

## 宇宙空間の分子が放つ新しい発光現象 孤立分子の『再帰蛍光』を初めて観測

首都大学東京、理化学研究所、イエテボリ大学からなる研究グループは、宇宙空間のような真空中に孤立した分子に起きる「再帰蛍光」という発光現象を初めて観測しました。この再帰蛍光は、分子自身の振動エネルギーによって分子内の電子が励起されることで起きるもので、分子発光の基礎過程として30年以上前からその存在が予言されていましたが、孤立した環境に分子を閉じ込めるという実験の困難さから、これまで実際に再帰蛍光と明確に識別できる現象は見出されていませんでした。

今回、研究グループは首都大学東京に設置された静電型イオン蓄積リングという装置を用いて、炭素原子が直線状に6個結合してできた分子負イオン  $C_6^-$  を閉じ込め、そこから放出される再帰蛍光を検出することに成功しました。

今回の発見は、物質の熱運動の1つである分子振動運動と分子内に存在する電子の間でのエネルギー変換に関する基礎学術上の重要な成果であるだけでなく、宇宙空間に存在する分子に新しい発光過程が存在することの確たる証拠としても大きな意味を持ちます。

■本研究成果は、9月23日付けでアメリカ物理学会が発行する英文誌 *Physical Review Letters* に発表されました。本研究の一部は、学術振興会科学研究費補助金 (No. 26220607) の支援を受けて行われました。

### 【研究の背景】

分子が光を吸収すると、電子励起状態という分子内電子のエネルギーが高い状態が生成されます。電子励起状態にある分子の一部は、光を発して電子エネルギーが安定した電子基底状態に戻ります。この時に発せられる光は「蛍光」と呼ばれ、さまざまな光源や化学反応の追跡、医学分野におけるがん細胞の検出に至るまで、多くの分野で用いられています。しかし、実際には励起された分子のほとんどは、内部転換と呼ばれる電子エネルギーが瞬時に分子の振動エネルギーに移動する過程によって、電子状態が基底状態へ戻る一方で、振動状態が励起されます。引き続き、すみやかに周囲の物質にこのエネルギーが移動してしまうため、ひとたび内部転換が起きれば分子は光ることができません。私たちの周囲にある分子のほとんどが蛍光物質ではない理由は、この内部転換が非常に速いためです。

一方、もし宇宙空間のように分子の周囲が真空状態ならば、内部転換で生じた振動エネルギーは周囲の物質に移動できません。この場合、振動エネルギーは一般に振動準位間の遷移によって赤外線として分子外に放出されます。この振動遷移は比較的遅い過程であるため、振動エネルギーは分子内に長時間蓄え続けられることとなります。このように振動励起状態が長く存在する場合、内部転換の逆過程により振動エネルギーが電子エネルギーに変換されることが理論的に可能で、この過程は逆内部転換、この過程を経て発する光は再帰蛍光と呼ばれます。内部転換はどの分子にも普遍的な過程であるため、電子励起状態を持つ孤立分子であるならば全ての分子で再帰蛍光は起こりうると考えられます。

### 【研究の詳細】

首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻 江原悠太 (大学院生、当時)、古川武 助教、同分子物質化学専攻 城丸春夫 教授、理化学研究所東原子分子物理研究室 東俊行 主任研究員、イエテボリ大学 Klavs Hansen 博士らの研究グループは、これまでに首都大に設置された静電型イオン蓄積リング (TMU E-ring) を用いて、真空中に孤立したイオンの冷却、つまり振動エネルギーの減少過程を観察してきました。これまでの研究で  $C_6^-$  という炭素原子が直線状に6個結合してできた分子の負イオンが再帰蛍光を発していると考えられることを、再帰蛍光と競合して起こる電子脱離過程の観察から明らかにし、2014年に *Physical Review Letters* 誌に発表しました[1]。2014年の実験では再帰蛍光そのものを検出したわけではありませんが、 $C_6^-$  という分子負イオンを使って再帰蛍光の観察ができる可能性を示すものでした。 $C_6^-$  の内部転換は非常に速いことが知られており、通常の蛍光を発することは原理上ありえないため、 $C_6^-$  から出る光は再帰蛍光と考えられます。

