

2013年度 修士論文発表

低速極性分子と 共同冷却分子イオンの反応速度測定

上智大学大学院 理工学研究科 理工学専攻
物理学領域 博士前期課程2年
原子物理研究室 市川雅成

1

研究の背景

宇宙空間には分子の密度が高いところがあり、星が形成される場所として知られている
このような場所を星間分子雲と呼ぶ

星間分子雲の特徴

- ・水素リッチ 物質の95%以上
- ・極低温環境 $T = 10 - 100$ K
- ・低密度 $n = 10^2 \sim 10^4 / \text{cm}^3$

星間分子雲のような環境では、反応障壁のある反応や三体衝突は起こりにくいいため**イオン-分子反応**や**ラジカルが関わる反応**が支配的

星間分子雲の分子生成過程の解明
⇒ 太陽系を含む星の形成を解明



分子雲モデルでの反応ネットワーク計算と観測データの比較

2

研究の背景

分子雲モデルでの反応ネットワーク計算を行うにあたり、**低温におけるイオン-分子反応の反応速度定数**が重要であることが指摘された

* V. F. Wakelam *et al.*, Space Sci. Rev. 156, 13 (2010)



しかし、分子イオン-極性分子の反応は**実際に低温で測定されたデータは少なく**、低温外挿や理論計算に基づくスケールンギ式 (Trajectory scaling formula) を利用している



実験を通じて**実際に反応速度定数を測定**することでより正しい数値を得られ、理論計算の検証に使うこともできる

3

研究の目的

実験で低温イオン (N_2H^+) - 低速極性分子 (CD_3CN , CH_3OH) の反応速度定数を測定



Trajectory scaling formulaとの比較・検証

同反応の画像解析に用いている分子動力学シミュレーションシステムの改良



- ・過去の実験データ解析法の比較・検証
- ・シミュレーション画像と実験によるクーロン結晶画像の比較の数値化による分子イオン数の決定法の確立

4

過去の研究

- シュタルク分子速度フィルターによる**低速極性分子**の生成
C. Sommer, et al., Faraday Discuss. 142, 203 (2009)
菅沼拓也, 2011年度上智大学修士論文
 - 極低温Ca⁺と低速極性分子の反応速度測定
S. Willitsch, et al., Phys. Rev. Lett. 100, 043203 (2008)
- 極低温イオン** ↓ **低速極性分子**
- 低速極性分子と共同冷却分子イオンの反応速度測定
 反応速度定数決定のための低速極性分子線の密度測定
 N₂⁺ + Slow CH₃CNの反応速度測定
 N₂H⁺ + Slow CH₃CNの反応速度測定
古川貴浩, 2012年度上智大学修士論文

5

イオン-分子反応

- イオンと中性分子の反応であり、運動エネルギーが減少する低温で、特に分子側が**永久双極子を持つ場合イオンとの間に大きなクーロン力が働くため低温で反応断面積が増加する**という特徴がある
- 中性分子が永久双極子を持たない場合

イオンが中性分子に与えるポテンシャル 分子捕獲速度

$$\Phi(r) = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{\alpha q^2}{2r^4} \quad \rightarrow \quad k_L = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$$

ランジュバン断面積から

温度依存性を持たない

- α : 分極率
- E : 入射エネルギー
- r : イオン-分子間距離
- q : イオンの電荷
- μ_D : 極性分子の双極子モーメント
- θ : μ_D と r のなす角
- b : 衝突係数
- μ : 換算質量

イオン-分子反応

- 中性分子が永久双極子を持つ場合
イオンが中性分子に与えるポテンシャル
- ここで双極子の配向をイオンの向きつまり $\theta=0$ に固定すると、クーロン力が最大となり**反応速度定数の上限を与える**

$$\Phi(r, \theta) = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{\alpha q^2}{2r^4} - \frac{q\mu_D \cos \theta}{r^2} \quad \rightarrow \quad k_{LD} = \left(1 + \frac{\mu_D}{2\sqrt{\pi\mu k_B T}}\right) k_L$$

$\theta = 0$

simulation **Locked-dipole approach**
 温度依存性を持つ関数

Trajectory scaling formula

$$k_{ts} = \frac{q}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} (0.62 + 0.4767x) \quad \left(x = \frac{\mu_D}{2\sqrt{\mu k_B T}}\right) \quad x \geq 2$$

