがって等しい内部エネルギーを持つ 2 つの電子準位があるとき、電子準位が低いほうが振動準位密度は大きくなり、一般的に平衡状態の分子は振動励起状態を取る場合が多い (図 2.5 左)。再帰蛍光は、電子励起状態が電子脱離しきい値に比べて低エネルギーであり、電子励起状態の状態密度が大きいために起こりやすい (図 2.5 右)。

また、電子が電子脱離しきい値以上のエネルギーを持ったときには電子脱離が起こる。

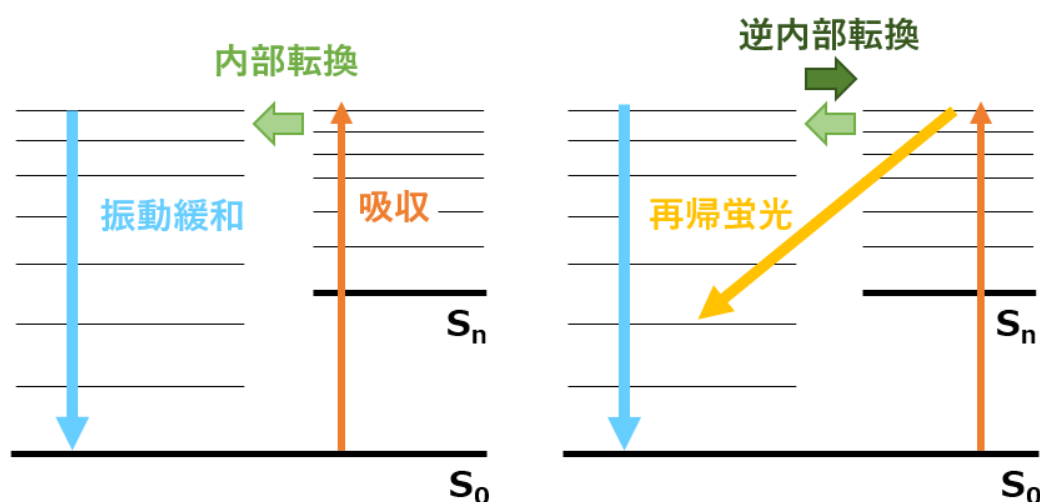


図 2.4 分子の冷却過程 逆内部転換と再帰蛍光

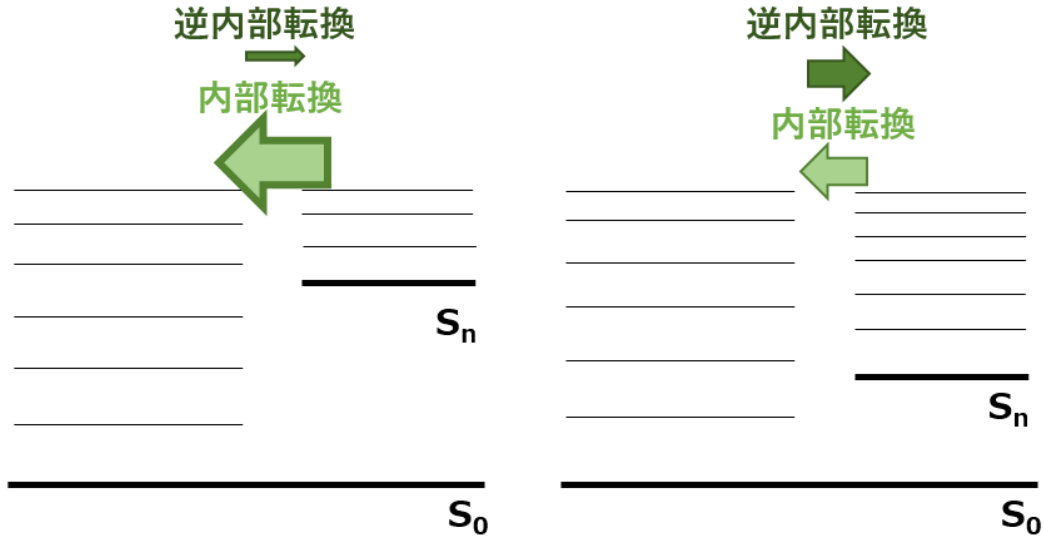


図 2.5 内部転換と逆内部転換

したがって，テトラセン負イオンとペンタセン負イオンの冷却過程について，電子脱離過程，振動緩和過程，再帰蛍光放出過程が考えられる．それぞれの詳細を記す．

### 2.3.1 電子脱離

前述したように，分子の内部エネルギーが電子脱離しきい値を超えた場合，電子脱離が起こる．テトラセン負イオン ( $C_{18}H_{12}^-$ ) とペンタセン負イオン ( $C_{22}H_{14}^-$ ) それぞれの電子脱離しきい値は 1.067 eV, 1.392 eV である [11]．

電子脱離速度  $k_d[s^{-1}]$  は以下の式で表せる [12]．

$$k_d(E) = \frac{2m_e}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{E-E_{th}} \epsilon \sigma(\epsilon) \frac{\rho_{neutral}(E - E_{th} - \epsilon)}{\rho_{anion}(E)} d\epsilon \quad (2.2)$$

ここで，初めの 2 は電子のスピン多重度， $m_e$  は電子の質量， $E_{th}$  は電子脱離しきい値， $\epsilon$  は脱離した電子のエネルギー， $\sigma(\epsilon)$  はその電子の反応断面積， $\rho_{neutral,anion}$  はそれぞれ中性粒子，負イオンの状態密度である．すなわち  $\rho_{neutral}(E - E_{th} - \epsilon)/\rho_{anion}(E)$  の部分は電子脱離前と後の比を表している．

反応断面積  $\sigma$  には，詳細釣り合いの原理より電子脱離の逆過程である電子捕獲断面積  $\sigma_c$  を用いる．

電子捕獲断面積  $\sigma_c$  にはイオンと分子の反応断面積であるランジュバン断面積を用いる．ランジュバン断面積は中性分子の分極率を  $\alpha$  とすると以下の式で表される．

$$\sigma_c = \pi \left( \frac{2\alpha e^2}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.3)$$

ここで,

$$\sigma_0 \equiv \pi(2\alpha e^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

と定義すれば,

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_0 \left( \frac{1}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

と表せる.

### 2.3.2 振動輻射冷却

振動輻射冷却の速度定数は以下の式で表される [13].

$$k_v^i(E) = f_v A_{10}^i \frac{1}{\rho(E)} \sum_n n \rho_i(E - nhv_i) \quad (2.6)$$

$\rho(E)$  は内部エネルギー  $E$  をもった始状態の状態密度,  $\rho_i(E - nhv_i)$  は  $i$  番目の振動モードを除いた状態密度,  $f_v$  は補正因子である.

$n$  は振動量子数,  $A_{10}^i$  はアインシュタインの  $A$  係数であり, 次式で表される.

$$A_{10}^i = \frac{8\pi v_i^3 \sigma_i}{c^2} \quad (2.7)$$

$f_i$  は各振動モード  $i$  に対する赤外線吸収係数,  $\sigma_i$  は光吸収断面積であり, 次式で得られる.

$$\sigma_i = \frac{f_i c}{N_A v_i} \quad (2.8)$$

また, 単位時間に放出するエネルギー  $P_v(E)[\text{eV/s}]$  は次式のようにになる.

$$P_v(E) = \sum_i h\nu_i k_v^i(E) \quad (2.9)$$

### 2.3.3 再帰蛍光放出

再帰蛍光放出は以下の式で表される.

$$k_{\text{RF}}^j(E) = f_{\text{RF}} \frac{\rho(E - E_{\text{RF}}^j)}{\rho(E)} A_{\text{RF}}^j \quad (2.10)$$

ここでの  $j$  は第  $j$  励状態を表している.  $\rho(E - E_{\text{RF}}^j)$  は第  $j$  励状態の状態密度,  $\rho(E)$  は全状態密度,  $A_{\text{RF}}^j$  は第  $j$  励状態から基底状態への遷移確率 (アインシュタインの  $A$  係数),  $f_{\text{RF}}$  は補正因子を表す.

また単位時間に放出するエネルギー  $P_{\text{RF}}(E)$  は次式で表される.

$$P_{\text{RF}}(E) = \sum_j h\nu_{\text{RF}}^j k_{\text{RF}}^j(E) \quad (2.11)$$

$h\nu_{\text{RF}}^j$  は  $j$  番目の電子励起準位から放出される光子のエネルギーである.

本実験では各過程の冷却速度の違いと実験による中性粒子収量の減衰を比較することで, 冷却過程についての考察を行う.

### 3 実験方法

#### 3.1 実験装置

本研究は当研究室の静電型イオン蓄積リング (TMU-Ering) を用いて行われた (図 3.1). TMU-Ering は内部を超高真空にしてイオンを長時間蓄積できる装置である. 全周は 7.736 m, 真空度は  $10^{-8}$  Pa 以下に保たれている. 実験装置全体は大きく分けてイオン入射系・蓄積系・励起用レーザー・検出系の 4 つから成る. レーザーアブレーションイオン源で生成した高温なイオンを高真空に保たれた TMU E-ring に入射した後, 蓄積中に残留ガスとの衝突や光励起などによって電子脱離した中性粒子を検出した. 以下に詳細を記す.

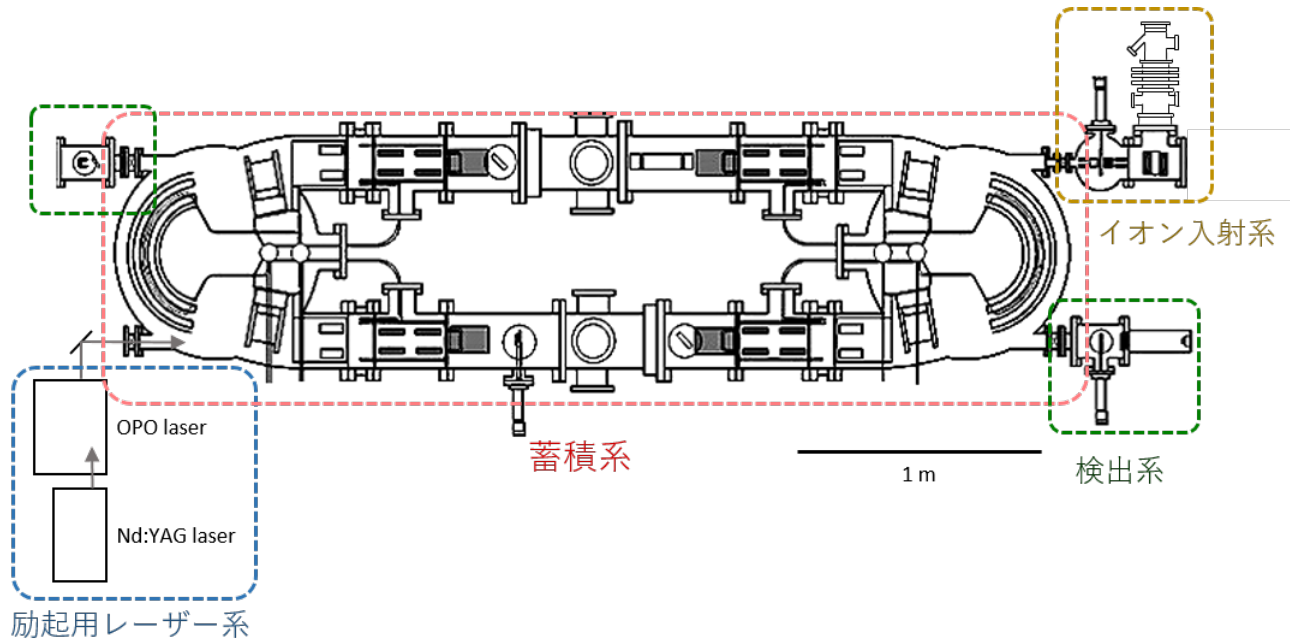


図 3.1 TMU E-ring の概略図

#### 静電型イオン蓄積リングの特徴

イオン蓄積リングは, 高エネルギー荷電粒子を蓄積し, 高エネルギー実験や核物理実験のために利用することを目的として発展してきた. これまで開発されてきたイオン蓄積リングは, 磁場によってビームの偏向と収束を行っていた. 磁場型リングでは, 質量  $m$ , 電荷  $q$  のイオンが, 磁場  $B$  を速度  $v$  で通過する時, 半径  $r$  の円運動を行い, その際円運動の運動方程式から

$$m \frac{v^2}{r} = qvB \quad (3.1)$$

が成り立つ。

上の式を変形させると、速度  $v$  は

$$v = \sqrt{\frac{qBr}{m}} \quad (3.2)$$

となる。また、加速電圧を  $V_0$  とすると、エネルギー保存則より

$$qV_0 = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.3)$$

の関係も成り立つ。したがって

$$B = \frac{\sqrt{2V_0}}{r} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.4)$$

