

C₆⁻の再帰けい光の検出

(首都大院理工¹・理研²・イエテボリ大³) 江原悠太¹,古川武¹,松本淳¹,田沼肇¹,
東俊行²,Hansen Klavs³,○城丸春夫¹

Detection of recurrent fluorescence photons of C₆⁻
(Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan Univ.¹,RIKEN²,Univ. Gothenburg³) Y. Ebara¹,T. Furukawa¹,J. Matsumoto¹,H. Tanuma¹,T. Azuma²,K. Hansen³, ○H. Shiromaru¹

【序】 電子励起状態にある分子は内部転換 (IC) によって等エネルギーの振動励起状態へと移行し、一部は逆内部転換 (IIC) によって電子励起状態に戻る (図 1 参照)。周囲との衝突がある場合は振動エネルギーが速やかに周囲に散逸するため、事実上 IC 過程がダイナミクスを支配し、振動エネルギーが電子エネルギーに戻る過程は無視することができる。従ってひとたび IC がおこれば、その分子は光らない。一方、分子が真空中に孤立している場合、振動励起状態の冷却は赤外輻射のみによるため、分子は長時間励起エネルギーを保持する。そこでは IC・IIC による電子・振動励起状態間の平衡が成立し、統計重率に従って分布した電子励起状態を経由した電子遷移 (けい光放出) が起こる可能性がある。このようなけい光は、特に「再帰けい光」と呼ばれる。再帰けい光を観測する試みは 1980 年ごろから盛んにおこなわれてきたが、当時対象としていた中性分子では完全な孤立状態に励起分子を保持することが不可能であり、同定には至らなかった[1,2]。

近年我々は、直鎖型炭素クラスター負イオン (C₄⁻,C₆⁻) が、再帰けい光放出によって急速に冷却することを示した[3,4]。一連の実験で様々な炭素クラスター負イオンや C₆H⁻のようなポリイオン負イオンをイオン蓄積リングに周回させ、レーザー励起によって生成した中性クラスターを検出したところ、炭素数が奇数のクラスター負イオンやポリイオン負イオンで強く観測される自動電子脱離が、C₄⁻や C₆⁻では広いエネルギー領域で阻害されることがわかった。一般に電子脱離しきい値より高い振動エネルギーをもった孤立負イオンでは、自動電子脱離と輻射冷却が競合する。振動輻射冷却は時間スケール 10~100ms 程度の、分子としては極めて遅い過程であり、しきい値のごく近傍を除き、電子脱離を強く阻害することはない。C₄⁻や C₆⁻は他の負イオンと異なり、低エネルギー領域に双極子許容の電子励起状態が存在することから、早い輻射冷却に対する再帰けい光過程の大きな寄与が明らかになった。このことは、再帰けい光を観察するための化学種として、サイズが偶数の炭素クラスター負イオンが有力な候補であることを示している。本研究では C₆⁻をリングに蓄積し、再帰けい光の検出を試みた。

【実験】 実験は首都大の静電型イオン蓄積リング TMU E-ring を用いて行った(図 2)。イオン源で生成した種々の炭素クラスター負イオンをパルスビームとしてリングに同時周回させ、発光測定領域で 607nm (C₆⁻の C-X 遷移波長) のバンドパスフィルター (半値幅 70nm) を通過し

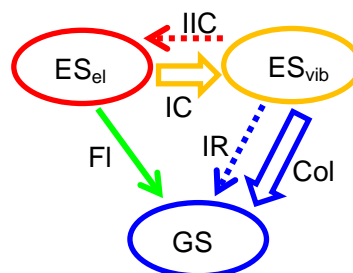


図 1 励起状態における IC/IIC による平衡の概念図。GS：基底状態，ES_{el}：電子励起状態，ES_{vib}：振動励起状態，FI：けい光，IR：赤外輻射冷却，Col 衝突冷却

て検出された光を測定した。また自動電子脱離や衝突により直線部で生成した中性クラスターを検出し、時間相関から発光を与えるクラスターサイズを同定した。さらに、 C_6^- のみを周回させて検出領域の反対側の直線部でパルスレーザー(532nm)を合流させ、遅延けい光を測定した。 C_6^- のC状態のICはピコ秒オーダーであり[5]、リング周回に要する時間(半周で $19.6\ \mu\text{s}$)よりはるかに速い。従ってこの実験で観測にかかる発光は通常のけい光ではなく、再帰けい光である。発光強度は極めて弱く(1時間当たり約カウント)、迷光やノイズの除去を徹底し、30時間の連続測定を行った。