双極子の配向をランダムに決定し、モンテカルロシミュレーションで3000回の軌道計算から得られた経験式

研究の目的

実験で低温イオン(N₂H⁺)-低速極性分子(CD, CN, CH₃OH)の反応速度定数を測定

↓

Trajectory scaling formulaとの比較・検証

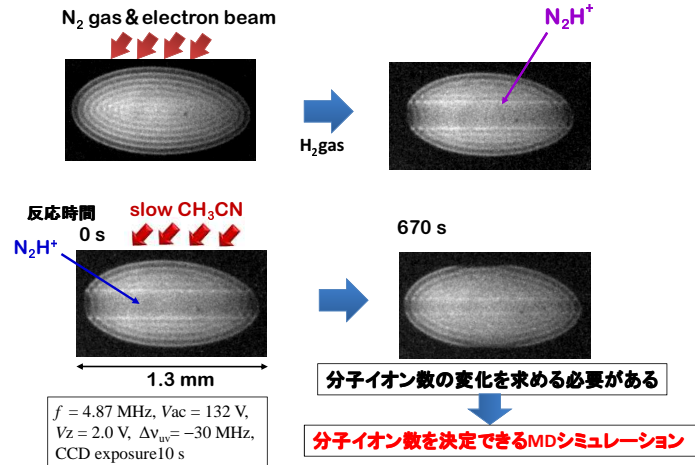
同反応の画像解析に用いている分子動力学(MD)シミュレーションシステムの改良

↓

- 過去の実験データ解析法の比較・検証
- シミュレーション画像と実験によるクーロン結晶画像の比較の数値化による分子イオン数の決定法の確立

8

MDシミュレーションの必要性

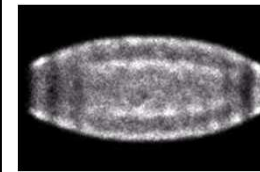


MDシミュレーション

・実験画像とMDシミュレーションから得られる画像比較することでイオン数やイオン温度を求めることができる

・指定の条件でどのような結晶が作られるかを検証できる 等

欠点:クーロン相互作用の計算にとっても時間がかかる
 =大きなクーロン結晶のシミュレーションが困難



110個のCa⁺ からなるクーロン結晶のシミュレーション画像 日本物理学会第69回年次大会

左のようなクーロン結晶の計算で約2~3時間、数千個に及ぶクーロン結晶だと約2週間もかかっていた

シミュレーションシステムの特徴

・トラップのポテンシャルは擬ポテンシャルで近似し計算の高速化を行う

・CCD画像の露光時間は~10sec程あり、マイクロモーションの効果は平均化される

・レーザー冷却の効果、背景ガスの衝突などの加熱の効果は衝突冷却法(軽い仮想の分子:M=0.04を導入する)で代用する

・本実験での冷却法とは異なるが、目的は画像の再現である
 ・背景ガスによる加熱効果の熱平衡にかかる時間はミリ秒であるため熱平衡状態とみなせる
 ・放射力よりも短い時間でクーロン結晶状態に到達し、加熱・冷却効果を自然に取り込みCCD画像をよく再現する

MDシミュレーションの計算手順

・冷却イオンと分子イオンの初期位置・初期運動速度をランダムに決める

・1単位時間分だけ4次のRunge-Kutta法を利用して計算をすすめ、1単位時間後の位置と速度を得る

$$m_i \ddot{r}_i = F_i^{trap} + F_i^{Coulomb} + F_i^{laser} + F_i^{other}$$

上記運動方程式からイオンの速度を計算する

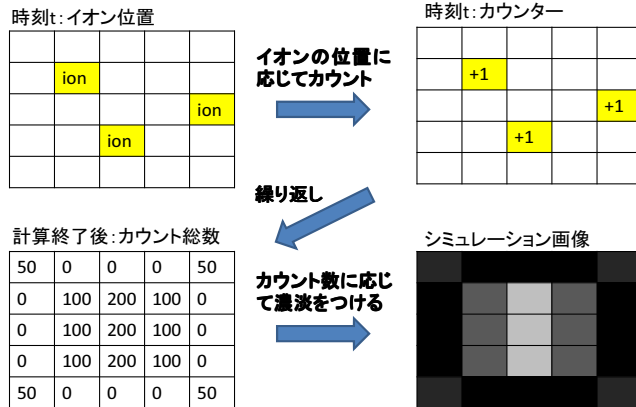
イオンの速度と初期位置から1単位時間後の位置を得る

・2つの時間のデータを利用してLeap Frog法で指定の時間まで繰り返し計算を進める

上記の計算内容に加え、イオンの存在確率に対応した光学画像の生成を行う

この計算がイオンの数の2乗に比例する計算回数を要求し、計算時間の大半がこの部分である

MDシミュレーションの画像化



多体粒子シミュレーション専用計算機 (GRAPE9)の性能



主なスペック

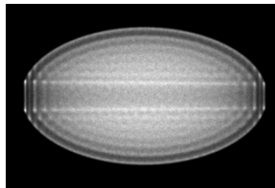
プロセッサチップ	Altera CycloneIV GX (EP4CGX150) 8個
ホストインターフェイス	Gen2 16レーン PCI Express. 各プロセッサチップには PCI Express スイッチデバイス (PEX8096) を経由して透過的に Gen1 8レーン PCI Express で接続
動作確認済ハイブリッド	重力相互作用計算 (GRAPE-6相当) 80本 1.55MHz 動作 (710 Gflops peak) 重力相互作用計算 (GRAPE-5相当) 432本 190MHz 動作 (3.12 Tflops peak)
オンボードメモリ	計 16 GB (各プロセッサチップに DDR2 メモリ 2GB を接続)
給電	100-220V AC
消費電力(最大)	約 150 W