となり、イオンを周回させるためには、イオンの質量電荷比  $m/q$  が大きいほど強い磁場が必要となる (図 3.2)。したがって、イオンの質量が増すと蓄積が難しく、低価数の重イオンを回すことができない。

一方、磁場を使わない静電型イオン蓄積リングでは静電場を用いてイオンの軌道を制御しているため、以下に示すように、イオンの質量に関わらず同一の電場でイオンを蓄積することができる。

質量  $m$ 、電荷  $q$  のイオンが、進行方向に垂直な一様電場  $E$  を速度  $v$  で通過する時、半径  $r$  の円運動を行い、その際円運動の運動方程式より以下が成り立つ。

$$m \frac{v^2}{r} = qE \quad (3.5)$$

上の式を変形させると、進行速度  $v$  は

$$v = \sqrt{\frac{qEr}{m}} \quad (3.6)$$

式 (3.3), (3.5) より、一様電場  $E$  は

$$E = \frac{2V_0}{r} \quad (3.7)$$

と表され、 $E$  はイオンの質量  $m$  に依存しない値となる。従って、静電型イオン蓄積リングでは、同一の電場を用いて質量に依存せずイオンを蓄積できることが分かる。

また、周回イオンを使用するため、one-pass 実験と比較して実効的なビーム強度が強く、また直線部を設ける事によりレーザーや電子ビームとの合流が容易に行なえる。さらにリングを周回しているイオンビームは赤外放射によって周囲の環境温度に落ち着き振動基底状態へと脱励起するため、長時間蓄積することができれば振動していない冷えたイオンの観測が可能となる。また、イオン軌道は  $\frac{\sqrt{E}}{q}$  に支配されるため、重いイオン、すなわち多原子分子イオンやクラスターイオンの蓄積が実現し、イオンの蓄積時間は数秒から数分に及ぶため、この領域での時間分解測定に有利である。従って、静電型のイオン蓄積装置は、磁場型に比べ高質量のイオンを蓄積しやすいという利点がある



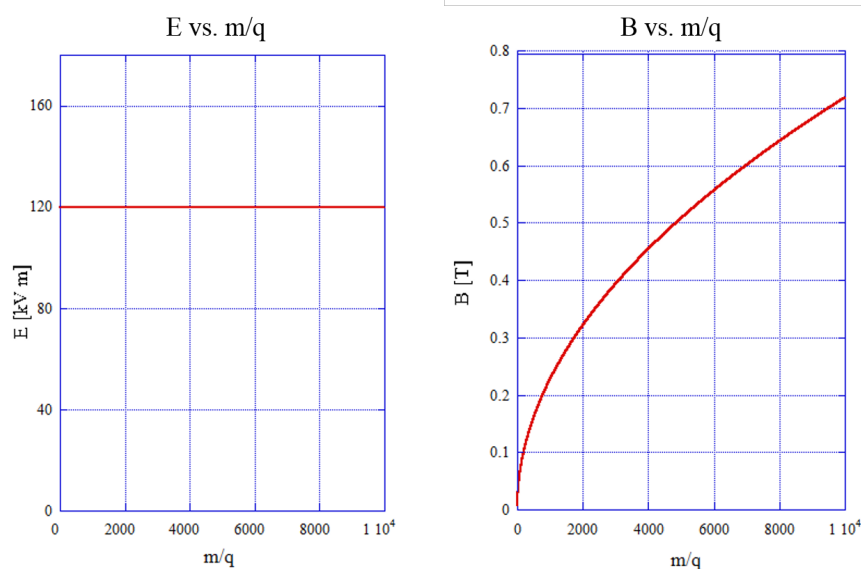


図 3.2 電場および磁場の周回イオン  $m/q$  依存性. ここでは 15 kV で加速されたイオンを曲率半径  $r = 25$  cm で曲げる場合を考えた

## 3.2 イオン入射系

イオン源で生成されたイオンはイオン入射系を経てリングに入射される (図 3.3). 約 15 keV に加速されたイオンは, 4 重極型  $90^\circ$  偏向電極 (Electrostatic quadrupole selector/EQS) によって曲げられ, Ion lens で収束・並列化される. Ion lens はアインツェルレンズを用いた. アインツェルレンズは, グラウンドに繋いだ二枚の電極の間に DC 電圧をかけた一枚の電極を設置する構造であり, 入射前後でイオンのエネルギーが変わらないのが特徴である. EQS には  $\pm 8.2$  kV, Ion lens には  $-4.0$  kV 印加した. その後イオンはアパーチャー, 水平・垂直方向の 2 組の平行平板電極を通して軌道を調節され, リングに入射される.

EQS 内の真空度は  $10^{-6}$  Pa 台に保たれている. 真空ポンプとしてスクロールポンプおよびターボ分子ポンプを使用した.

Ion lens 部の真空度は  $10^{-7}$  Pa 台に保たれている. 真空ポンプとして, スクロールポンプと直列接続した 2 台のターボ分子ポンプを繋げて使用した.

### イオン源

本研究ではレーザーアブレーションを用いて数千 K の高温イオンを生成した. イオン源のレイアウトを図 3.4 に示す. レーザーアブレーションとは, 試料にレーザーを当て, 局所的に高温となった表層面が蒸発してプラズマとなりイオンを得る方法である. 本実験では

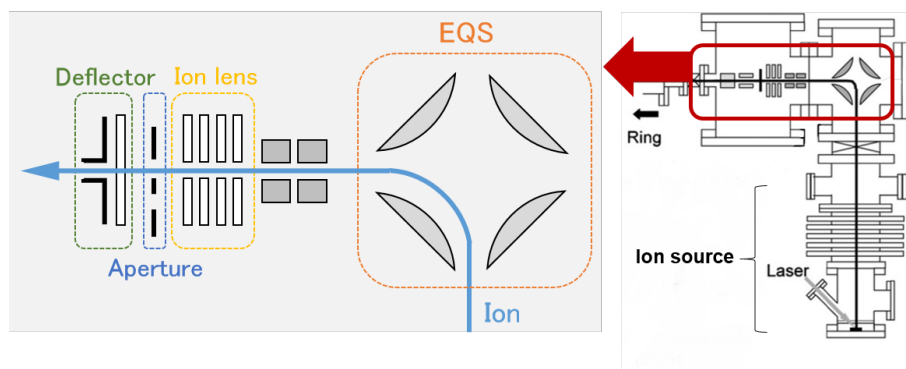


図 3.3 イオン入射系

直径約 1 cm の円盤状の試料に、波長 532 nm、繰り返し周波数 10 Hz、1-3 mJ/Pulse の Nd:YAG レーザーを当て、負イオンを生成した。

レーザーを同じ場所に当て続けると、試料が高温になりすぎて分子イオンが生成されにくくなったり、最終的には試料に穴が開いてしまうことも考えられる。そこでステッピングモーターを使い、約 2 回転/min 以下の一定速度で試料を回転させながらレーザーを当てた。

レーザー照射直後、イオン源内では様々な運動エネルギーの正イオン・負イオン・中性粒子等が生成される。運動エネルギーの高いものはすぐに引き出し領域から飛び出すが、残った低エネルギー状態のイオンは、数  $\mu\text{s}$  後、サンプルホルダーに印加されたパルス電圧 HV1 によって引き出される。その後、イオンはイオン源に印加された DC 電圧 HV2 によってまとめて加速される。このように 2 段階加速を用いることで初期運動エネルギーをそろえて加速し、蓄積イオンの運動エネルギー広がりを抑えた。また、引き出しにパルス電圧を用いているため、引き出されたイオンビームもパルス状となる。負イオン・正イオンの選別は印加する電圧の極性によって変えられる。負イオンの場合は HV1 には -0.92 kV、HV2 には -14.0 kV の電圧を、正イオンの場合は HV1 には 0.92 kV、HV2 には 14.0 kV の電圧を印加したが、HV1 電圧印加時のイオンの位置に依存して初期運動エネルギーはこれらの和よりも低くなる。イオン源内の真空度は  $10^{-6}$  Pa 台に保たれている。真空ポンプとして、ターボ分子ポンプとスクロールポンプを使用した。

### 3.3 蓄積系

リング入射後のイオンは、電圧をかけることでリング内を周回していく。周回に用いる電極を図 3.5 にまとめた。静電型イオン蓄積リング内部の構成は主に、2 組の円筒型  $160^\circ$  偏向電極 ( $160^\circ\text{DEF}$ ) と 4 組の並行平板  $10^\circ$  偏向電極 ( $10^\circ\text{DEF}$ )、4 組の四重極電極 (QD, QF)、4 つの垂直ステアラー (VST) 及びバンチャーから成っている。 $160^\circ\text{DEF}$  と  $10^\circ\text{DEF}$  によってイオンの軌道を偏向することで周回させ、QD, QF でイオンビームの発散・収束

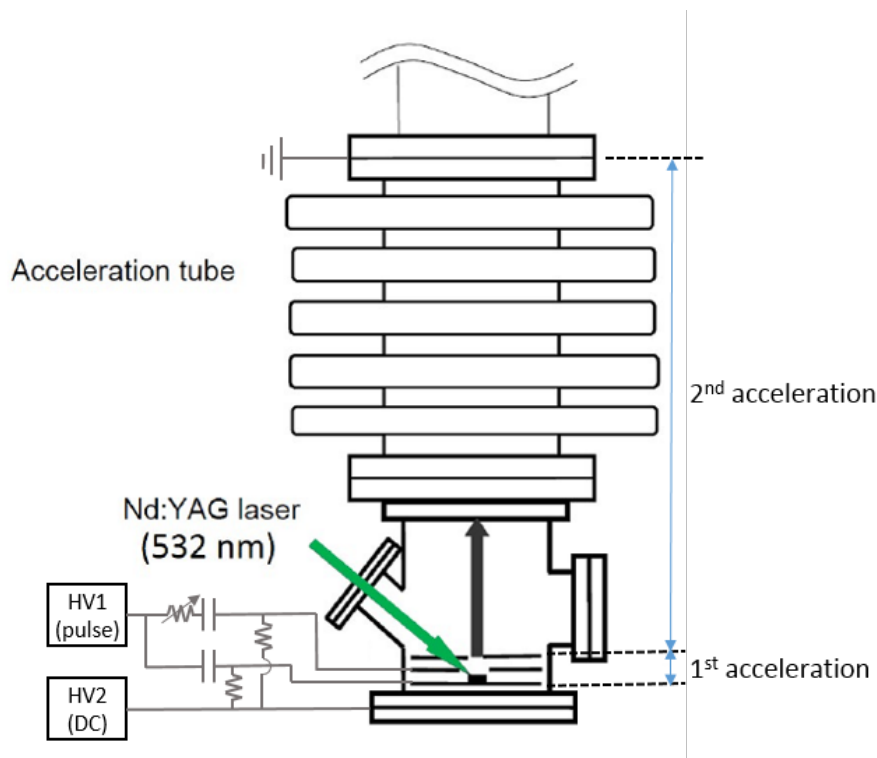


図 3.4 レーザーアブレーションイオン源

を行うことで周回軌道を微調整した．VST は，イオンビームの上下方向の軌道調整に用いた．また 10°DEF-1 と VST-4 に関しては，後述する周回イオン種の選別にも用いた．

