

# 研究報告書

## 「極低温イオン・原子混合系で探求する極低温化学反応過程」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研究者: 向山 敬

### 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、「極めて絶対零度に近い極低温下での化学反応過程の観測と、化学反応に現れる量子効果の研究」である。そのための具体的な手法として本研究では「レーザー冷却イオン・中性原子混合系における極低温化学反応過程の研究」という課題に挑戦する。

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。これ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古典的な状況においてよく成り立つ。しかし粒子の波動性が利いてくる低温領域では量子トンネリングにより活性化エネルギーの壁を越えずともトンネリングによって化学反応が進むと考えられる。近年になり1ケルビンから数十ミリケルビン以下程度の温度領域については、化学反応レートが低温になるにつれて上昇するというアレニウス則に従わない振る舞いが観測され始めている一方で、より低温のマイクロケルビンの温度領域における化学反応は未開拓となっている。本研究では、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中性原子気体とイオンの混合気体系においてマイクロケルビンの温度領域を実現し、その系を用いて極低温化学反応を研究することを目指すものである。特にマイクロケルビンという温度領域では、化学反応における量子トンネリングの効果に加えて、反応に寄与する原子やイオンの持つ量子統計性(ボース粒子/フェルミ粒子)が化学反応に影響を及ぼすことが予想される。つまり本研究は、化学反応研究をより低温に拡張することで化学反応過程に量子多体効果が顕著となる状況の実現を目指すものである。そしてこの研究は原子物理分野で培われた技術を応用することで分野の垣根を超えて量子化学との間を融合させる新しい研究になると考えている。さらに我々の系は極低温の中性原子気体を用いたイオンの共同冷却という利用法も考えられ、永久双極子モーメントの測定への応用や、光格子を用いて周期的に配列した単一原子の量子状態の観測や制御を行う道具としてイオンを用いるといった新技術への発展も期待できる。その点からも、本研究提案は目指すものそれ自体が革新的な研究となると同時に、新しい量子技術への応用の可能性を秘めたものになると考えている。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究ではレーザー冷却の手法により極低温に冷却されたイオンと中性原子気体の混合系を実現し、その両者の間に生じる弾性散乱、非弾性散乱(化学反応)の散乱特性を詳細に調べることを目的としている。そして最終的にはマイクロケルビンの温度領域に到達することで両者の散乱過程が原子やイオンの量子統計性に支配される状況を実現することを目指す。本さきがけ研究では、(1)電荷交換反応における量子状態の制御、(2)衝突緩和過程の観測、(3)原子イオン間弾性散乱による共同冷却効果の実証、を実現した。

極低温原子イオン混合系を生成した際に、イオンの内部状態を準安定励起状態に準備すると、内部状態の変化に伴う非弾性散乱(化学反応)過程が起こる。我々が採用したリチウム原子とカルシウムイオンでは、カルシウムイオンを準安定D状態に準備した時に電荷交換反応と衝突緩和反応が起こることをそれぞれ実験的に突き止めた。実験的に得られた電荷交換反応の反応断面積は、原子とイオンが近接する断面積に比べて大きくなるという測定結果になり、それ自体は一見矛盾した結果のように見える。しかし、その考察は原子とイオンの持つ全スピン角運動量を良い量子数とみた考え方であり、本研究の結果はこの全スピン角運動量を良い量子数と捉えることの問題点を示唆している可能性がある。これは本来考慮すべきであるがその大きさが非自明なスピン軌道相互作用の存在を考慮すれば必ずしも不自然なことではない。量子化学計算でこのスピン軌道相互作用を取り入れて分子のエネルギー準位を計算することは容易ではなく、本研究で得られた実験成果が分子のエネルギー準位を理論的に求める際のスピン軌道相互作用の取り入れ方に指針を与える実験結果になると期待される。また、(3)の原子イオン間の弾性衝突については、本研究で初めてイオンの温度が中性原子との1回の衝突で35%のエネルギーが奪われるという実験結果が得られている。原子イオン間の弾性散乱を用いた共同冷却では、重い原子を用いてしまうとイオンの運動の攪乱が大きすぎるために大きな加熱を生んでしまう可能性が指摘されており、今回の成果は中性原子として軽い原子種を選択している我々の系だから観測できた現象である可能性があり、我々の系の優位性について検討する材料としても重要な結果である。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A:「電荷交換反応における量子状態制御」

