

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アンモニア分子の反転振動に関する状態選別と分布制御
Title(English)	
著者(和文)	上野一樹
Author(English)	Kazuki Ueno
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12029号, 授与年月日:2021年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,石内 俊一,腰原 伸也,森 健彦,山崎 優一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12029号, Conferred date:2021/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

アンモニア分子の反転振動に関する 状態選別と分布制御

指導教員 大島 康裕 教授
副指導教員 山崎 優一 准教授

東京工業大学大学院 理学院 化学系 エネルギーコース

上野一樹

2021年1月

目次

第 1 章	序論	4
1.1	分子運動の制御と実空間観測	4
1.2	アンモニアの反転振動と反転振動波束の生成	5
1.3	本論文の目的と内容	11
第 2 章	分子偏向器の作成とその評価	14
2.1	シュタルク効果を利用した量子状態選別	14
2.1.1	本章で記述する研究の目的と、その構成	15
2.2	シュタルク効果を利用した量子状態選別器の原理	16
2.2.1	電場の用意	17
2.2.1.1	解析解を利用した電場の計算	17
2.3	作成したシミュレーションプログラムについて	17
2.3.0.1	偏向器形状と電場の決定	19
2.3.1	シミュレーション結果	21
2.3.1.1	分子偏向器中でのアンモニアの軌跡の結果	21
2.4	電極の設計と制作	25
2.4.0.1	偏向器の調整機構	25
2.4.0.2	印加電圧とその導入について	26
2.5	REMPI 実験のセットアップ	29
2.6	結果と考察	33
2.6.1	アンモニアの REMPI スペクトル	33
2.6.2	アンモニアに関する空間分布測定	38
2.6.3	偏光依存性	50
2.6.4	REMPI による量子状態の確認	51
2.7	まとめ	53
第 3 章	マイクロ波レーザー二重共鳴による分布移動の観測	54

3.1	分布移動と二重共鳴実験	54
3.1.1	本章の構成	55
3.2	マイクロ波光学部品の設計と制作	57
3.2.1	マイクロ波アンテナとミラーのシミュレーション	57
3.2.1.1	ガウスビーム法を利用したアンテナ、ミラーの設計	58
3.2.2	3D プリンターを利用したマイクロ波アンテナ、ミラーの作成	62
3.2.2.1	3D プリンターの選定	62
3.2.2.2	ホーンアンテナの設計	62
3.2.2.3	ホーンアンテナのモデリング	63
3.2.2.4	楕円ミラーの設計	63
3.2.2.5	楕円ミラーのモデリング	64
3.2.2.6	3D プリンターによる造形	64
3.2.3	自作したアンテナとミラーの評価実験	65
3.3	実験	66
3.4	結果と解析	69
3.4.1	利用するマイクロ波周波数の決定	69
3.4.2	マイクロ波を導入した際の空間プロファイル測定	70
3.4.3	マイクロ波のパルスタイミング依存性の測定	73
3.4.4	マイクロ波パルス長に対する依存性の測定	78
3.4.5	パルス長依存性の解析	82
3.5	考察	90
3.6	まとめ	91
第 4 章	総括	92
参考文献	95
付録 A	図面など	102
A.1	偏向器の図面	102
A.2	スキマーフランジの図面	104
A.3	アライメント治具	105
A.4	ホーンアンテナの図面	106
A.5	楕円ミラーの図面	109
A.5.1	ホーンアンテナの追加工	110
A.6	塗装の様子	112
A.7	テフロンフランジ図面	113

A.8	スリットの図面	114
A.9	マイクロ波導入のためのイオンレンズの改良	115
付録 B	ホーンアンテナチェック	119
付録 C	python プログラム	122
	C.0.0.1 軌跡計算のコードについて	122
C.1	偏向器中の飛行軌跡を計算した python スクリプト	123
C.2	計算結果を XY 平面に射影したエクセルシートを作成するための python ス クリプト	129

第 1 章

序論

1.1 分子運動の制御と実空間観測

分子運動を実空間の情報として観測することは、分子を記述する波動関数の空間形状を直接的に観測することにほかならず、ひいては化学反応が進行していく様子を捉えることにつながるため、近年盛んに研究が行われている [1, 2]。分子運動、特に 3 次元構造が時間とともに変化していく様子を観測するためには、分子の波動関数を制御した測定が必要となる。分子の量子状態を直接制御し運動のコントロールに結びつけることを目指した研究は、コヒーレント制御と呼ばれる [3]。コヒーレント制御された系では、分子の状態はいくつかの固有状態が混ざりあった量子波束の形態を取る。量子波束とは固有状態を電磁波などで線形結合させた状態であり、線形結合の係数が各固有状態の分布と位相を示す。電磁波の照射を受けると係数自体に変化が起これ、照射後では係数が固定されるが、固有関数自体の時間依存位相項のために波束は時間発展する。電磁波を用いて、波束の展開係数を制御することで分子運動を自在に操ることが可能となると期待される。

