

令和 5 年 6 月 12 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：20K15238

研究課題名(和文) 先端中性分子検出器で探る宇宙環境中での負イオンの化学反応

研究課題名(英文) Study of chemical reactions of negative molecular ions in the space environment probed by the state-of-the-art neutral molecule detector

研究代表者

奥村 拓馬 (Okumura, Takuma)

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：70855030

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)：本研究の目的は、理研で開発した極低温静電型イオン蓄積リングRICEと超伝導転移端マイクロカロリメータ(TES)を組み合わせて汎用的な中性分子検出システムを開発し、それを用いて宇宙環境下における負イオンの光化学反応の直接観測を行うことである。研究開始当時、TESを中性分子検出器として利用するのは世界の初の試みであったが、本研究ではその原理実証に世界に先駆けて成功し、実際に二原子分子イオンの解離過程の観測も行った。しかしながら、TES中性分子検出システムの質量分解能は、一般的な化学反応計測に適用するにはいまだ十分ではなく、現在更なる改良を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性分子を高質量分解能検出する技術はこれまでいくつか考案されているが、適用可能な分子が限定されるなど問題点も多く、汎用的で高質量分解能な中性分子検出法が長く切望されてきた。本研究で原理実証に成功したTESによる中性分子検出器は、適用可能な分子に制限はなく、更なる分解能の向上を実現できれば汎用中性分子検出器として極めて有望である。本研究による新たな中性分子検出技術の確立は、化学反応の実験研究の常識を一変させることに繋がり、また基礎物理化学を超えて工学や生物学など広く他分野にまで影響が波及することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a new experimental apparatus for directly observing photochemical reactions of negative ions in the space environment by combining a cryogenic electrostatic ion storage ring developed in RIKEN (RICE) and state-of-the-art superconducting transition-edge microcalorimeters (TES) for detecting neutral molecules produced by the reactions. This was the first attempt to employ a TES as a neutral-molecule detector. By thoroughly reducing effects of black-body radiations, I succeeded in demonstrating neutral-molecule detections by the TES, particularly observing dissociation processes of diatomic molecular ions. However, a mass resolution of the TES detector is still not sufficient for measurements of general chemical reactions of negative molecular ions, and further improvements are currently underway.

研究分野：原子分子物理

キーワード：超伝導検出器 中性分子検出器 イオン蓄積リング 負イオン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

宇宙空間には、低温・低密度という化学の常識では非常に不利な環境にもかかわらず大量の星間ガス(原子・分子・イオン)が存在しており、これまでの観測の結果、200種類を超える多様な分子種が存在することが明らかになっている。一方、これらの星間分子がどのような反応を経て生成・崩壊するのには未だ謎に包まれており、これは現代化学が解き明かすべき大きな課題の一つである。

数ある星間分子の中でも、2007年の最初の発見以降、分子負イオン(C_nH^- ($n=2, 4, 6, 8$), C_mN^- ($m=1, 3, 5$))が注目を集めている[1]。分子負イオンを生成する過程は限られるため、2007年以前は星間大気中の負イオンの量はわずかであると考えられてきたが、最近の観測により中性分子に対して数%もの負イオンが存在することが確実になってきた。観測されている負イオンは全て共役系であり、自由電子が中性分子の π^* 軌道に飛び込むことで形成される共鳴状態が負イオンの生成・崩壊の鍵を担うことが示唆されている[2]。

一方、分子負イオンの化学反応を実験的に捉えるのは難しい。例えば分子負イオンの光化学反応では、生成物が電荷を持たない中性分子であるため、その高質量分解検出には一般に困難が伴う。そのため負イオンの光反応の研究では、イオン源からのビームに光を照射し、脱離電子のエネルギーを測定する光電子分光法が利用されてきた。しかし、イオン源から生成される負イオンは温度が高く state-selective な実験に不向きであることや、光電子分光法では反応生成物について間接的な情報しか得られないことが大きな問題であった。

2. 研究の目的

本研究では、上記困難を克服して星間大気における分子負イオンの生成・崩壊ダイナミクスを探ることを目指し、低温($<10\text{ K}$)・孤立環境下における負イオンの光解離反応のための新たな実験システムの開発を行う。標的としては、星間分子として存在が確認されており、また共鳴が関与する多様な崩壊ダイナミクスが予想される多環芳香族炭化水素(PAHs)などの共役分子負イオンを用いる。

