

低温分子衝突過程の解明に向けた超伝導検出器による中性分子質量測定

Mass Spectrometric Identification of Neutral Molecules with Cryogenic Detectors for Low Temperature Chemistry

(原子衝突学会推薦)

代表研究者 理化学研究所 久間 晋 RIKEN Susumu Kuma
協同研究者 理化学研究所 岡田 信二 RIKEN Shinji Okada

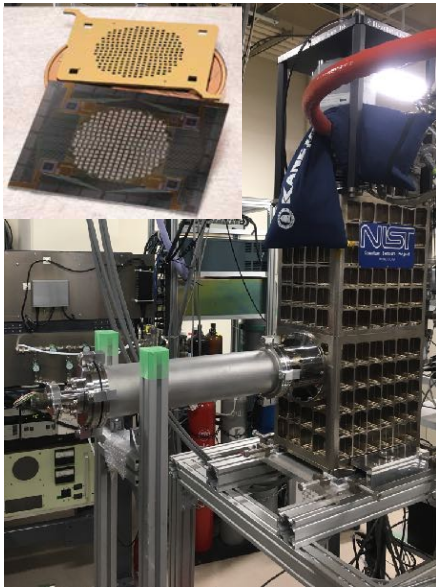
It is known that there exist more than 180 species of molecules in the interstellar space, despite of chemically unfavorable conditions like low temperature and low density. Recently, we have developed a new cryogenic electrostatic ion storage ring (RICE) at RIKEN to study molecular collisional processes of cold, isolated molecular ions at a temperature of 4 K. In this study we aim at developing a new neutral molecule detector utilizing a superconducting transition-edge sensor (TES) which have been originally developed for X-ray energy dispersion spectroscopy. With the excellent energy resolution of the TES microcalorimeter, it is possible to determine and identify the mass of the neutral molecule produced in low-temperature chemical reaction in RICE. To apply the TES system to molecular detection, we prepared mesh filters and infrared thermal shields for removing extra thermal radiation that is unavoidable in this case. We successfully achieved the energy resolution of 8 eV with these setups, which will be high enough to identify the species produced in the coming reaction experiment in RICE.

研究目的

宇宙空間には、低温・低密度という化学の常識では非常に不利な環境にも関わらず、180種を超える多様な分子が存在することが知られている。但しそれらが如何に生成されたかは、単純な分子でさえ未だ幾多の仮定に基づく理解に留まっているのが現状である。特にそこではイオン-中性分子間の二体衝突が重要な反応過程であるが、その反応断面積については実測値が圧倒的に不足している。近年我々は理化学研究所において、極低温静電型イオン蓄積リング RICE [1] という強力な手段で、星間空間という低温孤立系での化学反応を再現することを目的に研究を進めている。静電型蓄積リングは静電場のみを用いてイオンビームの軌道を制御することで、長時間に渡り分子イオンをリング軌道上に周回させることが可能な装置である。このイオン蓄積リングを用いると分子イオンの振動回転温度を 4K にまで冷却できるため、星間分子が生成される低温環境を再現することができ、また中性分子とのリング内

合流実験により衝突反応の精密観測が可能となる。本研究では、リング内に再現した化学反応の中性生成物を直接検出することを目的としている。その運動エネルギーを精密測定することで、中性生成分子を同定するとともに、反応開始から終了まで全て把握した低温化学反応の総合的理解を目指す。本手法では通常質量分析法で要求されるイオン化が不要なため、その際の最大の問題点であるフラグメンテーションによる生成物比不確定さを完全に回避できる点に最大の特徴がある。

今回新たに開発する中性分子検出器は、近年 X 線天文学分野でも注目を集める極低温動作の超伝導転移端 (Transition edge sensor, TES) マイクロカロリメータである。TES の優れたエネルギー分解能は既に他分野においても興味を集めている。これまで協同研究者 (岡田) は TES 検出器を中間子原子 X 線分光に応用し優れた性能を報告している[2,3]。本研究では、通常「光」を検出するために用いられる TES を「粒子」に応用する。TES は、 $\Delta E / E \geq 10^{-3}$



