

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540466

研究課題名(和文)電子陽子質量比の時間的变化の検出実験に向けて - 単一量子状態の分子生成実験 -

研究課題名(英文)Detection of the time variance of the mass ratio of electron to proton

研究代表者

森脇 喜紀 (Moriwaki, Yoshiki)

富山大学・理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：90270470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：電子陽子質量比の時間変化の検証のための精密測定の対象としてCaH<sup>+</sup>分子の遷移を提案している。CaH<sup>+</sup>については分光学的データが全く存在していないため、第一原理計算により遷移波長と遷移強度を求めた。レーザーアブレーションによりCa<sup>+</sup>イオンを生成し水素ガスと反応させ、363-395nmにおいて多数の吸収線を測定した。これらの多くは中性CaH分子の遷移に帰属されたものの、未帰属のバンドがあり今後の帰属が課題である。また、低温トラップ中でCaH<sup>+</sup>を生成するために中性分子のStarkガイドを開発し、ND<sub>3</sub>等の分子のガイドに成功するとともに、分子の速度分布の測定、ガイド分子量の増強を図った。

研究成果の概要(英文)：We have proposed the precise measurement of vibrational transition in the ground electronic state of CaH<sup>+</sup> for the test of the temporal change of the mass ratio of electron to proton. We have carried out ab initio calculations of Ca<sup>+</sup>-H pair potential to evaluate the transition frequency and intensity of the CaH<sup>+</sup> in the several low lying states. We have employed the laser ablation of Ca metal in the hydrogen gas to produce CaH<sup>+</sup> containing plasma and measured several bands of absorption lines. Although most of them were assigned to the transitions of neutral CaH, several bands have been left to be assigned, and might contain the CaH<sup>+</sup> transitions. We have also developed a Stark guide of neutral polar molecules to introduce cold molecule into the ion trap and to produce cold CaH<sup>+</sup>. Several molecules (ND<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, and CH<sub>3</sub>F) have been guided and their velocity distributions have been measured. By lowering the nozzle temperature down to 210K, molecular flux has been increased up to twice.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：量子エレクトロニクス

キーワード：精密測定 イオントラップ 分子分光 低温分子 レーザー分光

### 1. 研究開始当初の背景

物理基本量の時間変化の検証は、物理学における基本的な問題である。中でも微細構造定数、電子陽子質量比の相対的な変化比が重要である。電子陽子質量比は分子の振動周波数に敏感に現れる。その測定対象として、我々は  $\text{CaH}^+$  イオンの基底状態の振動遷移を測定することを提案した[1]。イオントラップを用いることで、空間保持するとともに、レーザー冷却された原子イオンとの同時トラップによる協働冷却により、測定精度を高めることができる。トラップ軸上に局在化した単一の  $\text{CaH}^+$  イオンの  $(v, J, F, M) = (0, 0, 1/2, \pm 1/2)$  ( $1, 0, 1/2, \pm 1/2$ ) 遷移周波数を、電子 - 陽子質量比の変化を観測するのに十分な 16 桁の精度で測定することが可能であることを理論的に示した。ここで  $v, J, F$  はそれぞれ振動、回転、超微細構造量子数、 $M$  は  $F$  の磁場方向に平行な成分の量子数である。 $\text{CaH}^+$  イオンの振動遷移を測定する本方式の特徴は、電場がゼロの場所で分子イオンをトラップすることの他に、地磁場による Zeeman シフトが遷移周波数に与える影響が 17 桁目以下であること、 $F = 1/2$  では電気的四重極シフトがゼロになること、 $J = 0$  で超微細構造分裂がないこと、さらに  $\text{Ca}^+$  と同時トラップする量子情報の手法により 1 個の分子イオンの遷移を高感度で検出できることが挙げられる。

[1] M.Kajita and Y.Moriwaki, J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. 42, 154022(2009)

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\text{CaH}^+$  分子を用いた精密測定を実現するための基礎技術の確立を目指して、下記 3 項目を当初の目的としていた：