今回、研究グループはイオン源で生成した  $C_6^-$  を含む振動励起状態の炭素分子負イオン（炭素数6まで）を TMU E-ring に蓄積し、蓄積中にイオンから放出される発光を高感度の光検出器で観測しました（図1参照）。光検出器の前には再帰蛍光の波長以外の光を通さないフィルターを設置し、さらに外部の光が脇から入らないよう厳重に遮光されています。蓄積された分子負イオンは質量ごとに決まった速度で動くため、イオン種ごとに分かれてリング内を周回します。周回イオンからの発光はイオン集団がそれぞれ光を測定する領域を通ったときのみ検出されます。光測定領域を通過するタイミングはイオン種ごとに異なりますが、周回するイオンの一部は蓄積中に電子脱離が起るため、そのとき生成される中性の  $C_6$  を中性粒子用の検出器と一緒に測定することで、それぞれのイオン集団が光測定領域を通るタイミングを知ることができます。周回時に観測された光と中性粒子の検出信号を図2に示します。この実験では  $C_6^-$  以外のイオンも同時に周回しており、それぞれのイオン集団は異なったタイミングで蛍光測定領域を通過しますが、光が観測されるのは  $C_6^-$  が通ったときのみです。さらに、蓄積イオンにレーザー光を照射、光励起により電子励起状態を作り、内部転換・逆内部転換を経て発光した再帰蛍光の測定にも成功しました。どちらの実験でも振動励起状態の  $C_6^-$  が蛍光測定領域を通ったときのみ再帰蛍光で予想される波長の光を放出しており、放出された光が確実に再帰蛍光の光子であることを示しています。

再帰蛍光は普遍的な過程であり、多くの分子に対して起こりうると示唆されています。しかし、現時点では検出した光子が再帰蛍光であるということが確認されたのみであり、再帰蛍光の性質、特に波長分布測定を行ってその性質を詳細に調べることが望まれます。今後の実験により、分子の励起、脱励起過程や振動エネルギーと電子エネルギー間のやり取りに関する知見が飛躍的に深まることが期待されます。また、それぞれの発光過程を詳細に調べることで、宇宙で観測されている出自が不明な光の正体が明らかになったり、宇宙における分子合成進化のシナリオにも変化が加えられるかもしれません。

## 研究の意義と波及効果

今回の研究成果は、分子の普遍的過程である再帰蛍光を初めて検出したというだけでなく、宇宙空間における分子の生成過程を知る上でも重要です。今までに、星間空間に存在する分子負イオンとしては、 $C_6^-$  に水素原子がひとつ付加された  $C_6H^-$  イオンなどが赤外望遠鏡による観測から発見されており、他にも数多くの分子負イオンの存在が期待されています。分子負イオンは一般に生成されたときには非常に高温であり、壊れる前にすぐさま冷却されて安定化する必要があると考えられています。 $C_6^-$  が再帰蛍光により光としてエネルギーを放出してきわめて早く冷えるということは、星間空間においてこのような分子負イオンが、赤外望遠鏡では観測できないものも含め、大量に存在できることを示唆しています。また、可視光による観測によって新たな星間分子が発見される可能性も示唆されます。

### 【用語解説】

#### • 分子のエネルギー準位と遷移

分子は内部電子の軌道運動や構成する原子の振動運動として内部エネルギーを持つことができる。この内部エネルギーは連続した値をとることができず、電子軌道状態や振動状態に応じたとびとびの値をとる。それぞれの状態がとりうるエネルギーのことをエネルギー準位という。最も内部エネルギー準位が低い状態が基底状態、電子軌道や構成原子の振動としてエネルギーを持った状態をそれぞれ電子励起状態、振動励起状態という。内部エネルギーを持った分子が単体で存在するとき、分子は一般に光を放出して状態間の遷移が起こる。分子の遷移には振動状態間で起こる振動遷移、電子状態間で起こる電子遷移、回転準位間で起こる回転遷移が存在する。

#### • 電子脱離

負イオンは、中性の原子や分子に余剰電子が結合したものである。内部エネルギーの総和がこの結合エネルギーを超えると、負イオンは余剰電子の結合が切れて電子と中性分子に分かれる。このことを電子脱離、また結合が切れる内部エネルギー値のことを電子脱離しきい値、という。