多体粒子間のクーロン相互作用や重力相互作用の計算に特化した計算加速システム

MDシミュレーションの改良

Grape9を利用するためにVisual Basicで書かれていたMDシミュレーションプログラムをFortran95に移植する作業を行った

多体粒子シミュレーション専用計算機(Grape9)を利用することで大幅に計算時間を短縮、数千個に及ぶ結晶をMDシミュレーションで再現できるようになった

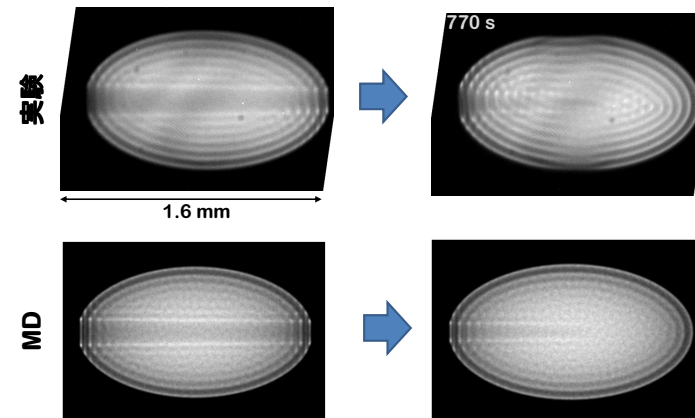


数千個のクーロン結晶1個を計算するのに
旧MD: 約2週間 →
Grape9利用MD: 約1~2時間

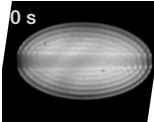
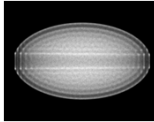
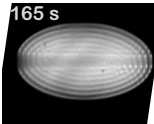
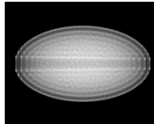
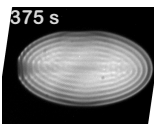
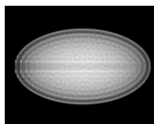
3425個のCa⁺と100個のN₂⁺からなるクーロン結晶のシミュレーション画像

MDシミュレーションを用いた解析

- 以前測定したCH₃CN + N₂⁺ 反応をMDシミュレーションで解析した
古川貴浩, 2012年度上智大学修士論文



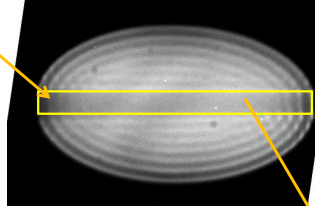
MDシミュレーションを用いた解析

実験	MD	N_2^+
		90
		60
		25

Simulation conditions
 $f = 4.875 \text{ MHz}$,
 $V_{ac} = 81.15 \text{ V}$,
 $V_z = 4.0 \text{ V}$
 $\Delta v_{av} = -10 \text{ MHz}$
 $T = 10 \text{ mK}$
 $CCD = 0.02 \text{ sec}$
 $I = 30 \text{ W/m}^2$
 $Ca^+ : 3425$


