

【学位論文審査の要旨】

1 研究の目的

励起状態にある分子の緩和過程は固相・液相における実験から、振電相互作用による内部転換や項間交差と呼ばれる無輻射遷移、複数の振動モード間のカップリングによる分子内振動エネルギー再分配、そして電子遷移である蛍光や燐光の発光というメカニズムが詳細に研究されてきた。これらの緩和過程には隣接する分子間の相互作用も影響するため、孤立した一分子で全く同じことが起きていることは自明ではなく、真空中に孤立した分子の緩和過程についての研究は未だに完結しているわけではない。特に、内部転換の逆過程によって電子基底状態の高振動状態から電子励起状態に戻り、そこから可視・赤外領域における電子遷移を起こす再帰蛍光放出と呼ばれる過程が実験的に確認され、その詳細な実験的研究が首都大を含む幾つかのグループで進んでいる。

孤立分子の緩和過程を実験的に観測するためには、緩和が終わるまでの長い時間、分子を真空中に孤立した状態で保持する必要がある。光磁気トラップなどのレーザーを用いた方法では常時摂動を加えることになるため緩和過程の研究には適さないが、イオンであれば電場・磁場によって長時間に亘って真空中に蓄積することができる。特に最近になって、イオンを周回運動または往復運動させることでイオンを蓄積する静電型の装置 (electrostatic ion storage devices) が開発されている。静電型イオン蓄積リングは 1990 年代にオーフス大学 (デンマーク) で初めて開発され、首都大においても 2004 年に液体窒素冷却が可能な静電型イオン蓄積リング (TMU E-Ring) が製作され、様々な分子イオン・クラスターイオンの蓄積と緩和過程の研究に用いられてきた。ほとんどの種類のイオン源では、生成された直後の分子イオンは数千 K 以上の高温状態にあるため、リング内に蓄積されたイオンは環境温度である室温に向けて徐々に冷却されていく。このため、緩和過程と同義で冷却過程という言葉が使われている。

本研究の目的は、首都大、ストックホルム大学 (スウェーデン)、リヨン大学 (フランス) の 3 研究機関でそれぞれ独自に開発された 3 種類の異なる静電型イオン蓄積リングを用い、分子イオンおよびクラスターイオンの輻射放出による冷却・緩和過程を観測して、そのメカニズムを明らかにすることにある。

2 研究の方法と結果

C_{60} や C_{70} が星間分子として発見されていることから、小さなサイズの炭素クラスターも宇宙には大量に存在すると考えられている。しかし、永久電気双極子モーメントを持たない直鎖状の炭素クラスターは電波望遠鏡では観測されない。一方、炭素鎖の末端に H や N がついた直鎖分子は数多く発見されており、2007 年には初めての星間分子負イオンとして C_4H^- が発見された。以後、幾つかの炭素鎖を持つ負イオンが発見されており、炭素だけからなるクラスター負イオンについても、その存在が期待されている。反応によって分子が生成したときには過剰な内部エネルギーを有することが多いので、星間空間での負イオン

生成機構を理解するためにも、その緩和過程を実験的に研究することには価値がある。

首都大の原子物理実験研究室には周長 7.7 m で室温において動作する TMU E-ring と名付けられた世界で 3 番目に開発された静電型イオン蓄積リングが設置されている。本研究では、固体試料表面にレーザーを集光させることで小さな高温プラズマを発生させ、イオンを生成するレーザーアブレーション法を用いて、グラファイト試料から炭素クラスター負イオンを生成した。真空内電極に印加するパルス電圧のタイミングを制御して特定のサイズのクラスター負イオンだけを周回・蓄積させることができる。炭素数が奇数の C_5^- と C_7^- については同じ装置を用いて既の実験が行われており、振動脱励起に伴う輻射による冷却が主要な機構であることが判っていた。本研究では、先行研究によってこの振動輻射よりもはるかに速い再帰蛍光放出による冷却が報告されていた C_6^- 、および同様に偶数個の炭素原子からなる C_4^- を実験対象として選んだ。

