

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 12 巻
第 4 号
2015 年

シリーズ 「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」

第 6 回 イオン移動度分析手法の最近の進展

菅井俊樹

解 説

Dynamic Stark 効果による量子制御

黒崎 譲



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enagoTM

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社


ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社東和計測



<http://www.touwakeisoku.co.jp/>

株式会社トヤマ


サイエンスをかたちにするテクノロジー
TOYAMA

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社パルスパワー技術研究所



<http://www.mypj.com>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 12 巻 第 4 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

シリーズ「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」 第 6 回 イオン移動度分析手法の最近の進展	菅井俊樹	...101
解説 Dynamic Stark 効果による量子制御	黒崎 譲	...114
原子衝突の新しい風	松原章浩	...126
第 40 回原子衝突学会年会のお知らせ	行事委員会委員長	...127
原子衝突学会公開講座のご案内	広報渉外委員会委員長	...128
2015 年度 第 3 回運営委員会(文書持回)報告	庶務委員会委員長	...128
2015 年度国際会議発表奨励賞受賞者決定のお知らせ	顕彰委員会委員長	...128
原子衝突学会優秀ポスター賞募集	顕彰委員会委員長	...129
国際会議発表奨励事業による会議報告 ■ 国際会議参加報告(SHIM2015)	野村真史	...130
学会協賛学会会合のご案内 ■ 2015 年真空・表面科学合同講演会 第 35 回表面科学学術講演会・ 第 56 回真空に関する連合講演会のご案内 ■ 第 9 回プラズマエレクトロニクス インキュベーションホールのご案内	庶務委員会	...130 ...131
“しょうとつ”原稿募集	編集委員会事務局	...132
ユーザー名とパスワード		...132

移動管を使った原子分子科学とその周辺 第6回 イオン移動度分析手法の最近の進展

菅井俊樹

東邦大学理学部化学科 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1

sugai@chem.sci.toho-u.ac.jp

平成 27 年 4 月 6 日原稿受付

移動管を用いた測定は、本シリーズで示されたように原子・分子間ポテンシャルの解明、反応追跡、クラスターやナノ物質の構造検出と分離など広い分野で用いられている。最近では電子技術、計算機技術の向上により、さらなる発展が見られる。本稿では移動管を用いた測定が現在どのような発展を遂げているか、主に装置開発の観点から解説する。

1. はじめに

本シリーズ「移動管を使った原子分子科学とその周辺」の最後として、主に移動管を用いた移動度測定の現状と発展について紹介する。移動度測定自身は歴史がある手法であるが、最近では対象が原子分子だけではなく、クラスターやナノ物質、タンパク質などに適用範囲が広がっていることは、すでに本シリーズでも詳しく紹介されている。対象が広がり、手法が発展するにつれて、単なる原子間相互作用や構造を解明する手法にとどまらず、物質の堅さや柔らかさ、質量分布の偏りなど、これまでになく情報を引き出せるようになりつつある。しかしながら、得られた新しい情報は解釈が困難であり、現状では質量分析の前処理として、対象物質イオンを濃縮・分離するフィルターとしての活用にとどまっている。さらに、実験手法の発展により測定自身が物質に作用し、複雑な事象を引き起こしてしまうという問題を引き起こしつつある。これらの特徴は逆に考えると、移動管による測定は新規な研究分野の創成や、物質を操作する手法を提供していることであり、大きな可能性を秘めている。本稿では、シリーズで述べられてきた基礎的側面に立脚して、現状とその発展性について紹介する。

測定装置の構成は図1に示すように(a)ドリフト型と(b)フィルター型に大別される。本シリーズではドリフト型が多く示されてきた。これは、イオンを空間的に狭い幅を持つイオン束にするか、時間的に制御されたイオンシャッターを複数個活用して、移動管の特定箇所を通過する時間を測定するという、時間を基盤とした測定手法である。一方、フィルター型は特定の移動度を持つものだけが装置を通過するという、通過確率を基盤とする手法である。例外はあるものの一般的にドリフト型は分解能は高いが信号強度が低い、フィルター型は信号強度が高いが分解能が低いという特徴がある。本学会になじみが深い質量分析法と対応させるならば、ドリフト型と飛行時間型質量分析法(TOF)の、そしてフィルター型と四重極質量分析法の類似点が多い。最近の研究の方向性として、これらの手法の融合や、長所を生かし短所をカバーする試みが行われている。

2. 高周波電場の活用

移動管を用いた測定の一つの大きな分野である移動度測定は、バッファーガス中のイオンが電場に従い移動する現象を捉え、イオンとバッファーガスの相互作用、イオンの構造、イオン

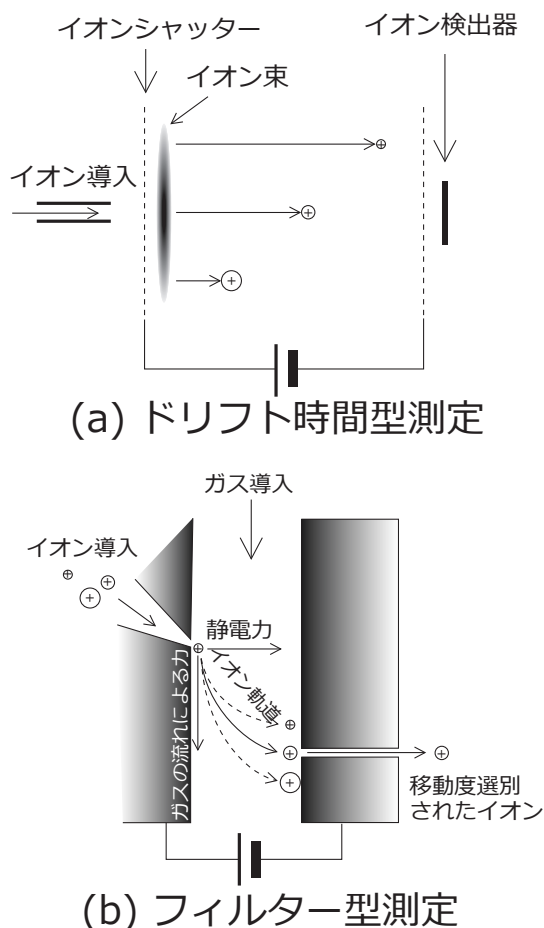


図 1: (a) ドリフト型移動度測定 of 仕組み. 空間的に狭く成形されたイオン束が電場により分離され, 異なるドリフト時間で検出されることで移動度測定される. (b) フィルター型移動度測定 of 仕組み. 空間的にイオンを気流に対し直交した電場を印加し, 移動度によってイオンの軌道が異なることを利用して特定移動度を持つイオンを選別する.

の反応などさまざまな情報を引き出すことができる. 効果的で適用範囲が広い手法であるが, 気相中の移動において極めて多くの回数のイオンとガスの衝突現象, すなわち熱的ランダムな現象に支配されることから, 実験的にイオンの動きを制御したり, 装置性能たとえば感度や分解能を向上させることが一般的に難しい. 特に本シリーズで示されているようにイオンの移動管への導入, 移動管から質量選別システムへの輸送に困難が伴う場合が多い. これは移動管が 1000 Pa 程度のバッファーガスを用いているため, 真空システムとの圧力差が大きいことに起因している. また分解能を向上させることは,

測定システムとして不可避であるが, 移動度は拡散と移動という熱的現象であるため, 分解能は, 熱的拡散に対して電場による移動がどの程度かという比率で決定されるので,

$$R \propto \sqrt{\frac{V}{T}} = \sqrt{\frac{EL}{T}} \quad (1)$$

で表される [1, 2]. ここで, R, V, T, E, L はそれぞれ, 移動度分解能, 測定されるイオンが印加された全電圧, バッファーガス温度, 電場, そして移動距離である. このことは, 本シリーズでも示されているように低温にすると分解能が向上すること, そして温度一定の条件では, なるべく高い電場を長い距離, 従って長い移動管と高い電圧が高分解能の実現に必要であることを示している. このような高分解能を実現する条件ではイオンの拡散により信号強度が減少していく. 信号強度と分解能の向上を両立させるため, 最近の移動度測定では, 本学会でもよく知られている高周波電場 (RF) を活用したイオン収束が活用されている [2]. この RF を活用したトラップは, これを開発し原子核物理への活用に多大な貢献をした 1989 年度ノーベル物理学賞受賞者 Wolfgang Paul の名前を取り Paul トラップとして知られている [3]. また, 同じ原理に基づいたイオン収束システムも広く知られている. この原理を用いていないイオン収束システムとして, 静電レンズや磁場レンズも特に真空中での測定によく使用されている. しかしこれらは高真空中の高速イオンに適しており, 移動度測定ではバッファーガスとの衝突による散乱が支配的で, 一般的に低速度イオンを主に扱うことから, 活用が困難である. このため RF によるイオン収束システムが良く使用されている.

この収束システムの代表例は図 2 に示す四重極質量分析器やイオントラップとしての活用であり, そこではイオン運動は Mathieu の方程式 [4, 5]

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0 \quad (2)$$

で記述される. ここで u, ξ, a_u, q_u はそれぞれ, イオン座標, 時間に関連する無次元パラメーター,

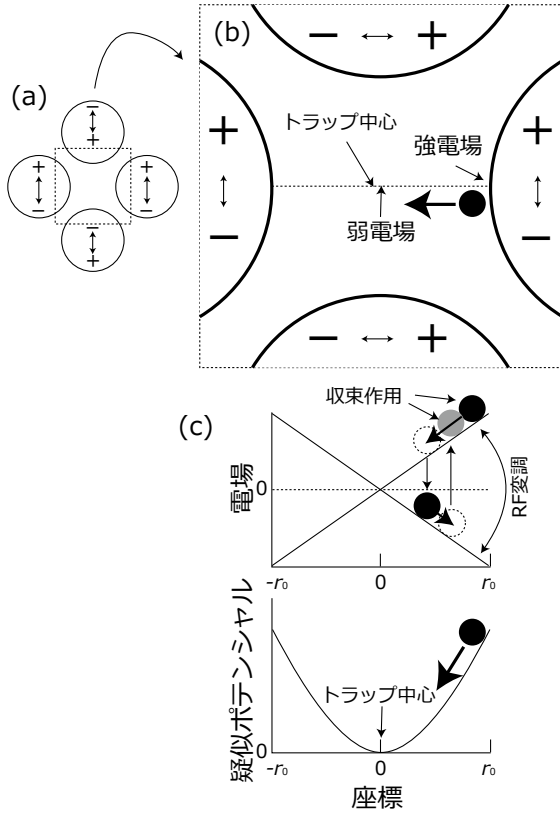


図 2: (a) 四重極質量分析器電極の断面構造. 隣り合う電極に極性の異なる高周波電場を印加する. (b) 電極中心部の拡大. トラップ周辺の電極近傍は高い電場が印加され, 中心部は弱い電場が印加される. イオンは電極周辺部から中心部へ収束される. (c) 高周波のみ印加された場合のトラップ内電場と疑似ポテンシャルの位置依存性. 電極近傍の周辺部は電場とポテンシャルが高く中心部は低いいため, 中央部にイオンが収束される.

電極の直流電圧および交流電圧に関連する無次元パラメーターであり, 以下のように実際のイオンや電極電圧と関連する.

$$\xi \equiv \Omega_{\text{rf}} t / 2 \quad (3)$$

$$a_u \equiv -\frac{8zeU}{mr_0^2\Omega_{\text{rf}}^2} \quad (4)$$

$$q_u \equiv \frac{4zeV}{mr_0^2\Omega_{\text{rf}}^2} \quad (5)$$

ここで, Ω_{rf} は電極に印加する RF の角速度, t は時間, ze, m はそれぞれイオンの電荷量と質量, U, V はそれぞれ直流および交流電圧の振幅, r_0 はトラップや四重極の中心から最も近い電極表面までの距離である.