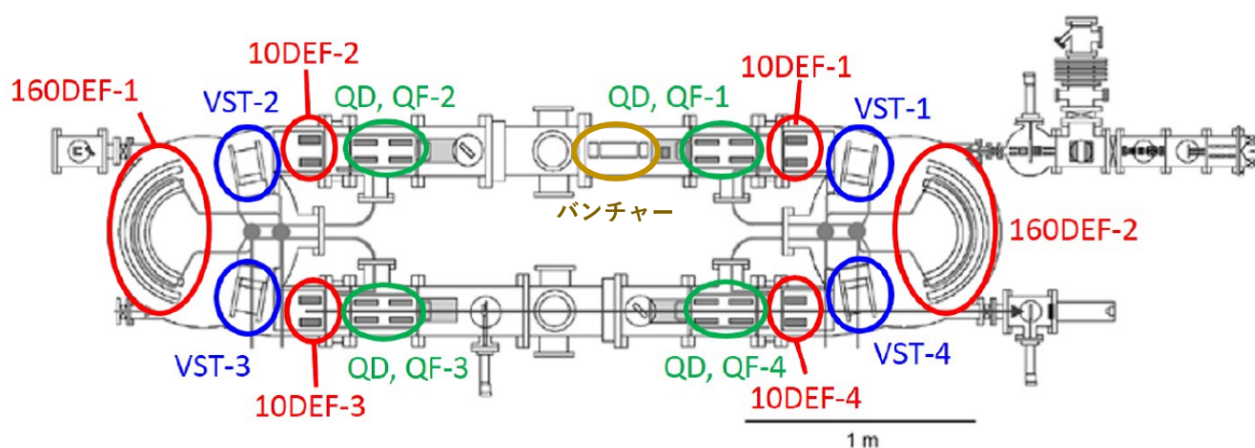


図 3.5 ring 主要パーツ

■リング内真空度 リング内真空は  $10^{-8}$  Pa 以下に保たれている．粗排気過程として，スクロールポンプで粗引きしたのちにターボ分子ポンプ 2 台で  $10^{-7}$  Pa 台まで排気し，その後イオンポンプ（Varian，廃棄速度 300 l/s）4 台とゲッターポンプ（チタンサブリミマー

ションポンプ) 6 台を用いた。ゲッターポンプは 32 時間に 1 度作動し、大きな排気速度でより低い圧力まで排気できる。イオンポンプは作動し続けることでリング内の高真空状態を維持している。

■イオン種の選別 イオン源で生成されたイオン集団には目的のイオンの他に同位体や水素が付加したもの等、様々なイオン種が作られるが、そのまま全てを観測すると対象のイオンが見つけにくくなってしまう。そこで対象のイオンだけを選別して周回させた。選別には前述した 10DEF-1 と VST-4 を使用した。静電型イオン蓄積リングにおいては、式 (3.6) から分かるように、加速電圧が一定であればイオンの速度はイオンの重さに依存し、重いイオンは遅く、軽いイオンは速くなる。そこでこの性質を利用し、目的のイオンが入射した直後にリング入射部の  $10^\circ$  電極 (10°DEF-1) に印加する電圧を ON にすることによって、その後到達する重いイオンはリング内に入射しないようにした。さらにイオンの周回周期に合わせて VST-4 (図 3.5 右下部) に 200 V のパルス電圧を印加し、不必要なイオンが通るときに ON、目的のイオンが通る直前で OFF にすることで、不必要なイオン種の軌道を偏向させて目的のイオンのみを選別した。この方法は Kick out 法と呼ばれ、VST-4 はキッカーとも呼ばれる。

■バンチャー レーザーアブレーションイオン源で生成した高温のイオン集団は、初期運動エネルギーも熱統計的に広がった分布を持っている。そのためバンチの重心系でみた場合、バンチはリング入射後に時間経過と共に空間的に広がっていく。ビーム進行方向と垂直な面における広がり、 $QD \cdot QF$  による発散・収束作用によって抑制されるが、ビーム進行方向へは広がり続けていく。このビーム進行方向への空間的広がりの増大をデバンチと呼ぶ。特に 10 ms 以上の長時間にかけてイオンを蓄積する場合、デバンチによってバンチの前方と後方が合流し、次第に直流ビームとなる。この状況では、誘導電荷によってイオン周回の様子を確認する pick up 電極には常に電荷が誘導され、誘導電荷によるイオンビームの検出ができなくなる。さらに、後述する様々な蓄積時間におけるレーザー合流実験において、パルスビームと直流ビームではレーザーに合流する割合が変化してしまうという不都合が生じる。このデバンチを防ぐ目的で、リング内部にはバンチャーと呼ばれる高周波 (Radio Frequency / RF) 加減速装置が実装されている (図 3.5)。

バンチャーの概略を図 (3.6) に示す。

バンチャーは 3 つの金属円筒から成っており、両サイドをグラウンドに落とし、中央部に電圧を印加して使用する。バンチャーには正弦波の高周波電圧を印加し、イオン集団の前方にいる速いイオンには減速を、後方にいる遅いイオンには加速をかけることで速度差による空間的広がりを矯正する。適切な周波数  $f_{RF}$  や波高 (電圧)  $V_{RF}$  ・位相  $T_{RF}$  を設定することで、長時間経ってもデバンチせずに蓄積することができる。 $f_{RF}$ ,  $V_{RF}$  の値は次の式で与

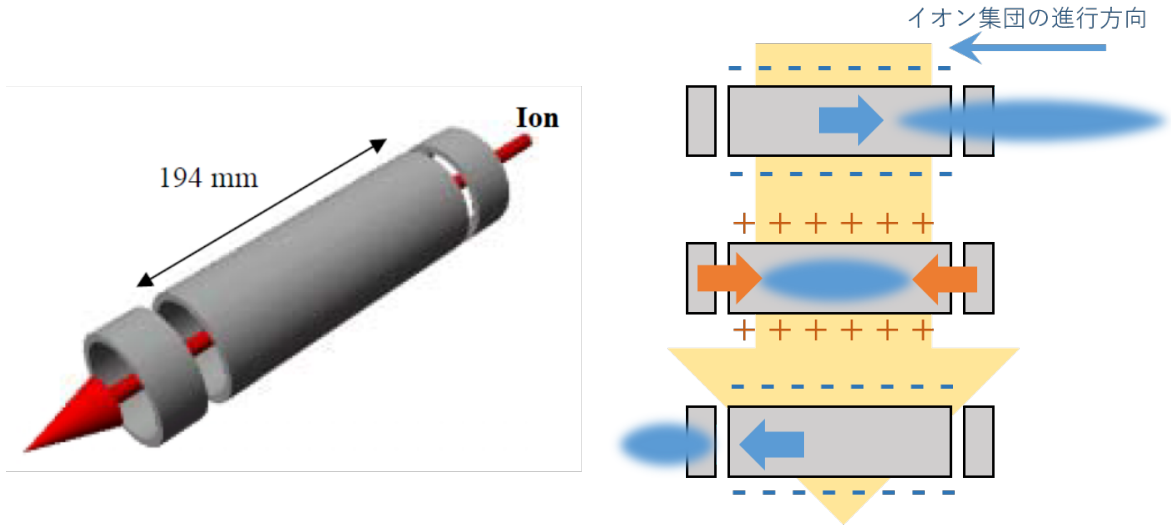


図 3.6 バンチャー概略図 (左図), イオン集団がバンチャーを通過する際にデバンチを抑制する様子 (右図)

えられる.

$$f_{\text{RF}} = \frac{hv}{L} = \frac{h}{T}$$

$$V_{\text{RF}} \simeq \frac{\pi}{2} \frac{v^2 h |\eta_{\text{tr}}|}{\sin^2 \frac{\pi h l_b}{2L}} \left( \frac{\delta p}{p} \right)^2 \frac{M}{q_e} \quad (3.8)$$

各パラメータの意味は次のとおりである.

$v$ : イオンの周回速度

$L = 7.736 \text{ m}$ : リング周長

$T$ : イオンの周回周期

$h = 20$ : ハーモニクス (バンチ長をリング周長の何分の一にするか)

$q_e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ : 電荷量

$M$ : イオン質量

$l_b$ : バンチ長

$\eta_{\text{tr}} = 1 - \frac{\delta L/L}{\delta p/p} = 0.8$  ( $\delta L/L = 0.0002$ : 軌道のずれ,  $\delta p/p = 1.0 \times 10^{-3}$ : 運動量分散, ともに東芝の計算に基づく [14])

$T_{\text{RF}}$  に関しては, イオン選別前に RF を印加すると他のイオン種も混在したバンチを形成してしまう恐れがあるため, イオン選別 (kick out) 後に RF をかけ始める必要がある. 周波数  $f_{\text{RF}}$  や波高  $V_{\text{RF}}$  はファンクションジェネレータ (Tektronix, AFG320) で制御し, 位相  $T_{\text{RF}}$  は後述する実験タイミングを制御している DG535 で設定し, 周回イオンと同期させた. また, RF をかけ始める段階でバンチ長がバンチャー長以下になっていないと外に出て

制御できない部分が生じるため、イオン引き出しのタイミングを調整してリング入射時に十分短いバンチにする必要がある。

### 3.4 励起用レーザー系

周回中のイオンの励起に使用しているレーザーは Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics 製: Quanta-Ray Pro-230-10) に OPO (Spectra-Physics 製: Optical Parametric Oscillator MOPO-SL) を組み合わせた波長可変パルスレーザーであり、シグナル光 450 - 690 nm, アイドラー光 730 - 1700 nm の波長領域の光を生成することが可能である。繰り返し周期は 10 Hz, パルス幅は 10 ns となっている。以下に各部の詳細について記す。

■Nd:YAG レーザー Nd:YAG レーザーの媒質は、母材となる  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{G}_{12}$  (Yttrium Aluminium Garnet) 結晶において、イットリウムの中の 1 % を発光中心となる  $\text{Nd}^{3+}$  と置き換えたものである。 $\text{Nd}^{3+}$  の性質から、Nd:YAG レーザーは基本発振波長が 1064 nm の 4 準位系レーザーとなっている (図 3.7)。

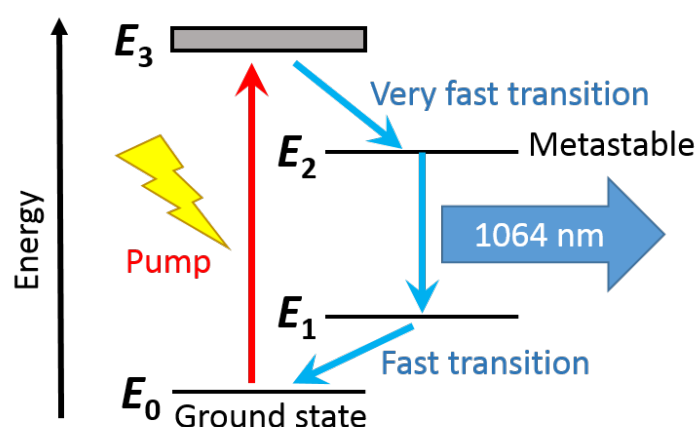


図 3.7 Nd:YAG レーザーの準位及び発振の概略図。  $E_3$  に励起された  $\text{Nd}^{3+}$  は即座に  $E_2$  へと脱励起し、 $E_2$  と  $E_1$  の間で反転分布を形成する。

Nd:YAG レーザーそのものの基本発振波長は 1064 nm であるが、本実験では KTP 結晶の非線形効果 (第 3.4 項で言及) を用いて、第三次高調波である波長 355 nm の光を発生させて用いた。

固体レーザーは一般的に上位準位の寿命が長いので、通常の発振で得られる光の増幅はあまり大きくない。そこでレーザー媒質を十分に励起状態にしておき、光共振器間に Q スイッチという特殊なシャッターを設け発振を抑え、レーザー媒質の蓄積エネルギーが十分大きくなったところでこのシャッターを開くことで尖頭値の大きなパルスレーザーを得ている。ここで Q スイッチの Q は Q 値 (Quality factor: 共振回路の共振のピークの鋭さを表す無次

元量) からきている．このときのシャッターの働きは，閉じている時は共振器の光損失が大きい，すなわち  $Q$  値が低く，開いたときは  $Q$  値が高くなるというものである． $Q$  スイッチをオンにする（パルスモードにする）と平均パワーは 4.0 - 4.5 W となる．

■OPO OPO (Optical Parametric Oscillator) は光パラメトリック発振を元にして作られており，波長可変のレーザー光を得るための方法の一つである．

物質に光を入射したときに，物質内に誘起される分極  $P$  は，入射光電場  $E$ ，真空の誘電率  $\epsilon_0$ ，電気感受率  $\chi$  を用いて

$$P = \chi_1 \epsilon_0 E + \chi_2 \epsilon_0 E^2 + \chi_3 \epsilon_0 E^3 + \cdots \quad (3.9)$$

