

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14386

研究課題名（和文）単一振動・回転準位を経由するポアンカレけい光の検出と放出機構の解明

研究課題名（英文）Study on recurrent fluorescence via single ro-vibronic state

研究代表者

飯田 進平 (Iida, Shimpei)

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：20806963

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では静電型イオン蓄積リングを用いて、超高真空環境下で分子イオンを長時間蓄積し、レーザー光と合流させることで、孤立環境下で電子脱励起や振動輻射により内部エネルギーが冷却されていく様子を追跡した。C₂-では光誘起遅延電子脱離を観測することで、振動回転励起スペクトルを得て、この経時変化を測定することで、電子脱励起による疑似的な振動緩和の観測に成功した。さらに、炭素やケイ素クラスタイオンでは、光誘起遅延電子脱離収量の減衰曲線の傾きと状態密度の詳細つり合い理論と呼ばれるモデル計算を用いて輻射冷却速度を決定し、ペンタセニオンにおいてはその冷却機構を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた振動・回転励起スペクトルからポテンシャルエネルギー曲面を決定することができる。ポテンシャルエネルギー曲面は分子の最安定化構造や化学反応速度などを量子化学計算するうえで、必須のパラメータであり、基礎化学の根幹といえる。

また、本研究で得られた分子イオンの輻射冷却速度を用いて、量子化学反応ネットワーク計算を行うことで、星間空間においてどの分子種がどれくらい存在するかを精度良く計算することが出来る。したがって、本研究成果は物理化学、量子化学、宇宙科学の分野において意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we used an electrostatic ion storage ring (TMU E-ring) to accumulate molecular ions under ultra-high vacuum conditions, and tracked the cooling of the internal energy due to electron de-excitation and vibrational radiation cooling under isolated conditions by merging with laser light. By observing the delayed photo-induced electron detachment for carbon dimer, we obtained the ro-vibrational excitation spectra. By measuring its time-dependent changes, we successfully observed the pseudo-vibrational relaxation caused by electron de-excitation. Furthermore, with carbon and silicon cluster ions, we determined the radiative cooling rate using the decay curve slope of the delayed photo-induced electron detachment yield and a model calculation called the detailed balance theory of state density. Additionally, we clarified the cooling mechanism for the pentacene ion.

研究分野：物理化学

キーワード：物理化学 レーザー分光 イオントラップ 遅延電子脱離 ポアンカレけい光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高温多原子分子はけい光放出により電子脱励起することがあるが、多くは電子エネルギーを振動エネルギーへ再分配する内部転換により、振動励起状態へ遷移する。振動励起状態へ遷移後は内部転換の逆過程である逆内部転換により再度電子励起状態へ遷移し、以後、内部転換と逆内部転換を繰り返しながら、けい光放出(ポアンカレけい光)や振動輻射により冷却される。星間空間で紫外線や高エネルギー粒子の照射にさらされている星間分子の安定性は励起と輻射冷却のバランスに支配されており、物質進化モデルの構築にはポアンカレけい光の解明が重要である。しかし、状態数の多い高温多原子分子ではポアンカレけい光放出を起こす電子遷移間を特定することは困難であった。

最近、TMU E-ring を用いて、 Si_2^- を蓄積し、レーザー合流実験を行ったところ、等核 2 原子分子である Si_2^- において、平均寿命 $10\mu\text{s}$ の遅延電子脱離成分を観測することに成功した。一般に等核 2 原子分子の電子脱励起の平均寿命は ns オーダーであるため、この現象は内部転換に伴いけい光放出と電子脱離が競合していることが要因だと考えられる。すなわち、等核 2 原子分子である Si_2^- を用いることで電子・振動・回転状態が識別されたポアンカレけい光を観測できる。

2. 研究の目的

TMU E-ring を用いて、 Si_2^- の振動・回転励起スペクトルを測定し、振動・回転状態が明確に識別されたポアンカレけい光を直接検出し、得られた結果からその遷移先を明らかにするとともにその放出機構を解明する。

3. 研究の方法

[1] 図 1 に TMU E-ring の概要図を示す。レーザーアブレーション法で生成した Si クラスタ負イオン群をリング内に入射し、そのイオン群の飛行時間差から Si_2^- のみを取り出す。その後、 Si_2^- を任意時間蓄積し、その Si_2^- に波長可変レーザー(OPO)光を合流させる。光吸収した多くの Si_2^- は中性状態へ遷移し直接電子脱離するが、一部の Si_2^- は電子励起状態を経由して遅延電子脱離を起こす。この光誘起遅延電子脱離した Si_2^- をリング外にある中性粒子検出器(MCP)を用いて検出し、その収量を測定する。この遅延電子脱離の収量のレーザー波長依存性を測定することで、 Si_2^- の振動・回転電子脱離スペクトルを得る。得られた結果から、合流波長に対応する Si_2^- の振動・回転状態を特定し、中性化された Si_2 ではなく、 Si_2^- から放出されたポアンカレけい光を直接検出する。中性化された Si_2 と比較して、ポアンカレけい光の検出効率は数桁低く見積られるので、レーザー合流条件をシングルパスではなく、マルチパスにできるように光学反射系を用いた光増幅系を設計し、さらに、波長精度を高めるために、波長計を導入し、ドップラーフリーの垂直入射が可能になる測定系も合わせて構築する。