周回中の負イオンにレーザーを照射すると、光電子脱離による中性粒子が観測される。その強度はレーザー波長およびレーザー照射のタイミングに依存する。電子脱離閾値より小さな光子エネルギーのレーザー光を吸収して約半周後に中性粒子として検出される強度は、閾値と光子エネルギーの差に相当する内部エネルギーを持ったイオンの占有数に比例する。その性質を利用して、レーザー照射のタイミングを変えることで特定の内部エネルギーを持ったイオンの占有数の時間変化を観測した。さらに、レーザー波長を変えることで注目する内部エネルギーを選び、それぞれの内部エネルギーについて占有数の変化速度から再帰蛍光放出の速度を求めた。また、内部エネルギーが最低電子励起状態よりも低く、原理的に再帰蛍光放出が起こり得ない領域については、振動輻射冷却について評価を行った。さらに、再帰蛍光と振動輻射、および自動電子脱離の速度について、理論的な式に補正因子を導入することで、定量的にそれぞれの速度の内部エネルギー依存性を説明することに成功した。

安定な小さな炭素クラスターは、原子数が 9 個までは全て直鎖状であるが、10 個以上では環状の異性体が存在することが知られている。そこで直鎖状と環状の異性体が共存する可能性のある最も小さい炭素クラスター負イオン C_{10}^- について、首都大だけでなくストックホルム大学においても実験を行った。2つの実験装置の本質的な相違点は、ストックホルム大学では C_8 スパッタ型負イオン源を用いていること、DESIREE と呼ばれるリング内部の温度が 12.5 K に冷却されていることの 2 点である。周回中の負イオンにレーザーを照射して中性粒子収量の増加をレーザー波長の関数として観測したが、これは光吸収スペクトルに相当する。2つのリングで測定されたスペクトルは類似しており、報告されているマトリクス（冷却溶媒）中での直鎖状負イオンの吸収スペクトルと矛盾がないため、光電子脱離信号を与えているイオンは直鎖状と考えられる。また、長時間蓄積可能な極低温と短時間しか蓄積できない常温の装置では、スペクトルのピーク波長に差が見られ、振動冷却の影響が考えられた。但し、どちらのスペクトルもバンド幅は同程度にブロードであることから、60 秒の蓄積でも振動冷却は不十分であると結論付けられた。

リヨン大学には周長約 40 cm の小型の静電型イオン蓄積リング (Mini-Ring) があり、これを用いてナフタレン正イオンに関する実験を行った。多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) は星間分子雲における未同定の赤外線放出源の有力な候補であり、ナフタレンは最も小さな PAH として興味を持たれている分子である。ここでは電子サイクロトロン共鳴型イオン源で生成した一価の正イオンを Mini-Ring において周回・蓄積し、レーザー照射によって分子イオンから解離して生成した中性粒子を観測した。負イオンの電子脱離と正イオンの解離は全く異なる種類の分子過程ではあるが、分子イオンの内部エネルギー分布が時間と共に変化していくメカニズムはイオンの電荷に依らず共通しており、ナフタレン正イオンについても、再帰蛍光放出を仮定した解析によって実験結果を理解することができた。

3 審査の結果

本研究は、20 年ほど前に登場した静電型イオン蓄積リングという重い分子イオンやクラスターイオンについて時定数が ms よりも遅い動的過程を観測することができる装置の特徴を巧みに利用して、炭素クラスター負イオンおよびナフタレン正イオンについて、輻射による緩和過程 (冷却過程) を明らかにしたものである。特に、励起レーザー波長を変えることで内部エネルギー分布に関する情報を取り出す手法は本研究が初めてであり、国際的にも評価されている。また、モデル的な理論的シミュレーションとの比較を行いながら、再帰蛍光放出という緩和過程を定量的に解析した研究としても初めてのものである。異性化を伴う大きな炭素クラスターイオンや PAH 正イオンについては、何れも残された課題はあるものの、異性化反応の観測に成功したり、分子解離と競合する再帰蛍光放出について議論するなど、この分野において着実な進展を与えている。

3 カ国に跨がって 3 つの異なる装置を使用して行って希有な研究であり、とりわけ小さなサイズの炭素クラスター負イオンについては、従来の研究では定量性に欠けていた偶数負イオンの冷却過程を詳細な部分まで明らかにした成果は高く評価することができる。以上により、本研究は博士 (理学) の学位に充分値するものと判定した。

4 最終試験の結果

本学の学位規定に従って、最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、物理学専攻教員による質疑応答を行った。また、論文審査委員による本論文および関連分野の試問を行った。これらの結果を総合的に審査した結果、合格と判定した。