17

今までの分子イオンの相対数の評価法

N_2^+


— 仮定 —

- 分子イオンが極低温に冷やされ電荷密度がほぼ一定になっている
- 結晶の空間分布は円柱対称である
- 結晶の端にいるイオン数は十分に少ない

$$V = \pi a r^2, \quad n_q = \frac{\epsilon_0 V_{ac}^2}{m r_0^4 \Omega^2}$$


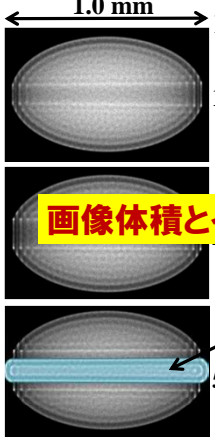
↓

画像から求められる体積から個数を相対的に決定

18

Grape9によるMDシミュレーション画像

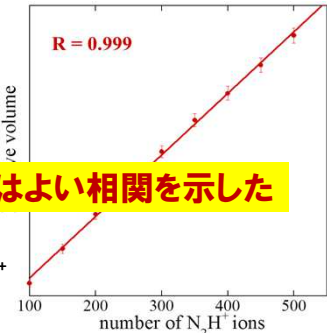
1.0 mm



$N(N_2H^+)$

100 ions

500 ions



$R = 0.999$

image volume

number of N_2H^+ ions

画像体積とイオン数はよい相関を示した

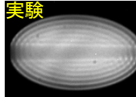
$Ca^+ : 4000 \text{ ions}, f = 4.875 \text{ MHz}, V_{ac} = 81.15 \text{ V}$
 $V_z = 4.0 \text{ V}, \Delta v_{av} = -10 \text{ MHz}, T = 10 \text{ mK}$

19


ゼロ平均正規化相互相関

- 実験画像とシミュレーション画像の一致は人間の目を通じで行っていた


実験



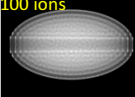
80 ions



90 ions



100 ions



↓ 画像の一致度を数値化できないか?

ゼロ平均正規化相互マッチングプログラムの開発

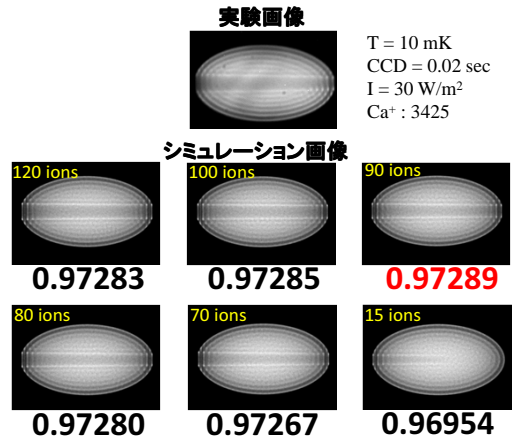
$$ZNCC = \frac{N \cdot IT - I \cdot T}{\sqrt{N \cdot II - I^2} \sqrt{N \cdot TT - T^2}} \quad II = \sum I^2(u, v), I = \sum I(u, v)$$

