

炭素クラスター負イオン ( $n=4,5,6$ ) の遅延電子脱離(理研<sup>1</sup>, 首都大院<sup>2</sup>, イエテボリ大<sup>3</sup>, 台湾中央研究所<sup>4</sup>)後藤 基<sup>1</sup>, 伊藤 源<sup>2</sup>, 古川 武<sup>2</sup>, Erika Sunden<sup>3</sup>, 松本 淳<sup>2</sup>, 田沼 肇<sup>2</sup>,  
Klavs Hansen<sup>3</sup>, 東 俊行<sup>1</sup>, 〇城丸 春夫<sup>2</sup>, 高橋開人<sup>4</sup>Delayed detachment of carbon cluster anions ( $n=4,5,6$ )(RIKEN<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ<sup>2</sup>, Gothenburg Univ.<sup>3</sup>, Academia Sinica<sup>4</sup>)M. Goto<sup>1</sup>, G. Ito<sup>2</sup>, T. Furukawa<sup>2</sup>, E. Sunden<sup>3</sup>, J. Matsumoto<sup>2</sup>, H. Tanuma<sup>2</sup>,  
K. Hansen<sup>3</sup>, T. Azuma<sup>1</sup>, 〇H. Shiromaru<sup>2</sup>, K. Takahashi<sup>4</sup>

高温の  $C_4^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_6^-$  を静電型イオン蓄積リングに蓄積し, 1 光子吸収による再加熱[1]で誘起された遅延電子脱離過程を観察した. 遅延電子脱離で生成した中性種の検出に関わる概略を図 1 に示す. 周回イオンビームにパルスレーザーを合流させて光励起を行い, 電子脱離により生成した中性種を半周または 1 周以降に直線部下流で検出した. 負イオンが相当な時間 (数十マイクロ秒) 生き残ったのちに発生した脱離イベントのみが観測可能であり, 特定の内部エネルギーのイオンを抽出したことになる[2]. 高温炭素クラスター負イオンの場合, このエネルギー領域 (図 1 に detection window として示す) は内部エネルギー分布の幅に比べてはるかに狭い. 孤立イオンの冷却過程は①高温のイオンから先に電子脱離が起こり, 結果として集団が冷却される過程 (depletion cooling: 以下, 逡減冷却) と②輻射冷却過程がある. 一般的に高温では逡減冷却が支配的であり, 脱離しきい値以下では輻射冷却が唯一の過程である. 本実験では, 光吸収前のイオンは蓄積中に輻射で冷却し, 光吸収後では逡減冷却と輻射冷却が競合すると考えられる.

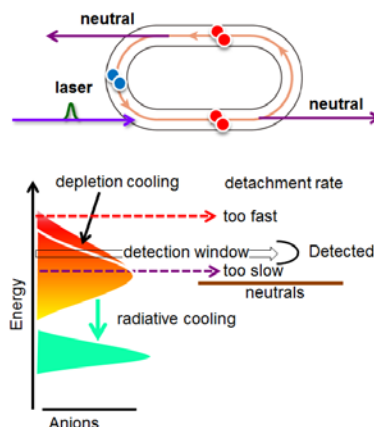


図 1 イオン蓄積リングにおけるレーザー誘起遅延電子脱離観測実験の概略図.

本研究では  $C_5^-$  の遅延電子脱離収率の蓄積時間依存性を, 速度定数から計算した window に基づいて解析し, イオンの輻射冷却にともなうエネルギー分布の変化を得た[3]. また熱的に分布した電子励起状態が  $C_6^-$  の輻射冷却に果たす役割や, 高温の  $C_4^-$  の励起スペクトルが示唆する構造異性体の存在について検討した[4].

I. 赤外輻射冷却による  $C_5^-$  のエネルギー分布の変化

レーザー誘起中性種信号の減衰は, レーザー照射からの遅延時間に対して「べき乗則」が成立し, レーザー再加熱後の  $C_5^-$  の冷却が逡減冷却に支配されていることがわかった. また, 分子振動の文献値から  $C_5^-$  と  $C_5$  の状態密度を計算し, そこから電子脱離の速度定数をエネルギーの関数として求めた結果,  $C_5^-$  の遅延電子脱離の detection window は脱離しきい値(2.853eV)のすぐ上(2.95eV)であり, その幅(半値全幅)は 0.08eV と概算された. このエネルギーを  $E_0$ , 一光子エネルギーを  $h\nu$  とすると, 再加熱前に内部エネルギーが  $E_0 - h\nu$  の  $C_5^-$  を選択的に観測したことにな

