

2P070

フォントラップ分光法による質量選別したクラスターイオンの光吸収測定：光解離スペクトルとの比較

(コンボン研¹、東理大²、豊田工大³)

江頭和宏¹、伊藤智憲^{1,2}、寺寄 亨³

【序】微量な気相クラスターの光吸収を高感度に観測するため、我々は、線形イオントラップを用いたレーザー分光を開発している[1,2]。質量選別した孤立クラスターイオンを線形 RF イオントラップに捕捉した上で、さらに分光測定手法としてフォントラップ分光法を適用することで、光吸収の直接測定を実現している。フォントラップ法は、試料の光吸収によって共振器の光閉じ込め寿命が短縮されることを測定原理とする計測法であり、原理的に光源の強度変動の影響を受けないために極めて高い感度を得られるのに加え、直接光吸収を観測するため、光解離分光法とは異なり、解離収率の影響を受けないという特長を有する。

今回、クロム及び銀 2 量体イオン (Cr_2^+ , Ag_2^+) を対象に選んだ。とりわけ前者に関しては、以下のような問題が挙げられている。(1) 第一原理計算によると、最安定な状態として強磁性的状態と反強磁性的状態とが近接しており、電子基底状態が実際にはどちらなのかが分かっていない。(2) 既報の光解離スペクトル[3]で、2.13 eV よりも低エネルギー側では光解離が観測されておらず、この近傍に解離閾値が存在する可能性が示唆されている。即ち、 Cr_2^+ が $\text{Cr}^*(^5\text{S})$ と $\text{Cr}^+(^6\text{S})$ とに解離するのに 2.36 ± 0.10 eV を要し[4]、これより低エネルギーの光では吸収後に解離に至らないと推測されている。本研究では、フォントラップ分光法でこの領域の光吸収の直接測定を行ない、光解離スペクトルとの比較を試みた。さらに磁場中で磁気光学分光を開始した。

【実験】実験装置の模式図を図 1 に示す。マグネトロンスパッターイオン源で生成した Cr_2^+ または Ag_2^+ を四重極質量選別器で質量選別した後、線形イオントラップに蓄積した。イオントラップは液体ヘリウムセルで覆われており、バッファヘリウムガスを液体ヘリウムで冷却して捕捉イオン種の温度を制御でき

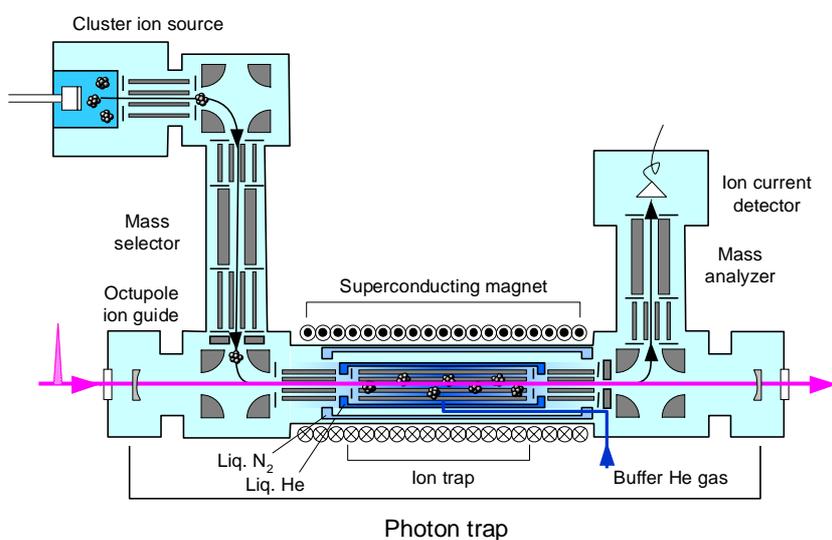


図 1 実験装置の模式図

るほか、ソレノイド型超伝導磁石で磁場の印加も可能である。光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザーを励起源、BBO 結晶を非線形光学媒質とする光パラメトリック発振システムを用いた。フォントラップ分光法では、イオントラップを挟むように高反射率ミラーを設置して共振器を組み、レーザー光を入射して共振器の光閉じ込め寿命を測定し、試料の有無による寿命の差から光吸収量を算出した。また、光解離分光法では共振器鏡を取り除き、レーザー照射後に引き出したイオンを質量分析して、親イオンと解離イオンの強度比から光解離断面積を導出した。

【結果と考察】(1) クロム 2 量体イオン：測定はイオントラップを 10 K まで冷却した条件で行なった。図 2 に Cr_2^+ の光吸収の直接測定の結果 (白丸) を光解離分光 (黒丸) の結果と併せて示す。光解離スペクトルは、既報[3]と同様に 2.21 eV に極大を持ち、それより低エネルギー側では次第に減少する形状であった。一方、光吸収の直接測定では、反射率 99.992% の共振器鏡を用いて、吸収断面積 0.4 \AA^2 以下の極めて微弱な吸収を検出することに成功した。まだ予備的な段階だが、スペクトル形状は概ね光解離スペクトルと類似しており、光吸収後に必ず解離に至っていると言えそうである。現在、さらに磁気特性を調べるために、磁場中で入射偏光面が回転するファラデー効果に特に着目して、磁気光学効果の観測を目指して実験を進めている。

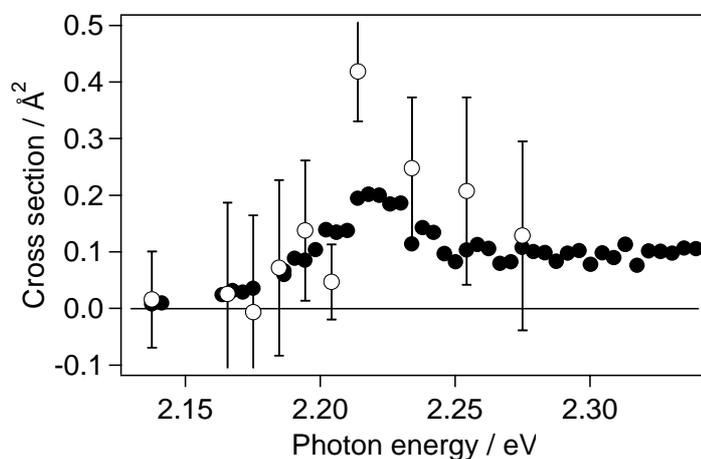


図 2 Cr_2^+ の吸収の直接測定 (白丸) 及び光解離測定 (黒丸) のスペクトル

(2) 銀 2 量体イオン：第 1 電子励起状態への 3.0 eV 近傍の遷移について室温条件で測定を行なったところ、光吸収を直接観測することができ、その吸収断面積を約 1 \AA^2 と見積もった。これは既報の光解離断面積[5]とほぼ一致し、この電子遷移が速やかに Ag 原子間結合の解離を起こすものと結論した。

[1] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. **127**, 231101 (2007).

[2] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009).

[3] D. E. Lessen, R. L. Asher, and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **182**, 412 (1991).

[4] C.-X. Su, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, Chem. Phys. Lett. **201**, 199 (1993).

[5] Bartels, 笠井、江頭、寺寄、近藤 第 3 回分子科学討論会 4D13 (2009).