

氏名	飯澤 正登実 (いゐざわ まさとみ)
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	乙第366号
学位授与年月日	2023年3月31日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年4月1日 文部省令第9号) 第4条第2項該当
学位論文題目	TIME-RESOLVED HIGH-RESOLUTION SPECTROSCOPY OF CARBON DIMER ANION C_2^- IN A CRYOGENIC ION STORAGE RING RICE (極低温イオン蓄積リング RICE を用いた C_2^- イオンの時 間分解高分解能分光)
審査委員	(主査) 平山 孝人 (立教大学大学院理学研究科教授) 中野 祐司 (立教大学大学院理学研究科准教授) 山田 真也 (立教大学大学院理学研究科准教授)

I. 論文の内容の要旨

(1) 論文の構成

本論文の第1章では、2原子分子およびその負イオンについての現在までの研究の歴史を概観し、特に本論文で扱っている C_2^- に関して今までに得られている電子的・振動・回転励起状態に関する理論的・実験的研究による知見をまとめている。第2章では実験装置について説明し、特に申請者の寄与が大きく本研究で重要な部分であるレーザー分光システムと時間分解高分解能分光システムについて詳細に記述されている。第3章では得られた実験結果とその解析が議論され、第4章では本研究の結論と今後の展望が述べられている。

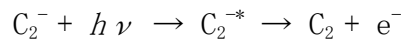
(2) 論文の内容要旨

二原子炭素 C_2 は炭素原子2個から成る最も単純な炭素分子であり、有機物や炭素同素体をはじめとする様々な物質の構成要素として、物理化学的性質や生成・崩壊の過程が詳細に調べられてきた。その負イオン C_2^- は1954年に実験室で発見され、分子としては電子親和力が極めて大きいこと、それゆえ基底状態 $X^2\Sigma_g^+$ 以外に複数の束縛状態（電子励起状態 $A^2\Pi_u$ と $B^2\Sigma_u^+$ ）を持つことが、分光学的な研究と量子化学計算によって明らかにされてきた。このような特異な性質を持った C_2^- は、宇宙分野では星間ガスや恒星を構成する重要な分子の1つである可能性が指摘されており、また、レーザー科学分野では分子負イオンとして初めてレーザー冷却の対象として提唱されるなど、広い分野で高い関心を集めている。しかし C_2^- の持つ複雑な電子構造ゆえにその反応や遷移過程は十分に理解されておらず、孤立系の振動緩和のような単分子過程ですら未解明の現象が多く見つかっている。例えば、 C_2^- がミリ秒オーダーで電子を放出して緩和する自動電子脱離過程が複数の実験で観測されているが、その起源は理論的研究においても明らかにされていない。そこで本研究では高分解能レーザー分光により C_2^- の電子構造および緩和過程を実験的に明らかにすることを旨とし、 C_2^- の振動回転スペクトルとその時間変化に関する研究を行った。

本研究では、近年開発された理化学研究所の極低温静電型イオン蓄積リング RICE (RIKEN Cryogenic Electrostatic ring) に C_2^- ビームを蓄積して高分解能レーザー分光を行った。セシウムスパッタイオン源によって生成された C_2^- ビームをパルス化して RICE に入射する新しいビームラインの開発を行い、さらに光パラメトリック発振 (Optical Parametric Oscillation: OPO) レーザーによる分光セットアップを独自に構築した。これによって高励起状態を含む高温の C_2^- ビームを生成し、赤外輻射の抑制された極低温環境下で分光することが可能になり、その時間変化から以下のような新たな知見が得られた。

- C_2^- ビームを RICE に蓄積し生成された中性粒子の数の時間変化を観測したところ、時定数 2.9 ms の減衰成分が観測された。この減衰成分は、既に先行研究で報告されている高温 C_2^- イオンの自動電子脱離 $C_2^{*-} \rightarrow C_2 + e^-$ に伴うものと考えられるが、その起源は未解明である

- C_2^- ビームを RICE に 10 ms 蓄積後に OPO レーザーを照射し、光脱離反応



によって生成された中性 C_2 分子を検出することで光脱離スペクトルを得た。スペクトルシミュレーションプログラム PGOPHOR を用いてスペクトルに表れたピークの同定を行い、 $B^2\Sigma_u^+$ 状態の $v' = 5 - 8$ の高精度の分光定数を導出した。

