# 法政大学学術機関リポジトリ

### HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-06-23

## 超高速分光法による超流動ヘリウム中Rbの原 子バブル緩和時間測定のためのD1発光の観測

竹内, 由衣花 / TAKEUCHI, Yuika

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
62
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
4
(発行年 / Year)
2021-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00024002

## 超高速分光法による超流動ヘリウム中 Rb の 原子バブル緩和時間測定のための D1 発光の観測

#### OBSERVATION OF D1 FLUORESCENCE FOR THE MEASUREMENT OF RELAXATION TIME OF ATOMIC BUBBLE SURROUNDING RB ATOM IN SUPERFLUID HELIUM BY ULTRAFAST SPECTROSCOPY

竹内 由衣花 Yuika TAKEUCHI 指導教員 松尾由賀利

法政大学大学院理工学研究科システム理工学専攻修士課程

We are conducting various spectroscopic studies utilizing the characteristic properties of impurity atoms introduced into the superfluid helium (He II) environment. In He II, it is known that a vacuum region (atomic bubble) is formed around an impurity atom due to the repulsive force between an introduced atom and He atoms, and causes the Storks shift. The shift caused by a deformation of the bubble that follows the change in the electron orbit of the impurity atom, but there is no spectroscopic observation in time-domain experiment.

In this study, we aim at the first observation of relaxation time by applying the time-correlated single photon counting method of photochemistry and measuring the time change of fluorescence wavelength. As the first step, we successfully observed the D1 emission of Rb atoms in He II by using ultrafast spectroscopy. *Key Words : atomic bubble, superfluid Helium, Stokes shift, ultrafast spectroscopy* 

#### 1. 研究背景

我々の研究室は,理化学研究所核分校研究室と共同研 究を行っている.私の所属する核分光研究室 OROCHI グ ループでは,主に,超流動ヘリウム(He II)を分光環境 として用いたレーザー分光法(OROCHI)の開発を行って いる.OROCHIでは,加速器から生成された高速イオン ビームを停止・中性化するための媒質として He II を用い ており,この媒質は分光環境としても興味深い特性を持 っている.特に,導入された原子に生じるストークスシ フトは,He II のダイナミクスを理解する上で非常に興味 深い現象である.本研究では,このシフトを引き起こす 「原子バブル」に注目する.

He II 中に原子を導入すると、周囲のヘリウム原子と導入原子との間に、パウリの排他律に基づく斥力が働き、 原子を取り囲むように空乏領域が形成される.これは原 子バブルと呼ばれ、導入原子の基底状態における原子バ ブルの半径は5~10Å 程度である.そして、励起や放出に より導入原子の電子軌道が変化すると、その形状の変化 に従って原子バブルも変形すると考えられている[1,2] (図1,2).ここで、原子の吸収や放出に要する時間は10<sup>-15</sup> s 程度であり、その間周囲の原子は静止しているとみなす ことができる(Franck-Condon 原理).対して、バブルの 変形に要する時間(緩和時間)は数 ps 程度[3]であると推 測されているが、これまでに緩和時間を実時間で測定し た研究例は存在しない.そこで、理化学研究所・田原分 子分光研究室と共同で研究を行い、原子バブル系のダイ ナミクスを明らかにするために、He II 中におけるレーザ 一分光と、超高速分光技術を組み合わせた緩和時間測定 実験を行う.対象原子については、これまでに He II 中の 特性がよく研究されている Rb を採用する[4,5].



#### 2. 研究目的

図1に示した原子バブルの変形過程により,HeIIに導入された原子の吸収・放出波長は異なる大きさで短波長 側へシフトする(図3)[4]. これはストークスシフトと 呼ばれ,HeIIを分光環境として利用する大きな利点の一 つになっている.真空中ではスペクトルが同一であるた め,放出光を観測する際に散乱した励起レーザー光がノ イズとして観測されてしまう.しかし,HeII中では励起・ 放出波長間に数 nm のシフトが生じるため,モノクロメー ターなどの分光器を用いた波長選別により散乱光由来の バックグラウンドを減らすことができる.そのため,HeII 中のレーザー分光は,高感度な測定が可能いう利点があ る.そして本研究における緩和時間測定についても,こ のシフトを利用する.

