

回転冷却された低速極性分子の生成による 低温イオン-極性分子反応の研究

原子物理研究室
博士前期課程 2年
高田 裕介



発表内容

1. 背景
2. 目的
3. 装置概要
4. シミュレーション
5. 実験結果・考察
6. リニアウェーブ型シュタルク分子速度フィルター
7. まとめ

2

背景:低温イオン-分子反応測定による 星間化学データベースへの貢献

- 星間分子雲
 - 宇宙空間において、分子やガスが多く集まり、星が多く誕生する場所である
 - 95%以上が水素・180種以上の分子種が観測されている
⇒ **多種・多様な化学反応を示唆**



■ 星間分子雲の物理的環境

低温環境: $T = 10 \sim 100$ K, 低密度: $n = 10^2 \sim 10^6$ cm⁻³

- **低温環境で反応速度定数が増大する、
イオン-極性分子反応が重要**

$$k \propto \sqrt{\frac{1}{T}}$$

$k_{\text{cap}} \sim 10^{-8}$ cm³/s @ < 10K V. Wakelam *et al.*, Space. Sci. Rev. (2010).

本研究の目的

- 低温イオン-極性分子の反応速度測定
- 並進回転温度依存性の観測を目的とする
 - 回転温度が冷却された低速極性分子による反応速度測定
 - 反応速度定数における回転温度依存性
 - 反応温度の拡張
✓新しいシュタルク分子速度フィルターの開発・性能評価

4

装置概要

Stark velocity filter
 -10^{-6} Pa
 guide exit
 $<10^{-8}$ Pa
 33 mm
 Linear ion trap
 cooling lasers
 differential pumping
 beam guide electrodes ($V_{max}: \pm 3.0kV$)
 -10^{-4} Pa
 polar gas

• 実験方法

- シュタルク分子速度フィルターによる低速分子線の生成
- レーザー冷却 Ca^+ を用いた“共同冷却法”による極低温イオンの生成

↓

2つの実験手法を組み合わせて反応速度を測定

K.Okada *et al.*, PRA87,043427(2013)

クーロン結晶とは

極低温まで冷却 \rightarrow イオンの運動が制限され規則正しい配列となる

レーザー
 線形ポールイオントラップ
 運動エネルギー \ll クーロン相互作用エネルギー
 \Rightarrow クーロン結晶化
 レーザー冷却
 ~ 0.76 mm

共同冷却法

レーザー冷却できない原子・分子イオンの冷却
(冷却遷移を持たない)

↓

Ca^+ イオンを冷媒として冷却

↓

共同冷却

イオン同士の弾性衝突により熱平衡状態となる

分子イオンの相対数の測定法

■ イオントラップ中の冷却イオン数密度

$$n_q = \frac{\epsilon_0 V_{ac}^2}{m r_0^4 \Omega^2}$$

$\Omega/2\pi$: trap driving frequency, V_{ac} : trapping voltage,
 r_0 : inner radius of the trap

■ 共同冷却イオンの相対個数 $N = n_q V_{col} \propto r^2$

5 sec. \rightarrow Slow CH_3CN \rightarrow 589 sec.
 中心暗部の減少をCCDで観測
 \downarrow
 体積の減少から
 反応速度を求める

低速分子線の生成

Stark velocity filter
beam guide electrodes ($V_{\max}: \pm 3.0 \text{ kV}$)
polar gas
differential pumping
guide exit
Linear ion trap
cooling lasers
33 mm
 $< 10^{-8} \text{ Pa}$

- Minimum curvature radius: 12.5 mm
- Total length of the beam guide: 941.8 mm

マクスウェル-ボルツマンの速度分布

$T = 50 \text{ K}$ $M = 29 (\text{H}_2\text{CO})$
300K
600K
低速分子

速度分布の低速部分のみを選びだす

低速分子線の生成

• 径方向の選別

Stark velocity filter
beam guide electrodes ($V_{\max}: \pm 3.0 \text{ kV}$)
polar gas
differential pumping
guide exit

- Minimum curvature radius: 12.5 mm
- Total length of the beam guide: 941.8 mm

4本のロッド電極

分子線ガイド電極の断面図
四重極場を生成

CH₃CNのシュタルクエネルギーシフト

低速分子線の生成

• 軸方向の選別

Stark velocity filter
beam guide electrodes ($V_{\max}: \pm 3.0 \text{ kV}$)
polar gas
differential pumping
guide exit