と表すことができる．ここで， $\chi_1 \gg \chi_2 \gg \chi_3 \gg \cdots$  であるが，一般的な光については電場  $E$  が弱いので上式の第一項以外は小さく無視できる．従って通常は，分極  $P$  と光の電場  $E$  は比例すると考えることができる．

しかし，レーザー等の強い光を物質に入射した場合には，電場が強く，上式の高次の項が無視できなくなる．この結果， $P$  と  $E$  の関係は非線形となり，この  $P$  の高次の項に起因する現象を非線形光学効果といい，これを発生させることのできる結晶を非線形光学結晶という．非線形光学効果には様々なものがあり，光パラメトリック発振，また前述した  $n$  次高調波の発生もその一種である．図 (3.8) に光パラメトリック発振についての概略を示す．

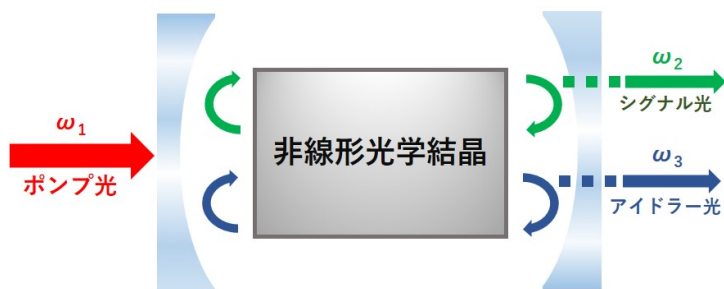


図 3.8 光パラメトリック発振についての概略図．

非線形光学結晶に角周波数  $\omega_1$  の強いポンプ光を入射すると， $\omega_2 + \omega_3 = \omega_1$  を満たすような二種類の光が発生する．このとき， $\omega_2$  と  $\omega_3$  の両方に対して反射率の高い鏡を用いた共振器の中に非線形光学結晶を設置することで，発生した光が共振器の中で増幅を受けて強く成長し，共振器の外へ取り出すことができる．発生する 2 つの波長の光に物理的な区別はないが，慣例的に波長の短いものをシグナル光，長いものをアイドラー光と呼んでいる． $\omega_2$ ， $\omega_3$  は結晶のエネルギー準位には制約されず，位相整合条件を満たす限り，結晶の角度だけで自由に変えられるので，OPO は波長可変コヒーレント光源として広く用いられている．



### 3.5 検出系

リング内を周回中，途中で電子を失い中性化した粒子は，電圧がかからないためリング内を直進する．この中性粒子の検出にはマイクロチャンネルプレート（MCP / Photonics  $\phi 40$  mm, L/D 60:1）2枚とその後ろに設置された蛍光板を用いた．MCP は，リングに2箇所ある直線部の延長線上， $10^\circ$ DEF から 1320 mm 下流側に設置されている．

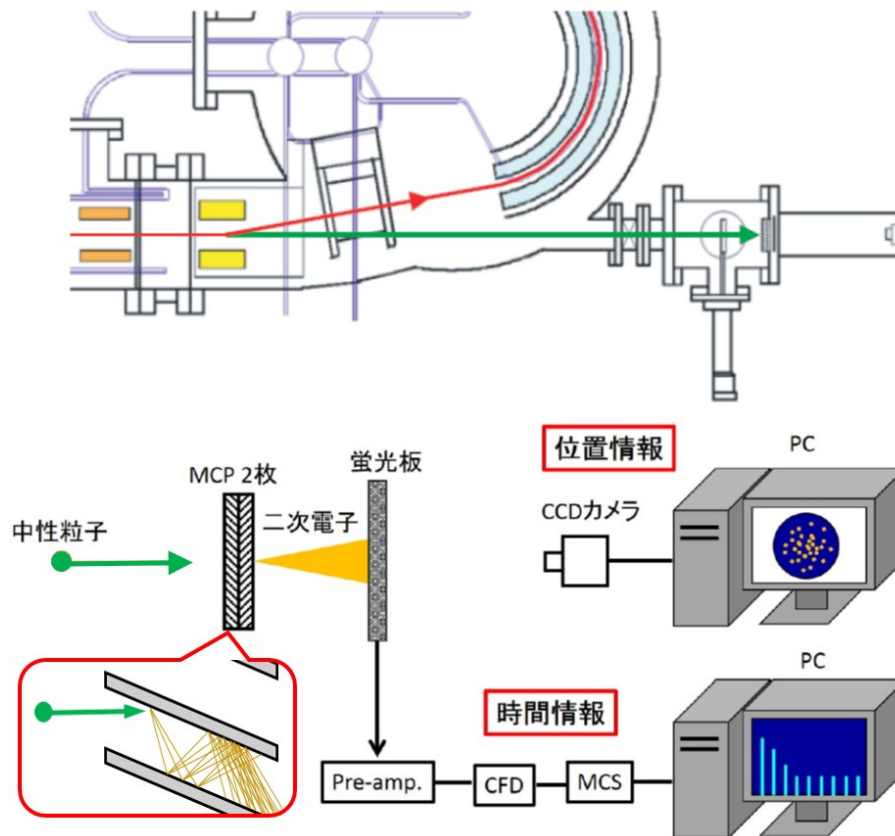


図 3.9 中性粒子検出系

リング直線部で生成された中性粒子は，電場の力を受けないため  $10^\circ$ DEF によって偏向されず，直線部延長線上の MCP に衝突する．中性粒子が MCP 内壁に衝突すると内壁から二次電子が放出され，その二次電子が内壁に衝突するとさらに二次電子が放出される．MCP は，このような過程を繰り返すことで粒子 1 個の衝突を多数の二次電子に変換している．通常はゲインを稼ぐため，MCP を互い違いに 2 枚重ねて用いる．こうして最終的に 1 つの粒子が約  $10^6$  個の二次電子へと増幅され，下流に設けられた蛍光板に当たる．蛍光板では，粒子が MCP のどの部分に当たったかという位置情報と，粒子がいつ MCP に当たったかという時間情報を得ている．位置情報は，CCD カメラで画像を取り込み LabVIEW で蓄積することで詳細な情報が得られるが，本実験ではビームのコンディションを調べるために蛍光板



を目視で確認するにとどまった．時間情報は，蛍光板で得られた微弱な電気信号をプリアンプ (ORTEC, VT120) を通して 20 倍に増幅し，Constant Fraction Discriminator (CFD / ORTEC CFD473A) を用いて一定の波高以上の電気信号をタイミング信号として出力したものをマルチチャンネルスケーラー (MCS / ORTEC MCS-32) によって観測した．

■レーザー合流法の工夫 TMU E-ring では検出器が直線部の延長上に設置されているため，レーザーを直線的に入射すると検出器を直撃して傷めてしまう他，観測対象である中性粒子の信号に対する大きなノイズになるため解析時に支障をきたす恐れがある．この問題は，ミラーを検出器の前に設置し，さらにレーザーを斜めに入射することで解決した．

周回イオンビームはリングのほぼ中心を通っているため，MCP の端ではほとんど観測が行われない．そこで，MCP の端が隠れるようにミラーを設置し，直線部中心でイオンビームとレーザーが合流するようレーザーを斜め入射することで MCP の損傷を防ぐ．レーザーはリング直線部の対角線上を進むので，リング直線部の長さ (1200 mm) と径 (直径 5 mm) から，周回イオンビームとレーザーのなす角度はおよそ  $1.4^{\circ}$  である．その時の模式図を図 3.10 に示す．

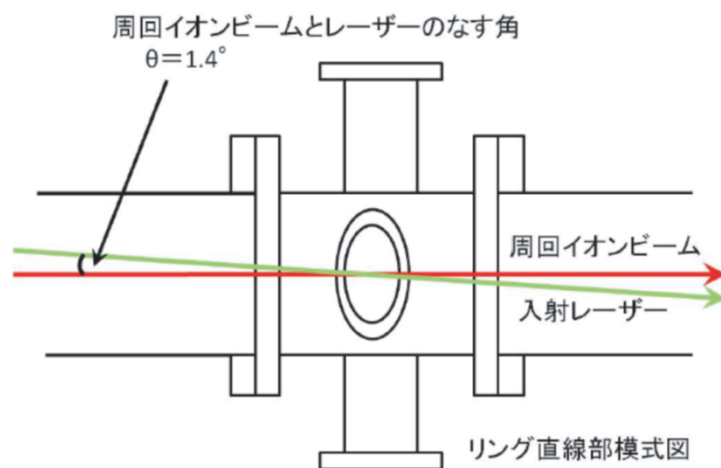


図 3.10 周回イオンビームとレーザー合流の模式図

また，ミラーを設置した時とそうでない時の様子を図 3.11 に示す．右図がミラーを設置した時の蛍光板の光を CCD により取りこんで積算した時の映像である．MCP の約 1/4 が隠れるように設置してあり，蛍光板の様子からその部分が暗くなっていることが確認されるが，中性粒子の観測には支障をきたさないことが分かる．

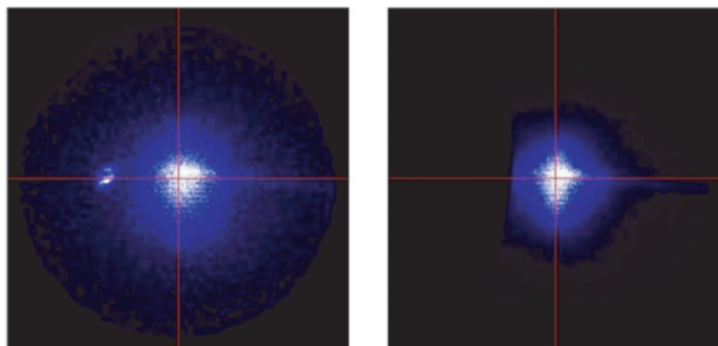


図 3.11 CCD で観測した蛍光板。左：ミラー無し 右：ミラー有り  
それぞれ中心部に見えるのがイオンビームであり，左図の中心部より左側にある輝点がレーザーである [15]．

### 3.6 操作タイミング

各装置の動作タイミングは，励起用レーザーの Q スwitch に同期させており，Delay generator DG535 (Stanford Research Systems 社) 4 台によって制御している．図 3.12, 3.13 に主要な部分のタイミングチャートと制御系の配線図を示す．

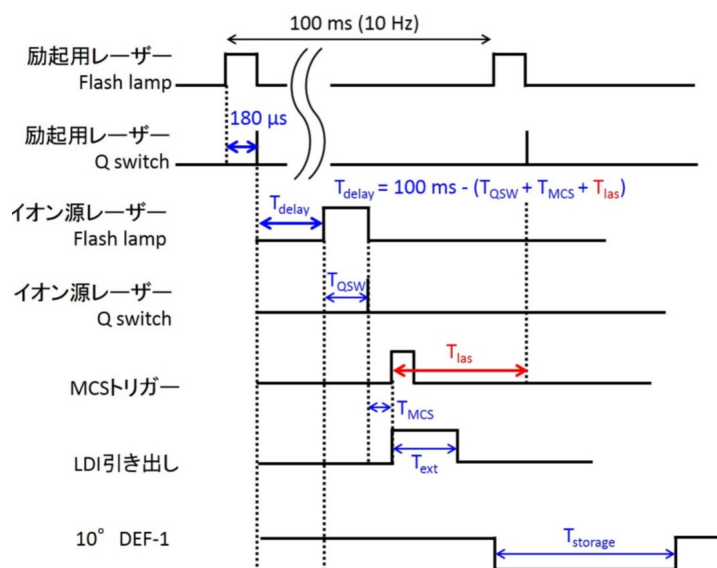


図 3.12 タイミングチャート

本研究では OPO-YAG がマスタートリガーとなっており，最大発振周波数は 10 Hz である．本測定は 1 回の蓄積で 1 回レーザー合流し，10 Hz の繰り返し実験を行った．

