

3P071

## フォントラップ分光法によるクロム2量体イオンの光吸収測定

(コンポン研<sup>1</sup>、東理大<sup>2</sup>、豊田工大<sup>3</sup>、九大<sup>4</sup>)

江頭和宏<sup>1</sup>、伊藤智憲<sup>1,2</sup>、寺寄 亨<sup>3,4</sup>

【序】クラスターの可視・紫外吸収スペクトルは幾何構造や電子構造に関する有用な情報を与える。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法を開発した[1-3]。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し、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。加えて、光解離を利用する間接的な吸収測定法で問題となる解離収率の影響がない点が、この直接測定法の特長である。

クロム2量体イオン  $\text{Cr}_2^+$  に関しては、以下のような未解明の問題がある。(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、電子基底状態が確定していない。(2) 既報の光解離スペクトル[4]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、この近傍の解離閾値が示唆されているが、確証がない。即ち、 $\text{Cr}_2^+$  が  $\text{Cr}^*(^5\text{S})$  と  $\text{Cr}^+(^6\text{S})$  とに解離するのに  $2.24 \pm 0.06$  eV を要し[5]、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。昨年の本討論会で、フォントラップ分光法による光吸収の直接測定を光解離スペクトルと比較して、電子励起状態のポテンシャルの概形を考察した[6]が、今回、光解離分光法の測定波長範囲を拡大し、さらに吸収断面積の再較正を行なって、より精密な比較を試みた。

電子基底状態の解明に関しては、ドイツの放射光施設 BESSY II のグループとの共同研究で、X線磁気円二色性分光(XMCD)を開始した[7]。この手法はバルク物質の磁性測定では標準的な手法だが、今回、線形 RF イオントラップに捕捉したクラスターイオンに本手法を適用し、予備的実験を実施した。この結果も踏まえて、可視吸収スペクトルを検討する。

【実験】マグネトロンスパッターイオン源で生成した  $\text{Cr}_2^+$  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る。光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザーの第3高調波を励起源、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】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 1 に  $\text{Cr}_2^+$  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[4]と同様に 2.22 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、光吸収の直接測定のスเปクトル形状も光解離スペクトルと同様であり、光吸収後に必ず解離に至っていると言える。

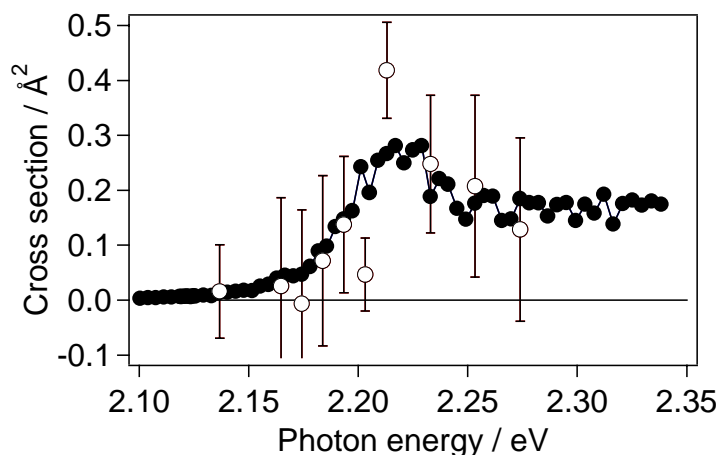


図 1  $\text{Cr}_2^+$  の吸収の直接測定 (白丸) 及び光解離測定 (黒丸) のスペクトル

一方、XMCD 実験からは、まだ予備的な段階ながら、以下のような結果を得た[7]。測定はイオントラップを 8 K まで冷却し、5 T の磁場を印加した条件で行なった。 $2p \rightarrow 3d$  遷移に相当する 580 eV 近傍で光吸収を測定したところ、スペクトルは顕著な円二色性を示した。これは  $\text{Cr}_2^+$  の電子基底状態が強磁性的であることを示している。

これらの結果を踏まえた上で、モデルポテンシャルを用いた可視吸収スペクトルの解釈を進めている。即ち、この吸収が引き起こす解離過程は、文献[5]で考えられている  $\text{Cr}^*(^5\text{S})$  と  $\text{Cr}^+(^6\text{S})$  へは進まず、 $\text{Cr}^*(^5\text{D})$  と  $\text{Cr}^+(^6\text{S})$  とに相関する (解離に要するエネルギー:  $2.26 \pm 0.06$  eV)。これは、原子間距離に対して比較的平坦な形状のポテンシャルを持つ電子励起状態を示唆している。さらに確証を得るために、電子励起状態のより精密な計算と比較を行ないたいと考えている。

- [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] K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, Eur. Phys. J. D, in press (2011). [4] D. E. Lessen, R. L. Asher, and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **182**, 412 (1991). [5] C.-X. Su, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, Chem. Phys. Lett. **201**, 199 (1993). [6] 江頭、伊藤、寺寄 第 4 回分子科学討論会 2P070 (2010). [7] 寺寄他 本討論会 3B13 (2011).