の分解能を持つため、今まで適切な観察手段を持たなかった気相中性粒子化学反応という極めて一般的過程に肉薄できる。また数 eV 以下のエネルギーにも感度を持つため、蓄積リング以外でも様々な低速中性分子検出過程において粒子エネルギー測定という新しい手段を提供する可能性を秘めている。

研究経過

今回開発する TES マイクロカロリメータは、物質の常伝導から超伝導への急激な抵抗変化を利用した熱量計であり、優れたエネルギー分解能(2 eV@ 6 keV X 線)を有する。TES を分子観測に応用する上で最大の障壁は環境由来の熱輻射である。我々が使用する NIST 製の多素子 TES は 100 mK という極低温で動作する。X 線検出時には X 線のみを透過する熱遮蔽用薄膜フィルタを検出素子直前に設置しているが、原子や分子の場合は透過率がゼロでありフィルタを取り除いた状態で TES を動作させる必要がある。本援助研究では、新たな熱遮蔽対策による熱輻射下での TES 動作の実証実験にフォーカスし、最終的に分子検出に要求される条件下での正常動作に成功した。以下、順に詳述する。

検出器システムを理研に移設し、上述の熱輻射下での動作実証実験に着手した (Figure 1)。TES システムを冷却するための断熱消磁冷凍機は首都大 (宇宙物理実験大橋研) より借用して進めた。

Figure 1: TES setup for molecular detection. The TES microcalorimeter installed in an ADR cooling system was equipped with mesh filters and thermal shields. (Inset) The multiarray TES sensor used in this study.

(1) メッシュフィルタの開発

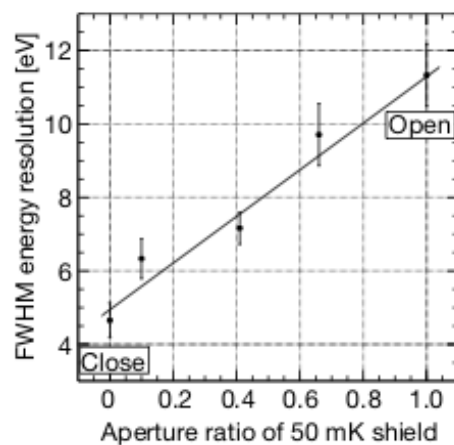
TES 検出器部は温度 50 K、3 K 及び 50 mK のシールドで覆われており、特に TES 素子はその直前に厚さ 5 μm のアルミニウム薄膜フィルタで熱遮蔽されている。最初のテストとして 50 mK フィルタのみを取り外しテストを行なった。熱輻射の流入は冷却能力の悪化だけではなく TES のエネルギー分解能にも大きく影響する。その結果、分解能は 5 eV から 12 eV (半値全幅) へ悪化はしたものの TES の動作が確認できた。

次に赤外線メッシュフィルタの開発を行なった。我々が TES 検出器を最終的に接続する蓄積リング RICE は温度 4 K であるため、基本的にはまずこの温度領域の黒体輻射の侵入を防ぐことが必要である。対応する輻射波長はウィーンの変位則より 0.1 m 程度となる。我々是对応する開口サイズをもつメッシュフィルタの設計及び製作を行った。銅 (C1100) 材質でエッチング処理により製作されたハニカム構造のフィルタを複数用意した。このフィルタを、取り除いた薄膜フィルタと同じ 50 mK に設置し、X 線源 (Fe-55) を用いてエネルギー分解能テストを行なった。メッシュの開口率と分解能は、熱流入を考慮するとトレードオフの関係にある。最終的には開口サイズ 0.09 mm、開口率 0.41 のメッシュを採用し、分解能は 12 eV から 8 eV へと改善した (Figure 2)。