[2] Si_2^- と同様の実験環境を用いて、 C_2^- とレーザー光の合流実験による振動・回転励起スペクトルの蓄積時間依存性の測定を行った。

[3] ペンタセン負イオンにおいて、レーザー合流実験を行い、光誘起遅延電子脱離収量の減衰曲線を測定し、統計熱力学的なアプローチを用いて輻射冷却の反応速度定数を見積る。

[4] レーザーアブレーション法で生成可能な炭素クラスター正イオンすべてに対して、レーザー合流実験を行い、得られた光誘起遅延電子脱離信号の減衰曲線から、輻射冷却の反応速度定数を見積る。

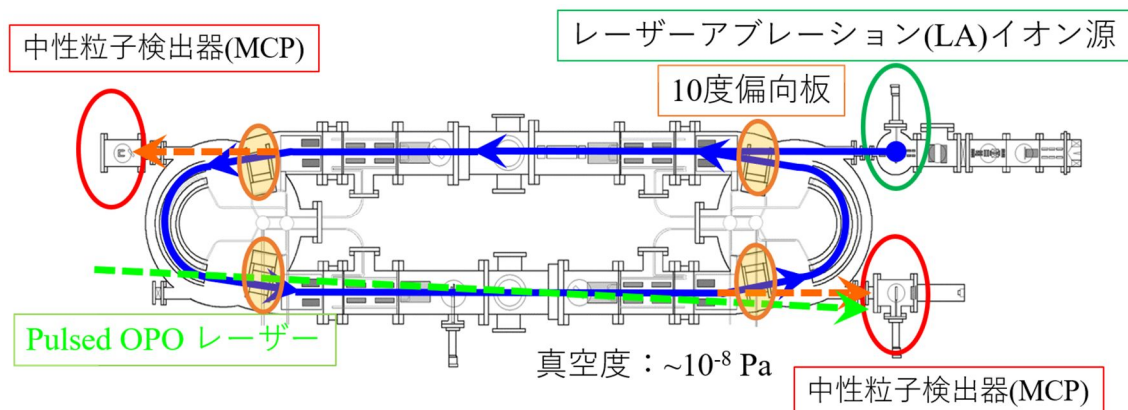


図 1 TMU E-ring の概略図

4. 研究成果

[1] Si_2^- の振動・回転状態が識別された電子脱離スペクトルを得ることに成功した。また、PGOPHER コードを用いた振動・回転スペクトルのシミュレーション結果と比較することで、 $10\mu\text{s}$ オーダーの遅延電子脱離を起こす光励起遷移が $X^2\Sigma_g^+(v=3) \rightarrow B^2\Sigma_u^+(v=8)$ であることを特定することに成功した。さらに、Level コードを用いることで、上記の電子励起状態で起こるけい光放出の平均寿命を算出したところ、数 μs と十分に遅いことがわかった。したがって、 Si_2^- の遅延電子脱離は内部転換を経由しなくても振動電子脱離により起こることが明

らかとなった。

[2] C_2^- の振動・回転電子脱離スペクトルを得ることに成功した。さらに、蓄積された C_2^- とレーザーを合流させるタイミングを変えることで、電子脱離スペクトルの時間依存性も得た。図2に得られた結果を示す。 C_2^- を蓄積後 100 μ s と 40ms 後にレーザー照射した場合で、それぞれ振動回転励起スペクトルが異なる結果が得られた。これは振動モードが高いほど、脱励起の平均寿命が短く、低いほど平均寿命が長くなることを示している。この結果から、等核2原子分子である C_2^- において、直感的には赤外不活性のため起きない振動緩和が電子基底状態 X と電子励起状態 A 間の電子脱励起により起きることを観測することに成功した。

[3] ペンタセン負イオンの輻射冷却による反応速度定数を見積った。また、赤外線放出により遅延電子脱離が抑制されていることを見出した。図3にペンタセン負イオンの電子脱離速度と振動輻射冷却速度を示す。電子脱離速度はペンタセン負イオンの電子脱離閾値 E_{th} である 1.43 eV から立ち上がる。また、振動輻射冷却は1つの振動モード(1373 cm^{-1})が支配的であることがわかる。

[4] 炭素クラスター正イオン C_n^+ ($n=9, 11, 12, 17-27$) の輻射冷却速度を決定した。まだ測定されていなかった n について網羅的な測定を行い、その輻射冷却速度に周期的な法則があることを見出した。

