

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17817

研究課題名(和文) 超流動ヘリウム液滴で探る極低温分子ダイナミクス

研究課題名(英文) Superfluid helium droplet beam for exploring ultracold molecular dynamics

研究代表者

久間 晋 (Kuma, Susumu)

国立研究開発法人理化学研究所・東原子分子物理研究室・研究員

研究者番号：50600045

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)：分子が極低温で示す固有のダイナミクスを解明するためには、室温分子を効率よく冷却し、且つ長時間に渡る観測を実現する必要がある。本研究では、現在最も理想的な冷却媒質である超流動ヘリウム液滴を用いることで、新たな極低温ダイナミクス探索の可能性を確立することを目的とした。小サイズの分子から大サイズのナノクラスターまでを冷却可能なミクロンサイズのヘリウム液滴をパルスビームとして生成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Efficient cooling of molecules from room temperature and long-time observation of their properties are necessary to understand the characteristic molecular dynamics in the ultracold temperature. We proposed the new method to explore the low-temperature molecular dynamics by extending the experimental technique of superfluid helium droplets, that are at present the most ideal cold matrix medium. In this research period, we generated an intense, pulsed droplet beam consisting of micron-size helium droplets. These droplets have a enough capability of capturing small-size molecules to large, nano-clusters.

研究分野：物理化学、原子分子物理学、ナノ科学、量子エレクトロニクス

キーワード：低温分子 ヘリウム液滴 超流動 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、極低温原子が示す新奇な集団的性質が次々と明らかにされてきた。これらは量子力学が前面に現れる極低温固有の振る舞いである。実験的にはレーザー冷却などの強力な手法の発展がその基礎となっている。

一方、分子も極低温に冷却できれば同様の量子性に支配された新しい化学の展開が期待される。分子は原子にはない内部自由度を持ち、豊かな化学反応の世界へも繋がることから、物理化学における極低温分子の重要性は明らかである。ただし上述の原子を冷却する手法はそのままでは分子に応用できない、という実験的な困難が存在する。

化学の視点からは、多種多様な分子を効率的にまず 1 K 以下の極低温にまで冷却する手法の開発が本質的である。同時に、冷却された分子のダイナミクスを長時間に渡り追跡することで、極低温分子の量子ダイナミクスの発現が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、分子に対する優れた極低温媒質であるヘリウム液滴を極低温分子ダイナミクス探索へ応用することを目的とする。ヘリウム液滴は温度 0.4 K のナノサイズ液体ヘリウムであり、超流動状態にあることが知られている。衝突により分子は容易にヘリウム液滴内部に取り込まれ、短時間のうちに液滴温度まで冷却される。ヘリウム液滴に持ち込まれる熱は液滴表面からのヘリウム原子蒸発により効率の良く取り除かれる。媒質の超流動性に起因して、捕捉分子は電子状態・振動状態だけでなく、回転状態までも量子化されており、気相単離分子に限りなく近い特性を保っている。本研究では、特に以下の点を目的とした。

(1) ヘリウム液滴サイズの巨大化：極低温での振る舞いは小さな分子だけではなく、巨大分子やナノ粒子に対しても興味深い点である。特に各自由度に配分される内部エネルギーが非常に小さくなることから、極低温ダイナミクス探索の起点として十分に冷えた(状態が規定された)分子を用意することが重要になる。そのために、通常用いられているナノサイズのヘリウム液滴をさらに巨大化することを目的とした。ミクロンに迫るサイズの巨大ヘリウム液滴を生成することでナノ粒子までの捕捉・冷却が可能になる。

(2) ヘリウム液滴ビームのパルス化：通常ヘリウム液滴は中性分子ビームとして生成されるため(速度 ~ 300 m/s)、ミリ秒程度で消滅してしまう。その結果、内部捕捉分子のダイナミクスも同程度の時間内までしか追跡することが不可能であった。本研究では、分子イオンを捕捉することで可能となる、静電場による液滴ビーム速度制御、という新手法を提案する。ビームの速度制御はパルスの

行う必要があるため、ヘリウム液滴生成も短いパルス長をもつパルスビームとして行う方が効率良い。

3. 研究の方法

本研究で目的とするサイズのヘリウム液滴生成には、液滴生成ノズルを温度 8 K 付近にまで冷却する必要がある。このような低温での動作に前例のあるソレノイドバルブを改良し、効率よい巨大液滴生成を目指した。通常のヘリウム液滴実験で用いられる銅製連続ノズルでは、ノズル温度を 6 K 程度以下まで冷却することでミクロン半径のヘリウム液滴を生成したとの報告がある。本研究で用いたソレノイドバルブは動作時に熱を発生してしまう。また材質がステンレス鋼であるため冷却の際の熱容量が銅と比して非常に大きい。これらの困難を乗り越えるために、冷却法の改善とバルブ安定動作条件の最適化に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 液滴生成パルスバルブのシール性能強化:

