

レーザー冷却中性原子・イオン混合系で探求する 極低温化学反応



研究ノート

向山 敬*

Ultracold chemical reactions in a laser-cooled atom-ion hybrid system

Key Words : Ultracold atoms, ion trap, chemical reaction, quantum statistics

はじめに

通常、化学反応を起こす際に温度を上げれば反応速度が上げられることを我々は経験的に知っている。「温度を上げると反応速度が上がる」という法則はアレニウス則と呼ばれ、化学反応過程が系の温度と活性化エネルギーの比較から反応速度が議論できるという古典的な状況においてよく成り立つ。さて、それではより低温の、粒子の波動性が利いてくる温度領域ではどうだろうか。低温領域では粒子は波としての性質を示し、量子トンネリングの効果により活性化エネルギーの壁を越えずとも、エネルギー障壁をトンネルすることで化学反応が進むと考えられる。近年、数ケルビン程度の分子を用いた低温領域における化学反応過程の研究がいくつかのグループによって進められており、量子トンネル効果が化学反応レートに影響を及ぼしているという研究結果が報告されている^{1,2)}。一方で、1ケルビンからはるかに低い温度、つまりマイクロケルビンといった極低温領域についての化学反応過程の研究はこれまで進められていない。レーザーによって中性原子気体やイオンを冷却するレーザー冷却という手法を用いるとマイクロケルビンの温度領域に容易に到達することができ、この温度領域では実際にボースアインシュタイン凝縮や超流動現象といった量子多体現象が盛んに研究されている^{3,4)}。そのような温度領域

に達すると、量子トンネリングの効果に加えて原子の持つ量子統計性（ボース・アインシュタイン統計/フェルミ・ディラック統計）が化学反応に影響を及ぼすことが予想されるが⁵⁾、そのような極低温下での化学反応過程に現れる量子多体効果を詳細に調べた例はなく、極低温における化学反応過程は未開拓の領域であると言える。そこで我々は精密に制御されたレーザーによる冷却技術を駆使することで原子系とイオン系において極低温の状態を実現し、原子とイオンを混合させた際に起こる極低温化学反応過程を詳細に調べることを目的として研究を行っている。

原子・イオン混合系の生成

イオンと原子を相互作用させるためには、同一空間上でトラップする必要があるが、イオンと原子では電荷の有無の違いにより、そのトラップ機構が大きく異なる。実験装置の概略を図1(a)に示す。本研究で用いるCa⁺イオンは二対のRF電極から成るリニア型イオントラップを用いて図1(a)の右側の領域にて捕獲される。イオントラップでは、電極にRF電場を印加することで電場の極小点を形成し、イオンをその中心にトラップすることができる。さらにトラップされたイオンをレーザー冷却することで単一イオンから数十個程度のイオンからなるクーロン結晶を準備することができる。イオンの個数、温度などの情報はレーザー冷却時にイオンが放出する蛍光を高感度CCDカメラや光電子増倍管(PMT)で検出することで得られる。またこの際にイオンは数マイクロオーダー以下の非常に小さな空間領域に局在化することとなる。

一方、中性原子として本研究ではLi原子を用いるが、Li原子は光トラップ(いわゆる光ピンセット技術)にて捕捉される。原子オープンからの熱原

* Takashi MUKAIYAMA

1974年8月生まれ
東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士後期課程修了(2002年)
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科 教授 博士(工学)
TEL: 06-6850-6325
E-mail: muka@ee.es.osaka-u.ac.jp



子ビームは対向するレーザー光を吸収することで減速され、磁気光学トラップに捕獲されたのちに冷却される。その後原子は光トラップへと移行され、さらに高精度なスライドステージ上に配置されたレンズを移動して光トラップ中心位置をシフトさせることで原子気体をイオントラップチャンバーへと送り込む。この時点での原子気体の温度は $5\mu\text{K}$ 程度、原子数は 2×10^4 個程度である。

最終的に図1(b)に示すようにイオントラップ電極の中央で原子気体と冷却イオンの混合系が生成される。実際の実験では、イオンと原子を相互作用させたときの状態変化（イオン数や原子数、温度、振動周波数など）を観察することで、衝突レートを測定し散乱特性の評価を行うことができる。特にイオンの状態を高解像度で観測可能であるので、イオン原子間の散乱を単一粒子レベルでとらえることができるという利点がある。