この運動方程式は歴史的に非常に良く研究さ

れており, 極端に電圧が大きい, RF 周波数が低い, 電極までの距離が短い, m/z が小さいなどの条件でイオンがトラップから飛び出したり, 電極に衝突することが無い場合, またはトラップされたイオンが RF や直流電圧により運動が持続的に励起されない場合, 安定な周期解を持つことが知られている [4, 5]. このような周期解を持つ条件では, 図 2b に示すようにイオンは RF による高周波の変調を受けながら電極付近から全ての電極から距離が遠いトラップ中心付近に引き戻す作用を受ける. 実際のイオンの動きとして図 2c に, イオントラップに直流電圧成分が印加されておらず, RF 成分のみ印加された場合を示す. まずイオンと同極性の電圧が電極に印加されると, 電極近傍に強い電場が生じ, イオンは大きく中心に移動する. 次に RF の極性が変わり, イオンと反極性の電圧が電極に印加されると, イオンは電極に引き寄せられるが, イオン位置はすでに中心部に近くなっているので, イオンの移動量は小さくなる. さらに RF の極性が変化すると, 黒丸のイオンは灰色丸の位置, 中心部に収束される. この効果を疑似的なトラップポテンシャル中にイオンが存在すると考えた場合,

$$\phi = \frac{z^2 e^2 E_0^2}{4m\Omega_{\text{rf}}^2} \quad (6)$$

と記述できる [4, 5]. ここで新たに現れた ϕ, E_0 はそれぞれ, 疑似トラップポテンシャル, RF によってイオンに印加される電場振幅である. 電場が高く, m/z が小さく, そして RF 周波数が小さいほど, 疑似ポテンシャルは大きい. これは, 図 2c に示したような, イオンの変調移動量と電場の位置依存性の変化の大きさの積がイオン収束の効果を表すと考えることが出来る. トラップの収束作用を式 (6) で示した疑似ポテンシャルで考える. イオンがトラップの中心から外れるほど, 電極に接近するためイオンに印加される電場振幅 E_0 とポテンシャルが大きい. 一方全ての電極から最も離れた, トラップ中心部分は電場振幅 E_0 とポテンシャルが小さい. このため, イオンは周辺部から中心部へと収束さ

れる。

このように、一般に RF を用いたイオン収束デバイスの解析では、式 (2) ~ (6) のように真空中でのイオン運動のみを考えており、気相移動度測定で重要になるバッファーガスの影響は通常摂動としてのみ取り扱う。式 (6) にもガスの効果はあらわには入っておらず、ガス中でも真空中と同様な疑似ポテンシャルがイオンに作用するように見える。しかし、図 2c で示したように、実際にイオンがトラップ内部で RF に従って変調運動されないと収束作用は生まれない。例えば極端な高圧ガス中で、RF 変調させても、イオンはガスとの衝突回数が非常に多いため、ほとんど運動に影響を与えない。さらに、残存する影響も時間的に平均すると完全に 0 となり、収束作用は全く生じない。これは疑似ポテンシャルが 0 となることを示している。

実際に RF を活用したイオン収束デバイスとして、気相移動度測定では積層穴あき平板を用いたイオンガイド (SRIG) やイオンファンネル (IF) が活用されている [6, 7, 8, 9]。IF は図 3 のように、その名の通りイオンの通る軌道が漏斗状にイオン排出孔に向かって収束されていくように、サイズが次第に小さくなるイオン通過孔を持つ円盤状電極を積層した構造を持つ。電極構造は異なるが、動作機構は図 2 と同様で、隣り合う電極間に 100 V, 1 MHz 程度の RF を、そして全体として漏斗の先にイオンを泳動させるような直流電場 (数 V/cm) を併せて印加する。図中の点線枠内に拡大表示してあるように、電極のイオン通過孔の縁近傍は強い電場と高い疑似ポテンシャルがイオンに働く。ここにあるイオンは強い RF の影響を受け隣り合う電極間を往復するような運動をする。しかしガス中のイオンの移動速度は小さく、しかも RF 電場の周波数が十分に高いため、この振動運動の振幅は小さい。このため、小さい往復振動を繰り返しながら、電極近傍から、電極から最も遠く弱い電場と低いポテンシャルがイオンに印加される電極中心軸上の領域に押し出されていく。さらにこの RF に加え、IF ではイオンを漏斗の先

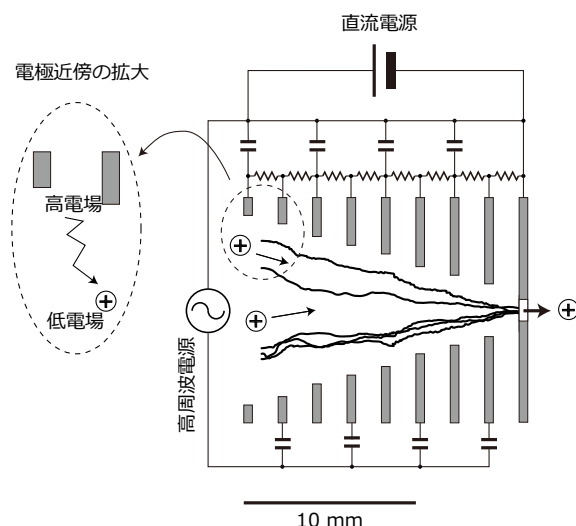


図 3: イオンファンネルの構造と C_{60}^+ イオンの運動シミュレーション。等間隔に並べられた円盤状電極は大きさがイオンの入り口から出口に向かって径が小さくなるようなイオン導入・排出孔を持つ。この漏斗状の構造に従って、導入時に空間的に広がったイオンは漏斗の先端の細いイオン排出孔に収束される。これらの電極にはイオンを収束するように、直流および 1 MHz 程度の交流電場を印加している。電極近傍の拡大図では、イオンの局所的運動を示している。交流電場の周波数は十分に高く、イオンが電極間を大きく振動し電極に衝突することはない。このためイオンは細かい振動運動をしながら、高電場の電極付近から電極から遠く低電場の装置の中心軸上にイオンは収束される。

に導く直流電場を加えているため、装置全体として図 3 の左側のガス中で広がっているイオンを収束し右側の小さい穴から効率よく排出することができる。条件にもよるが IF のイオン透過率は数十%にも上る [10, 11]。この収束効果は、質量分析との結合で特に重要となる。この場合、高いガス圧力で作動する移動度測定部から高真空中で作動する質量分析部へのイオン通過孔を、ガスの流失を防ぐため、できるだけ小さくしなくてはならない。この IF を用いることで、移動度測定部から質量分析部へのイオン輸送効率を高く保ったまま、イオン通過孔を非常に小さくし、ガスの流出を防ぐことが可能になる [10, 11]。このように IF を活用することで、気相移動度測定で特に問題となるガス中のイオ

ンの拡散を防ぎ、収束させることができる。

この IF は通常 100 Pa 以下の圧力で動作させるが、気相移動度測定では大気圧などさらに高い圧力で動作させる必要がある。実際に 4000 Pa 程度の高い圧力で動作させると、低い圧力条件よりも収束効果が落ちる [8]。収束効果を維持しようとする場合、より高い RF 振幅電圧か小さな m/z と、疑似ポテンシャルを大きくするような、条件変更が必要となる。RF 周波数が低いほど圧力の効果が大きく、高圧でイオン通過率が大きく減少するが、RF 周波数が高いと、ガスの影響は小さくなる。あらわにガス効果を取り入れた解析 [12] では、低周波 RF の場合、図 2c で示した、RF による変調運動が抑制され、収束されにくいことが示されている。

IF のようなイオン収束は、最も重要な移動度測定における RF の活用であるが、さらなる活用例を以下に示す。

3. Travelling wave 移動度測定システム

これまで述べたように気相移動度測定では検出効率の向上が大きな問題である。先に示した様々なイオンレンズを用いる手法以外に、この問題を解決する新しい仕組みが考案されつつある。その一つがここに示す Waters 社が開発・市販している Travelling wave 移動度測定システム (TWIMS) である [13]。このシステムは、IF に極めて類似した構造を持つ。異なる点は漏斗状に狭くなるのではなく、同じ内径を持つ同心穴あき電極を円筒状に配置させていることである。IF と同様に隣り合う電極に 1 MHz、数百 V 程度の RF と気相移動度を測定するための低圧低周波電圧制御回路が組み込まれ、電極近傍に存在するイオンを中心軸付近に収束させる [13]。この TWIMS では半径方向に働くトラップポテンシャルに加え、軸方向に対しても電極間隔で sin 波状のポテンシャルが存在する。このため、TWIMS ではガス中のイオンは、半径方向に対しても軸方向に対しても同心円盤状電極の中心位置にトラップされる。

このシステムではトラップされたイオンが中心軸上の安定点に収束し拡散しないことを活用しイオンの検出効率を向上させる。さらに 1 節で述べたようにドリフト時間型測定法で特に問題となっていた、イオンを空間的に除去・成形して薄い円盤状のイオン束にすることを回避し、丸ごと活用する仕組みを用いている [13]。

このことは図 4 のように電極に移動度測定のための軸方向イオン駆動操作のための電圧を加えることで実現される。この電圧は数十 V/cm 程度の電場が、時間によって繰り返す波のように移動することから、Travelling wave (TW) と名付けられた。この TW の電圧や速度を調整することで、波乗りするサーファーのように、移動度が大きいものは TW に従ってシステム外に効率よく排出される。しかし、移動度の小さいものは TW ではあまり動かないため、軸上のトラップにとらえられる時間が長く、システム外に排出されにくい。このように、排出されるイオン強度の時間プロファイルから移動度測定ができる。このシステムでは移動度測定をイオン束の空間分布の変化ではなく排出効率の差によって測定する。トラップの長さや TW の電圧や周波数を適度に設定することで、分解能を維持したままトラップ内のイオンをすべて活用するこ

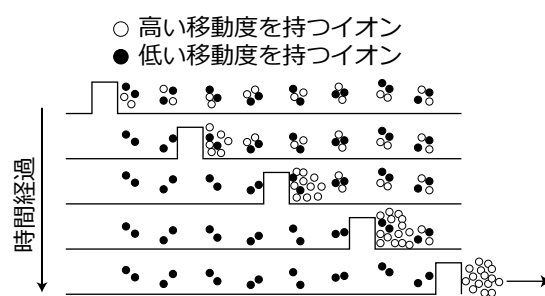


図 4: Travelling wave (TW) 移動度測定システムの動作機構。同心円板を重ねた電極構造を持ち、高周波を印加することでイオンを中心軸上に集積する。さらに TW 信号を加えることにより、トラップされていた黒丸で示した移動度が低いイオンは波 (TW) に乗り損ねて取り残され、移動度が高い白丸のイオンは TW に従って効率よく排出される。

とができ、飛躍的な検出効率の向上が図れる。TWの電場も数十 V/cm 程度とそれほど高くできないことと、ガス圧力は 1000 Pa 以下であることから、現在のところ高効率測定に注力した手法であり、分解能はそれほど高くない [14]。このように TWIMS は直流電場を用いた TOF 型 IMS を交流電場を活用して発展させたものであり、得られる移動度や衝突断面積も、線形の関係式では表せないが、比較的丈夫な構造を持つイオンでは直流電場移動度測定とよく対応がつくことが知られている [14]。しかし、大きな異方性を持つ分子や柔らかい分子では、収束用 RF に起因する強い電場による変形が発生することが明らかになりつつある [15]。

4. FAIMS

本シリーズの第一回「イオン移動度の基礎理論」でも述べられているように、移動度測定の大きな目的の一つが、複雑な構造を持つクラスター・ナノ物質・タンパク質などの構造に直結する衝突断面積を測定することである。この場合、電場によるイオンの移動挙動は熱的散乱現象に比べ無視できるぐらい小さい、低電場極限条件で行うのが最も適当である。そうでない場合、有効温度 T_{eff} の上昇や、イオンとガス間の相互作用による衝突断面積の電場依存性から、移動度と衝突断面積の対応が困難になる。しかし、これを積極的に活用したのが Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) である [16, 17]。Thermo 社などから市販されているが、この手法は移動度測定による構造検出ではなく、質量分析のスペクトルを単純化するためのフィルターとして、溶媒など測定環境に由来する不純物イオンなど目的物以外のイオンを排除することに活用され、通常質量分析の前段階に配置される。本稿の最初の節で述べたフィルター型装置である。最近、分解能など性能を向上させ、分子の堅さや同位体分離などこれまでにない情報を引き出せるところまで発展してきている。

この測定装置の構造は図 5 のように、平行平

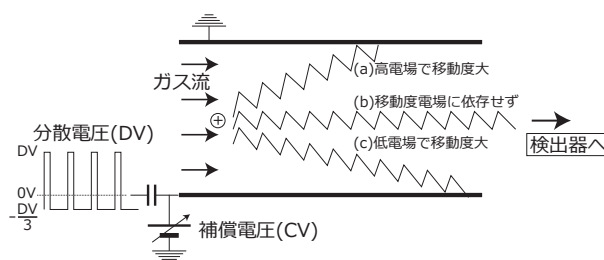


図 5: Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) システムの動作機構。時間平均は 0 となる非対称 (Asymmetric) の分散電圧 (DV) を印加し、移動度の電場依存性によってイオンが分離される。補償電圧が 0 の場合 ($CV=0$)、(b) のような移動度に電場依存性が無いイオンのみがシステムを通過し検出される。(a) のような高電場で移動度が大きくなるイオンに関しては、負の補償電圧 ($CV<0$) を下側の電極に印加することで検出できる。(c) のようなイオンは正の補償電圧 ($CV>0$) を印加する。

