

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 5 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21684023

研究課題名（和文）クーロン結晶を用いた極低エネルギー極性分子ーイオン衝突反応の研究

研究課題名（英文）A study of cold ion-molecule reactions between ionic Coulomb crystals and slow polar molecules

研究代表者

岡田 邦宏 (OKADA KUNIHIRO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：90311993

研究成果の概要（和文）：極低温イオンー極性分子反応における反応速度測定を目的とした実験装置を新たに開発した。まず、低速極性分子ビーム生成のためのシュタルク分子速度フィルターを新規に製作し、実際に低速 ND_3 , CH_2O , CH_3CN ビームの生成に成功した。特に、低速 CH_3CN ビームの生成は本研究において初めて行われた。低速極性分子ビームの速度分布は飛行時間法により決定し、ピーク速度 23~40 m/s（換算温度 1~6 K）を得た。また、極性ガス導入時の圧力値と低速極性分子検出器の信号強度とを比較することにより、反応速度定数の決定に重要な分子数密度 n を決定した ($n = 10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$)。以上の準備の後、シュタルク分子速度フィルターにより生成された低速 ND_3 , CH_3CN ビームと、レーザー冷却法により生成された Ca^+ クーロン結晶との極低温イオンー極性分子反応の反応速度測定を行った。得られた反応速度はいずれも $10^{-6} \sim 10^{-5} / \text{s}$ のオーダーであり、低速 ND_3 , CH_3CN と Ca^+ クーロン結晶との反応性が極めて低いことが確認された。本研究の結果は、レーザー冷却された Ca^+ イオンとの共同冷却で得られる極低温分子イオンと、シュタルク分子速度フィルターによって得られる低速極性分子との反応速度測定が原理的に可能であることを示している。これが本研究の重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new experimental apparatus to measure the reaction rates of cold ion-polar molecule reactions. First, the Stark velocity filter was developed for the generation of slow polar molecules. We have successfully produced slow ND_3 , CH_2O , and CH_3CN beams with a peak velocity of 23 ~ 40 m/s. In particular, the generation of slow CH_3CN beam was carried out for the first time in this study. In addition, the number density of slow molecules was determined to be $n = 10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$, that is an important parameter to determine the reaction rate constant. Finally, the reaction rates between the Ca^+ Coulomb crystals and the slow polar molecules were measured. The reaction rates are of the order of $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, which are very slow compared to a typical reaction rate of a molecular ion-polar molecule reaction at very low temperatures. This fact show that Ca^+ is suitable for a coolant of sympathetic cooling of molecular ions, which are supplied for performing the reaction-rate measurements of cold ion-polar molecule reactions. This is an important achievement of this study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	12,300,000	3,960,000	15,990,000

研究分野：原子・分子・量子エレクトロニクス

科研費の分科・細目：物理学、原子・分子・量子エレクトロニクス
キーワード：イオントラップ、クーロン結晶、低速分子線、極性分子

1. 研究開始当初の背景

イオントラップを用いた研究の最大の利点は、実験者自らが選択したイオンを長時間にわたり狭い空間に閉じ込め、必要なだけ相互作用を与え続けることができる点にある。この利点は特にレーザー冷却法を用いて生成されるイオンのクーロン結晶に対して最大限に発揮される。例えば相互作用が電磁波である場合、エネルギーと時間の不確定性関係から理解されるように原子の超精密分光が可能であり、実際に量子ゲートの実証実験や光周波数領域での精密測定が行われている[T. Rosenband *et al.*, PRL 98, 220801(2007)]。

一方、相互作用が電磁波ではなく中性分子の場合、結晶化した個々のイオンと分子の反応を識別して観測することが原理的に可能である。最近、オックスフォード大学のグループがシュタルク効果を用いて低速極性分子 CH_3F 分子を選別し、 Ca^+ クーロン結晶に対して照射する実験を行ない、単一粒子レベルの観測によって極低温における $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CaF}^+ + \text{CH}_3$ 反応速度の測定を試みた[S. Willitsch *et al.*, PRL 100, 043202 (2008)]。彼らの実験では線形ポルトラップ中で Ca^+ クーロン結晶を生成して実験を行っているが、標的として用いたイオン数は高々250個であり、より大きなクーロン結晶を利用することができていなかった。