$N = x_{max} \cdot y_{max}, TT, T$ も同様

画像の輝度を比較する

20

ゼロ平均正規化相互相関結果



分子イオン数90
 がもっとも実験
 画像を再現して
 いることが分
 かった

研究の目的

実験で低温イオン (N₂H⁺) - 低速極性分子 (CD₃CN, CH₃OH) の反応速度定数を測定

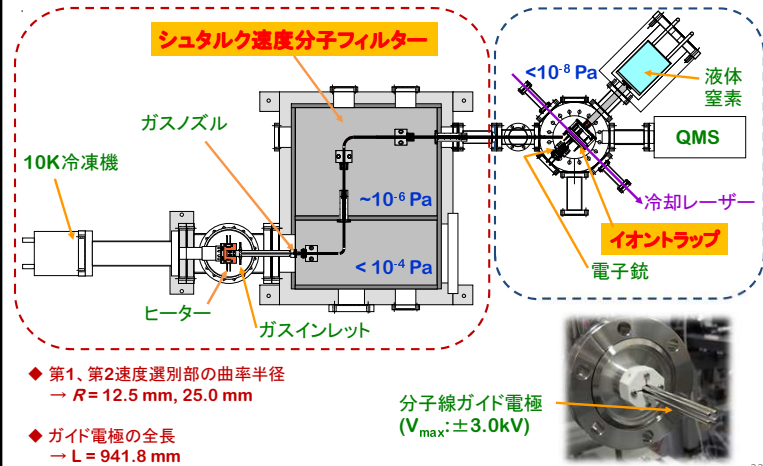
Trajectory scaling formulaとの比較・検証

同反応の画像解析に用いている分子動力学シミュレーションシステムの改良

- 過去の実験データ解析法の比較・検証
- シミュレーション画像と実験によるクーロン結晶画像の比較の数値化による分子イオン数の決定法の確立

22

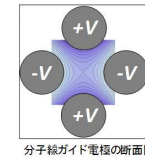
実験装置



23

シュタルク分子速度フィルター

径方向の
 速度選別

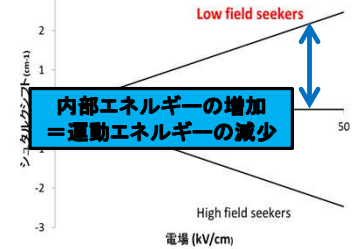


高電圧を印加し極性分子に
 シュタルクシフトを起こす

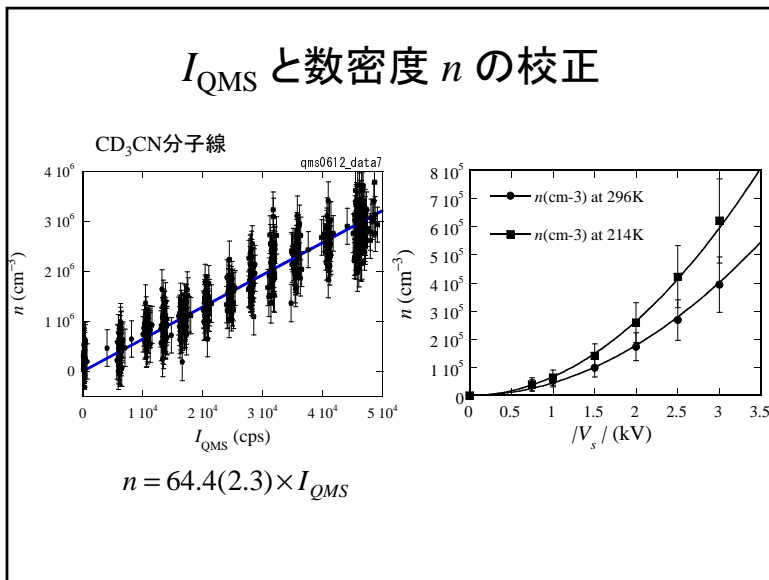
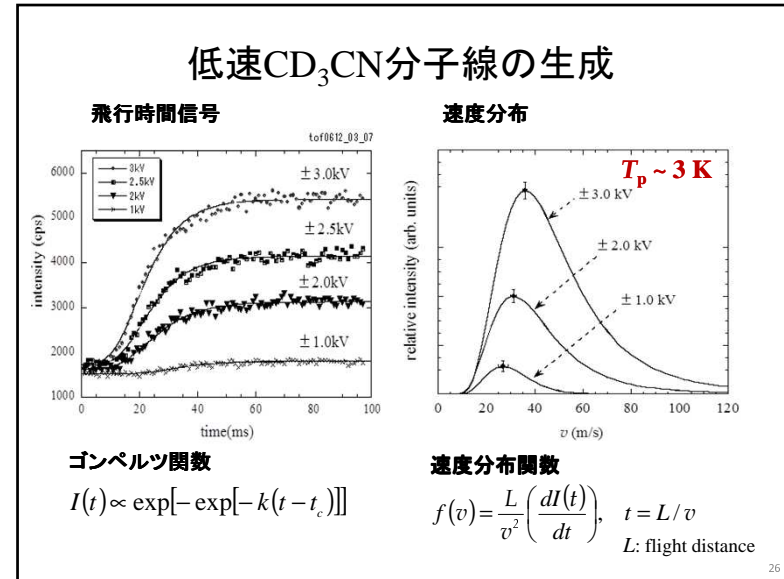
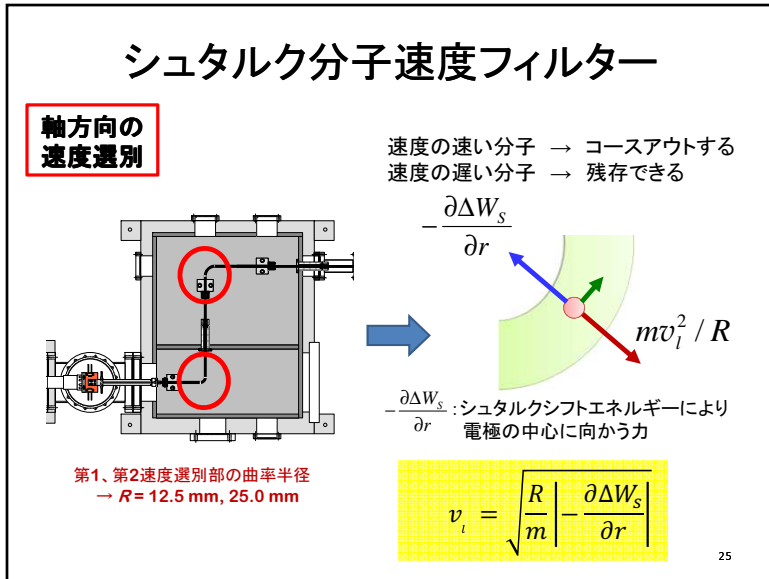
low field seekersは電場が小さい方向
 = 電極中心部に力を受ける

low field seekersがトラップされる

CD₃CNのシュタルクシフト(j = 1)