- (1) 液体ヘリウム温度の側壁内でトラップされた  $\text{Ca}^+$  イオンと壁面との熱輻射による相互作用により、 $\text{Ca}^+$  イオンの並進運動を壁面温度 (2 - 4K) まで冷却し、冷却状況を検証する。 $\text{Ca}^+$  イオンに  $\text{H}_2$  分子を衝突させて  $\text{CaH}^+$  分子イオンを生成し、熱輻射冷却により振動・回転基底状態  $(v, J) = (0, 0)$  への局在化を目指す。
- (2) 世界で初めて  $\text{CaH}^+$  分子イオンの実験的分光を成功させる。これを基礎として、各回転準位の分布を測定し、分子イオンの内部自由度の冷却を検証する。
- (3) 液体 He 温度の側壁面に設けたシャッターの開閉によるチャンバー外からの熱輻射の制御や振動励起用レーザーの照射の組み合わせにより、短時間で  $\text{CaH}^+$  分子イオンを回転基底状態に局在化し、しかもその後の熱輻射による回転遷移を抑制する方法を確立する。

しかし、本研究を進めるに当たっての最も基礎的なデータである (2) が重要でありその研究の進展等の状況により下記を重点的な目的として実行した：

- (1) 世界で初めて  $\text{CaH}^+$  分子イオンの実験的

分光を成功させる。これを基礎として、各回転準位の分布を測定し、分子イオンの内部自由度の冷却を検証する。

- (2) イオントラップを液体 He 温度まで冷却した状況で  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{CaH}^+$  を効率よく生成するための、光イオン化、および低温分子をトラップへ導入する技術を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究で扱う  $\text{CaH}^+$  はこれまでに実験的な分光実験データが全く利用できない分子であるため、理論および実験によりそのデータを獲得する必要がある。下記の項目に分割し研究を実施した：

- (A)  $\text{CaH}^+$  のスペクトルの理論計算、
- (B)  $\text{Ca}$  イオン化用光源の開発、
- (C) 分光計の作成と  $\text{CaH}^+$  分光実験、
- (D) 分子ガイドと分子温度の測定法の開発、
- (E) 新たな精密測定対象遷移の調査。

具体的な方法については、研究成果の項に併せて記述した。

### 4. 研究成果

- (A)  $\text{CaH}^+$  のスペクトルの理論計算

$\text{CaH}^+$  に関しては、星間分子雲等での存在が有望視されているが、分光に関してはこれまでに全く実験結果が報告されていない。2 原子分子のバイブルである Herzberg のテキストにおいても同定ミスなどの報告があるのみである。また、理論計算も古いものがあるだけであったので、分光実験を行うためにまず第一原理 (ab initio) 計算を行う必要があった。第一原理計算により基底および励起状態における  $\text{Ca-H}^+$  2 体ポテンシャルのうち、結合距離が大きくなる極限で  $\text{H } 1s^2\text{S} + \text{Ca}^+ 4s^2\text{S}, 3d^2\text{D}, 4p^2\text{P}$  状態に解離するものを計算した。各状態での振動エネルギーおよびそれらを結ぶ電子振動遷移のフランク・コンドンファクターを求め、 $\text{CaH}^+$  を実験的に分光するための候補となる、波長と遷移強度を求めた。直接吸収の他に、吸収に伴うレーザー誘起蛍光の波長が吸収波長と十分に離れており、検出感度の点で有利な遷移として、400nm 帯の  $X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$  遷移、393nm ( $v'=2$ )、382nm ( $v'=3$ )、371nm ( $v'=4$ ) の吸収線、それに伴う発光線 616nm、661nm、674nm、686nm を選定した。

- (B)  $\text{Ca}$  イオン化用光源の開発

イオントラップの内部において  $\text{Ca}$  原子をイオン化する方法には、電子線あるいは光を用いた共鳴イオン化がある。電子線を用いる方法をこれまで利用しているが、電極支え部分などの絶縁部品が電子線照射により帯電するとトラップポテンシャルの歪みなどの原因となる。そこで、光イオン化するための光源を用意した。高出力の 850nm 帯 LD から BBO 結晶を用いて第 2 高調波を発生させた。数  $\mu\text{W}$  の UV 光が得られている。この光源により  $\text{Ca}$  原子を  $4p^1\text{P}$  状態に励起し、さらに 390nm 帯 LED 光を利用してイオン化を行う。