He II 中で励起された原子のほとんどについては、励起 されてから数十 ns の自然放出寿命を迎えたのちに放出が 起こる.しかし、励起されてから数 ps 間のバブルの変形 最中に放出が起こる原子も、観測領域内にいくつか存在 していると考えられる.バブルの変形度合いは放出波長 のシフト量の変化として表れるため、波長ごとの蛍光強 度の時間追跡を行うことができれば、変形に要する時間 が推定できる.そこで超高速分光法の一つである、時間 相関単一光子係数法(TCSPC)を用いた緩和時間測定を 計画している.本研究では、実際の測定に先立ち、Rb 原 子の D1 発光について、TCSPC を用いた検出器系による 蛍光の観測を行い、緩和時間観測の実現可能性について 考察する.

併せて、Rb原子バブルの緩和によるエネルギー変化量 を推定するために、量子計算化学ソフトウェア Gaussian 09を用いた理論計算も行う.



#### 3. 超高速分光実験に向けた励起レーザーの性能 評価

本研究では、時間相関単一光子計数法(TCSPC)を用 いた緩和時間測定を実施する.この手法では、励起パル スレーザー信号が入力されてから光子が検出されるまで の時間を記録することで、蛍光強度の時間変化が取得で きる.この手法では約80psの時間分解能での測定が可能 であるため、まずは本手法でシフトの追跡を行い(図4), 緩和時間のオーダーを見積もる.

TCSPCを用いた実験セットアップを図5に示す. クラ



イオスタット内で He II を生成し, He II 中への原子供給 は二段階のレーザースパッタリングにより行う.また蛍 光検出系にはモノクロメーターとアバランシェフォトダ イオード (APD)を用い,励起パルスレーザーの発振タ イミングと蛍光の検出タイミングを集積する.励起レー ザーについては後述するパルス幅 1.6ps のピコ秒モード ロック Ti:Sa レーザーを採用した.

ここで、励起レーザーについて、TCSPC系を用いた実験に先立って実施した性能評価実験について述べる. TCSPCでは、励起レーザーのパルス時間幅が重要となる. ある時間に励起された原子の波長変化を追跡するために は、励起レーザーの時間幅がバブルの緩和時間よりも短 くなければならない.よって本実験のために、パルス幅 1.6 ps のピコ秒モードロックチタンサファイアレーザー を導入した.しかし、我々の研究グループでは、これま でに ps の超短パルスレーザーを用いて He II 中の原子を 励起した実験例が存在しなかった.そこで、ps レーザー による励起可能性を確認するために、He II 中 Rb 原子の LIF 観測実験を行った.実験セットアップは図4の APD を光電子増倍管 (PMT) に置き換えたものである.なお、 測定時のレーザーパワーは 103 mW、繰り返し周波数は 80 MHz とした.

まず, ps レーザーの波長を掃引し LIF を測定したところ, 778 nm 付近にピークを持つ吸収スペクトルが得られた. この波長は, He II 中の D1 励起波長に相当する[4]. 続いて, 励起レーザー波長をこのピーク波長に固定し, モノクロメーターの波長を掃引し放出スペクトルを測定 した. 結果, 794 nm 付近でピークを持つスペクトルが得 られた(図 6). これらは, 励起に ns レーザーを用いた 先行研究における He II 中 Rb 原子の放出スペクトル[6]と よく一致している. よってこれらの結果から, ps レーザ ーを用いた, He II 中 Rb 原子の励起が可能であることが 確認された.

#### 4. APD を用いた Hell 中 Rb 原子 D1 発光の観測

続いて,前章で励起確認を行ったレーザーを用い,超 流動ヘリウム中 Rb 原子 Dl 線(He II 中での吸収中心値: 778.0 nm)の TCSPC 系による蛍光検出可能性を確認した. 実験装置の配置図を図 7 に示す.励起レーザーには上記 モードロックチタンサファイアレーザーを用い, APD に よる蛍光の取得, TCSPC モジュール(SPCM, Becker & Hickl GmbH)でデータの取得を行った.モノクロメータ ーの波長は Dl 放出線の中心値 793 nm に設定している.

測定結果を図8に示す.図は光の強度をpsレーザート リガーからの遅延時間にプロットしたものである.青い 三角点は全てのレーザーが ON の時, オレンジの点はバ ックグラウンドに相当する励起レーザーのみ ON にした 場合である. どちらもピークが同じ位置に見えるのは、 励起レーザーの散乱光がクライオスタット内部で散乱さ れ, 15nm 離れたモノクロメーターの設定値でもわずかに 検出されることを示している. またバックグラウンドに は室内のレーザー以外の環境光も含まれている.また, これらを比較すると、青い方は減衰時間が長い.これは Rb 原子の D1 励起寿命の寿命による減衰であると考えら れる. 励起パルス間隔が 12.5 ns であったのに対し、蛍光 寿命は27 ns のため, 自然放出しきる前に次のパルスで励 起される. そのため, パイルアップされた上に, 励起に よる立ち上がりと,指数関数的な減衰とを繰り返すのこ ぎり波が乗ったようなスペクトルになると予想され、本 データはその予想と一致する結果となった.



