

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02937

研究課題名(和文)透明電極四重極RFイオントラップを用いたポアンカレ蛍光の高感度分光

研究課題名(英文) Sensitive spectroscopy of Poincare fluorescence using a linear RF ion trap with transparent electrodes

研究代表者

古川 武 (FURUKAWA, Takeshi)

東邦大学・理学部・講師

研究者番号：30435680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光透過性の高い透明電極により光検出効率を高めたイオントラップ装置を新たに開発し、炭素分子負イオンC4⁻、C6⁻の発する微弱なポアンカレ蛍光の分光測定を目指した。干渉フィルターを用いて大まかに測定した分光実験データから透明電極四重極RFイオントラップなど装置仕様の詳細を決定、各部の開発整備を進めた。現在までにイオントラップ部直前までのイオン輸送を確認し、蛍光観測領域へのイオントラップおよび蛍光観測を進めている。当初の予定から遅れが生じたものの、目標であるポアンカレ蛍光の高感度観測に向けて準備を整えることが出来たといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究にて開発した申請者独自の透明電極四重極RFイオントラップは、従来のイオントラップに比べて飛躍的な光検出の大立体角を有した革新的な装置である。透明導電体の蒸着など多くの課題を解決し本装置の有用性が確かめられてきた。目標としたポアンカレ蛍光の精密分光実験のみならず、レーザー分光技術を利用した原子核構造研究や素粒子・基本対称性検証など、荷電粒子が放つ極微弱光を対象とした多くの実験研究に新たな発展をもたらすものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed a new linear RF ion trap which consists of transparent electrodes, in order to perform the sensitive spectroscopy of Poincare fluorescence emitted from the isolated chain-form carbon cluster anions C4⁻ and C6⁻. Details of our new transparent ion trap was determined from the preliminary measurement using interference filters. After that we prepared the equipment required for the spectroscopy measurement. We have finished the preparation and start the observation of Poincare fluorescence with our transparent ion trap. We will perform the spectroscopy of Poincare fluorescence, owing to the high sensitivity of the developed equipment.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：分子過程 分子蛍光

1. 研究開始当初の背景

真空中のように周囲と相互作用しない『孤立した』環境に置かれた高温な分子の冷却過程は、分子の反応ダイナミクス自身に対する興味はもとより、初期宇宙での大質量星形成にも関連した宇宙空間での分子合成進化など多くの分野に関わる事象である。ここで『高温』とは分子の内部エネルギーを内部転換により分子振動として蓄えた高振動状態のことであり、『冷却』とは蓄えられた内部エネルギーの減少を指す。孤立分子の場合は気相中や液相中とは異なり、一般に自身の内部エネルギーを内部転換により分子振動として蓄え、やがて振動遷移によって周囲に赤外光を放出して徐々に冷却される(振動輻射冷却、典型的に数 ms - 数百 ms の時定数)。また、分子の内部エネルギー総和が電子脱離や解離に必要なエネルギーを超える場合は脱離・解離を起こしてその内部エネルギーを減ずる。これまで孤立分子は、これら二過程の競合で冷却が進むと考えられていた。

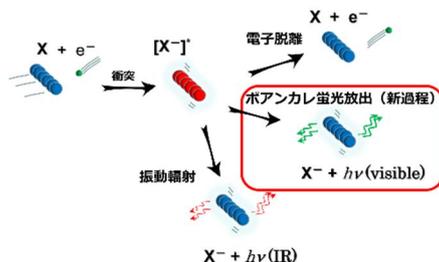


図1: 孤立分子負イオンの冷却過程概略

しかし近年、上記の二過程に加えて『ポアンカレ蛍光』もしくは『再帰蛍光』と呼ばれる、電子遷移に起因すると考えられる速い冷却(図1, 時定数 100 μ s 以下)が次々と報告された。この過程は、分子の持つ内部エネルギーが分子内の電子に集中して電子励起状態となり(逆内部転換), そこから電子遷移によって蛍光を放出するという、電子励起状態を持つ分子一般に起こりうる事象である。理論的には20年前から予言されていたものの、孤立環境下に分子を長時間蓄積して蛍光を観測し続ける難しさから、今まで実際に観測された確かな例はなかった。