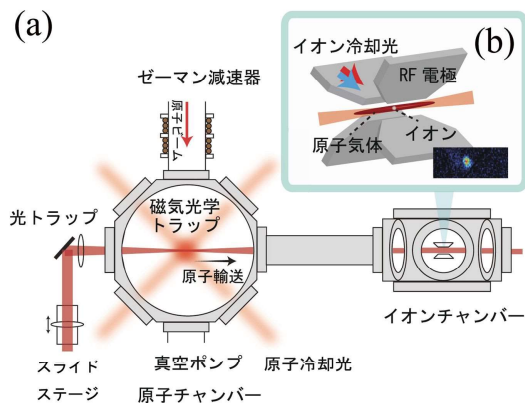


図1：イオン原子混合系生成のための実験セットアップ。
(a) セットアップの全体像。(b) イオントラップ電極構造と原子イオン混合系。

原子イオン間の弾性衝突・非弾性衝突（化学反応）の観測

まず、弾性衝突を観測するために、今回の実験ではイオンの運動エネルギーを原子気体の光トラップのポテンシャルの深さに比べて十分大きく設定する。そのような条件下では、ひとたびイオンと原子が弾性衝突を起こすと原子は大きな運動エネルギーを獲得してトラップから飛び出すため、弾性衝突が原子数の減少として観測される。この特性を利用して、イオン・原子混合時の原子ロスを測定することで弾性散乱レートや散乱断面積に関する情報を得ることができる^{6,7)}。図2のデータはイオンの運動エネルギー

を様々に変化させ、その時に観測された原子ロスから得られた散乱断面積をプロットしたものである。実験で得られた弾性散乱断面積は原子イオン間の静電相互作用によって両者が古典的に衝突したと考える理論曲線と良い一致を見せている（図2中の点線が理論曲線）。

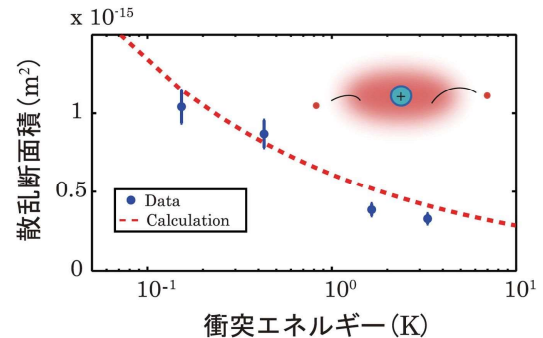


図2：原子イオン間の弾性散乱断面積の衝突エネルギー依存性。点線は理論曲線。

次に、イオン原子間散乱の中でも代表的な化学反応性過程である電荷交換散乱を取り上げる^{8,9)}。本研究で用いられるイオン原子ペアにおける電荷交換過程は、 $\text{Ca}^+ + \text{Li} \rightarrow \text{Ca} + \text{Li}^+$ という反応式で示される。この反応では衝突により Ca^+ イオンの正電荷がLi原子へと転移し、イオン原子間で電荷のやり取りが行われる。 $\text{Ca}^+ - \text{Li}$ のイオン原子ペアの場合には、上式の右辺、つまり反応後の状態が、反応前のエネルギー準位に比べて低い（反応前後の電子基底状態の間には 0.71eV のエネルギーギャップがある）ため、この反応過程は自発的に進みそうに思われるかもしれないが、実際はそう単純ではなく、反応前と反応後の状態のエネルギー準位が交わることで両者の状態の結合がない限り反応は必ずしも進まない。本研究ではイオンを準安定電子励起状態であるD状態に励起して原子と混合することで電荷交換反応の観測に成功している。今回の測定では単一イオンまたは数個程度の少数イオンを捕獲して電荷交換反応を起こさせることで反応が起こったことをイオン数の減少として観測できるようにした。図3(a)に反応前と反応後のイオンの蛍光画像を示す。これは初期状態として準備された6個の Ca^+ イオンが、反応後にそのうちの3個がLi原子との電荷のやり取り後に中性化され、イオントラップから脱離したことを示している。このように、イオン原子間

の衝突をイオンのトラップロスとして検知することができる。因みにこの時には、反応後に生成された Li^+ イオンが速やかにイオントラップから脱離するようにトラップ条件が調整してある。