本研究は極低温領域における化学反応を理解することを目指して開始された研究であり、研究対象としてレーザー冷却された中性原子とイオンを用いている。この混合系はマイクロケルビンという温度領域を実現することが可能であり、そのような温度領域では化学反応の反応物が持つ量子統計性が化学反応に影響を与えることが考えられる。さらにレーザー冷却原子イオン系は反応物を特定の量子状態に用意

することが可能であり、その量子状態の制御をレーザーによって高い精度で行うことができるという強みがある。この性質を生かして、原子イオン間に生じる極低温電荷交換反応の反応断面積を様々な量子状態について詳細に調べる実験を行なった。実験系は図1(a)に示すようなものである。左側の原子トラップの位置で極低温の  $^6\text{Li}$  原子を用意し、右側のイオントラップのある位置に中性原子気体を光ピンセットの技術を用いて輸送することで  $^{40}\text{Ca}^+$  イオン

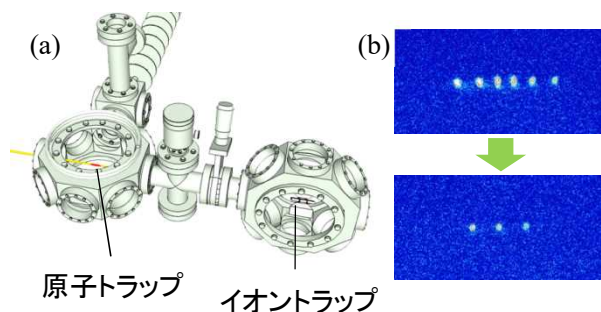


図1:(a)実験装置の概要 (b)上図が電下交換反応前、下図が電下交換反応後のイオンの蛍光画像

との混合系を実現している。図1(b)に原子と  ${}^6\text{Li}$  を混合させる前後でのイオンの蛍光画像の変化を示す。図1(b)上図に示すように混合前にはイオンが6個トラップされているが、原子を混合させて1秒ほど待つと図1(b)下図に示すようにイオンが3個に減っている。これは  ${}^6\text{Li}$  原子から  ${}^{40}\text{Ca}^+$  イオンへ電子が飛び移った電荷交換反応であることが、別の実験における質量分析の結果から判明している。我々は衝突エネルギーにして 200 マイクロケルビンという極低温の状態を実現することに成功している。また、我々はパリ第 11 大学の理論研究者 Olivier Dulieu 教授らと共同研究を進め、 ${}^6\text{Li}$ - ${}^{40}\text{Ca}^+$  系についてのポテンシャル曲線の計算結果と突き合わせることで電荷交換反応がポテンシャル曲線上のどのような経路をたどって生じているかを突き止めることに成功した。一方で、本研究の結果から、いくつかの量子状態を始状態とした場合に、電荷交換散乱断面積が原子とイオンが近距離まで近づく断面積(ランジュバン断面積と呼ばれる)よりも大きくなるという結果が得られている。これは電荷交換散乱がランジュバン散乱の一部であることを考えると、電荷交換散乱断面積はランジュバン散乱断面積を下回るはずであり、この結果が現時点で相互作用ポテンシャルを算出する際に取り入れられていないスピン軌道相互作用を取り入れなければいけないという状況を示唆している可能性がある。もしそうであれば現時点で理論的には取り入れる方法が自明ではないスピン軌道相互作用について、その取り入れ方を議論する際のベンチマークとなりうる重要な実験結果となる。この研究の成果は原著論文リスト2に報告している。