研究代表者らはこれまで低エネルギー電子励起状態を持つためポアンカレ蛍光を発することが期待される炭素鎖分子負イオン C_4^- , C_6^- に対して静電型イオン蓄積リングを用いたポアンカレ蛍光過程の研究を行い、近年、静電リング内に蓄積されたイオンが発するポアンカレ蛍光の直接観測に世界に先駆けて成功している。

2. 研究の目的

孤立分子が蛍光を発するならば、その蛍光スペクトルには強い興味を持たれる。単純な原子蛍光とマクロな物質が放つ黒体輻射の中間領域にあるポアンカレ蛍光のスペクトル解析から、分子の高振動励起に伴う振電相互作用変化について詳細な知見が得られ、ポアンカレ蛍光をプローブとした星間未同定吸収線の探索など、新たな研究領域の開拓に向けて重要なデータとなることが期待される。

しかし、上述の静電型イオン蓄積リングを用いたポアンカレ蛍光の測定実験では、イオンが光観測領域を通過するわずかな時間しか光を検出できないために得られる蛍光収量は微弱であり、光量が必要な分光実験は容易ではない。そこで本研究では、新たに分光研究に適した四重極 RF イオントラップを開発し、一箇所に捕集した炭素分子負イオンから放たれるポアンカレ蛍光のスペクトル測定を目標としている。

3. 研究の方法

本研究では、上述の通り四重極 RF リニアイオントラップにより多くのイオンを一箇所に捕集し、炭素分子負イオンの発する微弱なポアンカレ蛍光の分光測定を目指す。しかし、従来の四重極イオントラップでは一箇所に多くのイオンを捕集できる反面、金属製の四重極電極がトラップ領域を覆って配置されるため蛍光観測の際に立体角が大きく制限されてしまう。そこで本研究では透明な石英ガラスに酸化インジウムスズ(ITO)を表面コーティングした透明四重極電極を用いて大立体角での光検出を確保する。

具体的な実験方法は以下の通りである。炭素分子負イオンはレーザースパタイオン源にてグラファイト試料にパルスレーザー光を照射することで生成し、2段階加速法とアインツェルレンズによりイオンを収束させながらイオントラップ内へと導入する。イオントラップ中の四重極電極には上述の透明電極が用いられており、イオンを閉じ込めるための数 100 V の高周波電位と数 10 V の静電位が印加されている。イオンがイオントラップ内に入ったタイミングで入口電極に電圧を印加してポテンシャルを上げ、イオンをトラップ内に閉じ込める。閉じ込められたイオンから放出されるポアンカレ蛍光は2枚のレンズでバンドル光ファイバーに導入され、分光器付き高感度 CCD カメラにてスペクトル測定を行う。

上記実験に向け、まずは目的とする炭素鎖分子負イオン C_4^- , C_6^- が放つポアンカレ蛍光について、既存の静電型イオン蓄積リングを用いた簡易的なポアンカレ蛍光スペクトル測定を行った。また、スペクトルの簡易測定と並行して上述の透明電極四重極 RF イオントラップを用いたポアンカレ蛍光分光装置における、イオン生成・輸送系、透明電極イオントラップ部、および蛍光集光・分光系、のそれぞれ開発を進めた。

4. 研究成果

(1) ポアンカレ蛍光の簡易スペクトル測定

静電型イオン蓄積リングに蓄積された炭素鎖分子負イオン C_4^- 、 C_6^- が放出するポアンカレ蛍光について干渉フィルターを用いた大まかな分光を行い、両イオンとも赤外領域の強い発光を観測した(図2参照)。また、 C_4^- 、 C_6^- ともに $C \rightarrow X$ 遷移(それぞれ 444 nm, 456 nm)と思われる強い発光が確認された。確認されたスペクトル波長から、当該領域に感度を有する最適な分光器付き CCD カメラの選定を行った。