### (C) 分光計の作成と CaH<sup>+</sup>分光実験

CaH<sup>+</sup>の分光を行うための分光実験装置を作成した。真空容器中の水素ガス雰囲気中で Ca 金属片をパルスレーザーによってレーザーアブレーションし Ca<sup>+</sup>を生成する。アブレーションにより Ca<sup>+</sup>イオンの多くは電子励起状態にあり、水素分子との衝突により目的の CaH<sup>+</sup>が生成される。Ca 金属片は真空容器の回転導入機構により常時回転させ、レーザー照射される位置を変えることにより長時間にわたりレーザーアブレーションが可能となっている。レーザーアブレーション領域に色素レーザーの第 2 高調波パルス(363-395nm)を導入して励起し、レーザー誘起蛍光を励起レーザーの進行方向と直交する方向に取り出し、フィルターおよび分光器を通して光電子増倍管により検出する。検出信号は積分され PC に取り込まれる。

励起状態の Ca<sup>+</sup>が水素分子と反応することは下記のような方法で確認されている。Ca<sup>+</sup>をイオントラップ中に閉じ込め、3d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>-4p<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> の脱ポンピングレーザー (<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>: 準安定状態) を照射しながら 4s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>-4p<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> に共鳴する励起レーザーによるレーザー誘起蛍光を検出することにより、トラップされている Ca<sup>+</sup>の量がわかる。He ガスを導入している状態では、イオンの時間的変化はきわめて小さい。一方、水素ガスを導入するとイオンは減少するが、この時定数は水素ガスの分圧に比例する。導入している 2 つのレーザーの一方を遮断すると、イオンは減少しなくなる。このことは、基底状態 4s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>, 準安定状態 3d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> では Ca<sup>+</sup>が水素分子と反応しないことを示している。また、質量分析によりトラップ中で CaH<sup>+</sup>が生成されることを確認している。従って、Ca<sup>+</sup>が水素分子と反応するためには、Ca<sup>+</sup>は 4p<sup>2</sup>P 状態よりも高いエネルギー状態に存在しなければならないが、レーザーアブレーションにより生成されるプラズマ中には高いエネルギー状態からの発光も観測されるため、CaH<sup>+</sup>が反応により生成される条件はできていると考えられる。

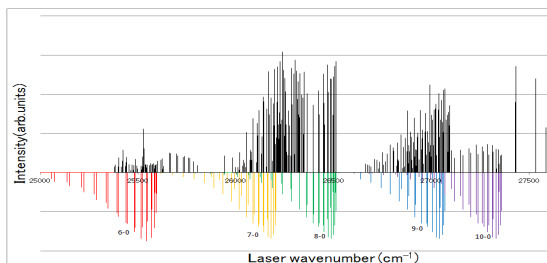


図 1 実験スペクトル(上), CaH X<sup>1</sup> -D<sup>1</sup> v=0-v' =6,7,8,9,10 バンド(下)[2].

水素ガス圧やアブレーションパルスエネルギーなどをパラメータとして吸収線を測定した(図 1)。第一原理計算によると回転分子定数 B が基底状態 X<sup>1</sup> で 4.8cm<sup>-1</sup>, 励起状態

2<sup>1</sup> で 3.0cm<sup>-1</sup>と大きく異なっており,それから予想される回転遷移によるバンドは P,R ブランチの並び方がダブルットのであると予想される。一方,今回の実験方法では中性の CaH も同様に生成されており,そのスペクトルも今回の測定の中に含まれている。中性分子 CaH は既存の実験データが参照できる [2,3]。我々が測定している領域には, X<sup>2</sup> -E<sup>2</sup> (v<sub>0</sub>=20392cm<sup>-1</sup>), X<sup>2</sup> -D<sup>2</sup> (v<sub>0</sub>=22524cm<sup>-1</sup>) 遷移がある。D<sup>2</sup> 状態での回転定数は基底状態に比較して 2/3 程度まで小さくなっており, CaH<sup>+</sup>で予想されたスペクトルとよく似たダブルットのバンド構造となる。実験データについて,さらに詳細に調べると,ラインに微細なダブルットが見出され,いくつかのバンドが中性分子(CaH)のスペクトルであることが分かった。このようにして分かった中性 CaH X<sup>2</sup> -D<sup>2</sup> の v=0-v' =8, 10 のバンドを図 1 の下部に示した。しかし, v=0-v' =7, v=0-v' =9 バンドに相当する領域ではスペクトルの密度が高くなっており,他のバンドあるいはイオンのスペクトルが存在する可能性がある。中性分子としても未同呈のバンドがあるためその同呈をすすめている。一方イオンのスペクトルはこれら中性分子のスペクトルに埋もれていると考えられるが,中性分子を排除してスペクトルを測定する必要がある。水素ガス圧などの実験条件により,強度が変化するバンドがあり,電場を印加するなどの実験条件により CaH<sup>+</sup>のスペクトルが選定できる可能性がある。

[2] G.D.Bell et al. Physica Scripta. 10, 609 (1979).