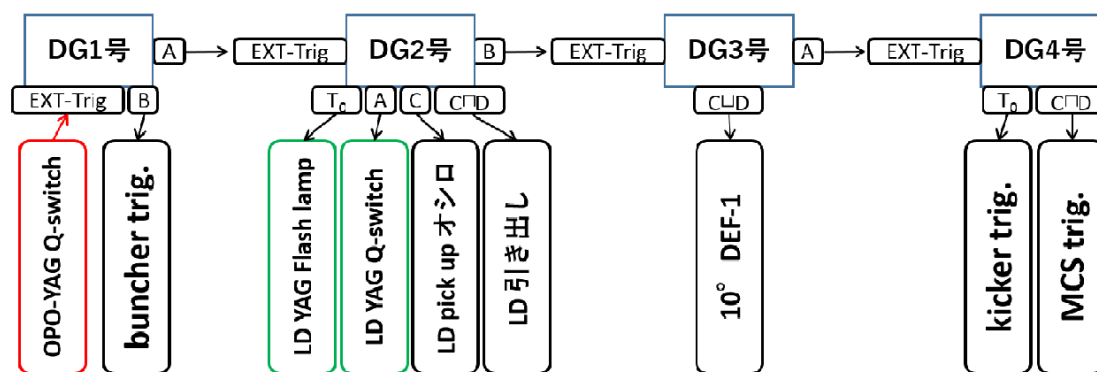


図 3.13 配線概略図

## 4 実験結果と解析

### 4.1 テトラセン

分子式  $C_{18}H_{12}$ ，質量数 228 のテトラセンを試料として，負イオンの蓄積およびレーザー合流実験を行った．構造式を図 4.1 に示す．試料は，テトラセン (富士フイルム和光純薬) 約 50 mg をプレス機で  $200 \text{ kgf/cm}^2$  で 5 分， $300 \text{ kgf/cm}^2$  で押し固め，直径 8 mm のペレット状の試料を作製した．図 4.2 は作製し実験に使用したテトラセン試料の写真である．また，負イオンの蓄積結果を図 4.3 に示す．図 3.1 の左上の検出器を用いて，イオン生成用レーザー照射時間を 0 として，中性粒子のカウント数を時間に対して測定している．周期的な信号が観測され，負イオンの生成および蓄積に成功したことが確認できる．

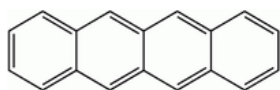


図 4.1 テトラセンの構造式



図 4.2 テトラセン試料

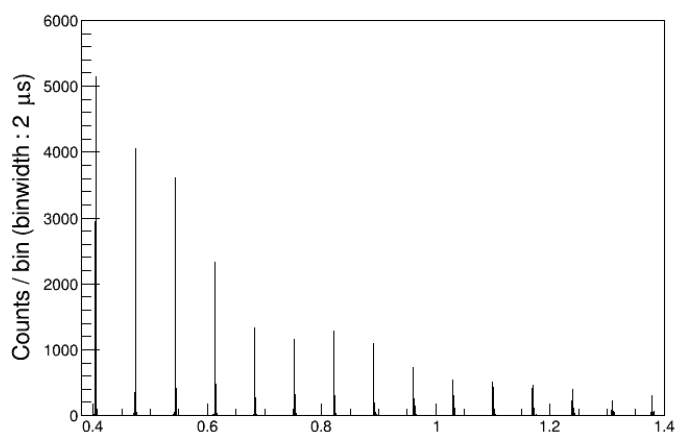


図 4.3 負イオンの蓄積結果

#### 4.1.1 質量同定

テトラセンは TMU E-ring での先行研究が存在しない試料のため，まず生成されたイオンの質量同定を行うことでテトラセン負イオンの生成を確認した．この時，加速電圧の値をそのまま初期エネルギーとすると，イオン源内部のイオンの位置によって電場のかかり方が異なるため誤差が大きくなってしまう．そのため，過去の同一条件下で蓄積を行った炭素鎖負イオン  $C_4^-$  の結果から相対的に質量同定を行った．以下に詳細を記す．

得られた蓄積結果からイオンの周回周期  $T$  が分かるため，TMU E-ring の周長 7.736 m よりイオンの速度  $v$  は

$$v = \frac{7.736}{T} \quad (4.1)$$

と求まる．また，加速電圧によるエネルギー  $E$  は速度  $v$  を用いて

$$E = \frac{mv^2}{2} \quad (4.2)$$

となるので，イオンの質量  $m$  は

$$m = \frac{2E}{v^2} \quad (4.3)$$

と表せる．式 (4.3) をテトラセン由来の負イオンと炭素鎖負イオン  $C_4^-$  のそれぞれについて，添え字を t と c として表すと

$$m_t = \frac{2E}{v_t^2} \quad (4.4)$$

$$m_c = \frac{2E}{v_c^2} \quad (4.5)$$

と表され，同一条件のためエネルギー  $E$  が等しいことから

$$m_t = m_c \frac{v_c^2}{v_t^2} \quad (4.6)$$

が得られ，式 (4.1) より

$$m_t = m_c \frac{T_c^2}{T_t^2} \quad (4.7)$$

という関係式が得られる．

式 (4.7) にテトラセン由来の負イオンの周期  $69.58 \mu\text{s}$ ，炭素鎖負イオン  $C_4^-$  の質量  $48 \text{ u}$  および周期  $31.92 \mu\text{s}$  を代入すると

$$m_t = 48 \text{ u} \times \frac{(69.58 \mu\text{s})^2}{(31.92 \mu\text{s})^2} = 228.1 \text{ u} \quad (4.8)$$

と求まり，周回しているのがテトラセン負イオン  $C_{18}H_{12}^-$  であることが確認できた．

#### 4.1.2 レーザー励起

テトラセン負イオンの生成および蓄積に成功したので，レーザー合流実験を行いいくつかの異なるエネルギーを与えて励起させ，中性粒子収量の変化の観測を試みた．テトラセン負イオンの電子親和力が  $1.067 \text{ eV}$  であり，これに対応する光の波長が  $1162 \text{ nm}$  となるため，赤外領域にあるレーザーで実験を行った． $4.06 \text{ ms}$  に波長  $1111 \text{ nm}(=1.116 \text{ eV})$  のレーザーを照射した結果を図 4.4 に示す．図 3.1 の左上の検出器を MCP-A，右下の検出器を MCP-B とし，色分けした同一のグラフを図 4.5 に示す．強度の差は検出効率の違いによ

るものである．レーザー合流直後の MCP-B で収量の増加が観測され励起できていることを確認できたが，半周後の MCP-A では収量の増加は見られなかった．これはテトラセン負イオンの電子親和力 (1.067 eV) よりも大きいエネルギーを与えているために励起された負イオンのほとんどがすぐに電子脱離しているためと考え，同じ照射タイミングでレーザー波長を変えていき，収量の変化を観測した．

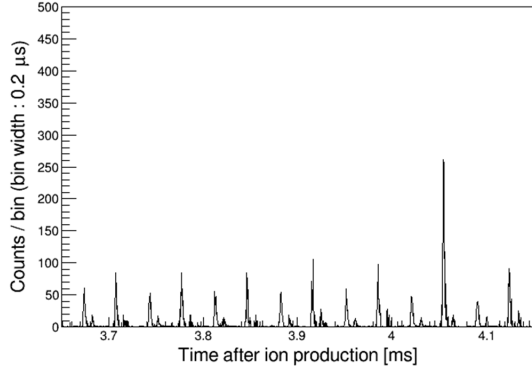


図 4.4 テトラセン負イオンへのレーザー合流

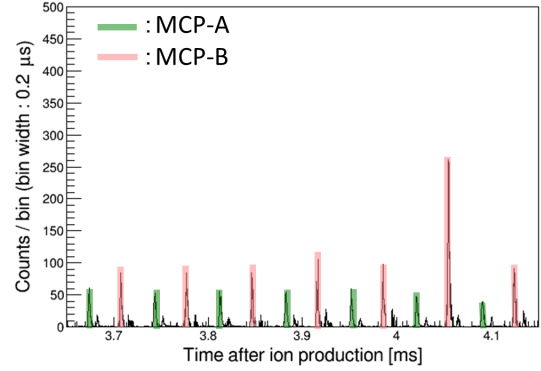


図 4.5 図 4.4 を色分けしたグラフ

■波長依存性 中性粒子収量の波長依存性を調べていくにあたっての解析方法について，以下に詳細に記す．

本実験において，レーザー照射のない場合にも残留ガスとの衝突により中性粒子が生成される．この信号をバックグラウンド (BG) とし，レーザーによる誘起信号を SIG とする．光吸収誘起の中性粒子収量は，光吸収していない場合の，残留ガスとの衝突による中性粒子収量との比 (S/B ratio) によって表される．

具体的には以下の計算に従って解析を行った．

$$\text{S/B ratio} = \frac{\text{SIG} - \text{BG}_{\text{sum}}/5}{\text{BG}_{\text{sum}}/5} = 5 \frac{\text{SIG}}{\text{BG}_{\text{sum}}} - 1 \quad (4.9)$$

ここで， $\text{BG}_{\text{sum}}$  は SIG の直前 5 本分の BG の積算値を表している．前述したように BG は数秒の特定数で減衰していくが，BG 5 本及び SIG を含む時間領域において BG は一定のものであるとして差し支えない．

誤差については，式 (4.9) より

$$\Delta \text{S/B ratio} = 5 \Delta \left( \frac{\text{SIG}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right) \quad (4.10)$$

となる．誤差の伝播則から

$$\frac{\Delta \left( \frac{\text{SIG}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right)}{\left( \frac{\text{SIG}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right)} = \sqrt{\left( \frac{\Delta \text{SIG}}{\text{SIG}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \text{BG}_{\text{sum}}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right)^2} \quad (4.11)$$

であるから,

$$\Delta S/B \text{ ratio} = 5 \left( \frac{\text{SIG}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right) \sqrt{\left( \frac{\Delta \text{SIG}}{\text{SIG}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \text{BG}_{\text{sum}}}{\text{BG}_{\text{sum}}} \right)^2} \quad (4.12)$$

となる．ここで， $\Delta \text{SIG}$  は  $\sqrt{\text{SIG}}$ ， $\Delta \text{BG}_{\text{sum}}$  は  $\sqrt{\text{BG}_{\text{sum}}}$  を用いた．

解析にはレーザー合流直後で励起信号が確認できた MCP-B の蓄積結果を用いた．図 4.5 に対応する SIG および  $\text{BG}_{\text{sum}}$  を記入したものを図 4.6 に示す．

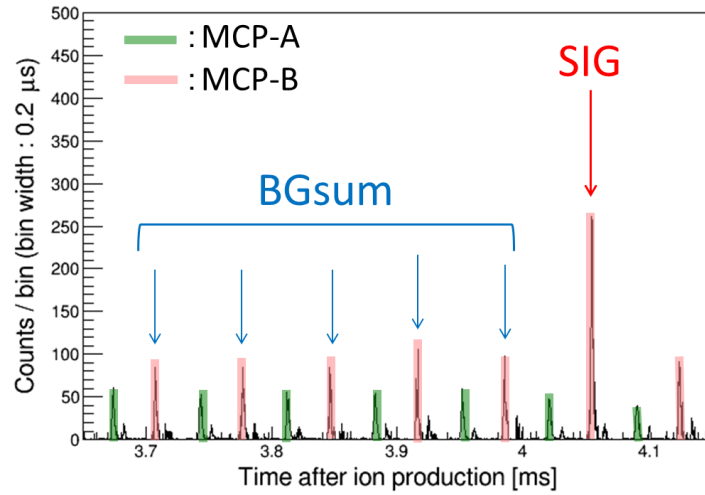


図 4.6 レーザー誘起中性粒子収量の解析における SIG および  $\text{BG}_{\text{sum}}$

また，蓄積イオン数およびレーザーパワーで規格化するため， $S/B \text{ ratio}$  を実験時の蓄積イオン数 (Pass) とレーザーパワー (Power) で割った

$$\frac{S/B \text{ ratio}}{\text{Pass} \times \text{Power}} \quad (4.13)$$

をレーザー誘起中性粒子収量として，波長依存性を調べた．蓄積時間 4.06 ms でレーザー合流を行った結果を図 4.7 に示す．

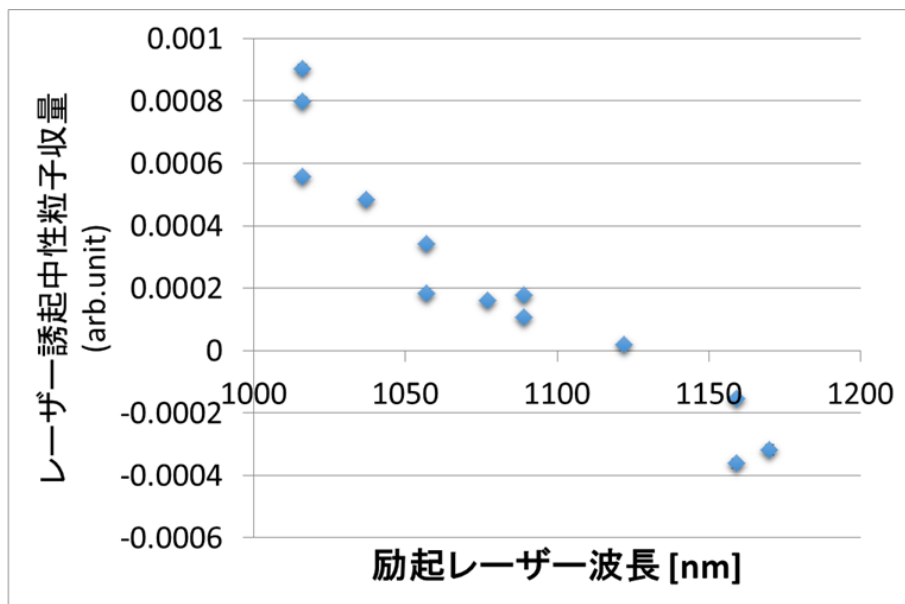


図 4.7 テトラセン負イオンの波長依存性

得られた結果より，電子親和力に対応する波長がしきい値のため，1162 nm に近づくにつれて収量が減少していることがわかる．これは，長波長になるほど電子脱離断面積が小さくなるためと考えられる．よりエネルギーの低い長波長で測定を行いレーザー励起後の減衰の遅延成分を期待したが，観測できなかった．これは，報告されているテトラセン負イオンの吸収スペクトル (図 4.8) で，赤外長波長では未だ吸収が見つからないという結果と一致する [16]．