3. 研究の方法

本研究では、10 Kを下回る極低温孤立環境を実現する極低温静電型イオン蓄積リング RICE、超伝導遷移端センサー型マイクロカロリメーターを利用した高分解能質量分析計という、2つの最先端実験技術を組み合わせることで、他の追随を許さない革新的な実験システムを構築する。実験システムの概略を図1に示す。

RICEは、理化学研究所東原子分子物理研究室で開発された、低温(4 K)かつ極高真空(10^{-10} Pa)環境下で動作する静電型イオン蓄積リングである。RICEの導入により、振動回転温度を4 Kまで冷却した分子イオンの長時間蓄積が可能であり、従来困難であった低温孤立環境系、すなわち宇宙空間における光化学反応を地上で再現することが可能となる。

さらに負イオンの反応で生成する中性分子を高質量分解検出するため、本研究では超伝導遷移端センサー型マイクロカロリメーター(TES)を用いた新たな検出器システムを開発する。TESは、入射粒子によって生じた吸収体における僅かな温度上昇を、物質の常伝導から超伝導への急激な抵抗変化を利用し、高感度で測定する熱量計である。TESは高エネルギー分解能な光子検出器として近年急速に発展を遂げており($\Delta E_{FWHM}/E \sim 10^{-4}$)、我々のグループもアメリカ NIST が製作した TES を利用した X 線分光で成果を挙げている。本研究では、世界で初めて TES を光子ではなく中性分子の検出に応用する。TESは中性分子にも十分な感度があるため、高エネルギー分解能、すなわち高質量分解能を有する理想的な検出器となり得る。

4. 研究成果

RICEは理化学研究所において既に稼働中であり、本研究では主に TES を用いた中性分子検出システムの開発に注力した。

(1) 中性分子検出実験に向けた TES の動作テスト

本研究で開発に取り組んだ中性分子検出システムの概略を図2(a)に示す。TESは超伝導遷移温度($\sim 100\text{ mK}$)で動作させる必要があるため、通常は検出器前に輻射遮蔽窓を設置して周囲の輻射による熱流入を防ぐ。一方、中性分子検出のためにはこの窓を取り除く必要がある。本実験

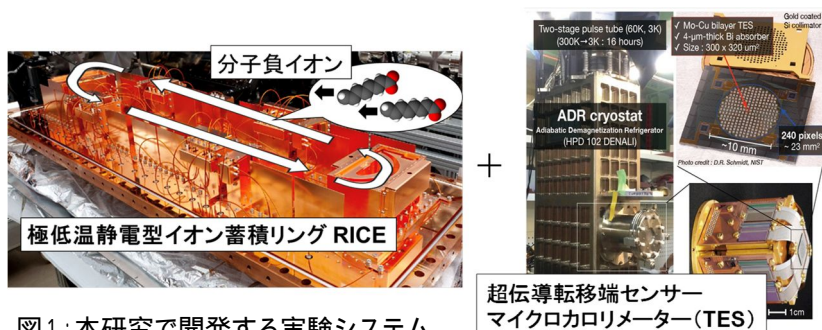


図1:本研究で開発する実験システム

セットアップにおいて TES 検出器が直接見込むのは 4 K まで冷却した RICE であるため、当初輻射窓を取り除くことの影響はそれほど大きくないと予想していた。しかし実際には、RICE 接合部における隙間から 300 K の輻射が侵入しうることが明らかになり、さらなる輻射対策のため既存装置の改造が必要になった。

本研究で開発した中性分子検出システムを図 2 (b)に示す。周囲からの熱輻射を遮るために、GM 冷凍機で 4 K まで冷却した長さ~1 m の輻射シールドを検出器前方に配置した。更に RICE 接合部から侵入する輻射の低減のため、輻射シールド先端に直径 0.5 mm のピンホールを設け、また開口率 5 % の銅製メッシュをシールド内に複数枚導入した。これらの輻射対策により、輻射遮蔽窓が存在しない条件において TES 検出器の超伝導転移の観測に世界で初めて成功した。