(2) 極低温シールドの開発

蓄積リング RICE 内では、分子イオンは並進エネルギー 10 keV 程度で周回している。RICE での化学

Figure 2: FWHM energy resolution of the TES



spectrometer for 6-keV X-ray as a function of aperture ratio of 50 mK shield. The error bar shows RMS of the dispersion for each TES pixel.反応実験では、生成された中性分子は軌道直線部を曲げられることなく直

進してくるため、TES 検出器ではこの指向性のある測定分子を検出する。そのため温度 3 K 及び 50 K のシールドを伸ばし検出器への立体角を制限することで、不必要な熱流入を避けることが可能となる。

それぞれのシールドはアルミニウムで製作し、長さは 430 mm である。シールドにはスーパーインシュレーター（アルミ蒸着ポリエステル）を巻き、また G10（エポキシガラス積層板）により構造を支持することで断熱対策を施した。また分子透過のためのシールド先端のアーチャー径は直径 0.4 mm に制限した。

このセットアップで無事に TES の動作を確認した。ただし熱流入はシールド無しと比較し 2 倍以上増大した。そこで上述の 50 mK メッシュフィルター直前の 3 K 窓にも異なる開口率のメッシュを追加でインストールし、その結果シールド無しの状態からは ~10 % 程度の熱流入の増大に止めることに成功した。追加インストールしたメッシュを含めた実効開口率はおよそ 0.35 である。

(3) 希ガスイオンビームを用いた粒子測定テスト

最後に極低温リング周回イオンと同じ並進エネルギーを持つイオンビームを用いた粒子測定テストを行なった。蓄積リング RICE へのイオンビーム入射にも使用している ECR（電子サイクロトロン共鳴）イオン源からの希ガスビーム Ne^+ （並進エネルギー 10 keV）を、エネルギーが定義されたモデル粒子として用いた。このセットアップでは検出器に最大 300 K の熱輻射が到達する。我々はこの条件でも TES を正常動作させ、かつイオン信号を捉えることに成功した。

考察

我々は X 線検出器として用いられてきた TES マイクロカロリメータを、中性分子検出に用いることを念頭に、メッシュフィルターや熱遮蔽シールドなど、正常な TES 動作の妨げとなる熱輻射流入に対する様々な対策を行なった。その結果適切な 50 mK メッシュフィルタを選択することでエネルギー分解能 8 eV が得られることを示した。この分解能を中性分子に対しても実現できれば、例えば星間空間に多数存在する直線状炭素鎖 C_n とその水素化物 C_nH の分別が可能である。実際の分解能を決める要因としては、さらに TES 吸収体への並進エネルギーの移

送効率を考慮する必要があり、引き続き詳細な検証実験が計画されている。

以上ここまでの進展で、極低温リングに TES を配置して星間空間再現実験を進めるための条件が整った。我々の研究室では並行して様々な冷却イオン源や中性分子源の開発が進行しており、TES を用いた新たな原子分子実験の展開が期待される。

参考文献

1. Y. Nakano, Y. Enomoto, T. Masunaga, S. Menk, P. Bertier, and T. Azuma, "Design and commissioning of the RIKEN cryogenic electrostatic ring (RICE)", *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 033110 (2017).
2. H. Tatsuno et al., "Absolute Energy Calibration of X-ray TESs with 0.04 eV Uncertainty at 6.4 keV in a Hadron-Beam Environment", *J. Low. Temp. Phys.* **184**, 930 (2016).
3. S. Okada et al. (HEATES Collaboration), "First application of superconducting transition-edge sensor microcalorimeters to hadronic atom X-ray spectroscopy", *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2016**, 091D01 (2016).