板電極間もしくは円柱状電極間に分散電圧として高電場、低電場を極性を変えて高周波として与えるものである。電場の時間平均は 0 になるように高電場が印加される時間幅は低電場の時間幅に比べ小さくなっている。このように非対称の高周波を印加することから FAIMS という名がついた。このような電場を与え、さらにガスを層流として電極間に流し、イオンを図 5 のように移動させることが特徴である。高電場で移動度が高くなるイオンは図 5 (a) のように高電場がかかる方向に移動し、逆に高電場で移動度が低くなるイオンは (c) のように低電場がかかる方向に移動する。(b) のように電場に移動度が依存しないイオンは移動しない。FAIMS ではこの分散電圧 (DV) による移動度の変化を補償電圧 (CV) として与え、イオンが装置を通過するように補償する。一般的に非対称高周波を与える電極に補償電圧を印加し、対向電極は接地している場合が多い。このため (a) のイオンは $CV < 0$ の場合装置を通過し、(b), (c) のイオンはそれぞれ $CV = 0$, $CV > 0$ の場合通過する。このように補償電圧の大小および極性で分離を行うため、FAIMS のスペクトルは横軸が補償電圧、縦軸がイオン強度という形で表される。具

体的な実験条件は、電極間距離が数 mm、高電圧として数 kV、周波数は数百 kHz~1 MHz 程度である。

FAIMS では低電場極限の手法とは異なり、得られる情報は衝突断面積ではなく移動度の電場依存性であるため、直接的には構造を判定できない。しかし、このことで FAIMS は同じ質量を持つイオンを区別するという、質量分析のフィルターとして、より高い目的イオン選択性能を持つ。FAIMS は衝突断面積とは基本的に相関がない分離を行うため、同じような質量と衝突断面積を持つイオンが FAIMS では全く異なる分離条件で現れる可能性が高い。このことは低電場極限での移動度分離では、同じような質量と衝突断面積を持つイオンが基本的に分離しにくいことと対照的である。FAIMS はこのような単なる質量分析のためのフィルターだけではなく、強い電場を活用した分子イオンの構造検出や構造操作、分子間相互作用の解明などに活用されつつあり、低電場極限の移動度測定とは異なる地位を確立しつつある [2, 17]。

FAIMS での分離原理についてもクラスター形成モデルや数理的解析による解明が行われている。クラスター形成モデルではイオンとガス中の水などがクラスターを形成するが、それが高電場ドリフトによる温度上昇でこのクラスターが破壊され、移動度の電場変化が起こるという機構を提唱している。ドリフトセルのガス中の水濃度を増加させることで分散電圧や補償電圧依存性とフィルターとしての分離能力が向上するなど、バッファーガス中の微量物質とイオン間の弱い相互作用を高感度に検出しているといえる [2, 17]。

さらに最近では、電極構造を円柱状から平行平板に換え、電圧を精密に制御することでより高い分解能を実現しつつある [18]。このシステムで高い分離能が実現できる理由の一つとして、FAIMS の分散電場自身が 2 節で示したように RF であることがあげられる。高電場と低電場の違いを数百万回にわたりイオンが経験するために、電場による移動度のわずかな変化を、測

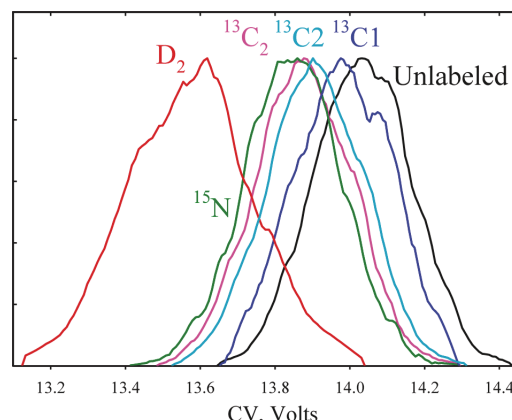


図 6: 同位体置換されたアミノ酸グリシンイオン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$) の高分解能 FAIMS スペクトル。それぞれの実線は、青が $^{13}\text{C}_1:\text{NH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ 、水色が $^{13}\text{C}_2:\text{NH}_2^{13}\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ 、ピンクが $^{13}\text{C}_2:\text{NH}_2^{13}\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ 、緑が $^{15}\text{N}^{15}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、オレンジが $\text{D}_2:\text{NH}_2\text{CD}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、黒が Unlabeled: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ を示している。質量がほとんど同じである、青、水色、緑が、そしてピンクとオレンジが明白に区別されている。文献 [19] より American Chemical Society の許可を得て転載。

定することができる。

この結果、最近では図 6 のように通常全く同じ構造を持っていると考えられる H,D 置換や ^{12}C , ^{13}C 置換など同位体置換されたグリシンイオンが、それぞれ異なる FAIMS スペクトルを示すことが明らかになった [19]。この測定結果では通常の同位体効果と同様 H,D 置換が最も大きなスペクトルの変化を示すが、質量が変化することが問題なのではなく、分子とガスの相互作用そして分子内部での振動や分子内質量分布の変化に伴う回転準位の変化など、様々な変化が総合的に FAIMS スペクトルの同位体効果に現れていると推測されている [19]。このように、FAIMS はイオンとガスの相互作用解明とイオンの特性評価として盛んに応用されており、FAIMS が単なる質量分析のフィルターではなく、大きな可能性を持った測定法であることを実証しつつある。今後これらの結果を解析・解明する計算科学が発展すると、さらに重要になっていくと考えられる。

また、移動度測定の一般的問題点は測定速度が遅いことである。特にこの FAIMS はフィルター型装置であり、全ての選別条件の範囲をスキャンする場合は特に時間がかかる。この測定時間の短縮、さらには透過率の向上は分散電圧の周波数および電圧の向上により実現できる。これらの飛躍的な向上は、半導体微細加工を用いたチップの開発、従来数 mm であった電極間の数 μm にまでの縮小、そして高い電場と高い周波数を与えることで実現されている [20, 21]。このように、FAIMS は一組の対向電極とガス流さえあれば実現できるという構造の簡便さを生かし、移動度測定システムの縮小化と高速化の試みが一番進んでいるものの一つである。

5. 構造解析法としての高分解能化および新規測定

気相移動度測定で得られる最も重要な情報の一つが衝突断面積とそこから派生する構造情報である。従来構造解析は核磁気共鳴法 (NMR)、X 線回折法 (XRD)、紫外光から赤外光に渡る分光法などで行われてきた。NMR や XRD では、タンパク質分子の高次構造まで解明できるなど極めて詳細な構造情報が得られるが、試料として mg 以上の純粋物質が必要で、特に XRD では質のよい結晶までもが要求される。これらの試料を準備するのに場合によっては数ヶ月単位の時間がかかり、また測定時間そのものに一週間単位の時間がかかる場合もある。このため派生物質などを網羅的に構造解析することは一般的に困難である。分光法では、試料として場合によっては一分子のみと極少量で測定が可能であるが、純粋な物質が必要であることには変わりはない。しかも対象分子のサイズが大きくなると、スペクトルから分子構造を導き出すことが困難になる。

移動度測定に基づく構造解析法は、従来の手法ほど分子構造を直接解明することはできないが、混合物に対しても、ほぼ前処理なしの測定が可能なこと、原理的には一分子測定も可能な

高感度、ms 程度的高速測定、そして質量分析や理論計算との組み合わせが容易なことなど構造を推定する有力な情報を迅速・網羅的に与える。このため従来の手法では困難である未知物質の探索や微量物質の検出と同定に、存在感を示しつつある。このように気相移動度測定は万能ではないが、感度と汎用性を生かし新しい構造測定法として発展しつつある。今後とも、分解能や感度といった利点を武器に、様々な分野に活用されると期待される。

移動度測定を構造解析に活用するために、構造分解能の向上も活発に試みられている。移動度の分解能は 2 節で式 (1) に示したように、なるべく測定されるイオンに印加される電圧を高くする必要がある。しかし移動度ではバッファーガスを用いる必要があることと、高過ぎる電場では高電場条件下の移動度測定となり衝突断面積以外の要因で移動度が決定されるなど、構造解析に最適ではない可能性がある。さらに、式 (1) によると、分解能が距離の平方根に比例してしか増大しないため、高い分解能を得るために単純に装置サイズを増大させることは効率が悪い。このため、比較的低い電場で長い距離ドリフトさせることと、さらに可能ならば距離に対し比例するような効率の良い分解能向上の試みがなされている。直線的に移動管を延長すると装置サイズが大きくなるため、図 7a のように環状移動管と IF による収束、そしてイオン分岐制御器により、イオンを周回運動させて、高分解能化を行う試みがなされている [22]。動作機構を、この装置の周回部分の一部、IF1 と環状移動管 D1 で構成されるセクション A と D1 と IF2 で構成されるセクション B (図 7a) を定義して示す。図 7b の A 段階で、イオン束として導入された、様々な移動度を持つイオンは、セクション A に印加された電場により分離され、移動度の大きすぎるイオンはセクション A の末端に到達し、D1 と IF2 の電場ギャップを乗り越えられず電極に衝突・消失する (段階 B)。次の段階 C では、今度はセクション B に印加された電場により中程度の移動度を持つイオンが引き

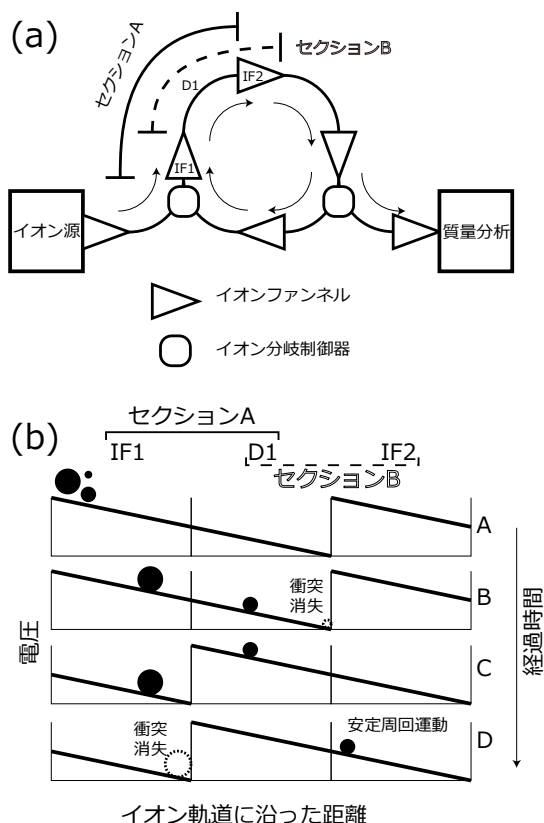


図 7: (a) サイクロトン型移動度測定装置の構造. イオン源で生成したイオンを環状移動管内を複数周させ質量分析する. ▽で表されるイオンファンネルでイオンの拡散を防止し, ○で表されるイオン分岐制御器で円周運動を制御する. (b) 動作機構. (a) で示した装置の円周部分の一部セクション A,B に対し与える電圧を段階 A~D のように変化させ, 特定移動度を持つイオンのみ周回運動させる.

続き泳動される. 移動度の小さいイオンは, IF1 を抜けられずに, セクション B に入ることが出来ず, 電極に衝突・消失する. このセクション A,B の電圧制御を繰り返すことで, 特定の移動度のみが安定した周回運動を継続することが出来る (段階 D). 装置の制御は, 電極に印加する電圧は一定に保持し, セクション A,B の電圧制御の切り替え周波数の変化で行う [22, 23]. 周波数が小さいと移動度の小さいイオンが選択され, 周波数が大きいと移動度の大きいイオンが選択される.

実際にこの装置を活用して, エレクトロスプレー法 (ESI) でイオン化したミトコンドリアのヘムタンパク質 Cytochrome *c* イオンを 430 Pa

の He 中, 7~20 V/cm の電場下で移動度測定した結果を図 8 に示す. 得られたピーク周波数は換算移動度 (K_0) と

$$K_0 = \frac{fL}{E} \frac{P}{101325 \text{ Pa}} \frac{273.15 \text{ K}}{T} \quad (7)$$

という関係を持ち, K_0 は f に比例している. ここで f, L, E, P, T はそれぞれセクション A,B に印加する電圧の切り替え周波数, セクションユニットの長さ, 電場, バッファーガス圧力と温度である. 周回数と移動距離が増大するにつれて, 分解能が向上していることがわかる. 最終的に 60 周以上の周回運動と 100 m を越えるドリフト距離を実現し, 分解能を 500 程度まで向上させた [24].

