

## 2A15

### 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

(首都大院理工\*, 理研\*\*) ○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\*, \*\*

[はじめに]

われわれは静電型イオン蓄積リングを用いて、巨大分子イオンのレーザー誘起反応の観測を行っており、分子の内部エネルギーの相対値を求める手法については既に報告した[1]。今回は分子の内部エネルギーの絶対値を求める手法について報告する。分子の内部エネルギーは物性を知る上で非常に重要な情報であるが、孤立状態における内部エネルギーを調べることは難しい。最近では内部エネルギーの測定のため“遅延反応”が着目されており、いくつかの研究結果が発表されている。遅延反応は統計力学的な過程であると考えられており[2]、その速度定数は内部エネルギーによって支配されている。言い換えると、遅延反応の速度定数は内部エネルギーを知るためのよい指標となる。本研究では、光吸収による遅延反応をモニターし、蓄えていた内部エネルギー( $E_{ini}$ )と吸収した光子のエネルギー( $nh\nu$ )の和を反応速度から求めた。 $nh\nu$ は実験で決めることができるので、本法により  $E_{ini}$  の絶対値測定が可能である。

#### [実験および結果]

対象はフタロシアニン亜鉛負イオン(ZnPc-)とした。レーザー脱着型イオン源で生成した負イオンを、リング一方の直線部に入射し蓄積した。その後、もう一方の直線部においてイオンにパルスレーザー(1.9 eV)を照射し、イオンから生成した中性粒

子をイオン入射側直線部下流に設置した検出器を用いて観測した。いくつかの蓄積時間において、レーザー照射後 20 ~ 1000  $\mu$ sにおける中性粒子収量をレーザーフルエンスに対して両対数プロットしたものを図1(a)に示す。イオンは輻射冷却によって、蓄積時間が延びるほど内部エネルギーは低くなる。そのため、イオンの内部エネルギーが低いほど多光子吸収の寄与が増大していることがわかる。これらのプロットの傾きが遅延反応に要する平均光子数  $n_{ave}$  とする。また、遅延反応の減衰  $I(t)$  ( $t$ : レーザー照射後の時間) をプロットしたものを図1(b)に示す。この図から、これらの  $I(t)$  は単一の指数関数でフィットできないことがわかる。また蓄積時間、すなわち内部エネルギーの違いによらず  $I(t)$  がほとんど変わらないこともわかる。これらの結果について考察し、内部エネルギーの絶対値を求める。

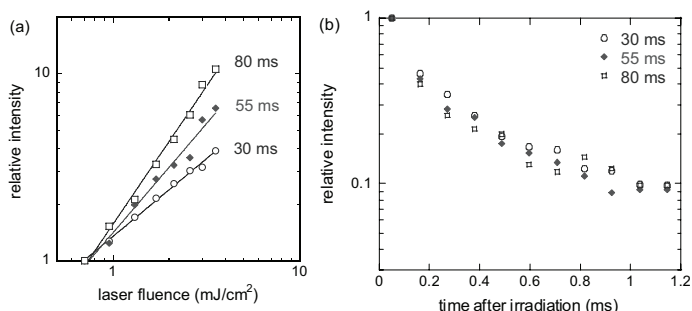


図1 さまざまな蓄積時間において、遅延反応により生成した中性粒子観測の様子。(a)レーザーフルエンス依存性。(b)減衰の様子。

#### [内部エネルギーの導出]

本研究で観測される  $I(t)$  は以下の式によって与えられる。

$$I(t) \propto \int g(E)k(E)\exp(-k(E)t)dE \quad (1),$$

ここで  $g(E)$  はレーザー照射後の内部エネルギー分布、 $E$  は内部エネルギー、 $k(E)$  は遅延反応の速度定数を表す。ここで、速度定数と分布関数のエネルギー依存性を別途計算することにより、実測の  $I(t)$  を再現する内部エネルギーを求める。