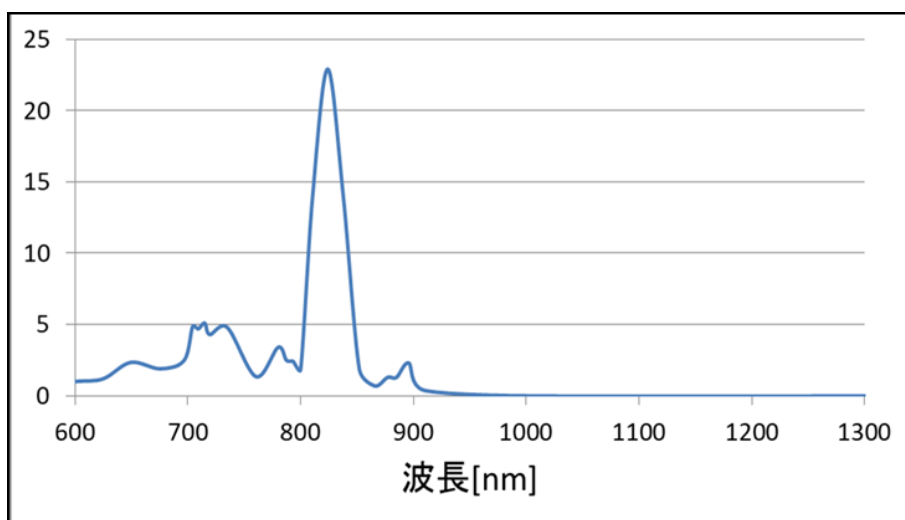


図 4.8 テトラセン負イオンの吸収スペクトル



## 4.2 ペンタセン

分子式  $C_{22}H_{14}$ ，質量数 278 のペンタセンを試料として，テトラセンの場合と同様に，負イオンの蓄積およびレーザー合流実験を行った．構造式を図 4.9 に示す．試料は，ペンタセン (富士フイルム和光純薬) 約 50 mg をプレス機で  $200 \text{ kgf/cm}^2$  で 5 分押し固め，直径 8 mm のペレット状の試料を作製した．図 4.10 は作製し実験に使用したペンタセン試料を試料台にのせた写真である．また，MCP-A を用いた負イオンの蓄積結果を図 4.11 に示す．イオン生成用レーザー照射時間を 0 として，中性粒子のカウント数を時間に対して測定している．周期的な信号が観測され，負イオンの生成および蓄積に成功したことが確認できる．

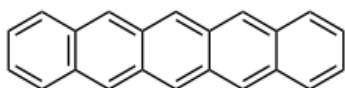


図 4.9 ペンタセンの構造式



図 4.10 ペンタセン試料

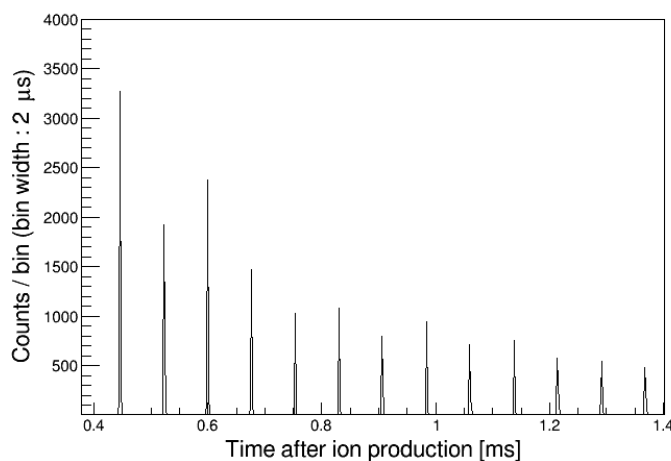


図 4.11 負イオンの蓄積結果

### 4.2.1 質量同定

ペンタセンも TMU E-ring での先行研究が存在しない試料のため，まず生成されたイオンの質量同定を行うことでテトラセン負イオンの生成を確認した．テトラセンの場合と同様に，過去の同一条件下で蓄積を行った炭素鎖負イオン  $C_4^-$  の結果から相対的に質量同定を行った．

式 (4.7) にペンタセン由来の負イオンの周期  $76.82 \text{ } \mu\text{s}$ ，炭素鎖負イオン  $C_4^-$  の質量  $48 \text{ u}$  および周期  $31.92 \text{ } \mu\text{s}$  を代入すると

$$m_t = 48 \text{ u} \times \frac{(76.82 \text{ } \mu\text{s})^2}{(31.92 \text{ } \mu\text{s})^2} = 278.0 \text{ u} \quad (4.14)$$

と求まり，周回しているのがペンタセン負イオン  $C_{22}H_{14}^-$  であることが確認できた．

#### 4.2.2 レーザー励起

ペンタセン負イオンの生成および蓄積に成功したので、レーザー合流実験を行いいくつかの異なるエネルギーを与えて励起させ、中性粒子収量の変化を観測した。テトラセン負イオンの電子親和力が 1.392 eV であり、これの対応する光波長が 891 nm となるため、こちらでも赤外波長のレーザーで実験を行った。6.40 ms に波長 900 nm(=1.378 eV) のレーザーを照射した結果を図 4.12 に示す。MCP-A と MCP-B に色分けした同一のグラフを図 4.13 に示す。強度の差は検出効率の違いによるものである。レーザー合流直後の MCP-B で収量の増加が観測され励起できていることを確認でき、その後も収量の減衰が観測できた。

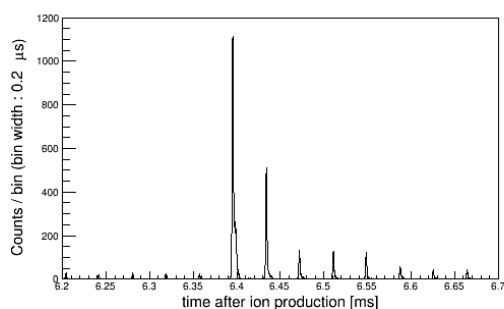


図 4.12 ペンタセン負イオンへのレーザー合流

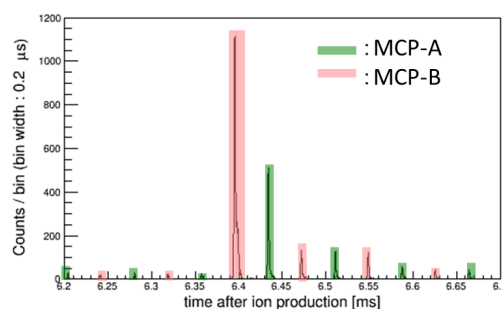


図 4.13 図 4.12 を色分けしたグラフ

■波長依存性 テトラセン負イオンの場合と同様に、レーザー誘起中性粒子収量の波長依存性を調べた。6.40 ms でレーザー合流を行った結果を図 4.14 に示す。

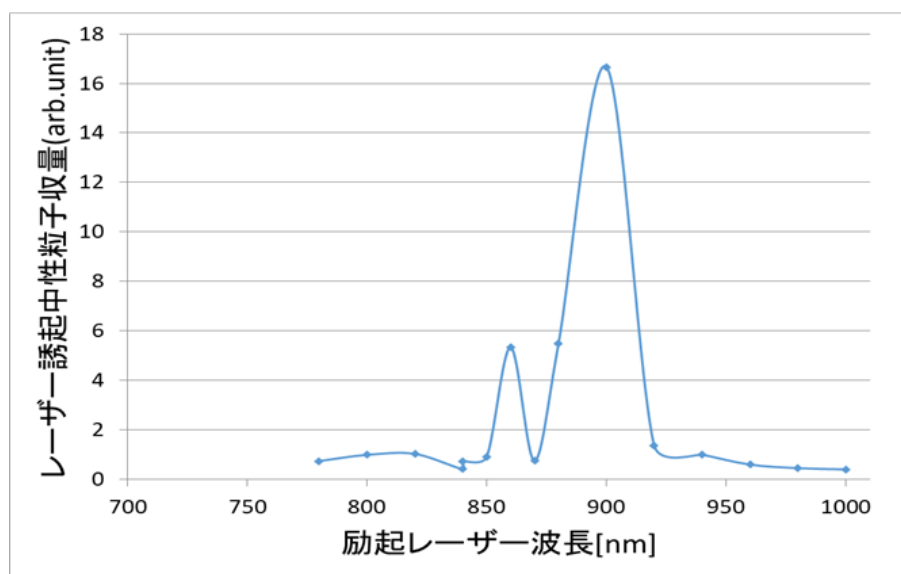


図 4.14 ペンタセン負イオンの波長依存性

これは、報告されている matrix 中（77 K, 2-メチルテトラヒドロフラン  $C_5H_{10}O$ ）におけるペンタセン負イオンの吸収スペクトル (図 4.8) と比べ、matrix 効果を考えると一致していると言える [16].

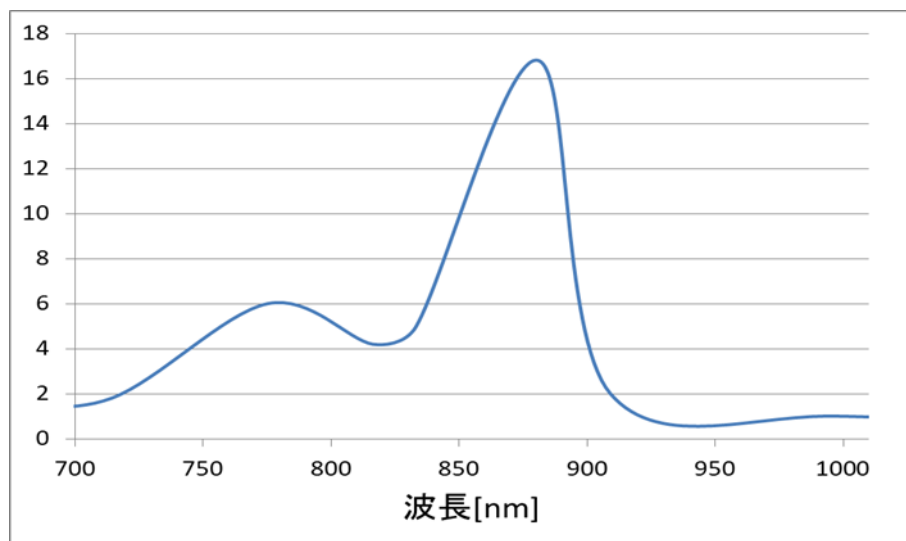


図 4.15 matrix 中におけるペンタセン負イオンの吸収スペクトル

■蓄積時間依存性 ペンタセン負イオンは幅広い赤外波長領域でレーザー励起ができたので、各波長でレーザーを照射するタイミングを変え、蓄積時間による中性粒子収量の変化を測定した。レーザー波長 930 nm の結果を図 4.16 に示す。