[3] R.S.Ram et al. J. Mol. Spectrosc. 266, 86 (2011).

### (D) 分子ガイドと分子温度の測定法の開発

冷却された分子イオンを生成するためにイオントラップ中で冷却された Ca<sup>+</sup>と反応させる衝突相手の分子をも冷却することが有効である。ここでは,反応相手としてアンモニア分子などの水素原子を複数もつ電気双極子の大きな分子を対象として考えている。このような分子を冷却しトラップされたイオン付近まで導くために, Stark 速度セレクターを用意している。この Stark 速度セレクターは,互いに等間隔(1mm)に配置した平行な 4 本のステンレス製の直径 3mm の円柱状電極からなり, 2 組の対角の 2 本の電極にそれぞれ ± の高電圧(HV)を印加することにより,

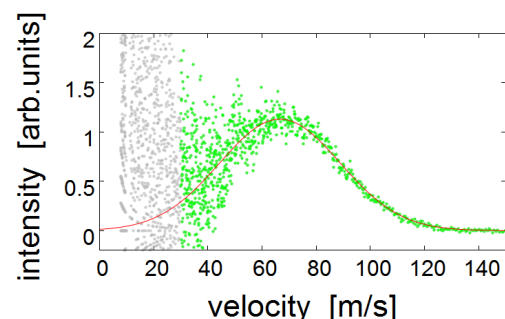


図 2 印加電圧 ± 4.5kV での TOF により求められた ND<sub>3</sub> 分子の速度分布. 赤線はガウス型関数によるフィッティング結果.

電極の内部の空間に四重極電場を生成する。この電場による Stark 効果を利用して極性分子を 2 次元的に閉じ込める。電極には曲率半径  $R=25\text{mm}$  で直角に折れ曲がる部位が 2 カ所あり、この部分では、Stark ポテンシャルによるトラップ力よりも遠心力が大きくなる速度の大きい分子は 2 次元トラップから失われる。その結果、低速度（低温）の分子のみを電極に沿ってガイドすることができるというものである。測定は主に重水素アンモニア  $\text{ND}_3$  分子について述べるが、これら以外にも通常のアンモニア  $\text{NH}_3$ 、メタノール、フッ化メタンについても低温分子のガイドに成功している。ガイドされる分子のフラックスは印加する電圧のほぼ 2 乗に比例して増加する。たとえば、電圧  $\pm 4.5\text{kV}$  の場合にガイドされる  $\text{ND}_3$  分子のフラックスは  $2 \times 10^{10}/\text{s}$  程度

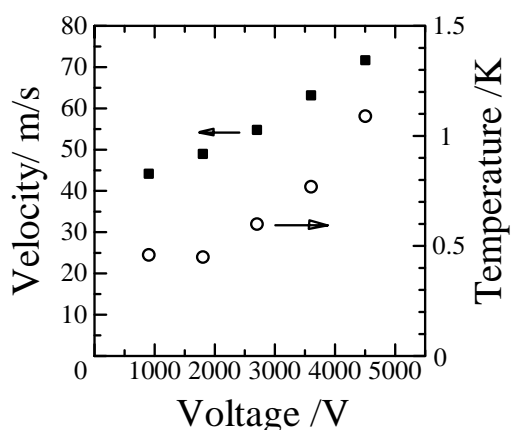


図3 電極に  $\pm \text{HV}$  を印加した場合のガイドされた  $\text{ND}_3$  分子の最確速度と温度。

である。

ガイドされる分子の速度分布を調べるために、電極に印加する高電圧をリレーによりオフ-オンすることによりガイドされた分子の飛行時間(TOF)を測定する方法を開発した。高電圧オンにすると Stark ポテンシャルにより、分子が電極の湾曲部をガイドされて通過可能となり、その中の速度の大きな分子からガイドの出口に到達するが、その到達時間を反映した TOF 信号が得られる。ガイド内部で分子同士が衝突しないことを仮定すると、TOF 信号から分子の速度分布を求めることができる(図 2)。TOF スペクトルから印加電圧毎に、速度分布の中心速度、温度が図 3 のように求められた。速度分布の幅は 1K 程度以