$k(E)$  の見積りは参考文献[3]の手順に従った。ZnPcの速度定数の算出のために、中性ZnPcの電子親和力(3.5 eV [4])、基準振動を基に得られた比熱( $1.2 \times 10^{-2}$  eV/K [5])、および幾何構造から見積もった電子付着の断面積( $100 \text{ \AA}^2$ )を用いた。 $g(E)$  を求めるため、まず光吸収前の分布をボルツマン分布から算出した。その後、この分布を基にn光子吸収後の分布を求め、n光子過程それぞれの分布を足し合わせることによって $g(E)$  を見積もった。今回のシミュレーションでは $P_{n+1}/P_n$  ( $P_n$ : n光子吸収する確率)を一定(0.5)とした。

初期(光吸収前)温度 1500 K について  $I(t)$  を計算した結果を図2に示す。ここでは、特定の内部エネルギーについてのみ計算を行った。この図から低い内部エネルギーの成分、例えば図中 14 eV の成分は、図で示された時間範囲において  $I(t)$  にほとんど寄与していないことがわかる。またレーザー照射後数 10  $\mu\text{s}$  においては実験的な制約により中性粒子を観測することができず、このことは図中 19 eV より高いエネルギーの成分はほぼ観測不可能であることを意味する。これらの結果より、限られた時間範囲(レーザー照射後 20 ~ 1000  $\mu\text{s}$ )における中性粒子収量を調べることは、15 から 18 eV の内部エネルギーを持つ成分を選択的に観測しているといえる。さまざまな初期温度に対して、 $I(t)$  を計算した結果を図3に示す。 $I(t)$  は初期温度にほとんど依存せず、実測の  $I(t)$  に蓄積時間依存性が見られなかったという結果を再現している。

また、中性粒子のレーザーフルエンス依存性をいくつかの初期温度において計算した結果、実験で用いたレーザーフルエンスの範囲内において、両対数プロットにおける傾きがほぼ直線になり、初期温度の違いにより傾きが異なることもわかった。

以上の結果から、観測可能な内部エネルギー範囲( $E_{obs}$ )に到達したイオンのみを本実験では観測していることがわかる。従って、図1(a)に示された実験結果と以下の式から内部エネルギーの絶対値を求めることが出来ると考えられる。

$$E_{ini}(\text{eV}) = 16.5 - n_{ave}h\nu \quad (2),$$

ここで 16.5 eV という値はシミュレーションより得られた  $E_{obs}$  の中央の値である。(2)式には  $\pm 1.5$  eV の誤差が存在するが、 $E_{ini}$  を定量的に求めることができた。

#### [参考文献]

- [1] M. Goto *et al.*, Chem. Phys. Lett. **460**, 46 (2008).
- [2] E.E.B. Campbell and R.D. Levine, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 65 (2000).
- [3] J.U. Andersen *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, R1 (2002).
- [4] T. G. Gantchev *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **72**, 367 (2005).
- [5] Z. Liu *et al.*, Spectrochimica. Acta. A **67**, 1232 (2007).

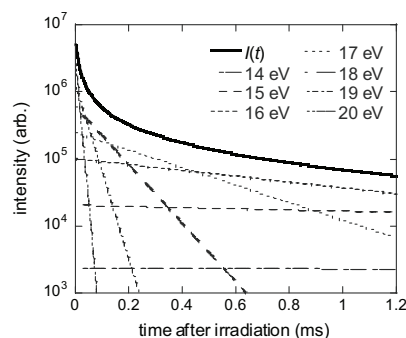


図2 初期温度 1500 K でシミュレートした  $I(t)$  の曲線と各エネルギー成分の寄与。

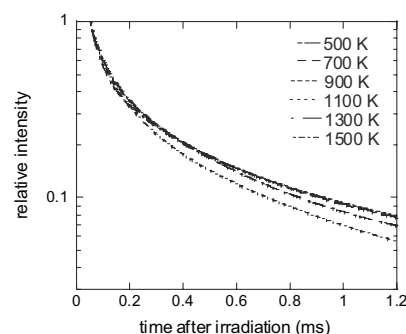


図3 シミュレーションから得られた  $I(t)$  の初期温度依存性。