このデータから, 分解能は, 周回数と移動距離にほぼ比例して高くなり, また, 低い切り替え周波数ほど高いことがわかる. これらの分解能の依存性が式 (1) では, 距離 L の平方根に比例することと, さらに電場 E と距離 L が一定ならば, 分解能はこのデータのように周波数などに依存せず一定であることと対照的である. 通常の移動度測定では, 電場によるドリフトのみで移動

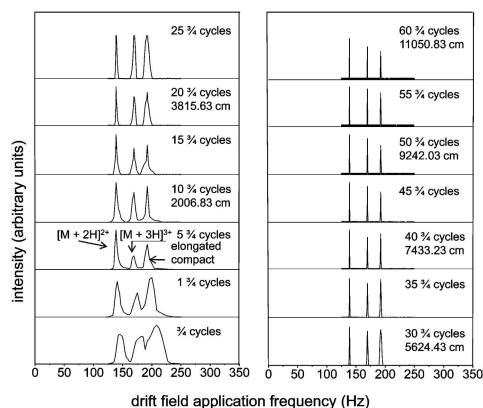


図 8: サイクロトン型移動度測定装置で得られた結果. ヘムタンパク質 Cytochrome *c* (M) に由来する 2 価正イオン $[M+2H]^{2+}$ とより電荷が多い $[M+3H]^{3+}$ の, 引き延ばされた (elongated) 構造のものと丸まった (compact) 構造のものが判別できる. 横軸が図 6b で示した切り替え周波数. 周回数が増大するほど分解能がほぼ比例して向上していることがわかる. 文献 [24] より American Chemical Society の許可を得て転載.

度の違いをイオンの空間分布に反映させ、分離・認識するのに対し、このシステムでは特定移動度を持つイオンのみを通過させるフィルター型装置を複数段直列に接続させたものになっている。このため基本的にフィルター段数すなわち距離に比例して分解能が向上する [22, 23, 24, 25]。

この距離依存性の違いは、通常の一段の移動管を使ったものは、分解能を向上させる効果がある電場ドリフト効果と、逆に分解能を減少させる効果がある拡散の効果が、共に距離と共に増大するため、分解能が距離の平方根でしか増大しないのに対し、この複数段の移動管を使ったものは、拡散効果をフィルター操作で排除しているためであるともいえる。より拡散効果が小さくなる移動度の小さいイオン、すなわち低い切り替え周波数条件下で検出されるイオンは、より効果的にフィルター効果を受けるため、得られる分解能が高い。この手法は先に示したドリフト時間型とフィルター型システムの融合版ともとらえることが出来る。性能向上を果たしているが、イオン自体はパルス状に導入されること、さらに複数段フィルター操作を行っているため、熱拡散により各段でイオンが消失する。このため無限周回させることが出来ず、数十回程度の周回と泳動距離 100 m 程度が現在の限度である。

図 8 の周回数依存性をよく見ると、 $3/4$ 周でのピーク周波数は $1 + 3/4$ 周、 $5 + 3/4$ 周と周回数が増加するにつれて低い周波数にシフトし、その後は $60 + 3/4$ 周に至るまで変化しない。またピーク幅も周回数に対し一様に減少していない。これは ESI イオン化直後のイオン構造が、周回を重ね時間経過するにつれて変化していく事象を観察している可能性が高い。通常の一段の移動管を使ったものでは、ドリフト中の構造変化はピークの広がりとしてしか認識できない場合が多いのに対し、このような多段測定ではピークの消失やピーク位置のシフトとして観測される [26]。同様の操作は直線配置した装置でも実現され、100 程度の高い分解能と高次の切り替え周波数効果が得られている [23, 25]。

このような多段階型移動度測定システムの問題点を解決し、ドリフト時間型とフィルター型システムのさらなる融合版ともいえるシステムが開発されている。移動度はガス中のイオンの移動で測定されるが、この移動をガス流と電場を釣り合わせることで制御・移動度測定するという新しい試みである [27, 28]。図 9 に構造と動作機構を示す。ガス流と電場移動の組み合わせは 4 節で取り上げた FAIMS や、本稿では詳しく取り上げていないが微分モビリティアナライザー (DMA) でも積極的に活用されている。FAIMS と DMA は電場移動とガス流が直交していたが、このトラップ IMS では電場移動の方向とガス流が逆平行であることが特徴である。大気圧 ESI イオン源からイオンファンネルを通じて 100 Pa 程度の圧力で動作するトラップ移動度分析管に導入される。移動度分析後イオンは、真空中で動作する質量分析器で分析される。移動管の動作は、イオン導入後、導入部から排出部に向かって一定速度で流れるガス気流により押し流されるのと同時に (図 9A)、電場による流れに逆行する力を受け、イオンごとに釣り合いの位置に分布してトラップされる (図 9B)。流れに逆行する電場は導入部付近が最も小さく、排出部付近が最も高い。このため移動度の大きくサイズの小さいイオンは気流作用が小さく、低電場作用を受ける導入部付近で二つの作用が釣り合い、分離される。一方、移動度が小さくサイズが大きなイオンは、気流作用が大きく高電場作用を受ける排出部付近に分離される。移動度分別されたイオンを質量分析するために、電場を全体的に弱め、気流作用が電場作用より優勢になる低い移動度と大きなサイズを持つイオンから選択的に質量分析器に導入される (図 9C)。この手法では移動度に従ってイオンを空間的に分離できる。移動管や IF には高周波電場による収束電場が印加されているため、イオンの損失が少なく長時間の移動管内部での分離保持も可能である。さらに、この過程はイオン同士の相互作用を無視すれば、導入時間や導入位置に依存しないため、導入したイオ

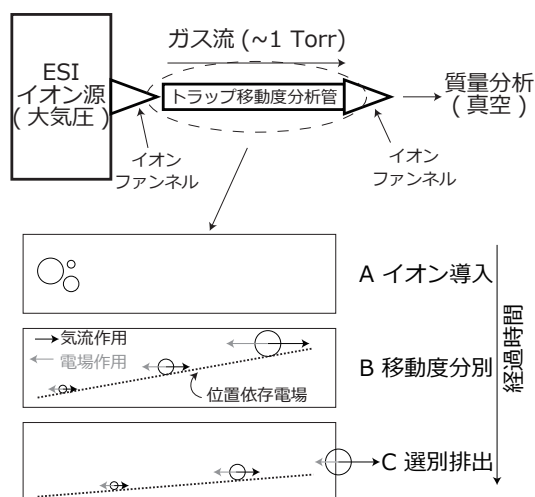


図 9: トラップ型移動度測定装置の構造と動作機構。大気圧 ESI イオン源からイオンファンネルを通じて 100 Pa 程度の圧力で動作するトラップ移動度分析管に導入される。移動度分析後イオンは、真空中で動作する質量分析器で分析される。移動管の動作は、**A** イオン導入後、導入部から排出部に向かって一定速度で流れるガス気流により押し流されるのと同時に、**B** 電場による流れに逆行する力を受け、イオンごと釣り合いの位置に分布してトラップされる移動度分別されたイオンを質量分析するために、**C** 電場を全体的に弱め、気流作用が電場作用より優勢になる低移動度でサイズが大きいイオンから選択的に質量分析器に導入・分析する。

ンが自発的に釣り合い位置に分離されていくこともあり、イオン捕集効率も検出感度も極めて高い手法である。

この手法は印加する電場は 10 V/cm 程度と小さく、移動管内に保持される時間も数百 ms 程度と極端に長くないが、数十 m/s のガス流速中に保持されるので、例えば、 $m/z=322$ のイオンでは、実質的な泳動距離は数十 m とかなり大きい [28]。この結果、分解能は 200 程度と世界最高レベルを示している。

さらに最近では移動管内部での保持時間を延長し、ほ乳類の DNA 結合作用を持つタンパク質 (HMGA2) の作用部位である 10 塩基ポリペプチド (ATHP) を 2 秒まで保持し、移動度の時間変化から構造変化を追跡した [29]。ポリペプチドを ESI イオン化する際に、溶媒として (I) 水/メタノール/アセトニトリル (33:33:33), (II)

水/メタノール/アセトニトリル (49:49:2), そして (III) 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液という 3 種類の水和状態を作る溶液を用いて、初期状態を変化させた。このような条件で作られたイオンは、それぞれ移動度および衝突断面積が異なり、溶液状態でのイオン構造の違いが気相の移動管内部で保持されていることが示された。得られた衝突断面積とシミュレーションによって推定された分子構造は NMR 測定で報告された溶液中の分子構造に良く一致した。次に 2 秒間保持することで、移動度と衝突断面積は大きく変化し、構造変化が数秒という比較的長い時間をかけて、進行していることが明らかになった。移動度実験を秒の単位で継続して行った例はそれほど多くなく、今後の発展が期待される。

6. まとめ

本シリーズで示されているように、移動管を用いた測定は、原子・分子間ポテンシャルの解明、反応追跡、クラスターやナノ物質の構造検出と測定範囲を大きく広げつつある。本稿ではさらに、電子・計算機技術の向上を背景に、高周波電場と複雑な電場制御の活用が、イオン収束、保持、そして感度や分解能の向上に現在どのように寄与しているかを示した。特に FAIMS で実現された同位体判別にまで至る高レベルの物質認識、サイクロトロン型移動度測定で示された分解能 1000 以上を目指す衝突断面積分解能の向上、そしてトラップ IMS で示された複雑な分子の長時間構造追跡などは、今後の物質科学や生命科学に対し大きな躍進をもたらすと確信している。このような種々の高度制御技術は、測定として本質から逸れ「技におぼれる」危険性もある。しかし筆者は、個人的には核磁気共鳴 (NMR) が時間的に連続する電磁波の吸収や発光で行われた時代から、フーリエ変換パルス NMR に進化する際に、感度・分解能の向上だけでなく、多次元 NMR によるタンパク質の高次構造の解明まで発展した状況に似たような感

覚を抱いている。現在の質量分析や NMR が科学全般に確立している大きな役割を、今後移動度測定が果たせるように発展させることが筆者の願いである。

参考文献

- [1] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [2] T. Sugai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47 (2010).
- [3] V. W. Paul and H. Steinwedel, *Z. Naturforschg* **8a**, 448 (1953).
- [4] H. G. Dehmelt, *Adv. At. Mol. Phys.* **3**, 53 (1968).
- [5] R. E. March, *J. Mass Spectrom.* **32**, 351 (1997).
- [6] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, and R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1813 (1997).
- [7] A. V. Tolmachev, T. Kim, H. R. Udseth, R. D. Smith, T. H. Bailey, and J. H. Futrell, *Int. J. Mass Spectrom.* **203**, 31 (2000).
- [8] Y. Ibrahim, K. Tang, A. V. Tolmachev, A. A. Shvartsburg, and R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 1299 (2006).
- [9] R. T. Kelly, A. V. Tolmachev, J. S. Page, K. Tang, and R. D. Smith, *Mass Spectrom. Rev.* **29**, 294 (2010).
- [10] K. Tang, A. A. Shvartsburg, H.-N. Lee, D. C. Prior, F. L. Michael A. Buschbach, A. V. Tolmachev, G. A. Anderson, and R. D. Smith, *Anal. Chem.* **77**, 3330 (2005).
- [11] S. L. Koeniger, S. I. Merenbloom, S. J. Valentine, M. F. Jarrold, H. R. Udseth, R. D. Smith, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **78**, 4161 (2006).
- [12] A. Tolmachev, I. Chernushevich, A. Dodonov, and K. Standing, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **124**, 112 (1997).
- [13] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, and R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 2401 (2004).
- [14] J. P. Williams and J. H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **22**, 187 (2008).
- [15] M. F. Bush, Z. Hall, K. Giles, J. Hoyes, C. V. Robinson, and B. T. Ruotolo, *Anal. Chem.* **82**, 9557 (2010).
- [16] I. A. Buryakov, E. V. Krylov, E. G. Nazarov, and U. K. Rasulev, *Z. Phys.* **128**, 143 (1993).
- [17] G. A. Eiceman and Z. Karpas, *Ion mobility spectroscopy* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [18] R. Mabrouki, R. T. Kelly, D. C. Prior, A. A. Shvartsburg, K. Tang, and R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 1768 (2009).
- [19] A. A. Shvartsburg, D. E. Clemmer, and R. D. Smith, *Anal. Chem.* **82**, 8047 (2010).
- [20] A. A. Shvartsburg, R. D. Smith, A. Wilks, A. Koehl, D. Ruiz-Alonso, and B. Boyle, *Anal. Chem.* **81**, 6489 (2009).
- [21] A. A. Shvartsburg, K. Tang, R. D. Smith, M. Holden, M. Rush, A. Thompson, and D. Toutoungi, *Anal. Chem.* **81**, 8048 (2009).
- [22] S. I. Merenbloom, R. S. Glaskin, Z. B. Henson, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **81**, 1482 (2009).
- [23] R. T. Kurulugama, F. M. Nachtigall, S. Lee, S. J. Valentine, and D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 729 (2009).