#### 研究テーマ B:「衝突緩和過程の観測」

この原子イオン間の電荷交換反応の検討の中で、我々は電荷交換反応を検出したのと同じ原子とイオンの量子状態から出発した時に電荷交換を伴わない衝突緩和による過程も起こり得ることを見出した。これまでの測定はイオンの蛍光の消失によって化学反応を検出していたため、電荷交換は検出できるが衝突緩和は検出することができない。そこで2018年度は新しい測定方法を導入することでこの衝突緩和の検出を行なった。図2(a)に衝突緩和のポテンシャルエネルギー曲線上での経路を示す。電荷交換過程と同様に入力状態と出力状態のエネルギー準位の間に交差が起こっており、その点で遷移が生じる。電荷交換と衝突緩和のどちらが起こるかがは入力状態の原子とイオンのスピン状態の組み合わせに依存している。衝突緩和の測定は図2(b)に示すように冷却のためのレーザーとして 397nm と 866nm の光を照射する。さらに波長 850nm のレーザーを照射するとイオンが  $D_{5/2}$  状態に遷移し、蛍光が消失する。イオンは  $D_{5/2}$  状態から寿命 1 秒程度で基底状態

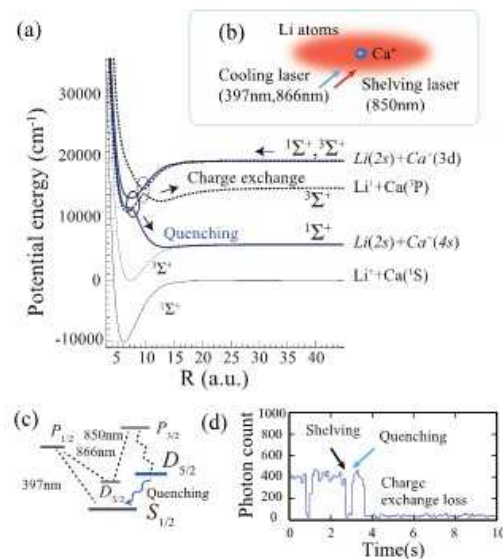


図2:(a)衝突緩和の経路 (b)具体的な実験手法 (c)カルシウムイオンのエネルギー準位図 (d)典型的なイオン蛍光量の時間変化



に脱励起することがわかっている。ここでこの  $D_{5/2}$  状態に用意されたイオンに原子を混合させ、 $D_{5/2}$  状態の寿命を測定する。測定した結果を図3に示す。縦軸はイオンが  $D$  状態にいる確率を表し、横軸は保持時間を示している。青の点はイオン単独での寿命の測定結果であり、およそ1秒という結果が得られていて、これはイオンの準位が本来持っている寿命と矛盾しない時間スケールである。赤いデータ点はイオンに原子をトラップするための近赤外光を照射

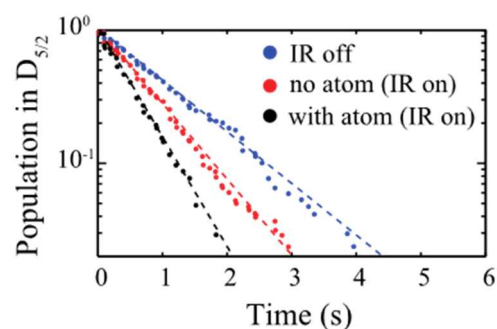


図3:イオンの蛍光寿命測定

した時の結果である。のちに原子と混合した時の結果を議論するが、原子をトラップするために照射している近赤外光が影響を及ぼすため、その影響を調べた結果である。次に黒で示しているのはイオンが原子と混合された時の  $D$  状態の寿命測定の結果である。この結果より原子と混合した場合には寿命が 0.52 秒まで短くなったことがわかった。これは原子と混合することによって生じた衝突緩和により、イオンが基底状態に戻ったことを意味している。今後衝突断面積を定量的に評価することで、ポテンシャルエネルギーの詳細な理解につながる事が期待される。本研究については” Observation of quenching collisions in an atom-ion hybrid trap ”というタイトルで論文原稿を準備している段階である。