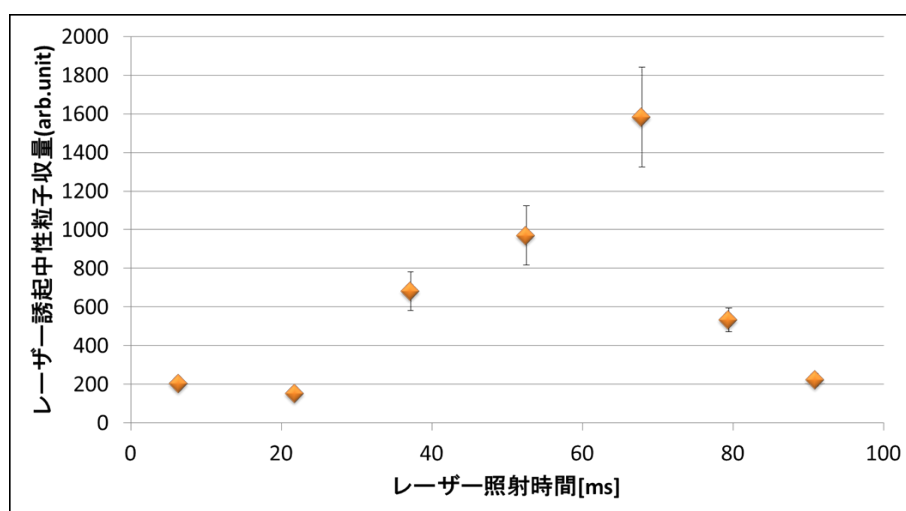


図 4.16 波長 930 nm での蓄積時間依存性

930 nm の他に波長は 890 nm, 900 nm, 960 nm, 990 nm, 1020 nm で実験を行った。図 4.17 に結果を示す。

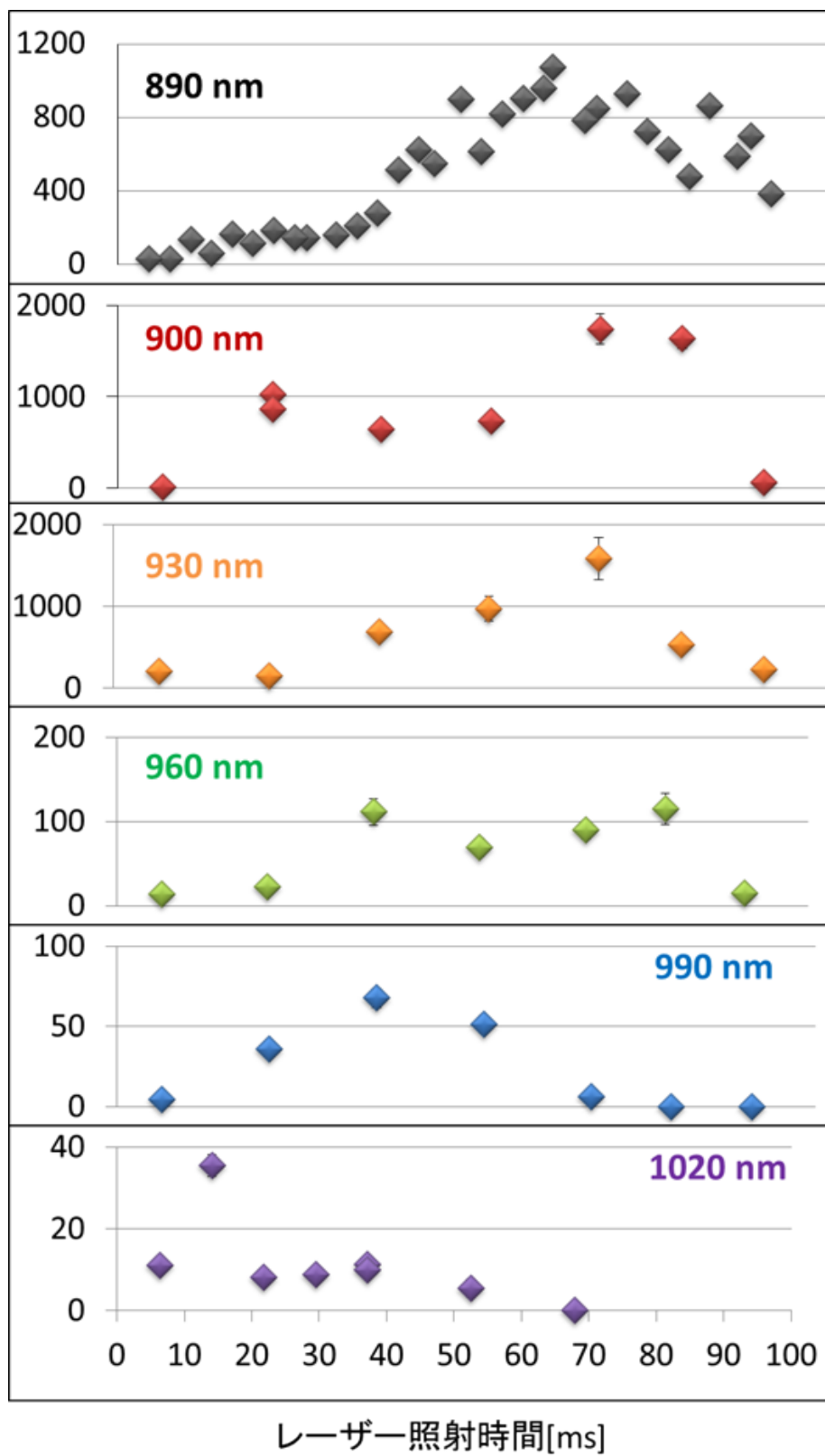


図 4.17 ペンタセン負イオンの蓄積時間依存性

短波長の 890 nm では 70 ms 付近にピークがあったが，長波長になるにつれて蓄積時間が短い方にピークが寄ってくることが確認でき，内部エネルギー分布の時間変化が観測された．波長をエネルギーに換算すると， $890\text{ nm} = 1.393\text{ eV}$  と  $1020\text{ nm} = 1.216\text{ eV}$  となり，ピークがおおよそ 70 ms から 15 ms に移動していることから，0.177 eV に相当する内部エネルギーが 50-60 ms で減少していることが明らかになった．したがって，冷却速度が  $3.3 \pm 0.4\text{ eV/s}$  と求まった．

## 5 考察

### 5.1 減衰の解析

テトラセン負イオンおよびペンタセン負イオンの中性粒子収量の減衰について解析していく。

■テトラセン負イオン レーザー励起による減衰の遅延成分は観測できなかったため、イオン入射直後の減衰について解析していく。解析には検出効率が良い MCP-B の結果を用いた。中性粒子強度の時間変化を片対数グラフで表した結果をを図 5.1 に示す。初めに速い減衰が起こり、その後約 50 ms 以降では緩やかな減衰が観測された。

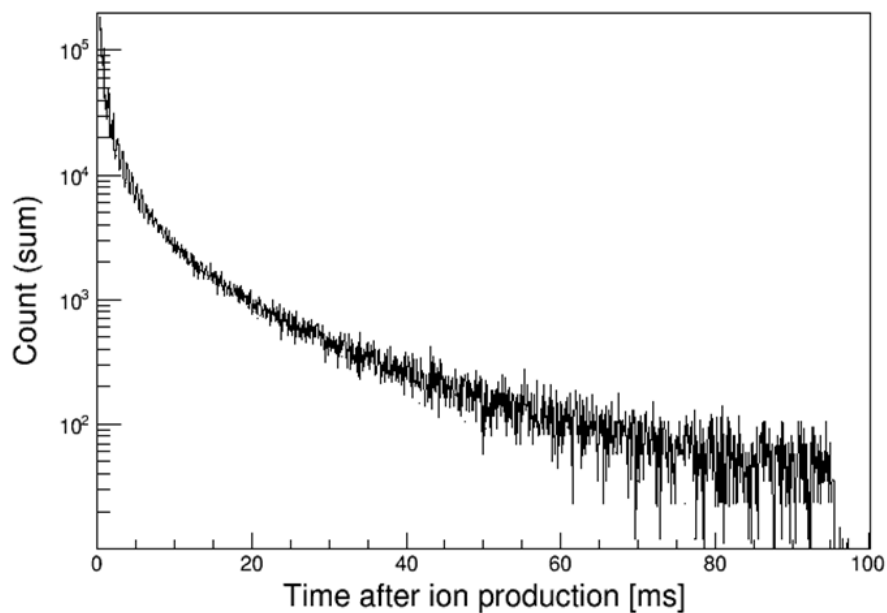


図 5.1 片対数グラフで表したテトラセン負イオンの蓄積結果

この結果を横軸も対数にした両対数グラフで表し、50 ms までの中性粒子強度  $I(t)$  を  $t^x$  で近似した結果を図 5.2 に示す。

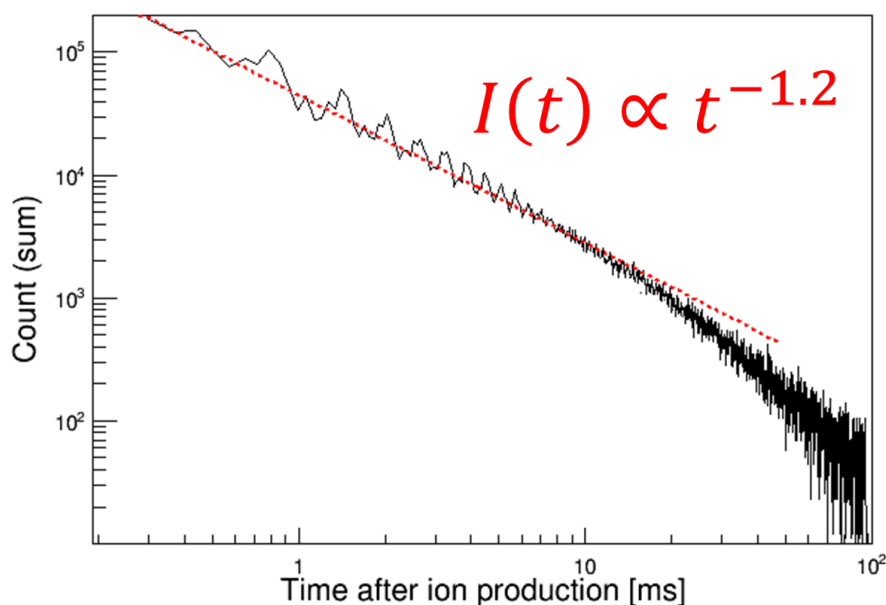


図 5.2 両対数グラフで表したテトラセン負イオンの蓄積結果

この図から分かるように減衰は直線的になっており、べき乗則で落ちていることが確認できる。べき乗則は内部状態に広がりがある場合に、様々な速度で電子脱離が起こる際に見られる特徴である。

したがって、広いエネルギー分布からの自動電子脱離が支配的ということがわかる。また、レーザー励起ではこのような減衰が確認されなかったのは、レーザーアブレーションイオン源での生成時と違い、レーザー合流によるエネルギーが振動に分配されず、そのためすぐ中性粒子化するため遅延成分が観測されなかったのではないかと考える。

■ペンタセン負イオン テトラセン負イオンのイオン入射直後の減衰と比較した図を図 5.3 に示す。

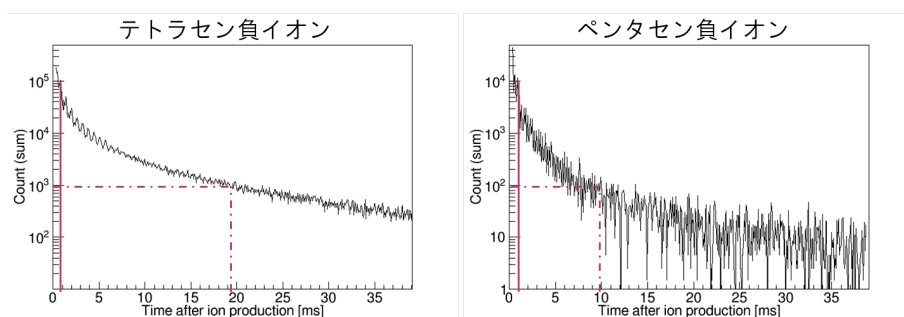


図 5.3 テトラセン負イオンとペンタセン負イオンの入射直後の減衰の様子

テトラセン負イオンよりも速く減衰していることが分かる．また，どちらも両対数グラフで fitting したものを図 5.4 に示す．ペンタセン負イオンは  $t^{-1.7}$  と求まり，通常のべき乗則とは考えづらい結果となった．これは，自動電子脱離よりも速い，別の冷却過程が起こっていると考えらる．