本研究で用いたヘリウム液滴源はソレノイドパルスバルブ(General Valve Series 99, Parker-Hannifin)である。このバルブのヘリウム液滴生成に必要な 20 K 以下の低温・1 MPa 以上の高圧での動作は既に実績があるが、本研究で目指すような巨大液滴生成は報告されていない。効率的なヘリウム液滴生成にはバルブ先端出口側を円錐状に切り抜き、液滴成長を促す必要がある。研究開始当初はこの箇所の工作精度が不十分で、閉状態でも無視できない量のガスリークがあり液滴生成を阻害していた。工作精度向上その他の工夫により、極低温高圧(7 K, 2 MPa)ヘリウムガスをバルブ内に導入した際にも、真空チャンバーの圧力は 10^{-5} Pa 程度を維持することが可能となった。これはバルブ動作時の定常圧力 10^{-2} Pa (瞬間圧力はさらに一桁程度大きいと予想される)より充分低い。長時間の運転後も実験上支障のないリークレートに抑えることに成功した。

(2) パルスバルブとビーム切り出しスキマー間距離の最適化によるビームダイナミクスの改善:

ヘリウム液滴を、差動排気を介しビームとして取り出すために、バルブの下流にスキマーを設けている。パルスバルブからは数 10 μ s の間に高密度のガスが真空チャンバーへ放出される。ヘリウム液滴中ではヘリウム原子間の結合は非常に弱い van der Waals 相互作用であるため、背景ヘリウムガス自身との衝突で容易に崩壊してしまう。そのため、単一パルス内でのスキマーからのガス流反射とビームの干渉を最小化するために、最適なバルブ-スキマー間距離が存在する。実験ではこの距離を 30 mm から 200 mm へと最適化する

ることにより、液滴ビーム強度を 20 倍以上にまで強化することに成功した。ビーム強度は下流に装備した四重極型質量分析計によって、電子衝撃イオン化後に生成されるヘリウム二量体正イオン He_2^+ の信号として観測した。バルブ開時間に対する信号強度の依存性から、スムーズな液滴成長を確認している。得られたパルス幅は 100 μs 程度と非常に短い。

(3) 液滴サイズ測定とパルスバルブの更なる冷却による “supercritical expansion” の観測：

ヘリウム液滴のサイズは、一般に生成ノズル温度を低下させると大きくなる。それは始状態のヘリウムガスの熱エネルギー低下により、ノズル噴出後の自由膨張ガス流内での凝集効率が増大するためである。さらにノズル温度を低くすると、ノズル噴出前に液化が起こり、より大きな液滴が生成される（この領域でのノズル噴出は “supercritical expansion” と呼ばれる）。これまで開口径 5 μm の連続動作ノズルについては、液滴サイズのノズル温度依存性は調べられている。しかしパルスバルブの場合には、これまで 10 K 以下の詳細なサイズ測定は報告されていない。また個体差毎のノズル形状及び動作条件の違いが大きいため、個別のサイズ測定が必要である。我々はアメリカのグループにより開発された、ヘリウムガスとの衝突に基づくサイズ測定法を本パルスビームに応用し、ノズル温度可変の条件下でサイズ測定を行なった。このサイズ測定法では、衝突ヘリウムガスを別途ビーム下流に導入し、その圧力に依存したビーム強度の exponential 減少を、さらに下流に設置したビーム強度検出器でモニターする。平均液滴サイズ（液滴一個あたりのヘリウム原子数）は、この exponential 定数の -3 乗に比例する。ビーム強度は前述の四重極型質量分析計及び最下流チャンバーにおける圧力増加により測定した。図 1 に示

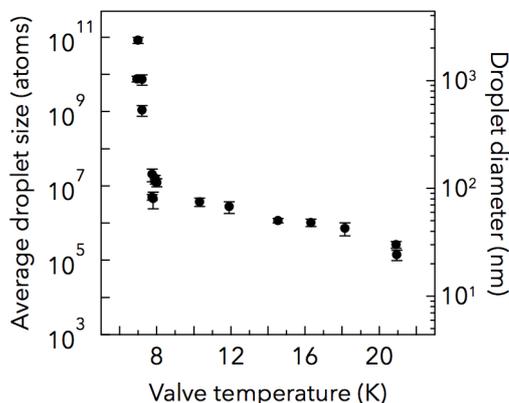


図 1 開発したパルスビーム中のヘリウム液滴サイズ（左軸：液滴あたりの平均原子数、右軸：液滴直径）。パルスバルブ温度 8 K 以下での急峻なサイズ変化を初めて観測した。最大液滴サイズは 10¹¹ 個/液滴あたりに及び、直径 2 μm である。バルブ圧力は 2 MPa に固定した。