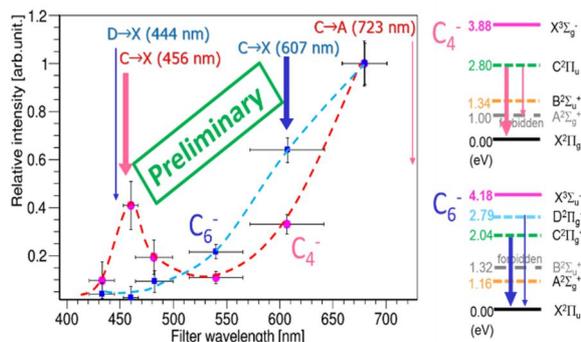


図2：測定された C_4^- 、 C_6^- の簡易蛍光スペクトル

(2) 透明電極四重極 RF イオントラップを用いたポアンカレ蛍光分光装置の開発

炭素鎖分子イオン生成・輸送部

レーザーアブレーションイオン源および二段階加速法を用いたイオン生成・加速とイオン輸送を行った。アブレーションレーザー(フラッシュランプ励起パルス Nd:YAG レーザー, 532 nm, 3-5 mJ/pulse)は焦点距離 200 mm の合成石英レンズにて集光され、グラファイトディスク上にスポットサイズ約 1 mm で照射される。レーザー照射から 2 μ s 後に加速電圧 -350 - -450 V を印加しイオンを二段階加速により引き出した後、2 段階のアイツェルレンズにて径方向の集束を行い、90°イオン偏向器にてイオンを偏向してイオントラップ部へと輸送する。図3は途中の電極にイオンを衝突させて確認した生成イオン電流の到達時間スペクトルである。衝突により生じるイオン電流は増幅率 0.64 μ V/electron の前置増幅器で増幅してある。飛行時間質量分析より各イオンの質量数を同定したところ、 C_2^- から C_8^- までの炭素鎖分子負イオンが生成されており、それぞれのイオン収量は 1 回のイオン生成あたり目標とする 10^4 個以上であった。また、将来的なイオン冷却に向けてパuffaガス冷却部の整備も行った。

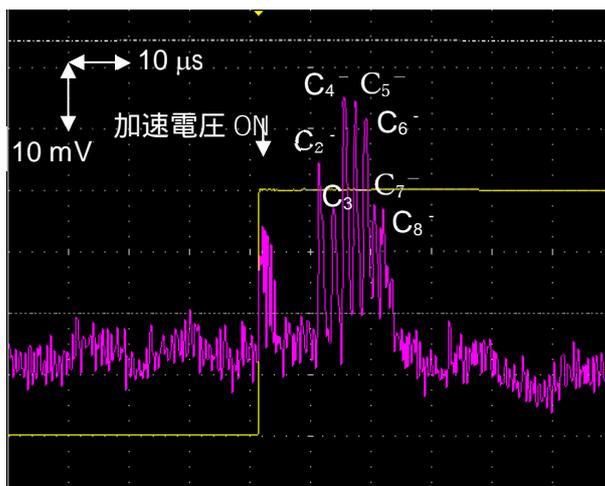


図3：レーザーアブレーションイオン源で生成された炭素鎖分子負イオン電流

透明四重極 RF イオントラップ部

光透過四重極 RF イオントラップ開発では、申請時に計画していた透明電極を蒸着したシリンドリカルレンズを四重極電極として用いる場合、単焦点なシリンドリカルレンズの軸方向のみ先に集光するため、収差の補正が難しく放出蛍光の集光率を十分に大きくできないことが判明した。そこでシリンドリカルレンズではなく薄く屈折の少ない半割ガラス管の外周に透明導電体である酸化インジウムスズを蒸着した透明電極、および金属メッシュを放物線上に貼った四重極電極、それぞれを用いたイオントラップを平行して設計し、半割ガラス管でのイオントラップを実際に作成した(図4参照)。