- [24] R. S. Glaskin, S. J. Valentine, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **82**, 8266 (2010).
- [25] S. J. Valentine, S. T. Stokes, R. T. Kurulugama, F. M. Nachtigall, and D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 738 (2009).
- [26] S. Lee, M. A. Ewing, F. M. Nachtigall, R. T. Kurulugama, S. J. Valentine, and D. E. Clemmer, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12406 (2010).
- [27] F. F.-L. . D. A. Kaplan, J. Suetering, and M. A. Park, *J. Ion Mobil. Spec.* **14**, 93 (2011).
- [28] D. R. Hernandez, J. D. DeBord, M. E. Ridgeway, D. A. Kaplan, M. A. Park, and F. Fernandez-Lima, *Analyst* **139**, 1913 (2010).
- [29] E. R. Schenk, M. E. Ridgeway, M. A. Park, F. Leng, and F. Fernandez-Lima, *Anal. Chem.* **86**, 1210 (2014).

Dynamic Stark 効果による量子制御

黒崎 譲

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター

〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

kurosaki.yuzuru@jaea.go.jp

平成 27 年 5 月 15 日原稿受付

近年の量子制御研究において, dynamic Stark 効果 (DSE) が重要キーワードの一つとなっている. DSE は静電場による Stark 効果の振動電場への拡張バージョンといえるが, Stark 効果自体はその発見から既に一世紀以上が経過しており目新しいものではない. しかしながら, 最近のレーザー技術の飛躍的な進歩により, これまで未知であった DSE の数々の興味深い側面が明らかにされるにつけ, 制御研究における DSE の重要性はますます高まってきている. 本稿では, 化学物理学における DSE による量子制御研究の現状を概説するとともに, 筆者らの最近の研究成果についても紹介する.

1. はじめに

近年, 物理学・化学における量子制御研究[1-6]が活発化してきており, 近い将来における科学・技術のさらなる発展のための一つの最重要基盤分野を形成しつつある. 「制御」という言葉は広範な分野で頻繁に使われており, 原子・分子, またその集合体であるクラスター, 生体分子, 材料, 等の構造や性質あるいは反応を意図したものに変わる, あるいは近づけることをすべて「制御」と呼んでとりあえず差し支えない. しかし, ここでいう「(量子)制御」とは次のように明確に定義される. すなわち, 「時刻ゼロにおいて注目する系の(量子)力学的な初期状態が与えられたとき, ある時間 T の後にあらかじめ決められた終状態(目的状態)へ外場により系を導くこと」と定義される. 制御が成功したか否かは, 時刻 T における系の状態と目的状態の重なり積分により判定される. もし系が初期状態に外場のないハミルトニアンの固有状態にあったとしても, 外場を加えることで系は時間発展し別の状態への遷移が可能となる. 通常, 外場としてはレーザー光を用いるが, 近年のレーザーの高強度短パルス化と波形整形技術の高度化により, 極めて精密な制御が可能となりつつあり, またその対象も広範なものとなっている.

量子制御研究は近年急速に進展しており, 様々な機構に基づく制御法が数多く提案されている. 本稿では, その中でも比較的最近報告され注目を集めている dynamic Stark 効果による制御法について簡単に解説するとともに, 最近筆者らが提案した方法についても述べる.

2. Dynamic Stark 効果

よく知られているように, Stark 効果[7-11]とは原子・分子を一様な静電場中に置くとエネルギー準位にずれや分裂が起こる現象をいう. 同様の現象はレーザー等の振動電場中でも観測され, 電場の振動に合わせて系の固有状態がシフトする現象を広く dynamic Stark 効果 (DSE) と呼ぶ. DSE では超短パルス高強度レーザーの利用により, 静電場による Stark 効果では到達し得ない物理的領域での現象が期待できる. 実際, DSE による量子制御が対象とできる物理・化学的過程は広範に及び, 分子物理学の分野に限っても分子の整列・配向, イオン化, ポテンシャルシフト等の多様な制御が可能となる.

図 1 に DSE の大まかな分類を示す. まず, DSE はレーザーの波長により, 共鳴 (resonant) 並びに非共鳴 (nonresonant) DSE に分けられ

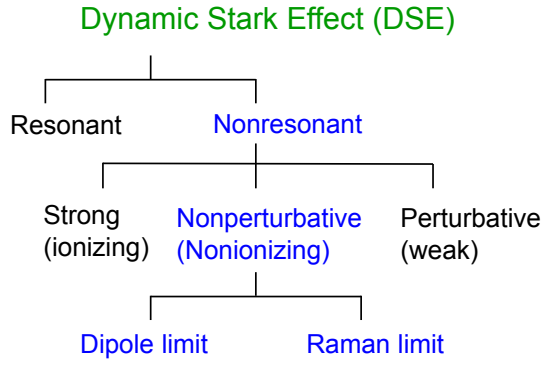


図 1: DSE の分類.

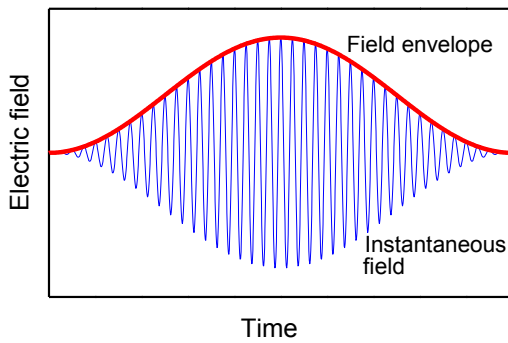


図 2: 電場の envelope (赤)と瞬時の変化(青).

る. 共鳴 DSE では他の電子状態への遷移後の競合過程が有り得るため, 一般に非共鳴 DSE の方が制御には有利と考えられる. 次に, 非共鳴 DSE はレーザー強度により大きく strong, nonperturbative, perturbative の 3 つに分類される. 従来, 光と物質の相互作用は perturbative な取り扱いが主であったが, 高強度短パルスレーザーの出現により, 原子・分子のイオン化が起こる程の極めて強い (strong) 電場による物理・化学的過程が詳しく調べられるようになった. また, perturbative ではないがイオン化が起こる程ではない中間的な強度 (nonperturbative) のレーザーは, 化学反応等の量子制御での利用価値が非常に高いと考えられ, さらに dipole 極限[12-18]と Raman 極限[19-29]の二つの極限がある. 以下これらについて簡単に説明する.

電場 $\mathbf{E}(t)$ と誘起双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の相互作用ポテンシャルは (summation convention を用いて),

$$V_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$$

$$= -(\mu_i^0 \varepsilon_i + (2!)^{-1} \alpha_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + (3!)^{-1} \beta_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k + \dots)$$

$$i, j, k = x, y, z \quad (1)$$

と書ける. ここで, μ_i^0 , α_{ij} , および β_{ijk} はそれぞれ永久双極子モーメント, 分極率テンソル, および超分極率テンソルの成分である. 電場は z 軸方向に直線偏光している ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$) と仮定すると,

$$V_{int} = -(\mu_z^0 \varepsilon_z + (2!)^{-1} \alpha_{zz} \varepsilon_z^2 + (3!)^{-1} \beta_{zzz} \varepsilon_z^3 + \dots) \quad (2)$$

となる. 式(2)で ε_z の 3 次以上の項は無視し, 電場として

$$\varepsilon(t) = e(t) \cos(\omega t) \quad (3)$$

の形を考えると, 回転波近似の下で

$$V_{int} \approx -\mu e(t) - \frac{\alpha e^2(t)}{4} \quad (4)$$

が得られる. ここで簡単のため変数の添字を省略した. 式(4)において第一項, 第二項が優勢となる極限をそれぞれ dipole 極限, Raman 極限という. dipole 極限では, 電場と系の相互作用は振動する電場の瞬時の変化に追従し, Raman 極限では相互作用は電場の瞬時の変化ではなく, envelope $e(t)$ の 2 乗に追従する. 図 2 に電場の envelope と瞬時の変化の一例を示す. 今, 系の状態をダイナミクスに直接関与する状態 essential (E) と間接的に関与する状態 nonessential (N) に分ける. 一般的に, dipole 極限, Raman 極限が優勢になるのは, それぞれ E 状態間, E-N 状態間の遷移双極子モーメントが大きく, さらに dipole 遷移および Raman 遷移の detuning (遷移周波数からのずれ) が小さいときであるといえる[20]. しかしながら, 非共鳴電場を用いる制御では, dipole 極限が優勢になるのは永久双極子モーメントが大きく電場が比較的弱いときで, Raman 極限が優勢になるのは分極率が大きく電場が比較的強いときである.

現在まで, DSE に基づく量子制御では Raman 極限が優勢となる場合 (RDSE) が主に研究され, その優位性が認められてきた. これは, Raman 相互作用がイオン化が無視できる程度に強い電場に対して優勢であり, かつ電場の周波数に依存しない制御を可能とすること, さらに (永久双極子

を持たない) 中性分子に対しても有効であること等によると考えられる. しかしながら一方で, dipole 極限による制御 (DDSE) の有効性も示されており, 筆者らも最近これに基づく制御法を提案した. 次節以降では, まず RDSE による制御に関するこれまでの主な報告について概観した後, DDSE による制御研究について述べ, 筆者らの最近の研究も紹介する.

2. RDSE による量子制御

2.1. 分子整列

分子整列, すなわちランダムな方向を向いた多数の分子を同じ方向に揃える, という分子集団に対する操作は量子制御における重要課題の一つである. 分子整列の方法には, 大きく以下の三つがある: (i) 断熱整列法[3,30-32]; (ii) 非断熱整列法[31-46]; (iii) 切替波束法[19,21,47]. 以下これらについて簡単に説明する.

まず, (i) の断熱整列法では, ゆっくり変化する非共鳴レーザー場を用意し, 分子回転周期よりもずっと長い時間系と相互作用させる. このとき, 相互作用ポテンシャルは, θ を分子軸と電場の偏光方向のなす角として,

$$V_{int} = -\frac{e^2(\Delta\alpha\cos^2\theta + \alpha_{\perp})}{4} \quad (5)$$

と表せる. ここで, $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ は分子軸に対して平行方向の分極率 ($\alpha_{\parallel}$) と垂直方向のそれ ($\alpha_{\perp}$) との差である. V_{int} は分子軸が電場の偏光方向に向くとき, すなわち $\theta = n\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) のとき極小となり, 束縛状態 (pendular 状態と呼ばれる) が新たに形成される. ここでは時間的に十分長いレーザーを用いることで, 分子集団が熱的な平衡状態もしくはそれに近い状態に到達できると考えられる. その結果, pendular 状態の最低準位の占有確率が最大となり, 分子整列が高度に実現されることになる. この方法での分子整列は, 実験的にも確認されている[3].

次に, (ii) の非断熱整列法では, 分子回転周期よりも時間的に短いレーザーパルスを用いる. この方法での分子整列は, まず古典的には, 電場により分子にトルクが与えられ, その後のある時刻に偏光方向に分子軸が向くことによる. 量子力学的には, 短パルス照射により一連の Raman

遷移が起こり, 回転波動関数が瞬時に高準位まで励起されることで回転波束が生成する. この回転波束は, 振幅の局在化と非局在化を周期的に繰り返す現象 (rival) を示すことが知られている. rival は電場を打ち切った後もしばらく続き, 周期的に分子整列が起こる. 現在まで数多くの実験[37-46]により, この方法による分子整列が実証されている.

最後に, (iii) の切替波束法は, 断熱整列法と非断熱整列法を組み合わせた方法といえる. この方法では, まずゆっくり変化する電場により分子を整列させた後, 電場を突然打ち切る. もし電場の envelope が回転周期と比較してゆっくりとゼロに近づくと, 生成した pendular 状態は field-free ハミルトニアンのある固有状態に断熱的につながり, 整列が維持されることはない. しかし, envelope を突然打ち切ることで固有状態の重ね合わせである回転波束が生成し, その後も rival 現象による周期的な分子整列が観測される. この方法による分子整列も, 既に実験的に確認されている[19,21,47].

2.2. 化学反応制御

RDSE を化学反応制御に応用する試みは理論・実験の両面から活発に行われている[20,22,24,28,48-51]. 一般に光化学反応は, 複数のポテンシャル面が関与する複雑な化学的過程である. 各ポテンシャル面は, 電子状態が異なるため異なる分極率を持ち, RDSE によるシフトの大きさが異なる. このシフト量の違いを利用することで反応制御が可能となる. 以下, 制御機構について簡単に説明する.