- Minimum curvature radius: 12.5 mm
- Total length of the beam guide: 941.8 mm

$$F_x(r) = -\frac{\partial \Delta W_x(r)}{\partial r}$$

中心力
遠心力

R : 湾曲部の曲率半径
 r_0 : 四重極ガイドの内径
 ΔW_x : シュタルクシフトの度数

$$v_l = \sqrt{\frac{R|F|}{m}}$$

⇒シュタルクシフトは分子種で固有の値のため、
曲率半径によって並進速度が決定される

低速分子線の並進温度の決定

■ Time-of-flight signal

■ Velocity distribution

■ Gompertz 関数

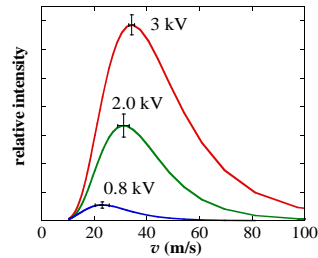
$$I(t) \propto \exp[-\exp[-k(t-t_c)]]$$

$$f(v) = \frac{L}{v^2} \left(\frac{dI(t)}{dt} \right), \quad t = L/v$$

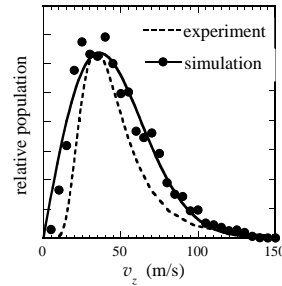
L : flight distance

低速分子線の並進温度の決定

■ Velocity distribution



■ Monte Carlo simulations



過去の測定では実験値をよく再現していた

K. Okada *et al.*, Phys. Rev. A87, 043427 (2013)

13

Monte Carlo simulations

- Maxwell-Boltzmann分布により初期速度を決定
 - シュタルク分子速度フィルターに入射する分子の向き・位置をランダムに決定する
- 回転量子数(J, K, M)について重みづけを行い、それぞれの回転量子数について多数回計算を行う
 - 電場内における分子の回転量子数 J, K, M に対するシュタルクシフトエネルギーを4次の多項式で近似し、偏微分することで、四重極偏向部で分子に働く力を求める

実験からは得ることのできない径方向の速度分布・分子の位置・回転量子数の分布を得ることができる

14

生成された低速分子線の特性

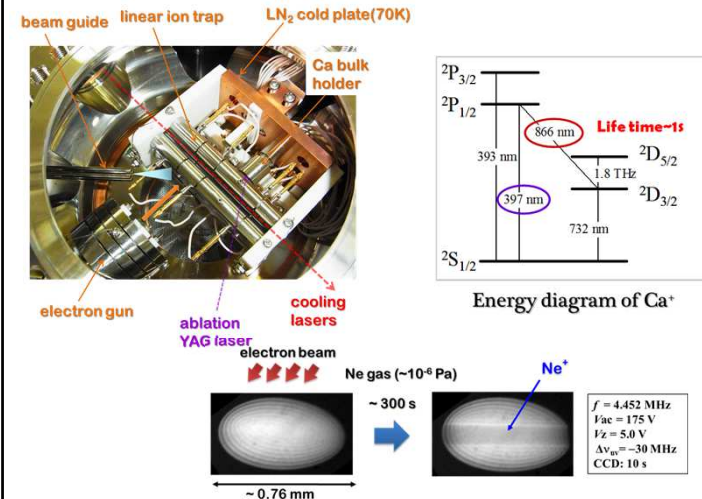
- 並進温度・有効回転温度は、シミュレーションによって求めた

	CH ₃ CN		C ₂ H ₅ OH	
T_s (K)	295 K	210 K	295 K	218 K
T_{1D} (K)	6.5 K		3.6 K	
T_{rot} (K)	~ 140 K	~ 110 K	~ 60 K	~ 55 K
n (cm ⁻³)	$8.8(2.3) \times 10^4$	$1.4(0.5) \times 10^5$	$2.0(0.6) \times 10^4$	$4.6(1.0) \times 10^4$