一方、極低温イオン-分子反応は星間分子雲の化学進化を解明するための重要な情報であることが知られている[Wakelam *et al.*, A&A 444, 883(2005)]。星間分子雲がどのような進化過程を経て星を形成していくかを知るためには、個々の反応過程が起こる速さ(反応速度)を知り、それに基づいた理論計算の結果と天文観測(分子存在度)の比較を行うことが必要である。しかしながら、極低温(80 K以下)で直接測定されたイオン-分子反応速度定数のデータは殆ど存在しなかった。すなわち、本研究の成功は、星間分子雲の化学進化の解明にとって重要な情報である分子イオン-極性分子反応の速度定数を極低温で直接測定することができる数少

ない実験方法を提供するという意味で重要な意義をもつものとする。ALMA計画に代表される近年の天文観測技術の向上には目を瞠るものがあり、将来的に極低温領域で測定された精密な反応速度定数データの重要性が増すであろうと考える。

2. 研究の目的

本研究では、線形ポルトラップを含む高周波多重極線形イオントラップ中で生成されたクーロン結晶に対して低速極性分子を照射し、極低温イオン-極性分子反応を直接測定する方法を確立することを目的とした。また、レーザー冷却された Ca^+ イオンだけではなく、共同冷却法を用いて得られる極低温分子イオンと低速極性分子との反応速度測定へ拡張することも視野に入れて研究を行った。

3. 研究の方法

本研究は、シュタルク分子速度フィルターにより生成された低速極性分子線と、レーザー冷却法によって生成された Ca^+ クーロン結晶とを衝突させ、極低温イオン-極性分子反応の反応速度測定を行う。シュタルク分子速度フィルターは極性分子の回転準位のシュタルク効果を利用して、マクスウェル-ボルツマン分布した分子集団から低速の分子のみを取り出す実験装置である。

本研究において新たに開発した実験装置全体図を図1に示す。シュタルク分子速度フィルターを収納した真空槽の寸法は $540 \times 440 \times 275$ mm であり、材質は超高真空用アルミ合金を用いた。この真空槽は差動排気を行うために第一真空槽と第二真空槽に分離されている。シュタルク分子速度フィルターの出口はイオントラップを収納した検出真空槽に接続されている。検出真空槽の真空度は超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa以下)が達成されている。本装置では、極性分子を入射するガスノズル部を極低温冷凍機のコールドヘッドと熱接触させることによって、入射ガスの温度を下げられるような構造とした(最低温度は約50K)。温度可変とするために、コールドヘッ

ドにはセラミックヒーターを取り付けた。入射ガスを適度に冷却することで低速分子流量を増やすことができる。また、ガスノズル導入口に2ヶ所のポートを設けており、将来的に混合ガスの実験を行うことが可能である。

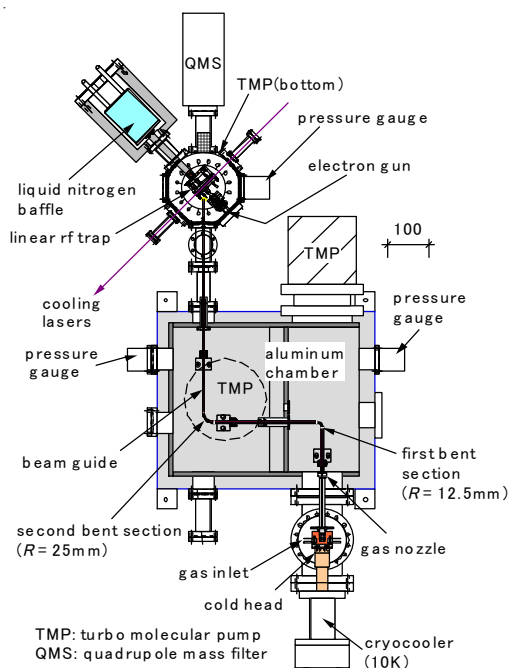


図1. 実験装置全体図

四重極分子線ガイドはφ2mmの円柱電極4本により製作した。第一真空槽、第二真空槽でそれぞれ曲率半径12.5mm, 25mmの屈曲部をもつ。ガイドの全長は941.8mmである。四重極電極には最大で±3kVの電圧を印加することが可能である。また、低速分子線の飛行時間(TOF)スペクトル測定を行うために高速スイッチ回路を組み、10nsで電極電圧の印加を行うことが可能となっている。シュタルク分子速度フィルターの性能評価を行うために、イオントラップの代わりに質量分析計を設置し、飛行時間法による低速分子線の速度分布測定と分子数密度測定を行った。