#### 研究テーマ C:「原子イオン間弾性散乱による共同冷却効果の実証」

イオンと原子の弾性散乱過程の観測実験を行なった。我々はイオンからの蛍光を光子検出器で検出し、蛍光のタイミングと蛍光強度の相関を取ることができるよう装置を改良することでイオンの温度評価を行う技術を導入した。これにより中性原子との衝突の前後でのイオンの温度が変化する様子を定量的に評価することに成功した。図4に実験結果を示す。縦軸にはイオンの温度、横軸にはイオンを極低温の中性原子と混合した時間を示す。ランジュバン衝突レート  $\Gamma_L$  の値が大きい時ほど混合している中性原子の密度が高いことを表し、原子密度が高い時にイオンがより冷却されている様子が見て取れる。この結果をレート方程式を用いて解析することにより、(1)イオン原子衝突が近距離衝突するたびにイオンがエネルギーを失うこと、(2)1回の衝突あたりにイオンが失うエネルギーが 35%程度であるということ、の2つを明らかにした。原子イオン間の弾性散乱についてここまで定量的に議論した例はこれまでなく、極めて新しい成果として Physical Review Letters 誌に報告している(原著論文リスト1)。原子イオン間の弾性散乱を用いた共同冷却では、重い原子を用いてしまうとイオンの運動の攪乱が大きすぎるために大きな加熱を生んでしまう可能性が指摘されており、今回の成果は中性原子として軽い原子種を選択してい

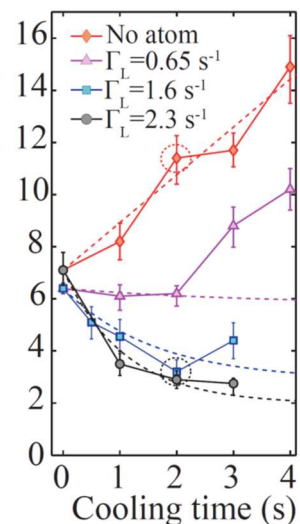


図4:イオンの共同冷却

るから我々だからこそ観測できた可能性のある現象であり、我々の系の優位性について検討する材料として重要な結果ととらえている。

### 3. 今後の展開

本研究の目標はマイクロケルビンの温度領域での原子イオン混合系の実現と、その環境において起こる化学反応に現れる量子統計効果の観測であった。その現象の観測自身も極めて重要なターゲットであるが、一方で真空中に浮かんだ孤立量子系としての極低温イオン原子混合系は、近年著しく発展したレーザー冷却の技術を極低温量子化学に応用することができる非常に興味深い系である。このような系は、温度領域こそ異なるものの数ケルビン程度の温度領域で生じる星間分子の反応と深い関連があり、両者ともイオン-原子間相互作用が重要な役割を果たす系である。そのため、本研究で得られる知見は原子分子物理だけでなく量子化学、宇宙物理など多岐に渡る分野の発展に生かされるものであると考えられる。また、我々の系は極低温の中性原子気体を用いてイオンの冷却を行うという利用法も考えられる。例えば永久双極子モーメント(EDM)の観測の対象として注目されている  $\text{HfF}^+$ などの分子はレーザー冷却が適用しにくく冷却が難しいが、中性原子を用いた共同冷却を行えば併進運動に加えて振動回転の自由度まで含めて冷却が可能となり、EDM の測定に有用となるであろう。実際に本研究では中性原子気体を用いてイオンの並進運動を冷却できることを実証しており、レーザー冷却できないような分子イオンでの並進運動と内部運動(振動、回転運動)の冷却のデモンストレーションができればその波及効果は原子分子分野、精密計測分野など多岐に渡ると考えられる。さらに本研究で実現する原子イオン混合系は、電荷(電場)という自由度を極低温原子気体系に導入した系ということもでき、これまで磁場や光によって主に制御されてきた中性原子気体を、イオンの運動を介すことにより電場で制御することが可能になる。例えば光格子の技術を利用して周期的に配列した単一原子のそれぞれについて状態の観測や制御を行う道具としてイオンを用いると、近くの他の原子に影響を与えずに対象とする原子の観測や制御を行うことが可能になるかもしれない。このように極低温原子気体の研究に新しい制御自由度をもたらす研究に発展することが期待され、本研究提案が目指すものそれ自体が革新的な研究となる。