- 数密度は、極高真空用電離真空計の圧力値と、四重極質量分析計によるイオンカウント数の相関測定から求めた

15

実験装置



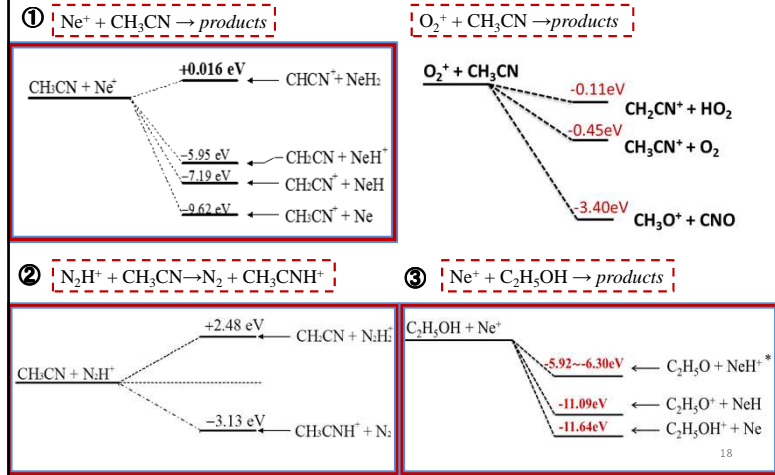
16

実験結果・考察

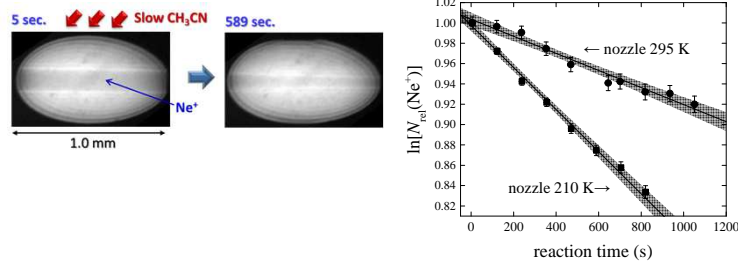
- 低温イオン - 極性分子反応における重水素置換効果の観測
 - Ne⁺とCH₃CN, CD₃CNの反応
 - O₂⁺とCH₃CN, CD₃CNの反応
- 低温イオン - 極性分子反応における回転温度効果の検証

17

回転温度効果の検証



① $\text{Ne}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{products}$ における回転温度依存性

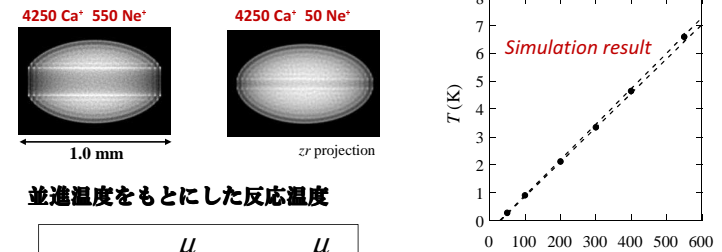


PM	n (cm ⁻³) at 295 K	n (cm ⁻³) Low temperature
CH ₃ CN	$8.8(2.3) \times 10^4$	$1.4(0.5) \times 10^5$

$$k = 5.7(2.0) \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

$$k = 1.5(0.5) \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$$

反応温度の決定



並進温度をもとにした反応温度

$$T_{\text{avg}} = T_{\text{ion}} \frac{\mu}{M_{\text{ion}}} + T_{\text{PM}} \frac{\mu}{M_{\text{PM}}}$$

T_{ion} : ion temperature
 M_{PM} : temperature of polar molecules
 μ : reduced mass of M_{ion} and M_{PM}

ion	E_{ion} (K)	molecule	E_{ID} (K)	μ (u)	E_{ave} (K)
Ne ⁺	0.3 - 6.6	CH ₃ CN	6.5	13.5	2.3 - 6.5
N ₂ H ⁺	0.4 - 6.9	CH ₃ CN	6.5	17.0	2.9 - 6.7
Ne ⁺	0.3 - 6.6	C ₂ H ₅ OH	3.6	14.0	1.3 - 5.7