簡単のため二原子分子 AB の光解離を例として取り上げる. ここでは, 図 3a のような三つの透熱ポテンシャル曲線 (0: 基底状態; 1: 第一励起状態; 2: 第二励起状態) を考える. 通常, 透熱表現は, 非断熱相互作用をゼロにするユニタリ変換を用いて断熱表現 (電子ハミルトニアンの固有状態) から得られる[52,53]. 図のように, 状態 1 はポテンシャルの井戸を持つが, 状態 2 は完全に反発的であり, ある核間距離 (R) でこの二つの状態のポテンシャル曲線は交差する. 解離極限で状態 0 と 2 は A+B につながり, 状態 1 は A+B*

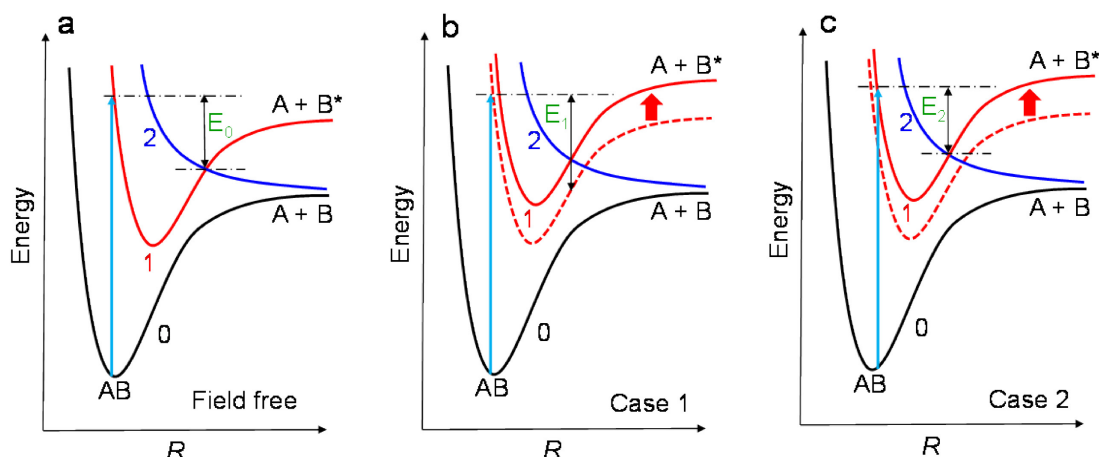


図 3: RDSE に基づく反応制御機構: (a) field free; (b) 励起パルスにより状態 1 上に生成した波束が交差点に到達する直前に制御パルスを照射し, 状態 1 のポテンシャルを上げる (case 1); (c) 励起パルスと制御パルスを同時に照射し, 状態 1 のポテンシャルを上げる (case 2). E_0 , E_1 , E_2 は波束が交差点で持ち得る運動エネルギーで, $E_2 < E_0 < E_1$ が成り立つ.

につながる. ここで, B と B* はそれぞれ spin-orbit の基底, 励起状態である. また, 状態 0-2 の分極率は負でその絶対値は状態 1 が最大とする. このような分子の例として IBr[48]がある. 最初, 分子 AB は状態 0 の振動基底状態にあるとする. これにレーザーを照射し状態 1 に励起すると, その後分子が辿る経路は (分子が解離に必要なエネルギーを持っていると仮定すれば) 次の二つのいずれかである: (i) 交差点を断熱的に通過して A+B に至る; (ii) 交差点を非断熱 (あるいは透熱) 的に通過して A+B* に至る. 経路 (i), (ii) の分岐比は, 交差点における二状態間の遷移確率 P によって決まる. Landau-Zener 公式[54-56]によれば, これは

$$P = \exp \left[\frac{-2\pi V_{12}^2}{v \partial_R (V_1(R) - V_2(R))} \right] \quad (6)$$

で与えられる. ここで, v は交差点での R の速度, V_1 , V_2 はそれぞれ状態 1, 2 のポテンシャル, V_{12} は状態 1, 2 間の透熱カップリングである. この式は P が V_{12} , v , および交差点での二つのポテンシャルの傾きの差で決まることを示している. 制御パルスを照射すると, 各ポテンシャルの (分極率の違いによる) シフト量が異なるため交差点が上下に移動する. あるいは, 励起された波束のポテンシャル上の位置が上下する. よって, 交差点を通過する波束の速度 (v) が変化し, その結

果 P も変化する. RDSE に基づく反応制御の原理は概ね以上であるが, 電子励起パルスと制御パルスの時間差により主に二つのケースがある.

まず最初に, 励起パルスにより状態 1 のポテンシャル上に生成した波束が交差点に到達する直前に制御パルスを作用させるケース (case 1) について述べる. 図 3b に制御パルスにより状態 1 のポテンシャルが上方に移動し, それに伴って交差点も上方に移動する様子を示す. ここでは簡単のため, 波束の中心位置が新しくできる交差点に一致したときに制御パルスを作用させて瞬時に状態 1 のポテンシャルがシフトするものとする. すると, 波束が新しい交差点で持ち得る運動エネルギー (E_1) は, 電場ゼロのときのそれ (E_0) よりも大きくなる. よって, この場合電場ゼロのときよりも交差点における波束の速度が速くなり, 透熱的に通過する確率が増大する結果 B* チャンネルの分岐比が増すことになる.

次に, 励起パルスと制御パルスをほぼ同時に作用させるケース (case 2) では, ポテンシャルシフトの様子は図 3c のように case 1 と同じと考えてよい. しかし波束が新しい交差点で持ち得る運動エネルギー (E_2) は電場ゼロのときのそれ (E_0) よりも小さくなり, 交差点をより遅い速度で通過する. その結果, 交差点を断熱的に通過する確率が高まり, B チャンネルの分岐比が増す.

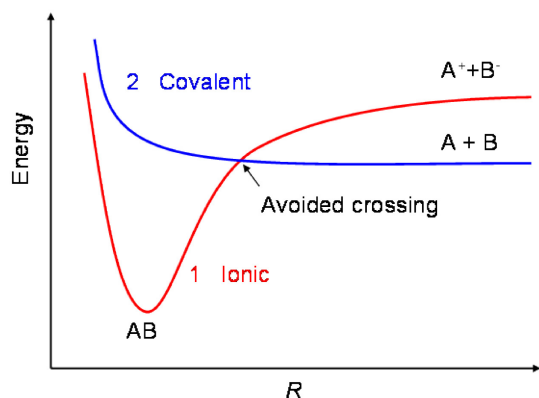


図 4: アルカリハライド分子の透熱ポテンシャル.

最近では, RDSE を多原子分子の反応制御へ拡張する考えもある[49]. しかし, 多くの電子励起状態が関与し, かつ核の運動の自由度が急激に増大するため制御は格段に困難になると予想される. 一方, 共鳴遷移による光誘起ポテンシャルと高強度短パルスレーザーによる RDSE を組み合わせて, 多原子分子の光解離経路の分岐比を制御した研究成果が既に報告されており[50,51]注目に値する.

3. DDSE による量子制御

DDSE による量子制御研究[12-18]については, RDSE によるそれ[19-51]と比べてまだ報告は多くない. 一般に, dipole 相互作用による DSE が優勢となるのは, E 状態間の遷移双極子モーメントが大きく dipole 遷移の detuning が小さい場合と考えられる. しかしながら, (detuning の大きい)

数サイクル非共鳴短パルスレーザーを用いることで, 有効な制御が可能となることがある. 現在まで, DDSE を量子制御に用いた研究例は理論研究に限られ, また対象としても NaI 等のアルカリハライド分子の光解離に限られている. 図 4 にアルカリハライド分子の透熱表現での基底(1)および励起状態(2)のポテンシャル曲線を示す. 基底状態ポテンシャルは束縛的でイオン性であり, 励起状態は反発的で共有結合性である. 二つのポテンシャル曲線は, ある核間距離で交差する. もし断熱ポテンシャルを描けば, この交差点は電子状態の対称性が同じであるため擬交差 (avoided crossing) となる. アルカリハライド分子ではイオン性の基底状態が大きな永久双極子モーメントを持ち, DDSE によるポテンシャルのシフト量には基底状態と励起状態で大きな差が生じる. それ故, これを量子制御に利用することが可能となる. 以下, 本節ではこの制御の機構を簡単に説明した後, 最近筆者らが提案した制御法についてやや詳しく解説する.

3.1. 制御機構

最初に系は状態 1 の振動基底状態にあるとする. これを励起パルスにより状態 2 に上げると波束が生成し, ポテンシャルの坂を下って交差点を通過する. 波束は交差点においてある割合で状態 1 と状態 2 に分岐する. ここでは, この分岐比を制御パルスにより意図的に変化させるを試みる. 分岐比は主に以下の三つの要素で決ま

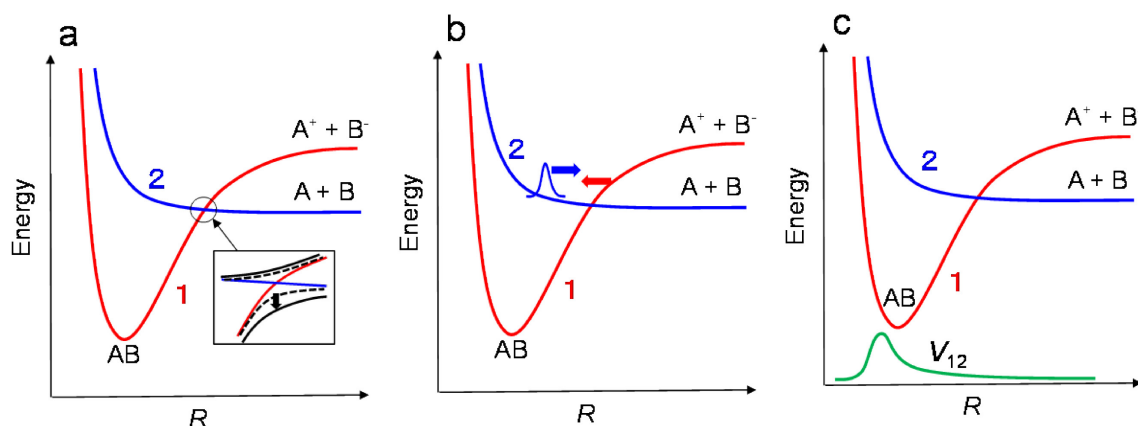


図 5: DDSE に基づく反応制御機構: (a) 交差点での断熱エネルギー差. 赤青実線: 透熱ポテンシャル 1, 2. 黒破線: 変化前の断熱ポテンシャル. 黒実線: 変化後の断熱ポテンシャル; (b) 交差点での波束の速度; (c) 透熱カップリング V_{12} の R 依存性.

る: (i) 交差点における断熱ポテンシャルのエネルギー差[12]; (ii) 交差点における波束の速度[13,14,17]; (iii) 透熱カップリングの位置依存性[14,17,18]. 普通これらは複合的に効果を及ぼすが, それぞれについて以下に説明する.

まず(i)の交差点でのエネルギー差を変化させるには, 励起パルスによって生成した状態2上の波束が交差点を通過する時刻とほぼ同時に数サイクル短パルスレーザーを照射する. 二つのポテンシャルは双極子モーメントの大きさに顕著な差があるため, 交差点において断熱ポテンシャルのエネルギー差も変化する. もし図 5a に示すように, 制御パルスの最初の半サイクルでエネルギー差が増大すれば, 非断熱遷移確率が減少し, 状態1の分岐比が増す結果となる. これは, 式(6)の P において, 透熱カップリング V_{12} が大きくなることと同じである. なおこの効果は, 前節でははっきりと指摘しなかったが, RDSE においてもあり得ると考えられる.

(ii)の交差点における波束の速度を変化させるには複数の方法がある. まず, 励起パルスと制御パルスをほぼ同時に照射し, 状態1のポテンシャルを下方にシフトさせることで状態2上に生成する波束の位置を下げる. すると, 交差点を通過する波束の速度はより遅くなり, 断熱的な通過が優勢となって状態1の分岐比が増す. また, 制御パルスによる二つのポテンシャルのシフト量が異なるために交差点は左右に移動するが, パルスの時刻と位相を調節することで, 交差点付近に到達した波束に対する交差点移動の相対速度を変化させることができる. 図 5b に示すように, 右向きに進む波束に対して交差点が左に移動すれば, 波束は交差点が静止している時より大きな速度で通過することになり, 透熱的な通過が優勢となって状態2の分岐比が増す. 逆に交差点が右に, すなわち波束と同方向に移動すれば, 状態1の分岐比が増すことになる.

最後に(iii)について説明する. 図 5c に示すように, 透熱カップリング V_{12} の値は核間距離依存性が強く, しかも最大値はポテンシャルの交差点ではなく, 平衡核間距離付近に位置する. 二状態間の遷移はエネルギー保存則から交差点で起こるが, 制御パルスによるポテンシャルシフトに

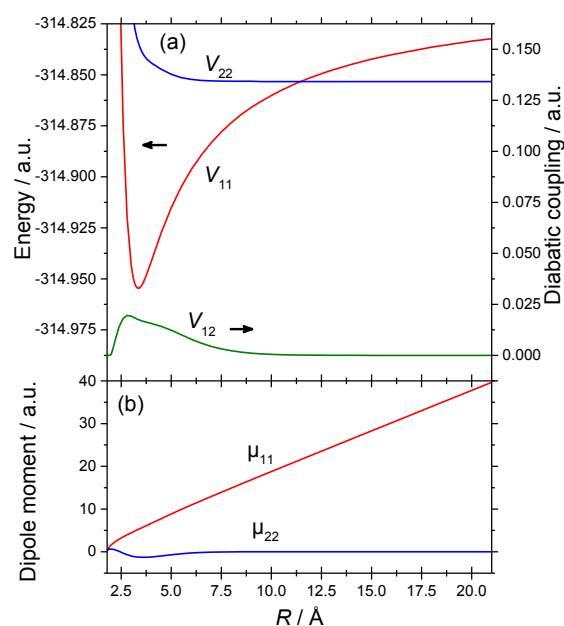


図 6: CsI 分子の (a) 透熱ポテンシャル; (b) 双極子モーメント.