## ・再帰蛍光

分子が可視光を吸収する際、一般にまず分子内の電子が励起されるが、そのエネルギーは瞬時に分子の振動エネルギーに転換される。この過程を内部転換という。原理的には、この逆過程である逆内部転換によって分子の振動エネルギーが電子エネルギーに戻ることもありえるが、我々の身の回りにある分子の場合、引き続きすみやかに周囲の原子・分子との衝突でこのエネルギーが失われてしまうため逆内部転換はほぼ起こらない。一方、宇宙空間など真空中に孤立した分子の場合、周囲にエネルギーは拡散されず内部転換と逆内部転換の平衡により分子集団の一部は電子励起状態として存在する。この電子励起状態に戻ってきた分子が電子準位間の遷移によって蛍光を放出する過程を再帰蛍光という。低エネルギーの電子励起状態をもつ分子ほど逆内部転換および続く再帰蛍光は起こりやすい。電子準位間の遷移は振動遷移に比べて非常に起こりやすく、一度の遷移で放出される光のエネルギーも大きい。そのため、再帰蛍光が起きる分子は他と比べて急激に冷却される。

## ・静電型イオン蓄積リング

静電型イオン蓄積リングとは、イオンビームの軌道を静電場のみに制御して周回・蓄積する装置である。電場を用いることで、従来の磁場型イオン蓄積リングでは不可能だった巨大分子イオンなど質量の大きなイオンの蓄積が可能となる。

首都大学東京に設置された「TMU E-ring」は世界で3番目に作られた静電型イオン蓄積リングで、全長が約 8 m、形状はレーストラック型である。内部が  $10^{-9}$  Pa 台と大気圧 ( $10^5$  Pa) の10兆分の1という超高真空中に保たれており、イオンを長時間蓄積しても残留気体分子との衝突がまれにしか起こらない。



TMU E-ring

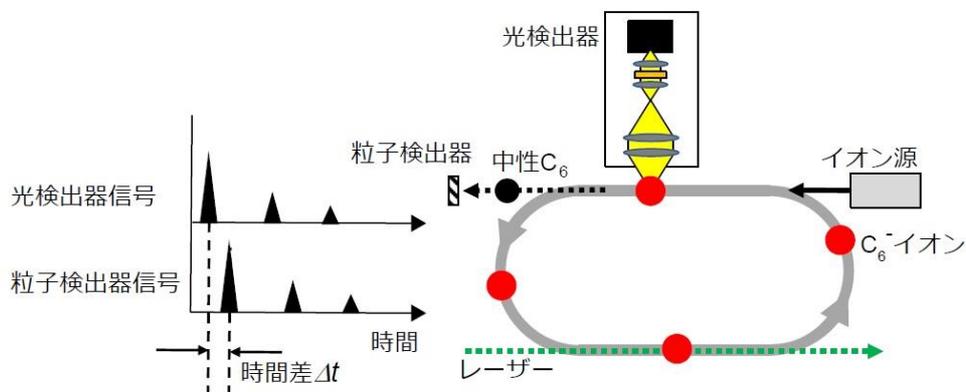
## ・星間分子

宇宙空間は極めて希薄な真空状態であるが、一部には比較的高密度な分子雲などが存在する。星間分子はこれら高密度な分子雲の中に存在する分子の総称である。1930年代に初めて星間分子が見つかった以来、とくに電波望遠鏡の発展に伴って多数の分子が発見されている。

星間分子の中には  $C_6H$  分子など負イオンとして存在するものも確認されている。通常、分子負イオンは宇宙空間など真空中では生成されにくいはずであるが、今回発見された再帰蛍光の放出で急速に冷却されて安定に存在することが可能となるため、宇宙空間での存在量がこれまでの予想よりもはるかに多い可能性がある。