20

トラジェクトリースケーリング式との比較

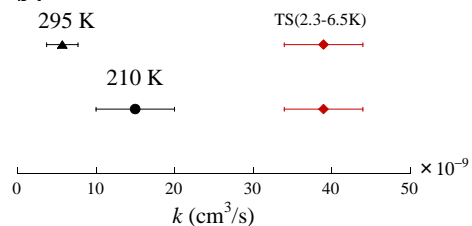
実験値のない低温イオン-極性分子の捕獲速度の評価に利用されている

$$k_{\text{ts}}(T) = k_L [0.62 + 0.4767 \mu_D / \sqrt{2\alpha k_B T}]$$

k_L : Langevin rate, μ_D : dipole moment, α : polarizability



並進温度



21

トラジェクトリースケーリング式との比較

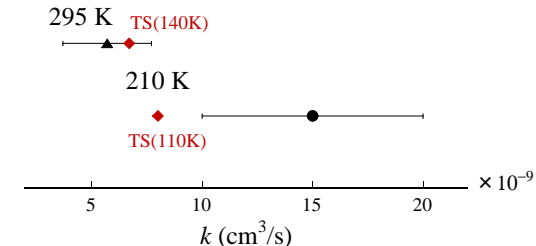
実験値のない低温イオン-極性分子の捕獲速度の評価に利用されている

$$k_{\text{ts}}(T) = k_L [0.62 + 0.4767 \mu_D / \sqrt{2\alpha k_B T}]$$

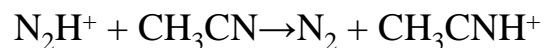
k_L : Langevin rate, μ_D : dipole moment, α : polarizability



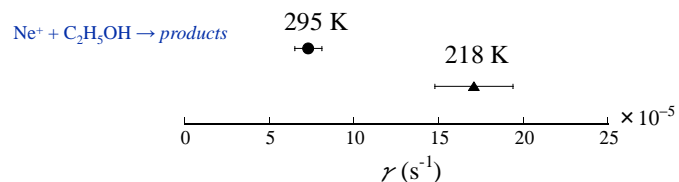
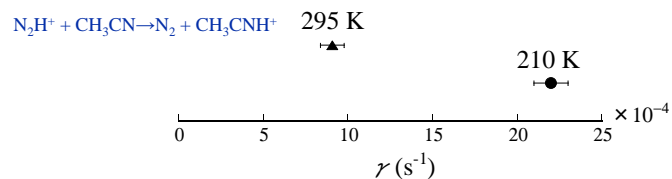
有効回転温度



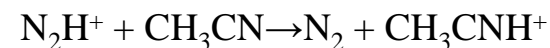
22



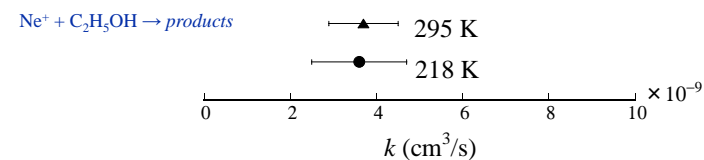
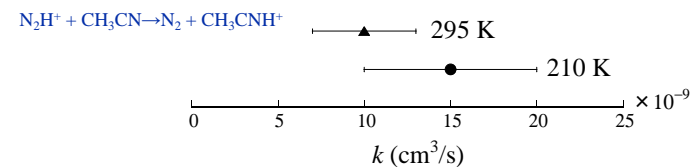
における回転温度依存性



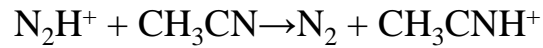
回転温度を冷却した場合、反応速度は増加した 23



における回転温度依存性



回転温度を冷却した場合でも、
反応速度定数は誤差の範囲で一致した 24



における回転温度依存性

回転温度を冷却した場合でも、
反応速度定数は誤差の範囲で一致した



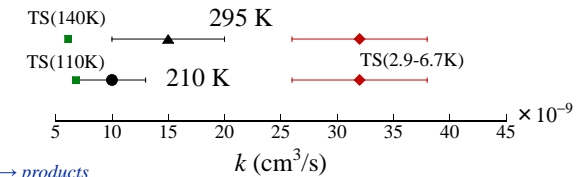
- $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{CNH}^+$
 - N_2H^+ の回転温度が室温程度 (分子イオンのため)
 - ✓ 回転温度は真空槽からの黒体輻射により室温程度に加熱されているものと考えられる
- $\text{Ne}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{products}$
 - 有効回転温度に差が表れなかった