検出真空槽の写真を図2に示す。真空槽下部にはターボ分子ポンプを設置し、上部にはクーロン結晶観測用の特殊ポートを取り付けた。このポートは図2の写真に示すように窪んでいるため、高倍率でのクーロン結晶の画像観測が可能となっている。検出真空槽にはさらに8つのポートがあり、Ca⁺冷却用レーザーの入射・出射用、高周波四重極線形イ

オントラップの配線用、分子イオン生成用電子銃設置用にそれぞれに利用している。

反応速度測定は以下の手順で行った。まず、イオントラップ中に純粋なCa⁺クーロン結晶を生成し、レーザー誘起蛍光画像を冷却CCDカメラによって撮影する。反応前・反応後のCa⁺イオン数は、蛍光画像の大きさを測定することによって見積もることが可能である。より正確なイオン数は、分子動力学シミュレーションによるシミュレーション画像と実験画像の比較を行うことによって決定する[K. Okada *et al.*, *Physical Review A* 81, 013420 (2010)]。実験では、レーザー冷却用のレーザー周波数を固定し、低速極性分子ビームを照射しながら一定の時間間隔でCa⁺クーロン結晶の蛍光画像を撮影することによって行われた。

4. 研究成果

(1) シュタルク分子速度フィルターを用いた低速CH₃CN分子線の生成

研究成果の一つとして、本研究で開発したシュタルク分子速度フィルターによる低速アセトニトリル分子(CH₃CN)の生成が挙げられる。これまでシュタルク分子速度フィルターを用いた低速CH₃CN分子線の生成は行われたことが無かったが、本研究において初めて低速分子線の生成が確認された。図2に本研究で測定された低速CH₃CNの飛行時間スペクトルを示す。グラフから明らかなように良好なS/N比でTOFスペクトルが測定できていることが分かる。図3に示すのは飛行時間スペクトルの微分から求めた速度分布である。並進ピーク速度を温度に換算すると数Kと見積もることができ、極低温CH₃CN分子線の生成を確認できた。表1にはこれまでに本研究で得られた低速極性分子線の生成のまとめを示した。分子数密度は、四重極質量分析計を用いて実際に分子イオンが生成される位置で測定した。CH₃CNの場合でおよそ10⁵cm⁻³であり(±3.0kVの場合)、反応速度測定を行うために必要な分子数密度が得られた。今後、同様の測定を様々な種類の極性分子に対して行うことで、実験で利用できる低速極性分子の種類を増やすことが可能であることが本研究の成果の一つと言えるだろう。

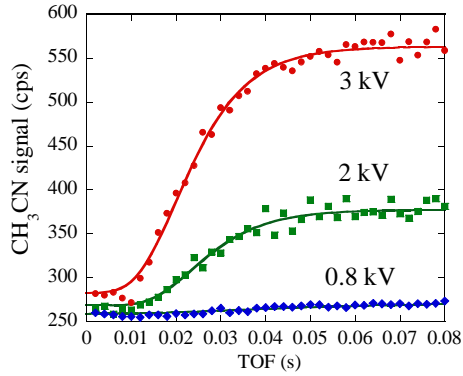


図 2. 低速 CH_3CN 分子の飛行時間スペクトルのガイド電圧依存性。

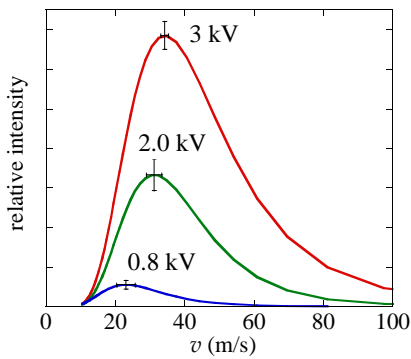


図 3. 飛行時間スペクトル (図 2) から得られた低速 CH_3CN の速度分布。代表的なエラーをピーク位置のエラーバーで示した。

Molecule	v_{peak} (m/s)	T_{peak} (K)	n (cm^{-3})
ND_3	23 ~ 40	1 ~ 4	3×10^4 $\sim 9 \times 10^5$
CH_2O	23 ~ 32	2 ~ 4	9×10^4 $\sim 1 \times 10^6$
CH_3CN	23 ~ 34	3 ~ 6	5×10^3 $\sim 1 \times 10^5$