- 光脱離スペクトルに多数表れた既知の遷移では説明できない未同定ピークの起源を明らかにするため、 C_2^- ビームの蓄積時間を変化させてピークの強度変化を観測した。その結果、複数のピークについて、その強度が 1.5 ms から 3 ms の時定数で減衰することを発見した。これは先行研究により観測されていた自動電子脱離の時定数 2.9 ms と非常によく一致しており、観測された未同定の状態が自動電子脱離を引き起こしていると考えられる。
- 基底状態 $X^2\Sigma_g^+$ 以外に 100 ms を超える長寿命の状態が存在することが明らかになった。これは、 $X^2\Sigma_g^+$ 、 $A^2\Pi_u$ 、 $B^2\Sigma_u^+$ 状態以外に束縛励起状態が存在する可能性を示唆している

以上のように、本研究では近年開発された極低温イオン蓄積技術を基礎として、炭素分子負イオン C_2^- の時間分解高分解能分光を行った。これにより、既知の束縛状態 ($X^2\Sigma_g^+$ 、 $A^2\Pi_u$ 、 $B^2\Sigma_u^+$) 以外に長寿命の束縛状態が存在し、これが長年未解決であるミリ秒オーダーの自動電子脱離に関与していることを強く示唆する結論を得た。未同定ピークの起源については未だ分かっていないものの、本研究成果は C_2^- および様々な分子負イオンの電子構造の詳細を明らかにする糸口として、今後多くの実験・理論研究の発端となることが期待される。

II. 論文審査の結果の要旨

(1) 論文の特徴

本研究は、最も単純な炭素分子である C_2 の負イオン分子 C_2^- を対象としたものである。 C_2^- は 1954 年にグラファイト蒸気から単離されて以来、実験的および理論的に最も研究対象とされている負イオン分子の一つであるが、 C_2^- の持つ複雑な電子構造のため、単純な単分子過程でさえ未解明の部分が多く残されている。申請者は最先端の性能を持つ極低温静電型イオン蓄積リング RICE に蓄積した C_2^- を標的として光パラメトリック発振 (OPO) レーザーを用いた高分解能分光装置を構築し、 C_2^- 分子の電子脱離過程について様々な新しい知見を得ることに成功した。本研究成果は様々な分子負イオンの電子状態の詳細を明らかにする新しい手法として、今後のこの分野における理論的・実験的研究の進展に多いに貢献することが期待される。

(2) 論文の評価

本論文の内容は申請者が筆頭著者である以下の査読付き論文として公表されている。
Photodetachment Spectroscopy of Highly Excited C_2^- and Their Temporal Evolution in the Ion Storage Ring RICE

Masatomi Iizawa, Susumu Kuma, Naoki Kimura, Kiattichart Chartkunchand,
Sakumi Harayama, Toshiyuki Azuma, Yuji Nakano
Journal of the Physical Society of Japan 91(8) 084302 (2022)

本論文で対象としている 2 炭素分子負イオン C_2^- は 1968 年に G. Herzberg により初めて吸収スペクトルが測定されて以来、50 年以上にわたって実験的・理論的研究が続けられている分子負イオンである。2 原子分子という単純な構造にも関わらず、その電子的励起状態についての詳細はほとんど明らかにされていない。

申請者は、未知の束縛電子励起状態の存在、および長寿命励起状態の存在を確認するために、極低温静電型イオン蓄積リング RICE と OPO レーザーを組み合わせ、光電子脱離分光を可能とする独自の測定システムを構築した。原子や分子などの励起状態の観測のためには一般的に光吸収法が用いられるが、申請者はイオン蓄積リングに蓄積した負イオン分子を標的として電子脱離分光を行なう手法を開発しそれを実現させた。また本研究で用いた高分解能 OPO レーザーは非常に繊細な調整が必要であり、数週間にわたる長時間のデータ取得の間に安定に性能を保つことは非常に難しい。このような非常に高度な実験を成功に導いた申請者は、実験研究者として十分な能力を備えていることを示している。

申請者は、本研究で新たに発見された 100 本以上の未同定ピークの寿命を測定することにより、現在までに知られていた 2 つの負イオン励起束縛状態以外の長寿命の束縛状態が存在する可能性を初めて実験的に示し、加えて、その存在が理論的に否定されていた束縛状態を持つ電子スピン四重項状態が存在する可能性があることを明らかにした。これらの

結果は、20年以上未解決であったミリ秒オーダーの自動電子脱離の問題解決につながる成果であり、非常に高く評価できる。