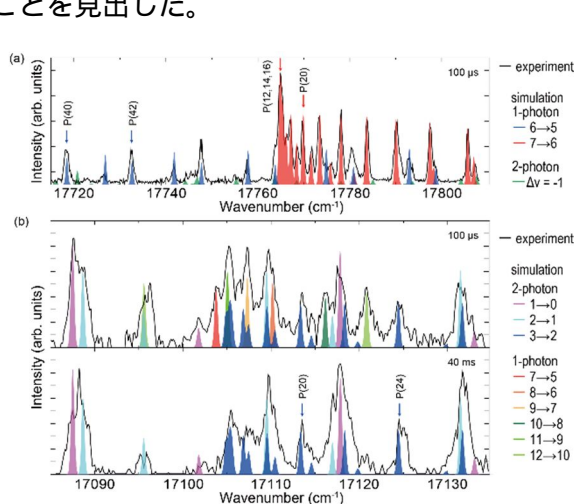


図2 C_2^- の振動回転励起スペクトル[2]

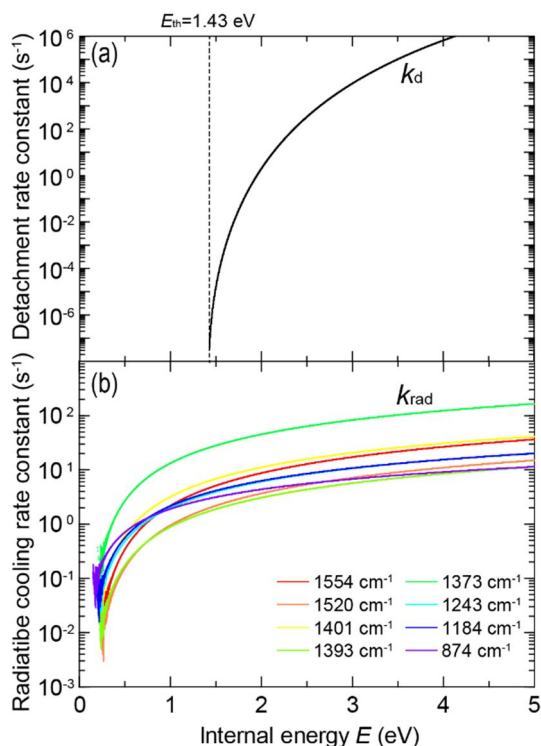


図3 ペンタセン負イオンの(a)電子脱離速度と(b)振動輻射冷却速度[3]

引用文献

- [1] S. Iida, et al., The Journal of Physical Chemistry Letters 11, 13, pp. 5199-5203 (2020).
- [2] S. Iida, et al., The Journal of Physical Chemistry Letters 11, 24, pp. 10526-10531 (2020).
- [3] S. Iida, et al., Physical Review A, 104, 043114 (2021).
- [4] S. Iida, et al., Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 514, 1, pp. 844-851 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iida Shimpei, Kuma Susumu, Matsumoto Jun, Furukawa Takeshi, Tanuma Hajime, Azuma Toshiyuki, Shiromaru Haruo, Zhaunerchik Vitali, Hansen Klavs	4. 巻 11
2. 論文標題 Rotationally Resolved Excitation Spectra Measured by Slow Electron Detachment from Si2?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5199 ~ 5203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.0c01057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iida Shimpei, Kuma Susumu, Tanuma Hajime, Azuma Toshiyuki, Shiromaru Haruo	4. 巻 11
2. 論文標題 State-Selective Observation of Radiative Cooling of Vibrationally Excited C2?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 10526 ~ 10531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.0c03196	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 飯田進平	4. 巻 18
2. 論文標題 静電型イオン蓄積リングにおける等核2原子分子の分光実験	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 しょうとつ	6. 最初と最後の頁 25-33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Iida S., Kuma S., Kuriyama M., Furukawa T., Kusunoki M., Tanuma H., Hansen K., Shiromaru H., Azuma T.	4. 巻 104
2. 論文標題 IR-photon quenching of delayed electron detachment from hot pentacene anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 43114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.104.043114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Shimpei, Hu Wei, Zhang Rui, Ferrari Piero, Masuhara Kei, Tanuma Hajime, Shiromaru Haruo, Azuma Toshiyuki, Hansen Klavs	4. 巻 514
2. 論文標題 Thermal radiative cooling of carbon cluster cations CN^+ , $N=9, 11, 12, 17$?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Monthly Notices of the Royal Astronomical Society	6. 最初と最後の頁 844 ~ 851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/mnras/stac1349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 飯田進平, 久間晋, 松本淳, 古川武, 田沼肇, 城丸春夫, 東俊行, V. Zhaunerchyk, K. Hansen
2. 発表標題 Si ²⁻ の遅延電子脱離過程の解明
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 飯田進平, 久間晋A, 松本淳, 東俊行A, 田沼肇, 城丸春夫
2. 発表標題 C ²⁻ のA-X遷移に伴う振動冷却
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 飯田進平, 久間晋, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫
2. 発表標題 C ²⁻ の輻射冷却による遅延電子脱離の抑制
3. 学会等名 原子衝突学会第46回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片岡健太郎, 飯田進平, 久間晋, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, Piero Ferrari, Klavs Hansen
2. 発表標題 レーザーアブレーションによるシリコンクラスター負イオン生成条件の検討
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田上祐輝, 飯田進平, 久間晋, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫
2. 発表標題 C7-の電子脱離速度の決定
3. 学会等名 原子衝突学会第47回年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関