表 1. 低速分子線の生成結果。

(2) 極低温における $\text{Ca}^+ + \text{ND}_3$, CH_3CN 反応速度測定

シュタルク分子速度フィルターを用いて生成した低速 CH_3CN を Ca^+ クーロン結晶に衝突させ、反応時間約 10000 秒まで Ca^+ 蛍光画像を繰返し測定した。画像解析によって得られた Ca^+ イオン数の反応時間依存性を図 4(a) に、反応前・後の Ca^+ クーロン結晶の蛍光画像を図 4(b) に示す。イオントラップ領域における低速アセトニトリル分子の数密度は

$1.2(0.2) \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ であり、並進ピーク速度は約 30 m/s (換算温度約 6K) である。また、レーザー冷却用 UV レーザーの離調は -30 MHz であり、 Ca^+ クーロン結晶の永年振動温度は 10 mK 以下である。

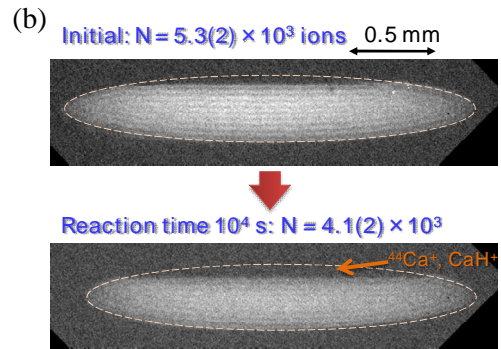
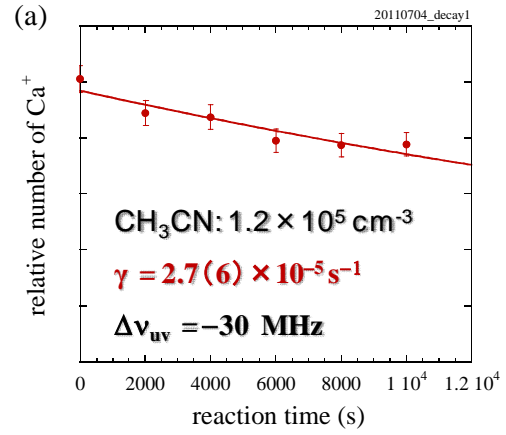


図 4. 極低温 $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$ 反応測定。

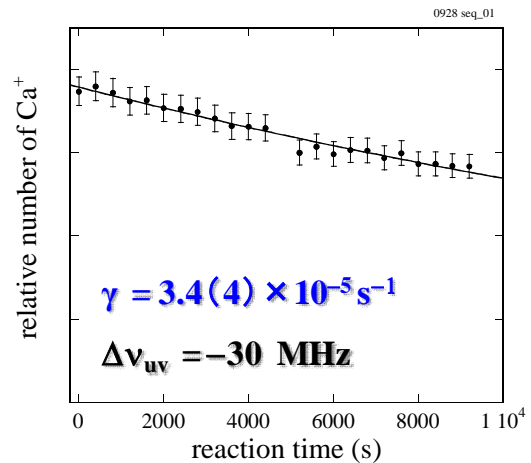


図 5. 背景ガス (主に H_2) とのレーザー誘起反応による Ca^+ クーロン結晶の減衰。真空度は $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下である。

図 4(a)の結果から $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$ 反応は非常にゆっくりとした反応であることが分かった。指数関数を実験データにフィットして得

られた反応速度は $2.7(6) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、低速 CH_3CN を照射しないで測定された背景ガス (H_2) とのレーザー誘起反応 $\text{Ca}^+(\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}^+ + \text{H}$ による反応速度と誤差の範囲で一致した (図 5)。図 4(b) の画像上部の影の部分には同位体である $^{44}\text{Ca}^+$ とレーザー誘起反応により生成した CaH^+ が存在している。 $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{products}$ 反応の反応速度定数の上限値は $2.3(0.6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ であり、古典的
 上限値 ($8.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$) と比較して非常に小さな値となった。この結果を考察するために量子化学計算ソフト (Gaussian03) を用いて $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{products}$ 反応のエネルギーダイアグラム図 6 を作成した。その結果によると、本反応は励起状態 $4p \text{ } ^2\text{P}_{1/2}$ でのみ起こり得ると考えられるため、反応速度が非常に遅くなることが分かった。真の反応速度定数は、実験的に得られた反応速度定数を励起状態の占有密度で割った値であり、理論的予測と矛盾しないことも分かった。