よって交差点を動かすことで, V_{12} の核間距離依存性により遷移確率を変化させることができる. もちろんこの効果は, 上の (i), (ii) の効果と同時に作用すると考えられるが, これを積極的に利用することで新たな制御の可能性が生まれる. 次節では, 筆者らの最近の研究を紹介し, この効果についてさらに詳しく述べる.

3.2. 透熱カップリングの核間距離依存性と制御への応用

最近, 筆者らは透熱カップリング V_{12} の核間距離依存性を積極的に利用した制御法を提案し, これをヨウ化セシウム(CsI)分子の同位体選択的光解離に応用した. ここではその結果についてやや詳しく述べる.

3.2.1. ポテンシャルと双極子モーメント

図 6a, 6b に量子化学的に求めた CsI 分子の透熱ポテンシャル曲線と双極子モーメントをそれぞれ示す[18,57]. ここでの断熱-透熱変換は, 断熱表現での遷移双極子モーメント μ_{12} をゼロにするユニタリー変換を用いている[14,58,59]. よって, この透熱表現を用いれば, 双極子遷移を考慮する必要がなくなる. 図 6a のように, 二つのポテンシャル V_{11} , V_{22} は $R=11\text{\AA}$ 付近で交差する. 透熱カップリング V_{12} は

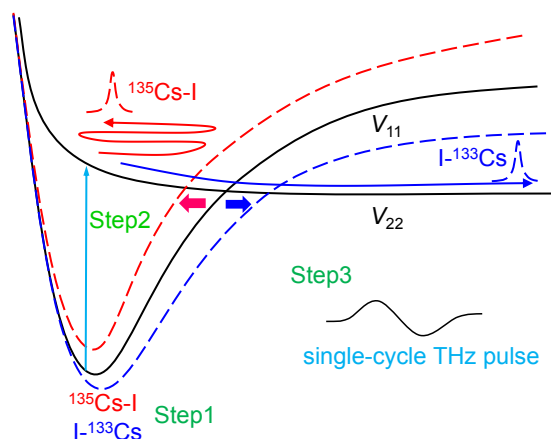


図 7: 時間的な同位体選択的光解離の模式図

$R = 3\text{\AA}$ 付近で最大値をとり、ポテンシャルの交差点ではほぼゼロとなる。 V_{12} は二状態間の結合の強さを表し、式 (6) よりこれが大きい (小さい) とき、透熱表現での状態 1, 2 間の遷移確率が大きく (小さく) なる。ただし、エネルギー保存則により遷移は交差点でのみ起こり得るため、交差点を移動させることで遷移確率を変えられる。図 6b のように、断熱表現での双極子モーメント μ_{11} は R にほぼ比例する形で増加するが、一方 μ_{22} はゼロに近い値をとる。これは、すでに述べたようにポテンシャル V_{11} , V_{22} がそれぞれイオン性、共有結合性であることによる。

3.2.2. 応用例

V_{12} の核間距離依存性を利用した制御のシナリオにはいくつかあり得る。ここでは CsI 分子を用いて、次のような三段階からなる時間的な同位体選択的光解離を考えてみる。step1: 適当な制御パルスにより ^{133}CsI と ^{135}CsI を逆向きに配向させる; step2: 配向した分子を励起パルスにより V_{11} から V_{22} へ上げる; step3: 制御のための単一サイクル THz パルスを作用させる。なおここでは、分子回転はフリーズし、パルス電場の偏光方向と分子軸は平行であると仮定する。

図 7 にこのスキームを模式的に示す。step1 の二種の同位体分子の逆向き配向は、質量差に起因する回転周期の微妙な差を利用することで可能となる。ただしここでは、分子配向の詳しいメカニズムについては議論しない。step2 では、 V_{11} 上の振動基底状態にある逆向き配向した同位

体分子の集団に紫外励起パルスを照射する。すると、 V_{22} 上に波束が生成し、それらはポテンシャルの坂を下り始める。step3 では、 V_{22} 上の波束の生成とほぼ同時に単一サイクル THz パルスを照射する。このとき、同位体の種類が異なると双極子モーメントが逆向きになっているため、最初の半サイクルで一方の同位体分子 (^{135}CsI とする) の V_{11} は上方へ (赤破線)、他方 (^{133}CsI とする) は下方へ (青破線) シフトする。同時に交差点はそれぞれ左右に移動する。図 6a に示したように透熱カップリング V_{12} は平衡核間距離付近で最大値を取るから、 ^{135}CsI では V_{22} から V_{11} への波束の遷移が重要となり、図のようにポテンシャル井戸内に波束が捕えられ (赤矢印)、一方 ^{133}CsI の波束は、交差点をそのまま通過して解離へ向かう (青矢印) ことが期待される。THz パルスの後半のサイクルが作用すると、今度は二つの同位体分子で V_{11} の位置が逆転し ^{135}CsI の波束も解離へ向かうことになる。その結果、最終的にはともに解離することになるが、このシナリオでは時間的な同位体分離が成立しているといえる。

3.2.3. THz パルスによる波束の時間発展

二つのポテンシャル上での波束の運動を記述する時間依存 Schrödinger 方程式は、行列形式を用いて、

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathbf{H} \Psi, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} \quad (7)$$

と表せる。ここで、 ψ_1 , ψ_2 はそれぞれ波束のポテンシャル V_{11} , V_{22} 上への射影であり、Hamiltonian 行列は

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = -\frac{1}{2m} \mathbf{I} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{V} \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 m は換算質量、 $\mathbf{I}$ は 2x2 単位行列、 $\mathbf{V}$ はポテンシャル行列であり、

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_{11} - \mu_{11}\epsilon(t) & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} - \mu_{22}\epsilon(t) \end{pmatrix} \quad (9)$$

で与えられる。対角項中の $\epsilon(t)$ は電場である。透熱表現における遷移双極子モーメントは定義によりゼロとなるため、非対角項は透熱カップリング V_{12} のみとなる。式 (7) を split-operator 法 [60,61] により数値的に積分することにより波束の時間発展を求めることができる：

$$\Psi(t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{iV\Delta t}{2}\right)\exp(-iT\Delta t) \times \exp\left(-\frac{iV\Delta t}{2}\right)\Psi(t) + O(\Delta t^3). \quad (10)$$

式(10)の数値積分では、高速 Fourier 変換法を用いて運動量と座標の二表現間の変換を効率的に行うことで、運動量演算子の作用を計算する。ポテンシャル行列の指数関数については、対角化せずに透熱表現を直接用いる方法[62,63]を採用する。

電場には次のような THz パルスを用いる：

$$\varepsilon(t) = Ae(t)\sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right). \quad (11)$$

ここで、 A はピーク強度、 T はパルスの全時間、 $e(t)$ は envelope 関数であり、

$$e(t) = \sin^2\left(\frac{\pi t}{T}\right) \quad (12)$$

とする。

ポテンシャル V_{11} の振動波動関数を Fourier grid Hamiltonian 法[64]によって求め、その基底状態をそのまま V_{22} 上の同じ位置に置いて時刻ゼロでの初期波束とする。すなわち、簡単のため本計算には最初の励起パルスによる過程は含まれない。

3.2.4. 数値計算の結果

ここでは、前節の計算手法に従って得られた数値計算の結果を簡単に紹介する。まず、解離確率の定義を与えておく。チャンネル i での解離確率 (P_i) は、十分大きなある核間距離 (R_f) で見積もられた確率流束 ($J_i(t)$) の時間的累積として与えられる。すなわち、

$$P_i = \int_0^\infty J_i(t) dt \quad (13)$$

と表せる。 $J_i(t)$ は波束のポテンシャル V_{ii} 上の成分 ψ_i を用いて $R=R_f$ で評価し、

$$J_i(t) = \frac{1}{m} \text{Im} \left[\psi_i^*(R, t) \frac{\partial \psi_i(R, t)}{\partial R} \right]_{R=R_f} \quad (14)$$

と書ける。この式で Im は虚数部分を意味する。本計算では、 $R_f = 35$ a.u. (18.5 Å) とする。

図 8a に ^{133}CsI と ^{135}CsI のポテンシャル V_{11} , V_{22} 上の累積流束 (J_1, J_2 , cumulative flux) を示す。ただし、THzパルスのパラメータとして $T =$

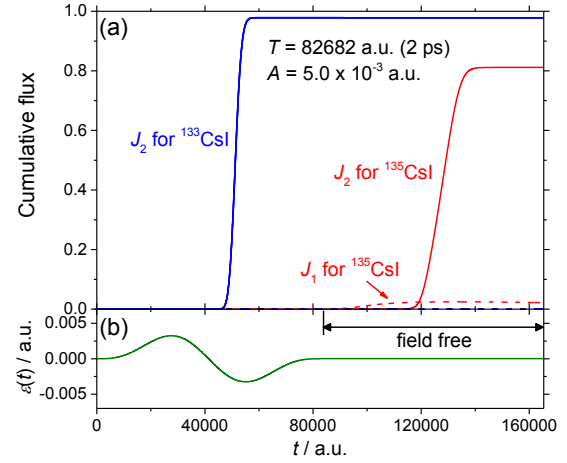


図 8: (a) ^{133}CsI (青)と ^{135}CsI (赤)のポテンシャル V_{11} , V_{22} 上の累積流束 J_1, J_2 ; (b) パルスパラメータが $T = 82682$ a.u. (2 ps), $A = 5.0 \times 10^{-3}$ a.u.であるときの THz パルスの波形. 後半の 2 ps は field free である。

82682 a.u. (2 ps), $A = 5.0 \times 10^{-3}$ a.u.としている。図 8b には照射する THz パルスの時間に依存する振幅を示す。パルスが作用する時間は $T = 82682$ a.u. (2 ps) であるが、ここではさらに同じ時間 field-free 条件下で波束を時間発展させている。図 8a に示されるように、 ^{133}CsI の V_{22} 上の累積流束 J_2 (青実線) が $t = 50000$ a.u. 付近で急激に立ち上がり、直ちに 1 に近い値に達している。一方、 ^{135}CsI の J_2 (赤実線) は約 80000 a.u. (2 ps) 遅れて立ち上がってくる。これらの結果は、以下のように波束の運動から説明される。

図 9 には、時間発展する波束 (上パネル) とポテンシャル (下パネル) のスナップショットを示す (2.55 ps まで)。 ^{133}CsI , ^{135}CsI の波束は $t = 0.36$ ps (図 9b) で大きな差は認められないが、 $t = 0.73$ ps (図 9c) では ^{135}CsI の波束はほとんど ψ_1 で進行速度が遅く、 ^{133}CsI のそれはほとんど ψ_2 でより速く進行している。 ^{135}CsI の波束は最初 ψ_2 であったが、図 9c の下パネルに示すように、 V_{11} の上方シフトのため小さい R で交差点に差し掛かる。その結果、 V_{12} が大きい値を持つ R で交差点を通過することになり、波束の大部分が ψ_2 から ψ_1 へ遷移する。一方、 $t = 0.73$ ps で ^{133}CsI の V_{11} は下方へ大きくシフトし、交差点も消滅しているため (図 9c 下パネル) ^{133}CsI の波束は ψ_2 のまま右へ進む。この波束は $t = 1.09$ ps

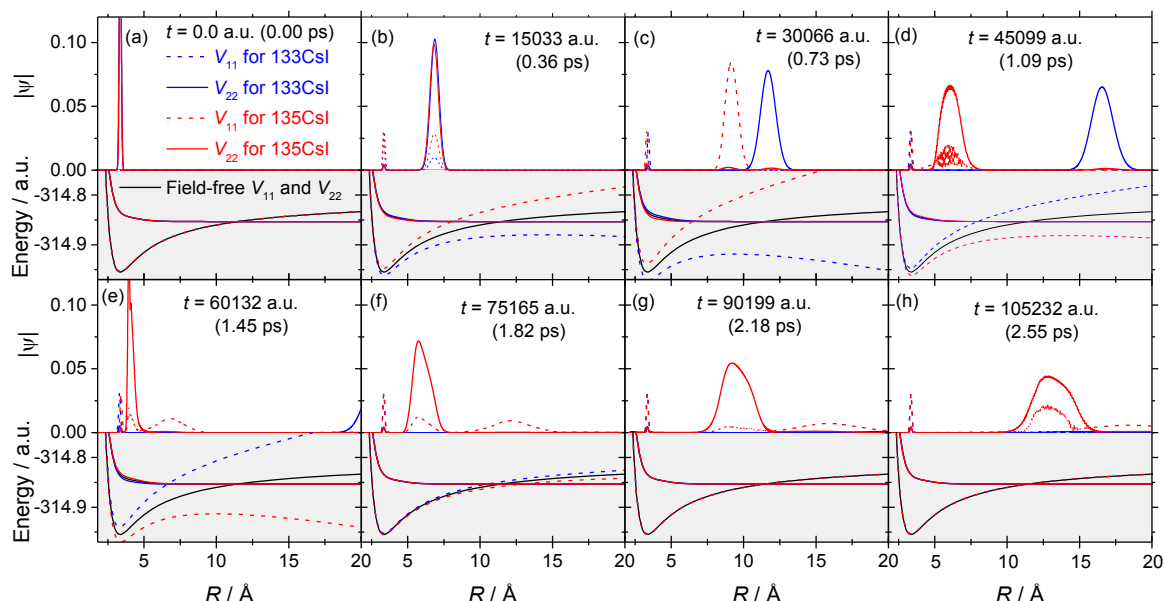


図 9: ^{133}CsI (青)と ^{135}CsI (赤)の波束(上パネル)とポテンシャル(下パネル)のスナップショット. 点線は ψ_1 と V_{11} を, 実線は ψ_2 と V_{22} を表す.