次に中性分子検出システムにおける TES 検出器の性能評価を行った。まず TES 検出器への熱流入の様子を図 3 に示す。本研究で利用した TES は 240 素子から成るアレイ検出器であり、図 3 は超伝導転移温度を維持するために各素子へ印加しているバイアス電圧の大きさを示している。バイアス電圧によるジュール熱は、素子の温度調節のためのヒーターの役割を果たし、バイアス電圧が大きいほど素子が冷えていることを表す。輻射窓を設けた X 線検出セットアップ (図 3 (a)) に比べて、中性分子検出セットアップ (図 3 (b)) では輻射による熱流入が ~2 pW/素子ほど大きい。また、同条件において、X 線に対する TES 検出器の分解能の変化を図 4 に示す。輻射窓を設けた X 線検出セットアップでは $\Delta E_{FWHM} = 4 \text{ eV} @ 5.9 \text{ keV}$ の分解能を実現できているのに対し、中性分子検出セットアップでは分解能は $\Delta E_{FWHM} = 17 \text{ eV}$ にとどまった。これは輻射による熱流入が 2 pW 程度強まったことによる影響だと考えられる。一方で、輻射窓を取り除いてもなお $\Delta E_{FWHM}/E \sim 10^{-3}$ の分解能は維持しており、中性分子検出器としては十分な質量分解能を有していることが予想される。

(2) 中性分子検出実験

イオン源から引き出した分子イオンビームが輸送の途中で残留ガスと衝突すると、一部のイオンは残留ガスからの電荷移行反応により中性化し、さらに一部の分子イオンは解離して中性解離片を生じる。4 keV の H_2^+ ビームから中性化した粒子を本研究で開発した中性分子検出システムへ導入することで測定したスペクトルを図 5 に示す。スペクトルの横軸は TES が吸収したエネルギーに対応し、本実験では検出中性分子の運動エネルギーに一致する。 H_2^+ が解離せずに中性化した場合は運動エネルギー 4 keV の位置に、解離して H 原子を生じた場合は 2 keV の位置

