

1P015

レーザー誘起遅延電子脱離反応を利用した
炭素クラスター負イオンの輻射冷却過程の観測

(理研¹, イエテボリ大物理², 首都大院理工化学³, 首都大院理工物理⁴) 後藤基¹,
スンディエン エリカ², ハンセン クラウス², 座間優³, 松本淳³, 城丸春夫³,
伊藤源⁴, 田沼肇⁴, 東俊行^{1,4}

Radiative cooling of carbon cluster anions
observed by laser-induced delayed detachment

(RIKEN¹, Gothenburg Univ.², Tokyo Metropolitan Univ.³) M. Goto¹, A. E. K. Sundén²,
K. Hansen², Y. Zama³, J. Matsumoto³, H. Shiromaru³, G. Ito³,
H. Tanuma³, and T. Azuma^{1,3}

【はじめに】

単分子イオンのレーザー誘起遅延電子脱離反応は、統計力学的過程であると考えられている。実際、その反応速度は、光吸収直前に蓄えていた内部エネルギーと吸収した光子のエネルギーの和の関数として与えられることが知られている[1]。従って、光子のエネルギーと反応速度の情報から、分子内に蓄えられた内部エネルギーの情報を得ることが可能である。

われわれは、静電型イオン蓄積リングを用いて、炭素クラスターを対象とした輻射冷却過程の観測を最近行っている[2]。今回の実験では、 C_5^- を対象として、レーザー誘起遅延脱離反応の収量を蓄積時間（イオン生成後の時間）の関数として測定した。その結果から、輻射冷却過程および内部エネルギー分布の変化を議論する。

【実験】

実験の概略を図1に示す。グラファイトのレーザー蒸発によって生成した C_5^- を 15 keV に加速し、リングに入射した。一方の直線部においてイオンに可視光領域のナノ秒パルスレーザーを照射し、イ

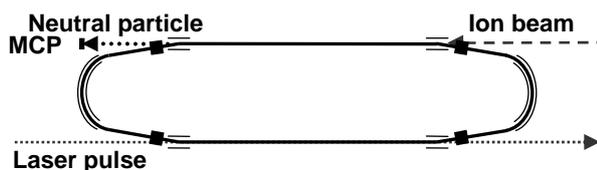


図1 実験の概略図

オンから生成した中性粒子をもう一方の直線部下流に設置した MCP で観測した。イオンの周回周期は 35.5 μs であることから、本実験では、レーザー照射から数 10 μs 経過後に検出器側直線部に到達したイオンの中性化を観測している。

中性粒子収量のレーザーフルエンス依存性から、一光子吸収による反応であると確認できた。 C_5^- の電子親和力は 2.8 eV であり、今回用いたレーザー波長の一光子あたりのエネルギーより高い。そのため、高い内部エネルギーを持つイオンがさらに温められることで閾値よりも高い内部エネルギーを持ち、遅延電子脱離反応を起こしていると考えられる。

【結果と考察】

中性粒子収量の蓄積時間依存性を図2に示す。蓄積時間の経過に伴って、収量が一度上昇した後減少し、波長が短くなると、収量が極大となる蓄積時間が遅くなっている。この一見奇妙

な結果は、レーザー照射後に特定の遅延時間を経て生成した中性粒子を観測している、という実験条件を考慮することにより説明が可能である。

図1のような配置では、特定の反応速度を持つイオン、すなわち特定の内部エネルギー範囲のイオンによる中性化を選択的に観測している。われわれは、遅延反応速度の内部エネルギー依存性を詳細釣り合いの原理[3]から計算し、測定可能なイオンは、光吸収により内部エネルギーが 2.95 ± 0.05 eV の範囲に到達したものであると見積もった。

実験では、このエネルギーから一光子分低いエネルギーを持つイオン量の時間変化を観測していることになる。図3に模式図で示すように、イオンの内部エネルギー分布は輻射冷却によって低エネルギー側にシフトするので、分布の変化に伴って収量は上下する。また波長を短くすると、測定可能なエネルギー領域が低エネルギー側へシフトするため、収量が極大となる時間は遅くなる。これらは図2の結果と定性的に一致する。

このモデルをもとにすると、ある波長において収量が極大となる時間では、内部エネルギー分布の極大がその波長における測定可能なエネルギー領域に存在していると考えられることができる。従って、それぞれの波長($h\nu$)における収量の極大を与える蓄積時間($t_{\max}(h\nu)$)から冷却速度を $\Delta h\nu / \Delta t_{\max}(h\nu)$ として求めることができる。この式と図2の結果より、冷却速度は 10 eV/s 程度であると評価された。

一方、報告されている振動の周波数および A 係数[4]から、それぞれの内部エネルギー成分に依存した冷却速度を算出し、内部エネルギー分布の変化を計算した。その結果、実験とよく一致することがわかった。

【参考文献】

- [1] Collings *et al.*, *J. Chem. Phys.* **99**, 4174 (1993).
- [2] ハンセン他 分子科学討論会 2011 札幌 予稿集 3A15.
- [3] Andersen *et al.*, *J. Phys. B* **35**, R1 (2002).
- [4] Szczepanski *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1841 (1997).

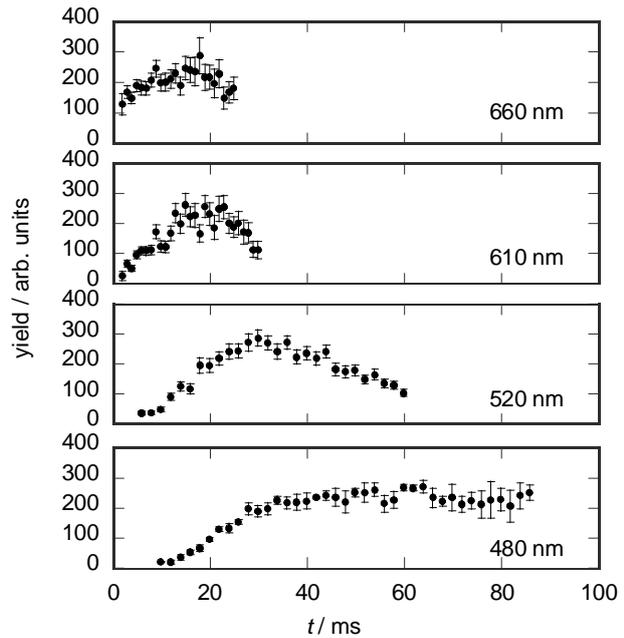


図2 観測された中性粒子収量の蓄積時間(t)依存性. 励起波長はそれぞれのプロットの右下に示した.

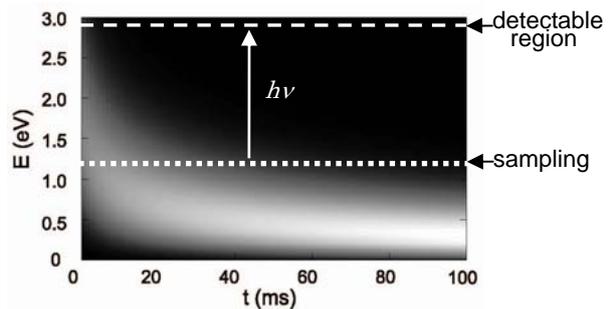


図3 内部エネルギー(E)分布の蓄積時間(t)依存性の模式図(三次元マップ). 実験で得られる収量の t 依存性は光吸収後に破線のエネルギーを持つイオン量に対応する. そのため、点線上のイオンの分布変化が収量に対応する. また、波長が短くなると、測定可能な E の領域は低エネルギー側に移動する.