24



低速分子線の特性

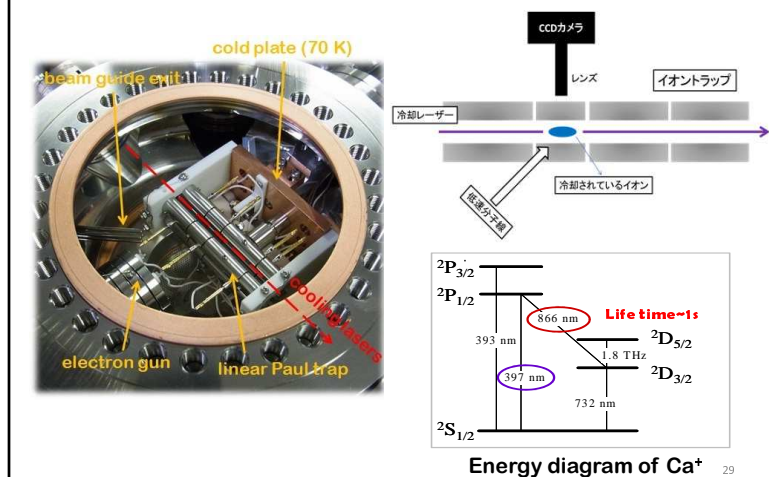
Polar Molecule	M	v _p (m/s)	T _p (K)	T _{1D} (K) ^{※1}	n [cm ⁻³]	Vs(kV)
ND ₃	20.05	41(1)	2.0	5.1	2.7(0.6) × 10 ⁵	3.0kV
CH ₃ CN	41.05	35(1)	3.0	6.4	8.8 (2.3) × 10 ⁴	3.0kV
H ₂ CO	32(1)	1.8	1.6	5.5	1.4(3) × 10 ⁶	2.8kV
CD ₃ CN	44.07	37(2)	3.6	---	1.1(0.6) × 10 ⁵	3.0kV
CH ₃ OH	32.04	24(1)	1.1	---	2.9(1.2) × 10 ⁴	3.0kV
CD ₃ OD	35.06	23(2)	1.1	---	---	3.0kV
CH ₃ OD	33.05	25(1)	1.2	---	---	3.0kV

$m v_p^2 / 2 = k_B T$

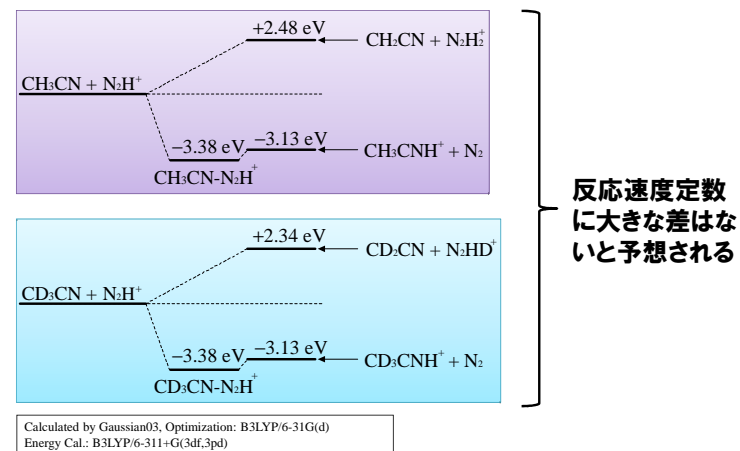
※1 モンテカルロシミュレーションの結果と実験によって得られた速度分布の比較から見積もられた温度
※2 ビーム拡がりによるエラーは含まれていない

28

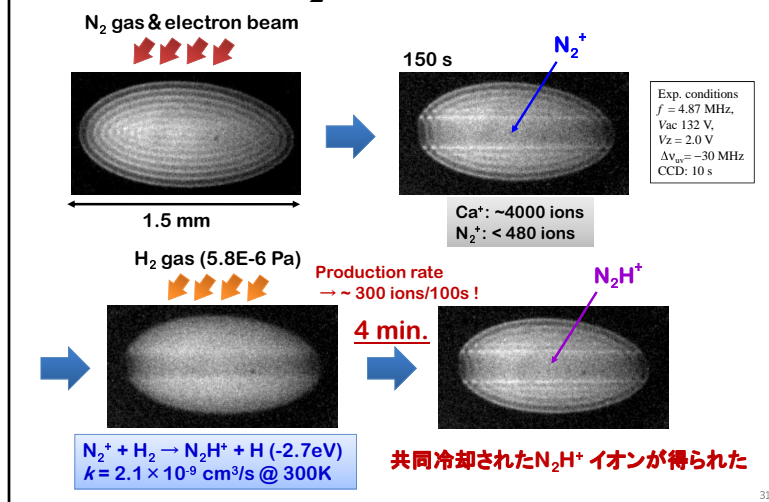
実験装置 (イオントラップ)