現状のデータではバックグラウンドとなる散乱光が多 く、またなるべく多くの蛍光を取れるようにセットアッ プの調整が可能であるため、今後、これらの点について 検討、改善を行い、より微弱な短波長側での発光観測に 移ることを計画している.

#### 5. 原子バブルのエネルギー計算

Rb 原子バブルの各エネルギー変化量を見積るために, 量子計算化学ソフトウェア Gaussian 09 を用いた理論計算 も行った.

まず,液体ヘリウムの密度から,バブルを構成する He 原子が 18 個であると推定し, Rb 原子から距離 R だけ離 れた He 原子が球形に取り囲むバブルモデル(図9)を想 定した計算を行った. Gaussian を用いて求めたそのバブ ル系が持つエネルギーに,液中でバブルを形成すること によって生じる体積効果と表面エネルギーを足し合わせ ることで,基底状態と励起状態のエネルギーを算出した ところ,実際にバブル半径の広がりと波長シフトの導出 を確認できた(図 10).なお,Gaussian でのエネルギー の導出には,Austin-Frisch-Petersson汎関数(APF)を用い た密度汎関数法,また基底関数は Pseudopotential の Def2TZVPPを用いた.波長については実測値との誤差が 3.3%以内であり,このモデルを用いることで原子バブル のエネルギー変化の様子をよく表現できることが示され た.



図 9 原子バブルモデル



#### 6. まとめと今後の展望

超流動ヘリウム中(He II)に原子を導入すると,周囲 のヘリウム原子と導入原子との間に,パウリの排他律に 基づく斥力が生じ,「原子バブル」と呼ばれる空乏領域 が形成される.この原子バブルは内部の電子の軌道に沿 って変形し,それに起因して He II 中の原子は吸収と放出 で波長が異なるという特性が見られる.そこで,我々は その波長シフトを利用し,超高速分光法を用いて原子バ ブルが変形に要する時間(緩和時間)の測定を行うこと を目標として研究を行っている.本研究では,緩和時間 測定に先立ち,He II 中 Rb 原子の D1 発光について時間相 関単一光子計数法(TCSPC)を用いた観測を行い,緩和 時間測定の実現可能性を検証した.

TCSPC では原子の励起に超短パルスレーザーが必要で あるが、今まで我々の研究グループではこのようなレー ザーで He II 中の原子を励起した例が無かった. そのため にまず、励起に用いるピコ秒モードロックチタンサファ イアレーザーによる Rb の励起確認実験を行った. 結果、 吸収、放出スペクトルともにナノ秒パルスレーザーを用 いた先行研究と同様のスペクトルが得られ、励起が十分 に可能であることが検証された.

続いて、TCSPC 実験の可能性を検証するため、アバラ ンシェフォトダイオード(APD)等の検出器系を用いた RbのD1発光の時間分解観測を行った.測定の結果、実際に Rb原子の自然放出寿命による緩和を捉えることが できた.しかし、ベースとなる散乱光が多く、微弱な発 光を捉える必要がある本測定では、より散乱光を少なく し、またなるべく蛍光が多く検出できるよう厳密なアラ インメントが必要であることが分かった.よって,今後 の研究においてはこれらの向上を図っていく.

また, Rb 原子バブルの各エネルギー変化量を見積る ために,量子計算化学ソフトウェア Gaussian 09 を用いた 理論計算も行った.導入原子の周囲を 18 個のヘリウムが 取り囲む球形バブルモデルを作成し計算を行った.汎関 数には Austin-Frisch-Petersson 汎関数 (APF),また基底 関数は Pseudopotential の Def2TZVPP を用いた.結果,実 際に吸収と放出の波長が異なるエネルギー状態を求める ことができた.こちらについては,今後,他の原子に計 算を拡張し,比較により詳細なダイナミクスの理解に役 立てていきたい.

#### 参考文献

- 1) M. Takami, 分光研究, 45, 222 (1996).
- 2) 藪崎努, 『レーザー光による原子物理』, 岩波書店(2007).
- 3) B. Tabbert, H. Günther, and G. zu Putlitz, J. Low Temp. Phys., 109, 653 (1997).
- Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett., 71, 1035 (1993).
- 5) T. Furukawa et al., Hyperfine Interact.196, 191 (2010).
- 6) Q. Hui, Doctoral Thesis, Saitama Univ. (1997).