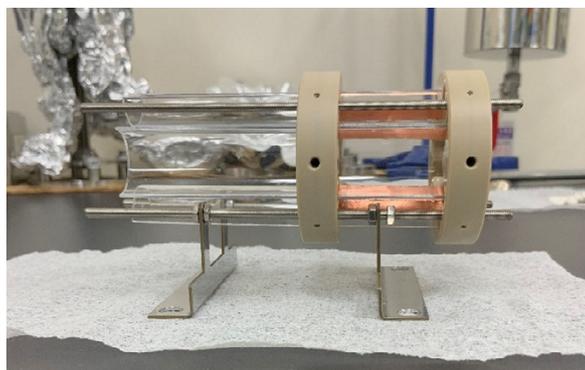


図4：開発した透明電極四重極 RF イオントラップ

半割ガラス管への透明導電体蒸着においては、端部分の蒸着膜厚が予定よりも薄く不均一になってしまったという問題が生じた。膜厚が薄い部分は電気抵抗が大きくなり RF 印加によって大きな発熱を起こして熱損傷が生じる。そこで、半割ガラス管のサイズに合わせた薄い銅板を膜厚の薄い部分にあてがい、銅板を通じて RF を電極中心部へ印加することで端部分での発熱を回避した。問題となる端部分はもともと蛍光観測において光がほとんど通らない領域であるため蛍光検出の立体角を妨げることはなく、本装置の性能を維持したまま問題の解決に成功した。

イオントラップに印加する高周波高電圧については、RF 信号発生器とトロイダルコアを用いた電圧増幅回路を用いてイオントラップと並行して製作を進め、イオントラップに必要な数 MHz、数 100V の高周波電圧生成を確認した。典型的な出力としては周波数 4.2 MHz において最大 2200 V_{pp} までの出力が得られている。

蛍光検出・分光部

上記イオントラップ内に捕集されたイオンが放つポアンカレ蛍光は透明四重極電極を透過し、2 枚のレンズにてバンドル光ファイバー端面に集光される。バンドル光ファイバーは径 250 μm の光ファイバー 40 本を片端φ1.9 mm に束ね、もう片端は 40 本を一行に並べてある。レンズ 2 枚はトラップされたイオンの蛍光を 1:1 の倍率で光ファイバー端面に結像している。レンズ系および光ファイバーでの透過効率を実測し、予定していた透過率 50% 以上を確認した。透過光減少の主な要因はバンドル光ファイバーへの接続であり、これはバンドル光ファイバー端面の面積に対するファイバーコア面積の比に起因している。バンドル光ファイバーを透過した蛍光は片端を分光器に接続し、高感度 CCD カメラにてスペクトル測定を行う。分光器付き CCD カメラの性能評価も行い、ポアンカレ蛍光検出が可能な低バックグラウンド、高感度が得られた。