25

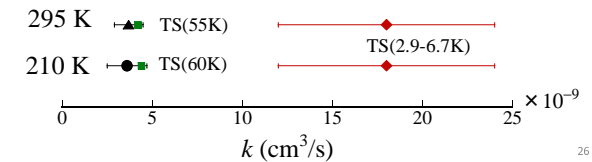
トラジェクトリースケーリング式との比較

$$k_{\text{ts}}(T) = k_L [0.62 + 0.4767 \mu_D / \sqrt{2\alpha k_B T}]$$

$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{CNH}^+$ k_L : Langevin rate, μ_D : dipole moment, α : polarizability



$\text{Ne}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{products}$



26

イオン-極性分子反応のまとめ

◆ 10 K以下の並進温度を用いて低温イオン-極性分子反応の反応速度測定を行った

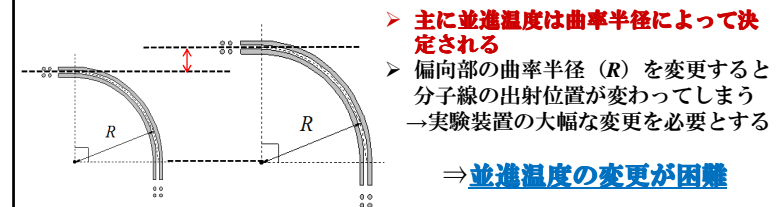
➢ 反応温度が10 K以下の場合、反応速度定数に回転温度の効果が大きく寄与することが示された



■ より広い範囲での回転・並進温度依存性の測定、回転温度と並進温度の等しい条件での反応速度定数の測定 (カノニカル反応速度定数) が必要

27

これまでの測定の問題点



➢ 主に並進温度は曲率半径によって決定される

➢ 偏向部の曲率半径 (R) を変更すると分子線の出射位置が変わってしまう
→ 実験装置の大幅な変更を必要とする

⇒ 並進温度の変更が困難

■ 従来の装置で生成できる極性分子の温度は限られている (3~10 K程度)

星間分子雲内の環境: $T = 10 \sim 100$ K

⇒ 特定の並進回転温度でしか測定できない

■ 並進温度依存性を検出するには不十分

➡ 温度可変シュタルク分子速度フィルターの開発が必要

28

リニアウェーブ型シュタルク分子速度フィルター

90度偏向型

リニアウェーブ型
(当研究室が発案)

新型
90°偏向型
↓
波打ち構造
(偏向部の脱着が可能)