そもそもこの非弾性衝突過程が電荷交換反応であることはどのようにしてわかったかであるが、それは生成されたイオンの質量分析を行うことで反応過程を同定することができている。イオントラップ中のイオンは特定の周波数で周期振動（永年運動）を行うが、その振動周波数はイオンの質量に反比例することが知られている。この特性をうまく利用し、トラップ中のイオンの振動周波数を測定することでその質量を決定することができる。質量分析を行う際には反応後に生成される可能性のあるイオン全て (Li^+ イオンだけでなく分子生成反応による反応生成物である CaLi^+ や Li_2^+ など) がトラップされるようなトラップ条件に設定し、トラップポテンシャルをわざとイオンの振動周期で変調することで振動を励起し、ともにトラップされている Ca^+ イオンの蛍光の減少が見られる変調周波数からトラップされている Ca^+ イオン以外のイオンの質量がわかるというものである。反応生成物が Li^+ イオンであることが同定できている⁸⁾。

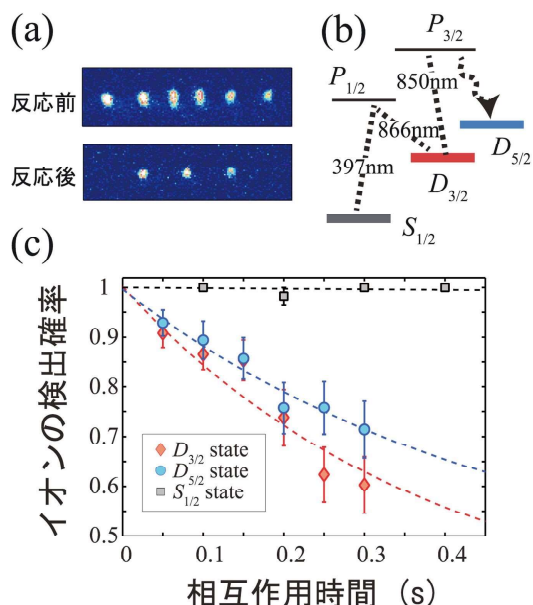


図3：(a) 電荷交換反応前後のイオンの蛍光画像。(b) Ca^+ イオンのエネルギー準位図。(c) イオンの検出確率の相互作用（混合）時間依存性。

終わりに

本稿ではイオン・原子混合系における極低温衝突過程の観測について紹介した。これまでに実現されているエネルギースケールは未だ古典的衝突領域を出るものではないが、本研究で確立した単一原子レベルでの化学反応の観測や反応生成物の評価方法などは、今後より低温領域へと踏み込むことで化学反応過程における量子統計性の影響を詳細に調べる際には非常に強力な実験技術となるであろう。レーザー冷却原子とイオンによる極低温の化学反応の研究はまだ始まったばかりであるが、世界的にも原子衝突や量子化学の研究者が参入し始めている研究分野であり、今後の展開が注目される。

参考文献

- [1] A. B. Henson, S. Gersten, Y. Shagam, J. Narevicius, E. Narevicius, *Science* **338**, 234 (2012).
- [2] R. J. Shannon¹, M. A. Blitz, A. Goddard and D. E. Heard, *Nat. Chem.* **5**, 745 (2013).
- [3] W. Ketterle, D. S. Durfee, and D. M. Stamper-Kurn, *Proceedings of the International School of Physics 140: "Bose-Einstein Condensation in Atomic Gases"*.
- [4] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 885 (2008).
- [5] R. Côté, V. Kharchenko, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 093001 (2002).
- [6] S. Haze, S. Hata, M. Fujinaga, and T. Mukaiyama, *Phys. Rev. A* **87**, 052715 (2013).
- [7] S. Haze, S. Hata, M. Fujinaga, and T. Mukaiyama, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 043401 (2018).
- [8] S. Haze, R. Saito, M. Fujinaga, and T. Mukaiyama, *Phys. Rev. A* **91**, 032709 (2015).
- [9] R. Saito, S. Haze, M. Sasakawa, R. Nakai, M. Raoult, H. Da Silva Jr., O. Dulieu, and T. Mukaiyama, *Phys. Rev. A* **95**, 032709 (2017).