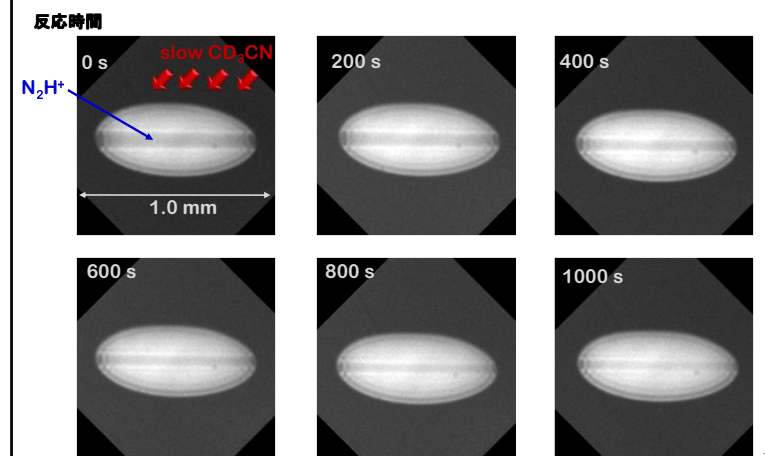
N_2H^+ + アセトニトリル 反応ダイアグラム



N_2H^+ の生成

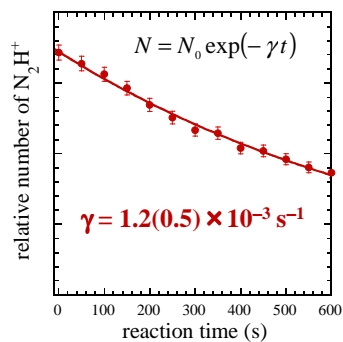


$\text{CD}_3\text{CN} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CD}_3\text{CNH}^+ + \text{N}_2$ 反応測定



$\text{CD}_3\text{CN} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CD}_3\text{CNH}^+ + \text{N}_2$ 反応速度測定

Example of decay curve

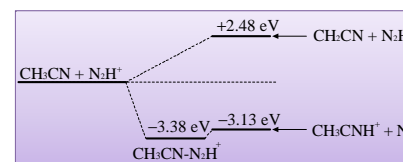
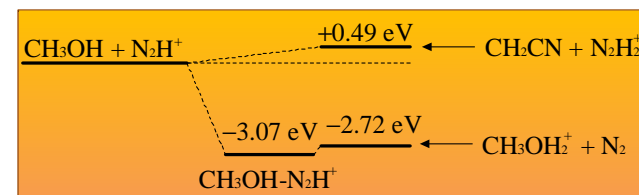


【Reaction rate constant】

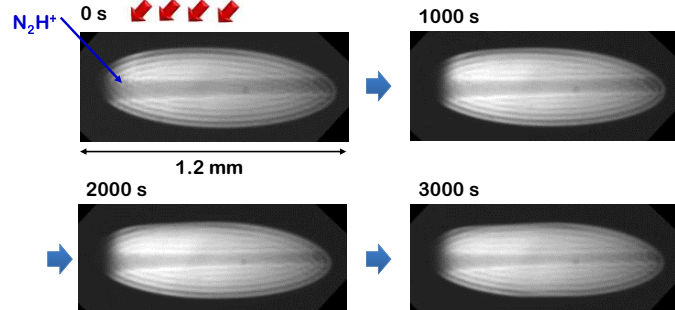
 $\text{CD}_3\text{CN}: n = 1.1(0.7) \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
 $\rightarrow k_{\text{exp}} = 1.0(0.3) \times 10^{-8} \text{ (cm}^3/\text{s)}$

- Averaged value by 7 times measurements
- Averaged reaction energy $\sim 3 \text{ K}$

33

 $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ 反応ダイアグラム


CH_3CN と比べ反応エネルギーはやや小さい

 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{N}_2$ 反応測定
Reaction time **slow CH_3OH** 

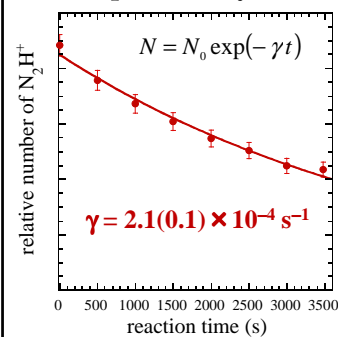
$f = 4.565 \text{ MHz}$, $V_{\text{ac}} = 190 \text{ V}$,
 $V_z = 2.5, 3.5 \text{ V}$, $\Delta v_{\text{iv}} = -50 \text{ MHz}$,
 CCD exposure 10 s

Average reaction energy $\sim 2.4 \text{ K}$

35

 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{N}_2$ 反応速度測定

Example of decay curve



【Reaction rate constant】

 $\text{CH}_3\text{OH}: n = 2.9(1.6) \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
 $\rightarrow k_{\text{exp}} = 6.7(2.2) \times 10^{-9} \text{ (cm}^3/\text{s)}$