研究の発表

口頭発表

1. 岡田信二, 東俊行, 久間晋, 中野祐司, 山田真也, "多素子 TES マイクロカロリメータを用いた原子分子衝突実験", 日本物理学会第 72 回年次大会、豊中、2017 年 3 月 17–20 日.
2. 岡田信二, 東俊行, D.A. Bennett, W.B. Doriese, J.W. Fowler, 橋本直, 早川亮大, J. Hays-Wehle, G. Hilton, 一戸悠人, 石崎欣尚, 久間晋, 中野俊男, 中野祐司, 野田博文, G.C. O'Neil, C.D. Reintsema, D.R. Schmidt, D.S. Swetz, 竜野秀行, 上田周太朗, J.N. Ullom, 山田真也, "分子検出に向けた多素子 TES マイクロカロリメータの性能評価", 日本物理学会 2017 年秋季大会、盛岡、2017 年 9 月 21–24 日.
3. 山田真也, 岡田信二, 東俊行, 久間晋, 中野俊男, D.A. Bennett, W.B. Doriese, J.W. Fowler, J. Hays-Wehle, G. Hilton, G.C. O'Neil, C.D. Reintsema, D.R. Schmidt, D.S. Swetz, J.N. Ullom, 橋本直, 早川亮大, 一戸悠人, 石崎欣尚, 中野祐司, 竜野秀行, 野田博文, 上田周太朗, "超伝導

カロリメータを用いた低温下の星間分子計測実験 (1)", 日本天文学会 2018 年春季年会、千葉、2018 年 3 月 14–17 日.

ポスター発表

1. S. Kuma, S. Okada, Y. Nakano, and T. Azuma, "Mass spectrometric identification of neutral molecules with cryogenic detectors for low temperature chemistry", 原子衝突学会第 41 回年会、富山、2016 年 12 月 10、11 日.
2. S. Okada, T. Azuma, D.A. Bennett, W.B. Doriese, J.W. Fowler, T. Hashimoto, R. Hayakawa, J. Hays-Wehle, G. Hilton, Y. Ichinohe, Y. Ishisaki, S. Kuma, T. Nakano, Y. Nakano, H. Noda, G.C. O'Neil, C.D. Reintsema, D.R. Schmidt, "Transition-edge-sensor microcalorimeters for mass spectrometric identification of neutral molecules", 17th International Workshop on Low Temperature Detectors (LTD17), Kurume, July 17-21, 2017.
3. 岡田 信二, 東 俊行, D.A. Bennett, W.B. Doriese, J.W. Fowler, 橋本 直, 早川 亮大, J. Hays-Wehle, G. Hilton, 一戸 悠人, 石崎 欣尚, 久間 晋, 中野 俊男, 中野 祐司, 野田 博文, G.C. O'Neil, C.D. Reintsema, D.R. Schmidt, D.S. Swetz, 竜野

秀行, 上田 周太朗, J.N. Ullom, 山田 真也, "多素子超伝導遷移端マイクロカロリメータの中性分子質量分析応用", 原子衝突学会第 42 回年会、東京、2017 年 9 月 8、9 日.

4. S. Okada, T. Azuma, D.A. Bennett, W.B. Doriese, J.W. Fowler, T. Hashimoto, R. Hayakawa, J. Hays-Wehle, G. Hilton, Y. Ichinohe, Y. Ishisaki, S. Kuma, T. Nakano, Y. Nakano, H. Noda, G.C. O'Neil, C.D. Reintsema, D.R. Schmidt, D.S. Swetz, H. Tatsuno, S. Ueda, J.N. Ullom, S. Yamada, "Cryogenic detector for mass spectrometric identification of neutral molecules towards atomic and molecular collision experiments", 6th International Conference on Exotic Atoms and Related Topics (EXA2017), Vienna, September 11–15, 2017.

誌上発表

1. Y. Nakano, R. Igosawa, S. Iida, S. Okada, M. Lindly, S. Menk, R. Nagaoka, T. Hashimoto, S. Yamada, T. Yamaguchi, S. Kuma, T. Azuma, "Status of the Laser Spectroscopy and Merged-beam Experiments at RICE", JPS Conf. Proc. submitted.