すように、21 K から 8 K までのバルブ温度の低下に伴い、10³ から 10⁷ 程度まで液滴サイズが増大していることがわかる。このスムーズなサイズ変化は自由膨張ガス領域での液滴生成に対応している。

さらにバルブ温度を冷却するために、バルブ動作時に熱源となるソレノイドや導入ガスラインの冷却法を改良し、バルブ温度 6.9 K を得ることに成功した。この新たに達成した温度領域での液滴サイズの増加は劇的であり、8 K から僅か 1 K の温度冷却により、液滴サイズが 10⁷ から 10¹¹ まで急激に増加した。これはバルブ温度 8 K 以下での “supercritical expansion” への液滴生成ダイナミクスの転移を表している。この転移温度 8 K では、ビーム速度の大幅な減少及びヘリウム四量体正イオン He_4^+ の異常な増大も観測されており、これらは全て “supercritical expansion” への転移を裏付けるものである。今回観測したパルスノズルによる液滴生成での転移は、過去には報告されていないものである。また得られた最大液滴サイズは直径にして 2 μm に達している。このサイズのヘリウム液滴を用いれば、非常に巨大な分子やナノクラスターも容易に内部捕捉することが可能であり、本研究で対象としている分子イオンに対しても十分な極低温熱浴として働くことが期待できる。近年 LCLS (アメリカ) の X 線自由電子レーザーにより観測されたヘリウム液滴中の量子渦は、まさにこのサイズ領域の液滴を用いて実現されたものである。パルスノズルを用いた巨大液滴生成は海外を含めても本研究以外に報告がない。特に入手性の良いソレノイドバルブでマイクロサイズの高強度パルス液滴ビームが得られたことは画期的である。本手法は、極低温ダイナミクス探索だけでなく、新しいナノ粒子合成・低温化学反応を含めた広範な応用が期待される。

またこの液滴に水分子を捕捉後、さらに電子衝撃法でイオン化し、1 kV の静電場を用いた速度制御実験を行なった。ヘリウム原子数に依存した最終速度の分布を観測している。

さらにヘリウム液滴に捕捉した中性分子の多光子イオン化を実現するために、イオン化用紫外レーザーの開発を進めた。イオン化に十分と予想される強度のパルス紫外光の生成に成功している。このように、より多様なイオンをヘリウム液滴に捕捉した実験へ向けた取り組みを進めている。

なお当初計画していたパルスノズルは Even-Lavie バルブと呼ばれる別種のソレノイドバルブであったが、より廉価で入手性の良い General Valve を用いて当初の見込みを上回る成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

研究者番号：50600045

〔雑誌論文〕(計7件)

H.Hoshina, R.Sliter, A. Ravi, S.Kuma,
T.Momose, A.F.Vilesov, Ro-vibrational
Spectra of (para-H₂)_n-CH₄ in He Droplets,
Chem.Phys.Chem., 査読有、Vol.17、2016、
pp.3818-3825
DOI:10.1002/cphc.201600484

〔学会発表〕(計12件)

Susumu Kuma, A pulsed, huge helium
droplet beam for the study of low
temperature molecular dynamics、日本化
学会第97春季年会、2017年3月16-19日、
慶應義塾大学(神奈川・横浜)

Susumu Kuma, Production of large helium
droplets by a pulsed nozzle for cold
molecular ion processes、原子衝突学会
第41回年会、2016年12月10-11日、富
山大学(富山・富山)

Susumu Kuma, Development of superfluid
helium droplet beam for cold molecular
ion dynamics、第13回AMO討論会、2016
年6月3-4日、理化学研究所(埼玉・和光)

久間 晋、極低温イオンダイナミクス探索
のための超流動ヘリウム液滴ビームの開
発、日本物理学会第71回年次大、2016年
3月19-22日、東北学院大学(宮城・仙台)

Susumu Kuma, Dynamics of helium
droplets in a cryogenic electrostatic
ion storage ring、Pacifichem2015、2015
年12月15-20日、ホノルル(アメリカ)

Susumu Kuma, Cold molecular ions in
superfluid helium droplets: A new
beamline for RICE、原子衝突学会第40
回年会、2015年9月28-30日、首都大学
東京(東京・八王子)

Susumu Kuma, Molecular ions in
superfluid helium droplets for RICE、
6th International Workshop on
Electrostatic Storage Devices、2015年
6月8-11日、首都大学東京(東京・八王
子) 理化学研究所(埼玉・和光)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riken.jp/amo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久間 晋 (KUMA SUSUMU)

国立研究開発法人理化学研究所・東原子分
子物理研究室・研究員