### 4. 自己評価

本研究はマイクロケルビンの極低温の温度領域で中性原子とイオンの混合系を実現し、さらにその両者の起こす化学反応過程に量子統計性が現れる振る舞いを観測することを目指したものである。研究開始時には原子とイオンが真空中の同一空間にトラップされた結果として電荷交換反応が起こることが確認できていたところだった。3年の研究の間に電荷交換反応における量子状態の制御、衝突緩和過程の観測、原子イオン間弾性散乱による共同冷却効果の実証、といった重要な成果を上げることができた。その点では順調に研究が進展していると言えるが、一方で当初の目的として掲げていたマイクロケルビンの温度領域に到達することは叶わなかった。研究が当初計画と比較して遅れた理由の一つとして、本さがけ研究を開始してちょうど1年が経過したところで異動に伴う装置の解体、移動と再構築の過程が入ったこと、また研究に従事していた研究室のメンバーも全員卒業してゼロから立ち上げ直しの状況になったことが挙げられる。本さがけ研究が終了した後も当初目指していた目標を実現するために努力していきたいと考えており、あと1年程度の研究期間があればイオンにサイドバンド冷却を施すことでマイクロケルビンの

温度領域が実現できると考えている。

一方で、本さがけ研究で達成した上記の成果により、フランスの理論研究者である Dulieu 教授との共同研究を進めることになり、共著で論文を執筆するまでに至っている。また、イオントラップ研究で著名なイスラエルの実験研究者である Ozeri 教授とも2国間共同研究プロジェクトに共同で申請することを提案してもらうことができ、2018 年度に採択されて共同研究を進めるに至っている。また、本研究を実施している間に10回の招待講演を行っており、うち6回は国際会議に、4回は国内の会議に招待されたものである。そのことから、研究分野内で本研究の成果について一定の評価が与えられていると考えている。また、本研究は中性原子気体と電荷を持つイオンの間に生じる衝突過程を詳細に調べたものであるが、そのような原子イオン衝突は今後様々な応用(科学技術としての)につながる可能性がある。我々は原子イオン弾性散乱を用いたイオンの共同冷却に成功しているが、この技術は今後、レーザー冷却が適用できないような分子イオンに適用することで並進運動と振動、回転運動の両方をマイクロケルビンの温度領域まで冷却する手法に発展する可能性がある。冷却が期待される分子イオンとしては永久電気双極子モーメントの観測の有力候補となる様々な分子イオンが考えられ、超精密計測への重要な貢献をもたらす技術となるかもしれない。また、中性原子により作られる超流動体中に電荷という不純物を導入した系は、中性子星中の中性子が原子核に束縛されたり解放されたりを繰り返す中性子ドリップの現象のモデル系にもなりうるという議論も存在する。また周期的に並んだイオンの周りを中性原子が行き来する様子は金属中の原子核と自由電子の置かれた状況と極めて近いと考えられる。この原子イオン混合系はそのような他の物理系のモデルとなる系としての役割も果たす可能性があり、他の物理系で発現する現象をミクロなレベルで理解するためのモデル系としての役割も期待できると考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### 1. 論文(原著論文)発表

1. S. Haze, M. Sasakawa, R. Saito, R. Nakai, and T. Mukaiyama, Cooling dynamics of a single trapped ion via elastic collisions with small-mass atoms, Physical Review Letters 2018 年, 120 号, 043401
2. R. Saito, S. Haze, M. Sasakawa, R. Nakai, M. Raoult, H. Da Silva Jr., O. Dulieu, and T. Mukaiyama, Characterization of charge-exchange collisions between ultracold  ${}^6\text{Li}$  atoms and  ${}^{40}\text{Ca}^+$  ions, Physical Review A 2017 年, 95 号, 032709

### 1. 特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

### 2. その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 土師慎祐, 齋藤了一, 向山 敬「イオン・原子混合系における極低温衝突」, 日本物理学会誌 2018 年 第 73 巻 第 2 号 97 ページ
2. Takashi Mukaiyama, Collisional properties of ultracold ions with neutral atoms, Workshop on Charge Impurities in Cold Atomic and Molecular Systems, Spain, July 23, 2018(国際会議招待講演)

3. Takashi Mukaiyama, “Collisional properties of ions with light-mass neutral atoms”, European conference on trapped ions, Israel, Nov. 21, 2018(国際会議招待講演)
4. Takashi Mukaiyama, “Collisional properties of ultracold ions with neutral atoms”, 30<sup>th</sup> International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions, Cairns, Jul. 31, 2017(国際会議招待講演)
5. Takashi Mukaiyama, “Collisional properties between ultracold atoms and ions”, symposium on small and medium sized cold atomic systems, Okinawa Institute of Science and Technology, Jul. 18, 2017(国際会議招待講演)