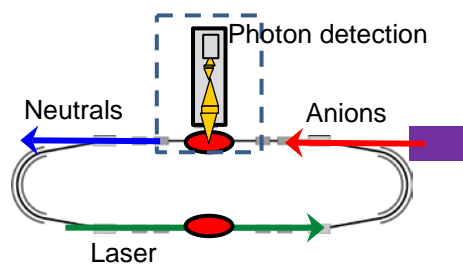


図2 イオン蓄積実験の概略図

【結果と考察】 図3にリングに高温のイオンを入射した直後に観測された、光子と中性種の強度を示す。左図に示すように、 607nm の発光が周期的に観測され、その周期は C_6^- の周回時間と一致した。また、右図に示す中性粒子検出時間から、 C_6^- の集団が発光検出領域を通過したタイミングで発光が検出されたことがわかった。リング内には C_2 から C_6^- までの種々の炭素クラスター負イオンが同時に、異なった周波数で周回しているが、 607nm の発光と同期するイオンは C_6^- のみである。この発光の減衰は、IIC・再帰けい光を取り込んで計算した輻射冷却のシミュレーションの結果とよく一致した。

高温 C_6^- の発光が再帰けい光であることを確認するために、 C_6^- のレーザー誘起遅延けい光を測定した結果を図4に示す。 C_6^- の集団がレーザー合流側(光検出の反対側)を通過しているときにレーザーを照射した場合、 C_6^- の周回と同期して発光強度の増大が観測された。 C_6^- が反対側を周回しているときにレーザーを照射した場合には、発光の増加が観測されなかった。以上の結果から、今回観測した発光は光吸収で生じた電子励起状態が振動励起状態との平衡に達した後の電子遷移、すなわち再帰けい光であると結論された[6]。

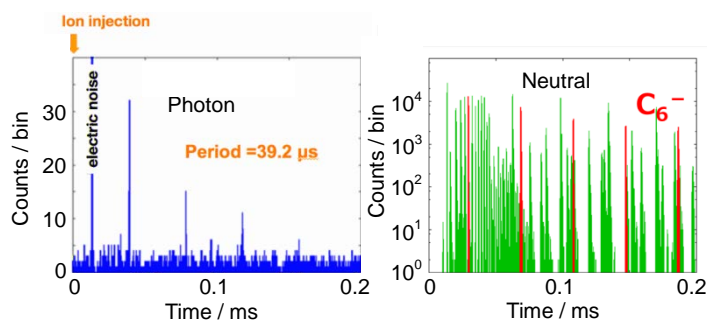


図3 イオン源で生成した高温クラスター負イオンのリング周回中の発光(左)と、生成した中性粒子の時間特性(右)。中性粒子としては種々のサイズの炭素クラスターが観測されるが、発光を与えるイオンは C_6^- のみである。

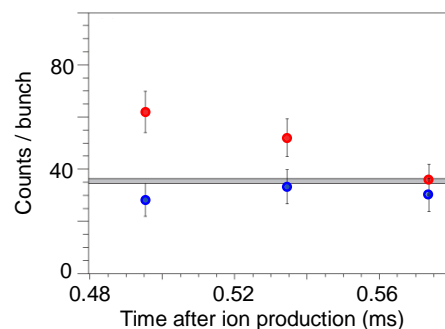


図4 C_6^- 周回中にレーザーを照射し、その後 C_6^- が発光検出領域を通過したタイミングで測定した発光強度。灰色の帯はバックグラウンドの平均値。(赤) C_6^- の周回と同期してレーザー照射。(青) C_6^- が反対側を周回中にレーザー照射。

[1] Z. Karny *et al.*, *Chem. Phys.* 37, 15 (1979).
 [2] A. Nitzan, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 71, 3524 (1979).
 [3] G. Ito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 112, 183001 (2014).
 [4] N. Kono *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 24732 (2015).
 [5] C. Frischkorn *et al.*, *J. Chem. Phys.* 115, 11185 (2001).
 [6] Y. Ebara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* in press.