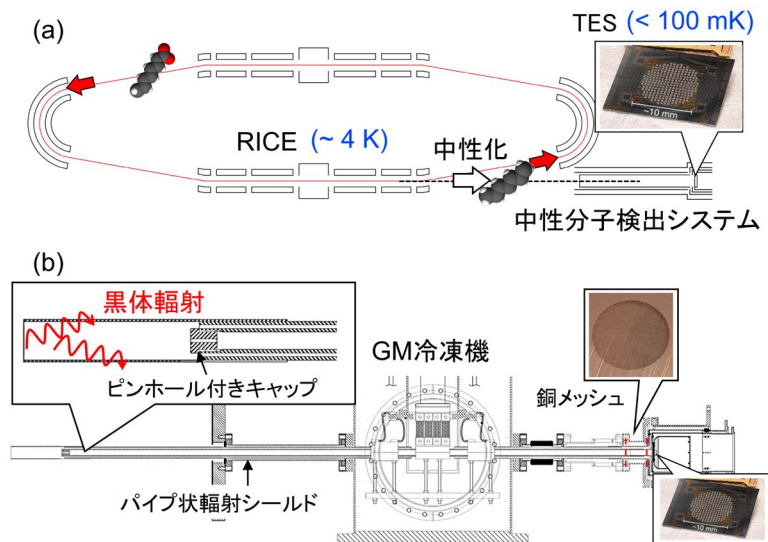


図 2 : 実験装置の概略。(a) RICE を用いた負イオン実験のセットアップ。(b) TES を用いた中性分子検出システム

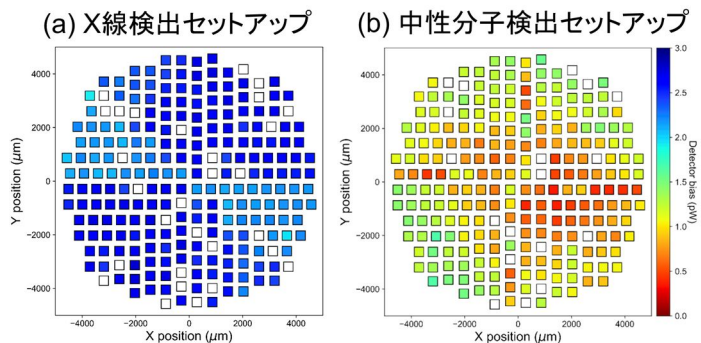


図 3 : TES 検出器への熱流入。(a) X 線検出セットアップ。(b) 中性分子検出セットアップ。

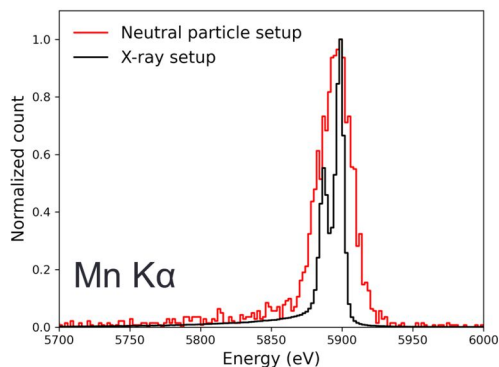


図 4 : TES 検出器で測定した Mn K α X 線のスペクトル。X 線検出セットアップの結果を黒実線、中性分子検出セットアップの結果を赤実線で示した。

にピークが現れるはずであり、実際図5では4 keV と 2 keV の位置に2本のピークが確認できる。本研究により、TES を用いた中性分子検出および質量分析の原理実証に世界で初めて成功した。

一方、図5のスペクトルのピーク幅は数百 eV 程度であり、当初の予想よりもエネルギー分解能が悪い。現状の性能で負イオンの光化学反応実験を実施するのは困難である。このピーク幅は図4の X 線スペクトルの分解能から期待される値よりも1桁以上大きく、中性分子検出固有の問題であることが示唆される。現在、イオンビームのエネルギー広がりや抑制や輻射シールド内での中性分子の多重散乱によるエネルギー散逸効果の低減等、分解能悪化の原因及びその対策を多角的に検討している。

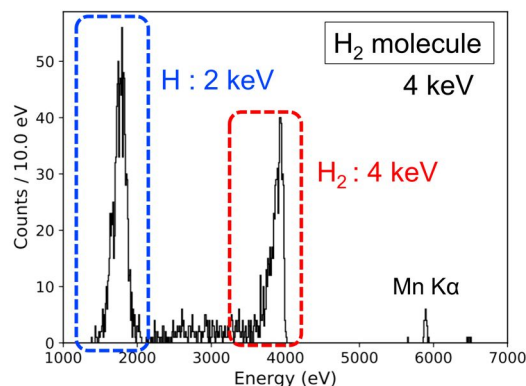


図5:TES 中性分子検出システムで測定した H₂ およびその解離片の運動エネルギースペクトル。

(3) そのほかの成果

本研究では、中性分子検出システムの開発にあたり、TES 検出器への熱流入量およびその最適化について検討した。これらの検討のフィードバックとして、X 線検出セットアップ時の TES 検出器の性能向上に繋がり、特にミュオン原子の分光においていくつかの成果に繋がったことを言及しておく[3,4]。また、中性分子セットアップにおける輻射対策の結果、輻射窓なしで TES 検出器を運転できることが明らかになったが、これを利用することで TES による軟 X 線・極端紫外分光実験を実現できる可能性があり、現在検討を進めている