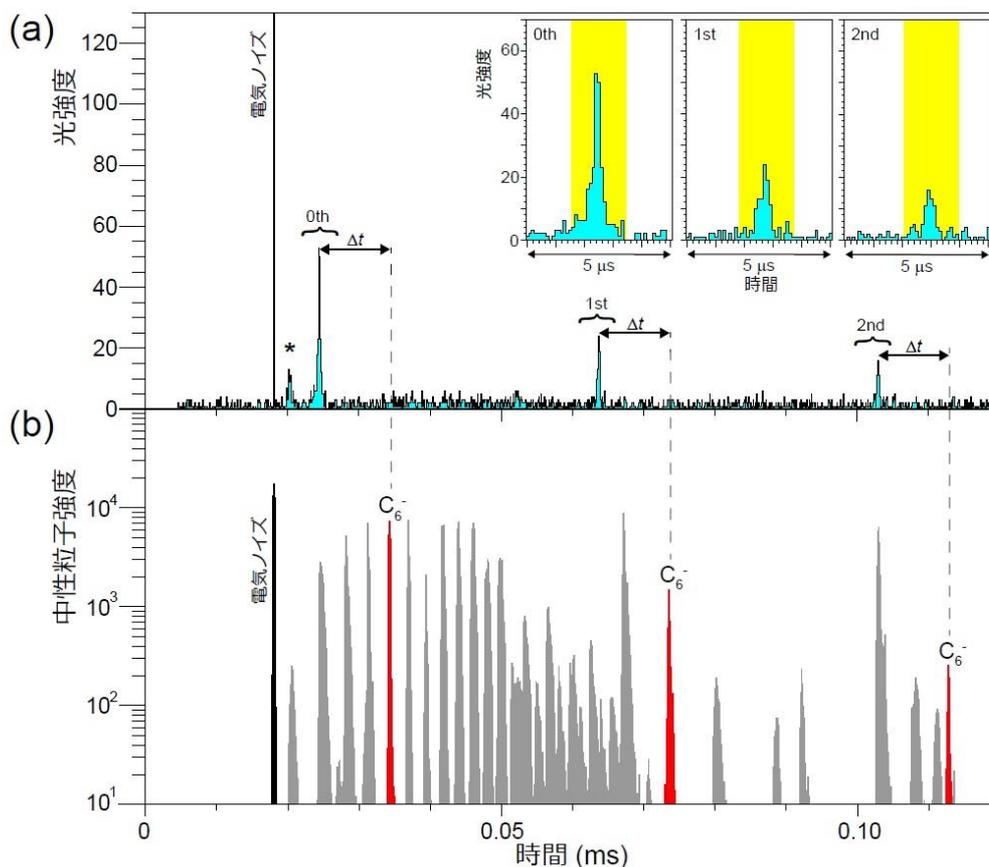
## 【添付資料】

図 1



実験装置 (右) と得られる信号 (左) の概略図。イオン源で生成された  $C_6^-$  イオンの集団は静電型イオン蓄積リングに入射され、電場によって蓄積リング内を周回する。蓄積リングの脇には光学レンズや光検出器などが設置され、周回する  $C_6^-$  イオンが放出する光を検出できる。蓄積された  $C_6^-$  イオンは時間とともに電子が脱離して中性の  $C_6$  分子となるが、光を検出する領域を含む直線部で電子脱離したものはその先に設置した粒子検出器で検出される。

図2



実験で観測された光強度（上）と中性粒子強度（下）の時間変化。検出された中性粒子のうち、赤で示した  $\text{C}_6^-$  のみと同期して光強度が増加している。

【参考論文】

[1] “Cooling Dynamics of Photoexcited  $\text{C}_6^-$  and  $\text{C}_6\text{H}^-$ ”, G. Ito, T. Furukawa, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, T. Majima, M. Goto, T. Azuma, and K. Hansen, *Physical Review Letters* **112**, 183001 (2014)

【発表論文】

“Detection of Recurrent Fluorescence Photons”,  
Yuta Ebara, Takeshi Furukawa, Jun Matsumoto, Hajime Tanuma, Toshiyuki Azuma,  
Haruo Shiromaru, and Klavs Hansen,  
*Physical Review Letters* **117**, 133004 (2016)

【問合せ先】

首都大学東京 大学院理工学研究科 助教 古川 武  
TEL : 042-677-1111 (内線 3255) E-mail : takeshi@tmu.ac.jp