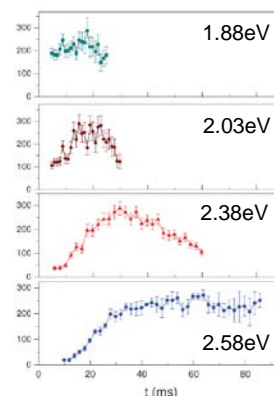


図 2 種々の励起エネルギーに対する  $C_5^-$  のレーザー誘起遅延電子脱離信号の蓄積時間依存性

る。初期エネルギー分布が  $E_0 - h\nu$  の高エネルギー側に寄っている場合、蓄積時間が長ければ輻射冷却で分布が低エネルギー側に移動するため、観測可能なイオンの量が増える。さらに蓄積時間が長くなれば、分布は  $E_0 - h\nu$  の低エネルギー側に移るので、中性種の収量を蓄積時間に対してプロットすると、特定の蓄積時間でピークを示すことになる。種々の  $h\nu$  で測定した結果を図 2 に示す。  $h\nu$  が大きければ初期エネルギーの低いイオンを測定するため、より長い蓄積でピークに至っていることがわかる。各プロットをスケールリングにより内挿することで得た内部エネルギーの分布の時間変化は、振動遷移による輻射冷却速度と矛盾がなかった。この結果は、 $C_5^-$  の冷却過程に準安定電子励起状態が関与しているという仮説[5]を否定するものである。

## II 電子遷移(Poincare ケイ光)による高温 $C_6^-$ の冷却

$C_6^-$  のレーザー誘起信号は異常に早い減衰を示し、リング 1 周 (3.4  $\mu$ s) 後に検出される遅延反応生成物は 0 周目と比べて二桁以上小さい。蓄積時間依存性も顕著ではなく、90ms 蓄積後の再加熱でも、減衰は非常に速い。これはレーザー照射後ミリ秒領域まで遅延信号が得られる  $C_5^-$  や  $C_6H^-$  とは対照的であり、光誘起信号の減衰が通減冷却ではなく輻射冷却に支配されていることを示唆している。一般に振動輻射冷却は通減冷却よりも遅い過程であり、冷却には電子遷移の寄与が必要である。

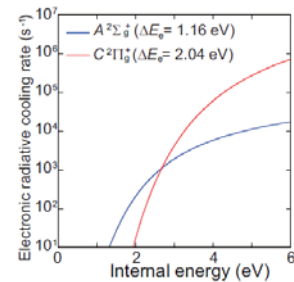


図3 統計的に分布した  $C_6^-$  電子励起状態からの遷移による冷却速度の内部エネルギー依存性

$C_6^-$  の場合、脱離しきい値近傍 (4eV 程度) において、電子状態の差による状態密度の差は二桁程度である。電子遷移自体は非常に早いいため、輻射冷却速度は  $10^5 s^{-1}$  程度となり、実測とよく一致した。 $C_6^-$  の電子脱離しきい値が高く、また比較的エネルギーの低い電子励起状態が存在し、そこから基底状態への遷移が双極子許容であることが、特異的に速い輻射冷却の原因であると結論された。

## III $C_4^-$ の励起スペクトルと異性体

観測された中性種の収率に対して、電子脱離効率のエネルギー依存性の補正を加えることで、吸収断面積を求めることができる。図 4 に高温  $C_4^-$  の吸収断面積の波長依存性 (吸収スペクトル) を示す。低温で  $C_4^-$  は直鎖構造を取ることが知られており、高温の

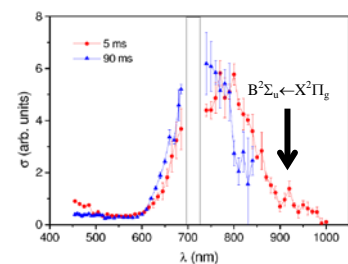


図4 蓄積時間 5ms, 90ms における高温  $C_4^-$  の吸収スペクトル

スペクトルでも 920nm 近傍に  $B \leftarrow X$  遷移に起因する小さいピークが確認された。直鎖  $C_4^-$  が強い吸収を与える  $C \leftarrow X$  遷移 (383nm) は領域外である。700nm 近傍に大きな吸収が観測されているが、このエネルギー領域に直鎖状  $C_4^-$  の吸収はない。標的イオンは質量選別されており、不純物の可能性がないことから、高温状態における異性体の寄与について検討を行った。電子脱離しきい値は 3.88eV であり、本実験条件では輻射冷却の効果を考えても 2eV 程度の内部エネルギーは保持していると考えられる。理論的にはひし形構造をはじめとするいくつかの準安定構造が 2eV 以下に存在すると予測されている。今回新たに行った計算では、安定性に関する先行研究が再現することを確認し、各構造で 1.7eV 近傍で双極子許容の励起状態を探索した。その結果、3 員環で終端された構造のみが良い一致を示した。この構造是最安定な直鎖構造への異性化障壁が非常に低いことが特徴で、高温状態においてのみ観測される可能性がある。

[1]炭素クラスターにおいて内部転換は非常に早く、本実験の時間スケールでは励起エネルギーは分子内自由度に統計的に分配されていると考えて良い。 [2]M. Goto *et al.*, *Phys. Rev. A*, **87** 033406 (2013). [3] M. Goto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **139**, 054306 (2013). [4] G. Ito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, submitted. [5] J. U. Andersen *et al.*, *Z. Phys. D* **40**, 365 (1997).