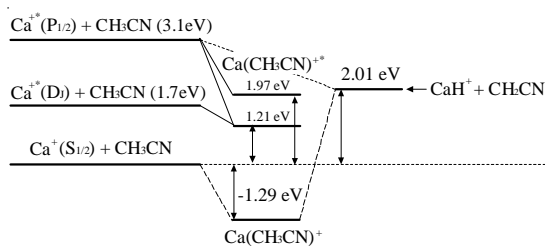


図 6. $\text{Ca}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$ 反応のエネルギーダイアグラム。

本研究の結果から Ca^+ イオンのクーロン結晶と低速 CH_3CN 分子線の反応性は極めて低いことがわかった。 Ca^+ イオンと低速 CH_3CN の反応性が低いため、 Ca^+ クーロン結晶を冷媒として極低温分子イオン標的 M^+ を生成し、 $M^+ + \text{CH}_3\text{CN}$ の反応速度測定を行うことが可能であることを実証したことになる。 $\text{Ca}^+ + \text{ND}_3 \rightarrow \text{products}$ 反応についても同様の実験を行い、誤差の範囲で背景ガスとのレーザー誘起反応による反応速度と一致することが分かった。低速 ND_3 についても CH_3CN と同様に Ca^+ との反応性が極めて低いことが分かった。

以上の実験結果は、 Ca^+ による共同冷却法を用いて得られる極低温分子イオンと低速極性分子との反応速度測定が可能であること

を実証したことを意味する。今後、系統的な極低温分子イオン-極性分子反応速度測定の途を拓くことができたという点で大変意義のある結果である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① "Sympathetic crystallization of CaH^+ produced by a laser-induced reaction", N. Kimura, K. Okada *et al.*, *Physical Review A* 83 (2011) pp. 033422-1-6 (査読有) DOI: 10.1103/PhysRevA.83.033422
- ② "Stark velocity filter for producing slow polar molecules", T. Suganuma, K. Okada, *et al.*, *RIKEN Accelerator Progress Report* 44 (2011) pp.241 (査読有)
- ③ "Characterization of ion Coulomb crystals in a linear Paul trap", K. Okada *et al.*, *Physical Review A* 81 (2010) pp.013420-1-10 (査読有) DOI:10.1103/PhysRevA.81.013420
- ④ "Simple simulation method for characterization of ion Coulomb crystals in a linear Paul trap", K. Okada *et al.*, *RIKEN Accelerator Progress Report* 43 (2010) pp.234. (査読有)

[学会発表] (計 20 件)

- ① "Laser-induced reactions between a Ca^+ Coulomb crystal and polar molecules", K. Okada, Special Report, XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011), 27 July - 2 August 2011, Belfast, Northern Ireland, UK.
- ② "シュタルク分子速度フィルターを用いた低速極性分子と Ca^+ クーロン結晶の反応測定", 古川貴浩, 菅沼拓也, 岡田邦宏, 和田道治, H. A. Schuessler, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 21aEA-9, 富山大学, 2011 年 9 月.
- ③ "Laser-induced reactions between a Ca^+ Coulomb crystal and polar molecules", N. Kimura, K. Okada, K. Shiina, T. Suganuma, M. Wada, H. A. Schuessler, poster We087, XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011), 27 July - 2 August 2011, Belfast, Northern Ireland, UK.
- ④ "A Stark velocity filter for studying cold polar molecule-molecular ion reactions", T. Suganuma, K. Okada, N. Kimura, K. Shiina, M. Wada, H. A. Schuessler, poster We088, XXVII International Conference on Photonic,

- Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011), 27 July - 2 August 2011, Belfast, Northern Ireland, UK.
- ⑤ "シュタルク分子速度選別器を用いた極性分子ーイオン衝突実験", 菅沼拓也, 木村直樹, 岡田邦宏, 高柳俊暢, 和田道治, H.A. Schuessler, 日本物理学会第 66 回年次大会, 28aRA-9, 新潟大学, 2011 年 3 月.
- ⑥ "共同冷却法による様々な原子・分子イオンのクーロン結晶化の観測", 木村直樹, 椎名皓一, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, H.A.Schuessler, 岡田邦宏, 日本物理学会第 66 回年次大会, 28aRD-12, 新潟大学, 2011 年 3 月.
- ⑦ "イオントラップとシュタルク分子速度フィルターを用いたイオンー極性分子反応の研究", 岡田邦宏, JAXA 宇宙科学研究所 2010 年度 宇宙空間原子分子過程研究会, "低温衝突ー星間分子から量子縮退期待まで" 2011 年 2 月 16 日
- ⑧ "極低温イオンー極性分子衝突反応実験のためのシュタルク速度選別器の開発 II", 菅沼拓也, 木村直樹, 岡田邦宏, 高柳俊暢, 和田道治, H.A. Schuessler, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 26aRH-9, 大阪府立大学, 2010 年 9 月.
- ⑨ "クーロン結晶を用いた極低エネルギー極性分子ーイオン衝突反応の研究", 岡田邦宏, 理研シンポジウム 第 1 回拡がる原子分子物理研究 "宇宙空間における原子分子進化過程" 2010 年 12 月 3 日
- ⑩ "共同冷却法による CaH^+ のクーロン結晶化の観測とその生成速度", 木村直樹, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 岡田邦宏, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 25aRF-9, 大阪府立大学, 2010 年 9 月.
- ⑪ "シュタルク分子速度フィルターの開発とその現状", 菅沼拓也, 内麻宏紀, 谷口貴紀, 岡田邦宏, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 原子衝突研究協会第 35 回年会, 2010 年 8 月 9 日ー8 月 11 日.
- ⑫ "共同冷却法による CaH^+ のクーロン結晶化の観測", 木村直樹, 椎名皓一, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, H.A.Schuessler, 岡田邦宏, 原子衝突研究協会第 35 回年会, 2010 年 8 月 9 日ー8 月 11 日.
- ⑬ "Observation of a ring Coulomb crystal of Ca^+ ions in a linear hexapole rf ion trap", K. Okada, T. Suganuma, N. Kimura, T. Takayanagi, M. Wada, H. A. Schuessler, 22nd International Conference on Atomic Physics (ICAP2010), Cairns, Australia, 25-30 July, 2010.
- ⑭ "Sympathetic crystallization of CaH^+ produced by laser-induced chemical reaction", N. Kimura, T. Suganuma, K. Okada, T. Takayanagi, M. Wada, H. A. Schuessler, 22nd International Conference on Atomic Physics (ICAP2010), Cairns, Australia, 25-30 July, 2010.
- ⑮ "極低温イオンー極性分子衝突反応の研究を目的とした分子イオンの共同冷却", 岡田邦宏, 木村直樹, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 第 10 回分子分光研究会, 2010 年 5 月 15 日, 東京工業大学 (大岡山)
- ⑯ "極低温極性分子ーイオン衝突反応実験のためのシュタルク速度選別器の開発", 岡田邦宏, 木村直樹, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 日本物理学会第 65 回年次大会, 23aTC-9, 岡山大学, 2010 年 3 月.
- ⑰ "高周波 6 重極線形イオントラップを用いた円筒型クーロン結晶の観測", 菅沼拓也, 木村直樹, 岡田邦宏, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 日本物理学会第 65 回年次大会, 21aTC-2, 岡山大学, 2010 年 3 月.
- ⑱ "レーザー誘起反応により生成した分子イオンのクーロン結晶化の観測", 木村直樹, 菅沼拓也, 岡田邦宏, 高柳俊暢, 和田道治, H. A. Schuessler, 日本物理学会第 65 回年次大会, 21aTC-3, 岡山大学, 2010 年 3 月.
- ⑲ "イオンのクーロン結晶の生成とその応用", 岡田邦宏, 2009 年度 宇宙空間原子分子過程研究会 "原子衝突におけるコヒーレント相互作用", JAXA 宇宙科学研究本部, 2010 年 3 月 1 日.
- ⑳ "極低温極性分子ーイオン衝突反応実験のためのクーロン結晶の分子動力学シミュレーション", 岡田邦宏, 木村直樹, 菅沼拓也, 高柳俊暢, 和田道治, 大谷俊介, H. A. Schuessler, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 26aZF-10, 熊本大学, 2009 年 9 月.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 邦宏 (OKADA KUNIHIRO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 90311993