現在は組み上げた装置全体についてイオントラップ部直前までのイオン輸送を確認し、蛍光観測領域へのイオントラップおよび蛍光観測を目指している。研究代表者の所属変更に伴う実験装置の移設や、年度末の COVID-19 問題のため研究活動が停止したことにより研究に遅れが生じたものの、目標であるポアンカレ蛍光の系統的な高感度観測に向けて準備を整えることが出来たといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Chen F.-Q., Kono N., Suzuki R., Furukawa T., Tanuma H., Ferrari P., Azuma T., Matsumoto J., Shiromaru H., Zhaunerchyk V., Hansen K.	4. 巻 21
2. 論文標題 Radiative cooling of cationic carbon clusters, CN ⁺ , N = 8, 10, 13 - 16	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1587 ~ 1596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP06368K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kono N., Suzuki R., Furukawa T., Matsumoto J., Tanuma H., Shiromaru H., Azuma T., Hansen K.	4. 巻 98
2. 論文標題 Electronic and vibrational radiative cooling of the small carbon clusters C ₄ ⁻ and C ₆ ⁻	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 063434-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.98.063434	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 城丸春夫、河野直子、古川武、東俊行	4. 巻 12
2. 論文標題 再帰けい光放出による分子イオンの冷却	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0100-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yoshida M, Furukawa T, Matsumoto J, Tanuma H, Azuma T, Shiromaru H, Hansen K	4. 巻 875
2. 論文標題 Detection of recurrent fluorescence photons emitted from Sr^{2+}	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012017 ~ 012017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/875/2/012017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 古川武
2. 発表標題 孤立分子イオンの冷却過程 ~ 分子は冷えるか壊れるか ~
3. 学会等名 第一回冷却原子研究会「アトムの会」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川武
2. 発表標題 孤立分子イオンの冷却過程 ~ 分子は冷えるか壊れるか ~
3. 学会等名 第40回原子衝突若手の会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 喜馬佑妃, 楠真成, 古川武, 飯田進平, 松本淳, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫
2. 発表標題 炭素鎖分子負イオンC ₈ ⁻ の輻射冷却
3. 学会等名 日本物理学会2020年年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川弘起, 秋山芽衣子, 宮里桃, 松崎美月, 古川武
2. 発表標題 ポアンカレ蛍光精密分光に向けた透明電極イオントラップ開発
3. 学会等名 日本物理学会2020年年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市川弘起, 秋山芽衣子, 宮里桃, 松崎美月, 古川武
2. 発表標題 ポアンカレ蛍光精密分光のための透明電極イオントラップ開発
3. 学会等名 第13回 東邦大学複合物性研究センターシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田進平、久間晋、松本淳、古川武、田沼肇、城丸春夫、東俊行、V. Zhaunerchyk、K. Hansen
2. 発表標題 Si ²⁻ の振動・回転励起状態を経由した遅延電子脱離
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川弘起, 秋山芽衣子, 宮里桃, 古川武
2. 発表標題 ポアンカレ蛍光精密分光のためのイオントラップ整備
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Iida, Shimpei; Hansen, Klavs; Zhaunerchyk, Vitali; Kuma, Susumu; Matsumoto, Jun; Furukawa, Takeshi; Azuma, Toshiyuki; Tanuma, Hajime; Shiromaru, Haruo
2. 発表標題 High-resolution excitation spectroscopy of delayed detachment of Si ²⁻
3. 学会等名 31st International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXXI) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間謙太郎、高橋果林、金杉優希、加藤太治、村上泉、坂上裕之、古川武、酒井康弘
2. 発表標題 重水素化水素分子の二電子励起状態からの崩壊における同位体効果II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗山みさき、古川武、松本淳、飯田進平、田沼肇、東俊行、城丸春夫
2. 発表標題 TMU E-ringにおける多環芳香族炭化水素負イオンの冷却過程
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗山みさき、古川武、松本淳、田沼肇、東俊行、城丸春夫
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素負イオンの蓄積実験
3. 学会等名 原子衝突学会第43回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古川武、河野直子、吉田茉生、市川弘起、松崎美月、森大樹、城丸春夫、東俊行
2. 発表標題 孤立分子が放つ『ポアンカレ蛍光』
3. 学会等名 第12回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗山みさき, 古川武, 松本淳, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫
2. 発表標題 グリシン正イオンおよびフラグメントイオンの蓄積実験
3. 学会等名 原子衝突学会第42回年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田茉生, 古川武, 松本淳, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫, Klavs Hansen
2. 発表標題 炭素クラスター負イオンC4-およびC6-のポアンカレ蛍光測定
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 TMU E-ringにおけるグリシン正イオンの蓄積実験
2. 発表標題 栗山みさき, 古川武, 松本淳, 田沼肇, 東俊行, 城丸春夫
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mai Yoshida, Takeshi Furukawa, Jun Matsumoto, Hajime Tanuma, Toshiyuki Azuma, Haruo Shiromaru, and Klavs Hansen
2. 発表標題 Detection of recurrent fluorescence photons emitted from C4-
3. 学会等名 The 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXX) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiromasa Yanagase, Takeshi Furukawa, Hajime Tanuma, Haruo Shiromaru, Jun Matsumoto, and Toshiyuki Azuma
2. 発表標題 Development of a cryogenic linear RF ion trap for the TMU E-Ring
3. 学会等名 The 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXX) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryuta Suzuki, Naoko Kono, Reito Andou, Takeshi Furukawa, Jun Matsumoto, Hajime Tanuma, Toshiyuki Azuma, Klavs Hansen, and Haruo Shiromaru
2. 発表標題 Vibrational radiative cooling of isolated C4- and C6-
3. 学会等名 The 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXX) (国際学会)
4. 発表年 2017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