(図 9d)の時点でさらに右へ進行しているが, この時 THz パルスの後半のサイクルが作用しており, 既に二つの同位体分子の V_{11} のシフトが逆転している. すなわち, ^{133}CsI の波束は既に大きい R で交差点を通過したが, その点での V_{12} はゼロに近く, ψ_2 のまま影響を受けていない. ^{135}CsI の波束は $t=1.09$ ps で R が小さい領域に戻りつつあり, 再度交差点を通過した結果, ψ_1 の成分も見られる. $t=1.45$ ps (図 9e)では, ^{135}CsI の ψ_2 はほとんど元に戻ってきているが, 一方で ^{133}CsI はほとんど解離しているといえる. それ以降の時刻(図 9f-9h)では, ^{135}CsI の波束は一部 ψ_1 として V_{11} に捕えられるが, その他はゆっくりと解離へ向かう. 以上のように, CsI 分子を例として, DDSE を用いて時間的な同位体分離が制御可能であることを示すことができた.

4. まとめと今後の展望

本稿では DSE とその量子制御への応用について概説し, 筆者らの最近の研究についてもやや詳しく説明した. 最初に述べたように, 非共鳴 DSE はパルス強度により三つに分類され, その中で化学反応制御等への利用価値が最も高いと考えられる中強度 (nonperturbative) のパルスを用いる制御に着目した. この場合もさらに二つの極限があり, それらは dipole 極限と Raman 極限

と呼ばれる. 系のダイナミクスは dipole 極限では電場の瞬時の振動に追従するが, Raman 極限では電場の envelope に追従する. どちらの極限が重要になるかは, 永久双極子モーメント, 分極率, 電場強度の大きさで決まる. 現在まで, その容易さと有用性から, RDSE を量子制御に応用する研究が主であった. 一方, DDSE についても理論的に検討され有効性が示されてきたが, その対象はアルカリハライド分子に限られ, 制御パルスとしては数サイクルパルスレーザーを用いている. アルカリハライド分子では, 基底状態と第一励起状態のポテンシャル曲線が途中で交差しているため, 非断熱遷移過程の研究には格好の対象であり, 理論・実験の両面から数多くの研究が行われてきた. さらに, アルカリハライド分子では基底状態のポテンシャルがイオン性であり大きな双極子モーメントを持つ. 以上のような理由から, この分子が DDSE 研究の好対象であることがわかる. 筆者らは最近, 透熱カップリングが核間距離に強く依存する点に着目し, DDSE に基づく新たな量子制御法を提案した. この方法を CsI 分子に応用して数値計算を実施した結果, シングルサイクル THz パルスにより時間的な同位体分離が可能であることを示すことができた.

これまで述べたように, DDSE に基づく量子制御では, いくつかの制約から応用対象はアルカリ

ハライド分子に限られてきた。もし筆者らの方法を他の分子系に用いて制御を試みるならば、その系において二つの交差するポテンシャルの永久双極子モーメントに大きな差があり、透熱カップリングの核間距離依存性が顕著である必要がある。もちろんこのような系は多数存在すると思われるが、現時点では制御パルスの波長や対象となる分子系の制約から、応用範囲のより広いRDSEの方が制御には有利といわざるを得ない。しかしながら、最近のレーザー技術の目覚ましい発展、とりわけ THz 光の高強度化に関する実験技術の急速な進歩[65]は、上で示した数サイクル制御パルスの発生を可能とし、DDSE 研究に著しく貢献できる大きな可能性がある。近い将来、さらなる THz 技術の進展により、DSE ひいては量子制御研究全体が飛躍的に発展・展開してゆけば幸いである。

5. 謝辞

本稿で紹介した DDSE に基づく量子制御研究は、日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センターの横山啓一博士と赤木浩博士との共同研究として実施された。理論計算は、日本原子力研究開発機構システム科学研究センター、並びに自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの大型計算機を利用して実行された。

参考文献

- [1] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, Rev. Mod. Phys. **70**, 1003 (1998).
- [2] S. A. Rice and M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics* (Wiley, New York, 2000).
- [3] H. Stapelfeldt and T. Seideman, Rev. Mod. Phys. **75**, 543 (2003).
- [4] H. Rabitz, Science **299**, 525 (2003).
- [5] V. S. Letokhov, *Laser Control of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 2007).
- [6] M. Shapiro and P. Brumer, *Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [7] J. Stark, Ann. Phys. **348**, 965 (1914).
- [8] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [9] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1968).
- [10] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 2006).
- [11] W. T. Hill, III and C. H. Lee, *Light-Matter Interaction: Atoms and Molecules in External Fields and Nonlinear Optics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [12] Y.-C. Han, K.-J. Yuan, W.-H. Hu, and S.-L. Cong, J. Chem. Phys. **130**, 044308 (2009).
- [13] Y. Liu, Y. Liu, and Q. Gong, Phys. Rev. A **85**, 023406 (2012).
- [14] S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A **116**, 2644 (2012).
- [15] Y. Arasaki, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **138**, 161103 (2013).
- [16] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **141**, 234301 (2014).
- [17] S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **140**, 244115 (2014).
- [18] Y. Kurosaki, H. Akagi, and K. Yokoyama, Phys. Rev. A **90**, 043407 (2014).
- [19] J. G. Underwood, M. Spanner, M. Y. Ivanov, J. Mottershead, B. J. Sussman, A. Stolow, Phys. Rev. Lett. **90**, 223001 (2003).
- [20] B. J. Sussman, M. Y. Ivanov, A. Stolow, Phys. Rev. A **71**, 051401 (2005).
- [21] B. J. Sussman, J. G. Underwood, R. Lausten, M. Y. Ivanov, A. Stolow, Phys. Rev. A **73**, 053403 (2006).
- [22] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov, A. Stolow, Science **314**, 278 (2006).
- [23] W. A. Bryan, C. R. Calvert, R. B. King, G. R. A. J. Nemeth, J. D. Alexander, J. B. Greenwood, C. A. Froud, I. C. E. Turcu, E. Springate, W. R. Newell, and I. D. Williams, Phys. Rev. A **83**, 021406 (2011).

- [24] P. J. Bustard, G. Wu, R. Lausten, D. Townsend, I. A. Walmsley, A. Stolow, and B. J. Sussman, *Faraday Discuss.* **153**, 321 (2011).
- [25] D. Townsend, B. J. Sussman, A. Stolow, J. Phys. Chem. A **115**, 357 (2011).
- [26] B. J. Sussman, *Am. J. Phys.* **79**, 477 (2011).
- [27] P. J. Bustard, R. Lausten, and B. J. Sussman, *Phys. Rev. A* **86**, 053419 (2012).
- [28] A. Stolow, *Faraday Discuss.* **163**, 9 (2013).
- [29] L. Christensen, J. H. Nielsen, C. B. Brandt, C. B. Madsen, L. B. Madsen, C. S. Slater, A. Lauer, M. Brouard, M. P. Johansson, B. Shepperson, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 073005 (2014).
- [30] B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
- [31] T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **103**, 7887 (1996).
- [32] J. Ortigoso, M. Rodríguez, M. Gupta, and B. Friedrich, *J. Chem. Phys.* **110**, 3870 (1999).
- [33] M. Leibscher, I. Sh. Averbukh, and H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213001 (2003).
- [34] M. Spanner, E. A. Shapiro, and M. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 093001 (2004).
- [35] Y. Li, P. Liu, S. Zhao, Z. Zeng, R. Li, and Z. Xu, *Chem Phys. Lett.* **475**, 183 (2009).
- [36] J. Floß and I. Sh. Averbukh, *Phys. Rev. A* **86**, 021401 (2012).
- [37] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153902 (2001).
- [38] I.V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, P.W. Dooley, D.M. Rayner, D.M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233003 (2003).
- [39] K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, L43 (2004).
- [40] C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A* **73**, 053410 (2006).
- [41] C. Z. Bisgaard, M. D. Poulsen, E. Péronne, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 173004 (2004).
- [42] J. P. Cryan, P. H. Bucksbaum, and R. N. Coffee, *Phys. Rev. A* **80**, 063412 (2009).
- [43] M. Renard, E. Hertz, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher, *Phys. Rev. A* **72**, 025401 (2005).
- [44] S. Fleischer, I. Sh. Averbukh, and Y. Prior, *Phys. Rev. A* **74**, 041403 (2006).
- [45] T. Suzuki, Y. Sugawara, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 033603 (2008).
- [46] P. J. Bustard, R. Lausten, and B. J. Sussman, *Phys. Rev. A* **86**, 053419 (2012).
- [47] A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 013001 (2008).
- [48] C. Sanz-Sanz, G. W. Richings, and G. A. Worth, *Faraday Discuss.* **153**, 275 (2011).
- [49] A. Stolow, *Nature Chem.* **6**, 759 (2014).
- [50] M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. de Nalda, and L. Bañares, *Nature Chem.* **6**, 785 (2014).
- [51] I. R. Solá, J. González-Vázquez, R. de Nalda, and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13183 (2015).
- [52] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [53] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [54] C. Zener, *Proc. R. Soc. London A* **137**, 696 (1932).
- [55] L. D. Landau, *Phys. Z.* **2**, 46 (1932).
- [56] C. Wittig, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8428 (2005).
- [57] Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **128**, 024301 (2008).
- [58] H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem Phys.* **74**, 5802 (1981).
- [59] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, N. Balakrishnan, H. R. Sadeghpour, S. T. Cornett, and M. J. Cavagnero, *J. Chem Phys.* **113**, 1514 (2000).
- [60] M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- [61] M. D. Feit and J. A. Fleck, Jr., *J. Chem. Phys.* **80**, 2578 (1984).

- [62] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx, and P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. **174**, 504 (1990).
- [63] N. Balakrishnan, B. D. Ersy, H. R. Sadeghpour, S. T. Cornett, and M. J. Cavagnero, Phys. Rev. A **60**, 1407 (1999).
- [64] C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. **91**, 3571 (1989).
- [65] M. Tsubouchi, しょうとつ, **12**, 36 (2015).

2015 年度 役員・委員会

会長

高橋正彦（東北大学）

幹事

城丸春夫（首都大学東京）〔副会長〕

加藤太治（核融合科学研究所）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

運営委員

市村 淳（宇宙科学研究所）

鵜飼正敏（東京農工大学）

加藤太治（核融合科学研究所）

北島昌史（東京工業大学）

田沼 肇（首都大学東京）

長嶋泰之（東京理科大学）

中井陽一（理化学研究所）

渡邊 昇（東北大学）

石井邦和（奈良女子大学）

金井保之（理化学研究所）

木野康志（東北大学）

高口博志（広島大学）

河内宣之（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

城丸春夫（首都大学東京）

常置委員会

庶務委員会 委員長：渡邊 昇（東北大学）

編集委員会 委員長：中井陽一（理化学研究所）

行事委員会 委員長：加藤太治（核融合科学研究所）

広報渉外委員会 委員長：城丸春夫（首都大学東京）

顕彰委員会 委員長：鵜飼正敏（東京農工大学）

編集委員 岸本直樹, 北島昌史, 富田成夫, 中井陽一,
彦坂泰正, 日高宏, 間嶋拓也, 森林健悟



しょうとつ 第12巻 第4号（通巻 65号）

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2015

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2015 年 7 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>