参考文献：

- [1] T. J. Miller et al., *Chem. Rev.* **117**, 1765 (2017).
- [2] C. S. Anstöter et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 24019 (2018).
- [3] T. Okumura et al., *Phys. Rev. Lett.* **127**, 053001 (2021).
- [4] T. Okumura et al., *Phys. Rev. Lett.* **130**, 173001 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Okumura, T. Azuma, D. A. Bennett, I. Chiu, W. B. Doriese, M. S. Durkin, J. W. Fowler, J. D. Gard, T. Hashimoto, R. Hayakawa, G. C. Hilton, Y. Ichinohe, P. Indelicato, T. Isobe, S. Kanda, M. Katsuragawa, N. Kawamura, Y. Kino, K. Mine, Y. Miyake, K. M. Morgan, K. Ninomiya et al.	4. 巻 130
2. 論文標題 Proof-of-Principle Experiment for Testing Strong-Field Quantum Electrodynamics with Exotic Atoms: High Precision X-Ray Spectroscopy of Muonic Neon	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 173001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.173001	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 W. Li, S. Yamada, T. Hashimoto, T. Okumura, R. Hayakawa, K. Nitta, O. Sekizawa, H. Suga, T. Uruga, Y. Ichinohe, T. Sato, Y. Toyama, H. Noda, T. Isobe, S. Takatori, T. Hiraki, H. Tatsuno, N. Kominato, M. Ito, Y. Sakai et al.	4. 巻 1240
2. 論文標題 High-sensitive XANES analysis at Ce L2-edge for Ce in bauxites using transition-edge sensors: Implications for Ti-rich geological samples	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 340755
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.aca.2022.340755	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 X. M. Tong, D. Kato, T. Okumura, S. Okada, T. Azuma	4. 巻 107
2. 論文標題 Electronic K x rays emitted from muonic atoms: An application of relativistic density-functional theory	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 12804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.107.012804	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 W. Li, X. M. Liu, R. Nakada, Y. Takahashi, Y. Hu, M. Shakouri, Z. Zhang, T. Okumura, S. Yamada	4. 巻 602
2. 論文標題 The cerium isotope fingerprints of redox fluctuation in bauxites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	6. 最初と最後の頁 117962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.epsl.2022.117962	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 Y. Ichinohe, S. Yamada, R. Hayakawa, S. Okada, T. Hashimoto, H. Tatsuno, H. Suda, T. Okumura	4. 巻 209
2. 論文標題 Application of Deep Learning to the Evaluation of Goodness in the Waveform Processing of Transition-Edge Sensor Calorimeters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Low Temperature Physics	6. 最初と最後の頁 1008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10909-022-02719-7	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 T. Okumura et al.	4. 巻 127
2. 論文標題 Deexcitation Dynamics of Muonic Atoms Revealed by High-Precision Spectroscopy of Electronic K X rays	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 53001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.127.053001	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 Okumura Takuma, Azuma Toshiyuki, Bennett Douglas A., Caradonna Pietro, Chiu I-Huan, Doriese W. Bertrand, Durkin Malcolm S., Fowler Joseph W., Gard Johnathon D., Hashimoto Tadashi, Hayakawa Ryota, Hilton Gene C., Ichinohe Yuto, Indelicato Paul et al.	4. 巻 31
2. 論文標題 Dynamical Response of Transition-Edge Sensor Microcalorimeters to a Pulsed Charged-Particle Beam	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/tasc.2021.3067793	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 Yan Daikang, Weber Joel, Morgan Kelsey, Wessels Abigail, Bennett Douglas, Pappas Christine, Mates John, Gard Johnathon, Becker Dan, Fowler Joseph, Swetz Daniel, Schmidt Dan, Ullom Joel, Okumura Takuma, Isobe Tadaaki et al.	4. 巻 31
2. 論文標題 Transition-Edge Sensor Optimization for Hard X-ray Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Applied Superconductivity	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/tasc.2021.3059972	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10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 ミュオニックAr多価イオンの形成ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 宇宙環境下における分子イオン反応の観測を目指して：超伝導検出器による質量分析 IV
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 H, He, Li様ミュオニックAr原子の形成
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Okumura
2. 発表標題 High-resolution spectroscopy of electronic K x rays from muonic atoms
3. 学会等名 20th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 宇宙環境下における分子イオン反応の観測を目指して：超伝導検出器による質量分析III
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須田博貴
2. 発表標題 超伝導転移端検出器を用いた中性分子検出器の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第46回年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 宇宙環境下における分子イオン反応の観測を目指して：超伝導検出器による質量分析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須田博貴
2. 発表標題 超伝導転移端検出器による中性分子の質量分析
3. 学会等名 原子衝突学会第45回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村拓馬
2. 発表標題 宇宙環境下における分子イオン反応の観測：超伝導検出器による質量分析II
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須田博貴
2. 発表標題 超伝導カロリメータを用いた低温下の星間分子計測実験 (2)
3. 学会等名 日本天文学会2021年春季年会
4. 発表年 2021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		
米国	NIST		