➤ 分子線の出射位置が変わらない“軌道半径Rが異なる速度選別部”を容易に交換できる

29

リニアウェーブ型シュタルク分子速度フィルター

全体写真

偏向部拡大写真

$L = 902 \text{ mm}$
 $R = 50 \text{ mm}$
 $\theta = 30^\circ$

30

シミュレーション結果

■ Monte Carlo simulations

並進温度の可変範囲

- CH_3CN : 4 ~ 85 K
- ND_3 : 4 ~ 62.5 K
- CH_3F : 3 ~ 51 K

星間分子雲の環境
10 ~ 100 K

従来の装置
10 K以下

シミュレーションでは星間分子雲の環境温度にわたる並進温度を持った極性分子の生成が可能であることを示した

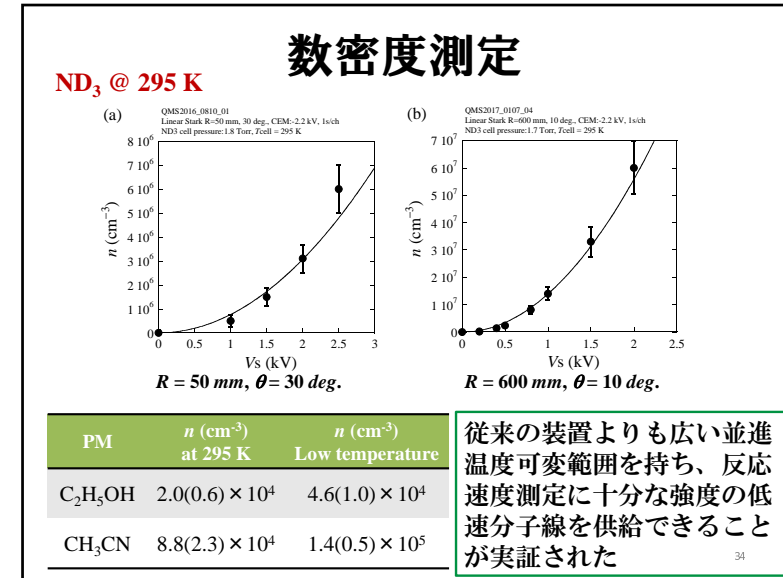
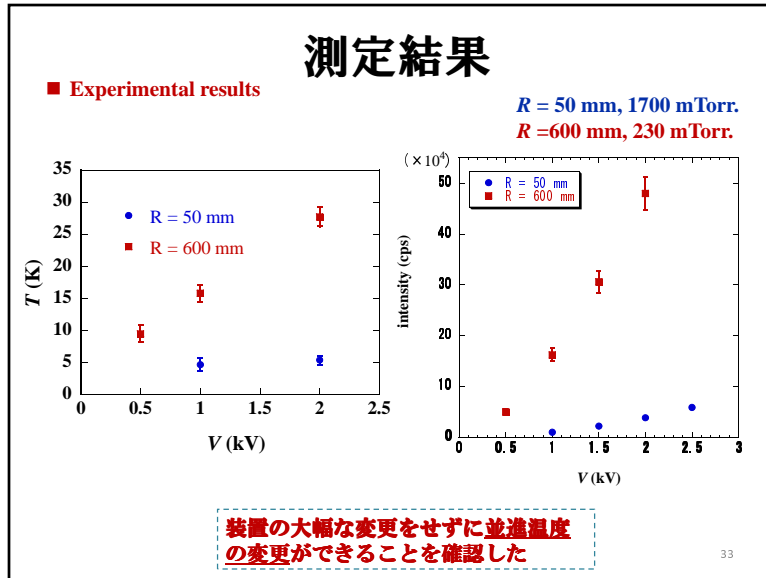
31

電極の交換による速度変化

■ Experimental results
@ 160 K, $\pm 1 \text{ kV}$

➤ 電極の変更により、並進速度の大幅な変更を可能にした

32



- ## 装置開発のまとめ
- 分子線の出射位置を変えずに極性分子の**並進温度を大きく変化させることが可能**であることを実証した
 - 今後、より大きな曲率半径持つ電極を用いて星間分子雲の環境温度10 - 100 Kにわたる並進温度の変更を行う
 - 数密度測定を行い、**イオン-極性分子反応測定に十分な強度が得られていることが確認された**
- 35

ご清聴ありがとうございました

36

過去の学会発表・研究業績

- 高田裕介, 岡田邦宏, 和田道治, H. A. Schuessler, “低温イオン-極性分子反応における回転温度依存性の検出”, 原子衝突学会第40回年会, P1-23, 首都大学東京, 2015年9月28日-30日
- 高田裕介, 岡田邦宏, 和田道治, H. A. Schuessler, “共鳴多光子イオン化によって生成した冷却 O_2^+ 分子イオンと低速極性分子の反応速度測定”, 日本物理学会2015年秋季大会, 16pAA-1, 関西大学, 2015年9月16日-19日
- 高田裕介, 岡田邦宏 “温度可変シュタルク分子速度フィルターの開発”, 日本物理学会, 第71回年次大会(2016), 21pBE-7, 東北学院大学, 2016年3月19日-22日
- 高田裕介, 岡田邦宏 “温度可変シュタルク分子速度フィルターの開発 II”, 日本物理学会, 秋季大会 14aKK-4, 金沢大学, 2016年9月13日-16日
- 高田裕介, 岡田邦宏 “温度可変シュタルク分子速度フィルターの開発”, 原子衝突学会第41回年会, P-14, 富山大学, 2016年12月10日-11日
- “Study on effective rotational temperature dependence of the reaction-rate constants between cold ions and slow polar molecules” Yusuke Takada and Kunihiro Okada, 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP12) in Frankfurt(2016)
- “Reaction rate measurements between sympathetically cooled ions and velocityselected polar molecules: search for the deuterium isotope effects” Yusuke Takada and Kunihiro Okada, International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC2015), Journal of Physics: Conference Series **635** (2015) 022031³⁷