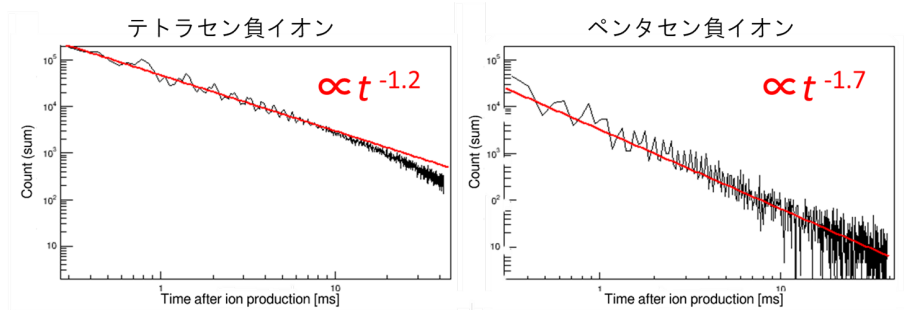


図 5.4 テトラセン負イオンとペンタセン負イオンの入射直後の減衰の様子（両対数グラフ）

速い冷却過程として再帰蛍光放出が考えられるため， $e^{kt}/t$  で近似を行う．結果を図 5.5 に示す．比例していることが確認できた．

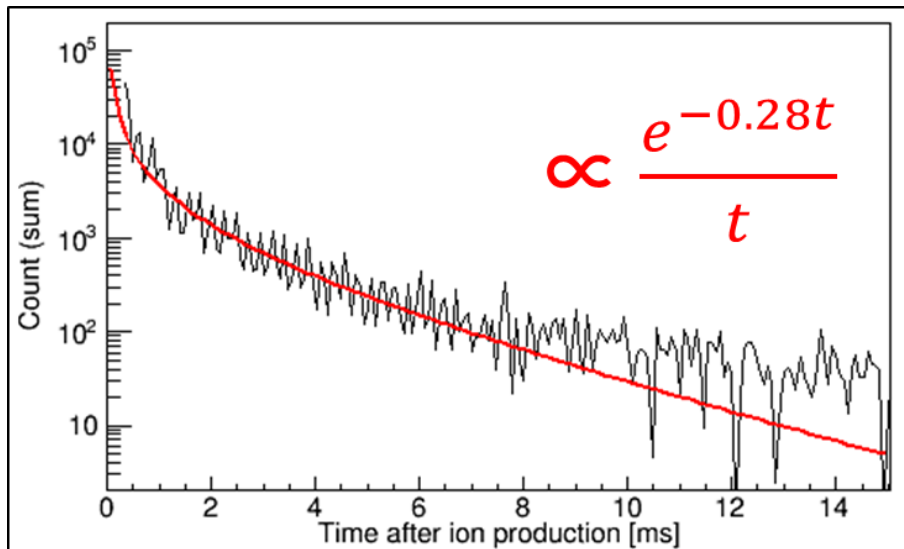


図 5.5 片対数グラフで表したペンタセン負イオンの蓄積結果

レーザー励起による減衰の遅延成分を観測できたので，この減衰についても解析していく．波長 900 nm で 67.84 ms を励起した結果を用いる．検出効率に差があるため，MCP-A と MCP-B に分けてグラフに表す．レーザー照射時間を 0 として経過時間を  $t$  とすると， $t^x$  ではなく  $e^{kt}/t$  で近似された．MCP-B で最初のピークは合流直後のため直接脱離を含むので，1 周後のピークから近似をした．それぞれの結果を図 5.6 と図 5.7 に示す．図 5.7 は片対数グラフである． $e^{kt}/t$  で近似されたことから，ペンタセン負イオンの冷却過程は自動電子脱離に加え，再帰蛍光放出も含むのではないかと考えられる．



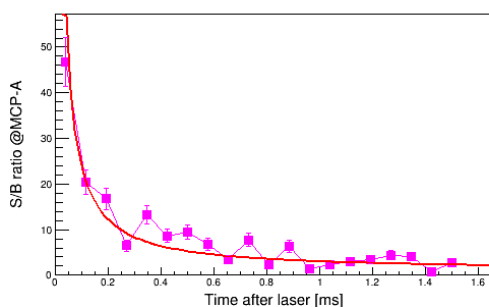


図 5.6 励起後の減衰 (MCP-A)

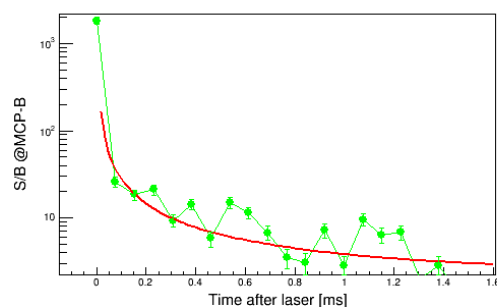


図 5.7 励起後の減衰 (MCP-B)

また、テトラセン負イオンは減衰が落ち着いた後も残留ガスとの衝突による中性粒子の信号がある程度検出されるのに対し、ペンタセン負イオンはほとんど検出されない。図 5.8 に波長 900 nm で 67.84 ms を励起した結果を示す。

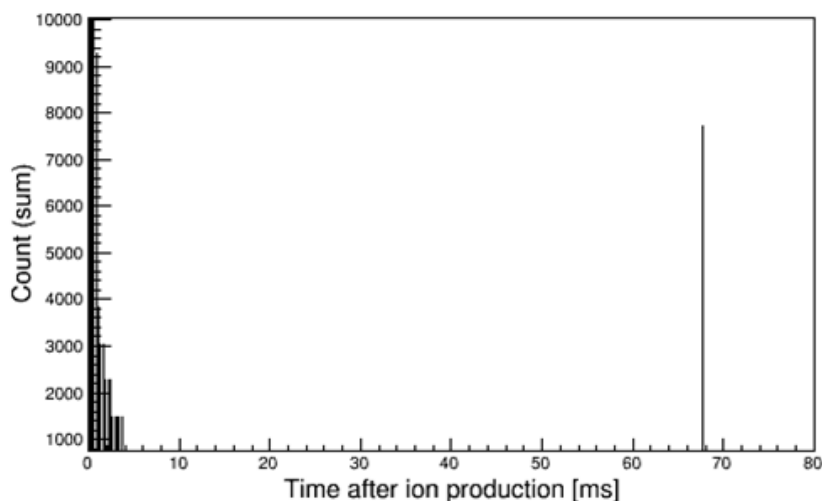


図 5.8 ペンタセン負イオンのレーザー励起蓄積結果 (900 nm @67.84 ms)

入射直後の減衰が落ち着いた後、信号がほとんど検出されないことがわかる。また、レーザー励起によって中性粒子収量の増加が現れることから、イオンが周回していることが確認された。したがって、ペンタセン負イオンの衝突電子脱離断面積は小さく、一度負イオンが生成されると壊れにくいということが明らかになった。これはテトラセンよりもペンタセンの電子親和力が大きいことを考えると、妥当な結果である。

## 6 まとめ

本研究では多環芳香族炭化水素分子のテトラセンとペンタセンを用いて、負イオンの生成、蓄積、レーザー合流実験を行った。どちらも TMU-E-ring で実験に用いるのは初めてだったが、相対的な質量同定によりテトラセン負イオン  $C_{18}H_{12}^-$  およびペンタセン負  $C_{22}H_{14}^-$  の周回を確認できた。

両方の負イオンにおいてレーザー誘起中性粒子収量の波長依存性を測定し、 $E_{th}$  以下に光学遷移許容な電子励起準位があるペンタセン負イオンは  $E_{th}$  以下に対応する波長領域でもレーザー励起による信号および減衰の数周にわたる減衰 (遅延成分) が確認された。対して、未だ実験的に吸収がみつからないテトラセン負イオンでは  $E_{th}$  付近および以下に対応する波長領域で収量の増加は現れず、直接脱離のみが観測された。これは、報告されている matrix 中での吸収スペクトルと矛盾しない。

また、ペンタセン負イオンでは波長ごとにレーザー照射のタイミングを変えた蓄積時間依存性も測定し、内部エネルギー分布の時間変化を観測できた。長波長になるにつれて遅い時間で励起信号が見えなくなることから、冷却速度が  $3.3 \pm 0.4$  eV/s と求まった。

さらに、中性粒子収量の減衰から、それぞれの冷却過程を考察した。テトラセン負イオンは power law に従うことから自動電子脱離による冷却過程が主要であることがわかった。また、ペンタセン負イオンの減衰はテトラセン負イオンよりも速く、レーザー励起後の減衰が  $\exp(-kt)/t$  で近似されることから自動電子脱離に加え再帰蛍光放出による冷却過程が期待されることが分かった。また、テトラセン負イオンは減衰が落ち着いた後も残留ガスとの衝突による中性粒子の信号がある程度検出されるのに対し、ペンタセン負イオンはほとんど検出されない。したがって、ペンタセン負イオンの衝突電子脱離断面積は小さく、一度負イオンが生成されると壊れにくいということが明らかになった。

## 参考文献

- [1] T. Dunham. Interstellar neutral potassium and neutral calcium. *The Astronomical Society of the Pacific*, Vol. 49, pp. 26–28, 1937.
- [2] P. Swings and L. Rosenfeld. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *Astrophysical Journal*, Vol. 86, pp. 483–486, 1937.
- [3] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, and P. Thaddeus. Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion  $\text{C}_6\text{H}^-$ . *ApJ*, Vol. 652, pp. L141–L144, 2006.
- [4] Z. Karny, A. Gupta, R.N. Zare, J. Nieman ST. Lin, and A.M. Ronn. Collisionless infrared multiphoton production of electronically excited parent molecules. *Chem. Phys.*, Vol. 37, pp. 15–20, 1979.
- [5] G. Ito, T. Furukawa, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, T. Majima, M. Goto, T. Azuma, and K. Hansen. Cooling dynamics of photo-excited  $\text{C}_6^-$  and  $\text{C}_6\text{H}^-$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, p. 183001, May 2014.
- [6] S. Martin, J. Bernard, R. Brédy, B. Concina, C. Joblin, C. Ortega, and L. Chen. Fast radiative cooling of anthracene observed in a compact electrostatic storage ring. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 063003, 2013.
- [7] N. Kono, T. Furukawa, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, T. Azuma, K. Najafian, M. Susanne Pettersson, B. Dynefors, and K. Hansen. Inverse internal conversion in  $\text{C}_4^-$  below the electron detachment threshold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, p. 24732, 2015.
- [8] Yuta Ebara, Takeshi Furukawa, Jun Matsumoto, Hajime Tanuma, Toshiyuki Azuma, Haruo Shiromaru, and Klavs Hansen. Detection of recurrent fluorescence photons. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 117, p. 133004, 2016.
- [9] Sun Kwok and Yong Zhang. Mixed aromatic-aliphatic organic nanoparticles as carriers of unidentified infrared emission features. *Nature*, Vol. 479, pp. 80–83, 2011.
- [10] Valentine Wakelam and Eric Herbst. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dense cloud chemistry. *The Astrophysical Journal*, Vol. 680, pp. 371–383, 2008.
- [11] R. V. Khatymov, R. F. Tuktarov, and M. V. Muftakhov. Lifetime of negative molecular ions of tetracene and pentacene with respect to the autodetachment of an electron. *JETP Lett.*, Vol. 93, pp. 482–487, 2011.
- [12] J. U. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen. Thermionic emission from clusters.

- J. Phys. B*, Vol. 35, pp. R1–R30, 2002.
- [13] 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*, Vol. 140, p. 104311, 2014.
- [14] Y. Omata. Tmu e-ring. Master’s thesis, Tokyo Metropolitan University, 2005.
- [15] E. Kawaguchi. Tmu e-ring. Master’s thesis, Tokyo Metropolitan University, 2010.
- [16] Tadamasa Shida and Suehiro Iwata. Electronic spectra of ion radicals and their molecular orbital interpretation. iii. aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 95(11), pp. 3473–3483, 1973.