- Averaged value by 3 times measurements
- Averaged reaction energy $\sim 2.4 \text{ K}$

36

反応速度定数まとめ

	reaction	N ₂ H ⁺ + CH ₃ CN	N ₂ H ⁺ + CD ₃ CN	N ₂ H ⁺ + CH ₃ OH
E_{avg} [K]	average reaction energy	3.2	3.1	2.4
k_L [cm ³ /s]	Langevin rate	1.20E-09	1.18E-09	1.05E-09
k_{ts} [cm ³ /s]	trajectory scaling	3.64E-08	3.79E-08	1.95E-08
k_{LD} [cm ³ /s]	Locked dipole	7.61E-08	7.91E-08	4.07E-08
k_{exp} [cm ³ /s]	Exp. at 300K	4.10E-09 ^[1]	---	---
k_{06} [cm ³ /s]	rate06_dipole	3.97E-08 ^[2]	---	---
k [cm ³ /s]	our previous work	1.7(6)E-08 ^[3]	---	---
k [cm ³ /s]	present work	1.3(3)E-08	1.0(3)E-08	6.7(2)E-09

[1] J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 1469-1569 (1993) [2] J. Woodall et al., A&A 466, 1197 (2007)
[3] K. Okada et al., PRA87, 043427(2013)

同位体による反応速度定数は誤差の範囲で差は見られず、また、trajectory scalingとはどれもファクター3前後の差がみられた

37

反応速度定数まとめ(アセトニトリル)

- 約3Kでの反応速度測定を初めて行った
- CH₃CN, CD₃CN + N₂H⁺ の違い
反応速度定数はそれぞれ**1.3(3)E-08**, **1.0(3)E-08**であり双方は誤差の範囲で差は見られなかった
反応エネルギーが一致し、同じプロトン移動反応なので妥当な結果であった
Trajectory scaling formulaの理論値(以下 k_{ts})はそれぞれ**3.64E-08**, **3.79E-08**であり実験結果とは3倍ほどの違いがあった
- CH₃CN + N₂H⁺ の反応は以前当研究室で測定しており、そのときの反応速度定数は**1.7(6)E-08**^[3]であった
今回の測定と誤差の範囲で差は見られなかった

[3] K. Okada et al., PRA87, 043427(2013)

反応速度定数まとめ(メタノール)

- CH₃OH + N₂H⁺ について
反応速度定数は**6.7(2)E-09**であった
 k_{ts} は**1.95E-08**であり実験結果とは3倍ほどの違いがあった
アセトニトリルと同様の傾向を示した
CH₃CN(**1.3(3)E-08**)と比べ2倍ほど遅い結果が得られた
反応生成物CH₃OH₂⁺(M=33)が得るエネルギー(~1.25eV)がCH₃CNH⁺(M=42)のそれ(~1.9eV)と比べ小さく、なおかつCa⁺(M=40)よりも軽いためクーロン結晶の内側にトラップされ残留している可能性がある
- ◆ CH₃OH₂⁺の固有振動を励起し、イオントラップから排除して実験を行う

今後の課題

- ◆ k_{ts} との違いの傾向が一般的なものなのか他の様々な系のイオン-極性分子反応について調べる必要がある
- ◆ メタノール + N₂H⁺ 反応における同位体効果(CD₃OD, CH₃OD)の調査(CD₃OD, CH₃ODの低速分子線は生成確認済み)
- ◆ N₂H⁺ をN₂D⁺として実験を行い、これまでの結果と比較
- ◆ REMPI(共鳴多光子イオン化)によるさまざまな分子イオンの生成法の確立(N₂⁺分子の生成に成功済み)
- ◆ 分子イオンおよび極性分子の回転温度、並進温度の制御法の開発

40

まとめ

◆多体粒子シミュレーション専用計算機(Grape9)を利用したMDシミュレーションを開発し、数千個以上のクーロン結晶のシミュレーションを行うことができるようになった

◆クーロン結晶中の影の体積と分子イオン数の相関が非常に高いことが示された(過去の解析法が十分な精度であったことが確認された)

◆ゼロ平均正規化相互相関(ZNCC)を利用して2枚のクーロン結晶画像の相関度を数値化するプログラムを開発した

◆ $\text{CD}_3\text{CN} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CD}_3\text{CNH}^+ + \text{N}_2$ の反応速度測定を行い CH_3CN の場合と反応速度定数に同位体間で誤差の範囲では差が見られなかったことを確認した

◆ CH_3OH 分子線を生成し $\text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{N}_2$ 反応測定を行った

41