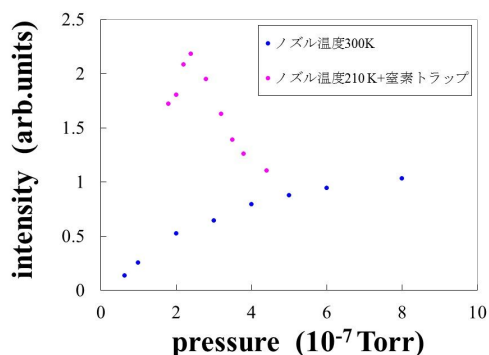


図4 ノズル温度 300K(青)と 210K(赤)におけるガイドされる  $\text{ND}_3$  分子フラックスの真空容器内圧力への依存性。

下が得られている。

Stark 速度セクターは入り口から入ってきた分子から一定の速度の成分を取り出しており、そのフラックスは導入される分子の初期温度分布や導入分子全体の量によって決まる。フラックスを大きくするためには、元の分布の低速度成分を増やし、また全体のフラックスを大きくする必要がある。一方、フラックスを増やすとガイドされなかった分子がガイドされている分子と衝突してガイドからはずれることにつながる。そこで、導入ガスノズルをドライアイスを用いて約 210K まで冷却し、また窒素トラップを用いて真空容器の排気速度を高めることにより、導入分子量の増大をはかった。その結果、ガイドされる低速度成分を 2 倍程度増強することに成功した(図 4)。

#### (E) 新たな精密測定対象遷移の調査

$\text{CaH}^+$  の基底状態の  $(v, J, F, M) = (0, 0, 1/2, \pm 1/2)$  ( $1, 0, 1/2, \pm 1/2$ ) 遷移が外場に対して安定であり、電子-陽子質量比の変化などの精密測定に適していることを示してきた。 $\text{N}_2^+$  の基底状態の同様の遷移では、電氣的四重極、Zeeman シフトが無いことに加え、無極性分子であるので回転遷移が禁止され、黒体放射との相互作用が無視できる。これらの特徴により、 $10^{-17}$  のオーダーでの精密測定が可能であることを示した。

#### 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)

[雑誌論文](計 2件)

Masatoshi Kajita, Geetha Gopakumar, Minori Abe, Masahiko Hada, Matthisa Keller,

Test of  $m_p/m_e$  changes using vibrational transitions in  $\text{N}_2^+$ ,  
Phys.Rev.A 89, 032509-1-6 (2014)

Minori Abe, Yoshiki Moriwaki, Masahiko Hada, Masatoshi Kajita,

Ab initio study on potential energy curves of electronic ground and excite states of  $^{40}\text{CaH}^+$  molecule,  
Chem.Phys.Lett. 521, 31-35 (2012)

[学会発表](計 3件)

米山直弥, 鈴木伸明, 東川優理奈, 榎本勝成, 松島房和, 森脇喜紀,

低速分子の生成,  
日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜・横浜国立大学 2012/09/19

四重極速度セクターによる低速分子のガイド

米山直弥, 岨ノ下陽哉, 榎本勝成, 松島房和, 森脇喜紀

日本物理学会 2013 年秋季大会，徳島・徳島  
大学 2013/09/27

四重極速度セクターによる低速分子の  
ガイド II

米山直弥，帆ノ下陽哉，加川智大，榎本勝成，  
松島房和，森脇喜紀

日本物理学会北陸支部学術講演会 富山大

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

森脇喜紀 (MORIWAKI, Yoshiki)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教  
授

研究者番号：90270470

(2)研究分担者

榎本勝成 (ENOMOTO, Katsunari)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・准  
教授

研究者番号：50452090

梶田雅稔 (KAJITA, Masatoshi)

独立行政法人情報通信研究機構・次世代ネ  
ットワーク研究センター・主任研究員

研究者番号：50359030

松島房和 (MATSUSHIMA, Fusakazu)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教  
授

研究者番号：40142236