生成した量子波束は、ピコ秒からアト秒スケールの実時空間測定によってありのままの姿を明らかにできる。分子運動のうち、回転運動に対する時空間測定はこれまで数多く行われてきた [4-7]。観測手法としては、フェムト秒パルスレーザーによるクーロン爆発イメージング法が主に用いられてきている [8, 9]。この手法は、強力な光電場を用いて分子から多数の電子を取り去る事による瞬間的なイオン化と、それに引き続く解離で生じたフラグメントイオンを観測する手法である。二原子分子の場合、フラグメントイオンは分子軸の方向へ飛散していく axial - recoil 近似が適応可能であり、生じたフラグメントイオンを観測することで分子軸の方向を特定できるため、回転運動によって分子軸分布が時々刻々と変化する様を観測することが可能となる [10, 11]。分子回転波束の生成もまた、フェムト秒パルスレーザーの利用により実現可能であり、複数のフェムト秒パルスを用いた回転波束成形などのコヒーレント制御実験も行われてきている [12, 13]。

一方で、分子振動や化学反応の実時空間測定の数はいくつか少なく、もっぱら分光学的手法による研究が行われてきた。分光測定の利点は検出感度と選択性である。適切な光学遷移を利用することによって、分子の構造変化によって生じたスペクトルの変化を観測することができる [14]。実験によって得られるスペクトルは、分子の量子準位間の遷移周波数に対応しており、分子構造に関する情報が直接得られる訳ではない。特に、多原子分子の場合は、1次元のスペクトルと多次元の構造パラメーターを一意に対応付けることは本質的に不可能である。実測データを解析し、分子構造の情報を得るためには、理論化学計算などの支援が必要となる [15]。つまり、計算で得られた構造と遷移周波数の対応関係を、実験で得られた遷移周波数の情報と比較対照することで、初めて分子構造の時間発展について議論が可能となる。分光実験では困難な分子構造の変化を実空間の情報として直接捉えることが強く求められてきたが、これまで実空間での波束の測定を実現した例は限られていた [16]。ごく最近、フェムト秒時間分解電子線回折や X線回折を用いて分子構造を時間分解観測した結果が報告されるようになった [17–19]。振動波束の実空間観測は、現在、物理化学分野における最重要課題の1つと位置づけられる。

1.2 アンモニアの反転振動と反転振動波束の生成

アンモニアは、窒素と水素からなる三角錐形の最も基本的な多原子分子の一つである。また、この分子は特異的な大振幅振動である反転振動を有することでもよく知られている [20]。図 1.2.1 に、電子基底状態におけるアンモニア分子の反転振動のポテンシャルエネルギー曲線とエネルギー準位を示す。横軸は反転振動の振動座標 q で、縦軸はエネルギーを示す。反転振動座標の左右は、アンモニアの上下の向きと対応しており、古典的には反転振動座標に沿って上下の形状が入れ替わることに相当する。反転振動の量子状態は以下のように、まとめられる [21]。窒素から水素が作る底面に対して、上向きの三角錐を示す構造に局在化した波動関数 $|U\rangle$ と下向きの構造に局在した波動関数 $|D\rangle$ は両者の間に相互作用が存在しない場合はエネルギーが等しく縮退する。電子基底状態のアンモニアでは、平面構造ではエネルギーが増加するため、反転振動座標の中心にはエネルギー障壁がある。この障壁が比較的低いために、局在した2つの波動関数はトンネル効果によって混じり合うことが可能で、固有状態としては対称・半対称のペアとなり、縮退が解ける。この現象は反転分裂と呼ばれ、広く物理化学の教科書などで取り上げられている [22, 23]。こうしてできたペアの間のエネルギー差は、約 0.8 cm^{-1} である。本論文では、反転分裂の2つの量子固有状態を、反転振動モード ν_2 の振動量子数 ν_2 に、対称性の情報を付与して $|\nu_2 = 0\pm\rangle$ のように表記する。また、回転状態 J, K の情報も同時に列挙する場合は、 $|0\pm, J, |K\rangle$ のように表記する。この時、 $|0\pm\rangle$ は、 $|U\rangle$ と $|D\rangle$ を用いて、

$$\begin{aligned} |0+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|U\rangle + |D\rangle) \\ |0-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|U\rangle + |D\rangle) \end{aligned} \quad (\text{式 1.2.1})$$

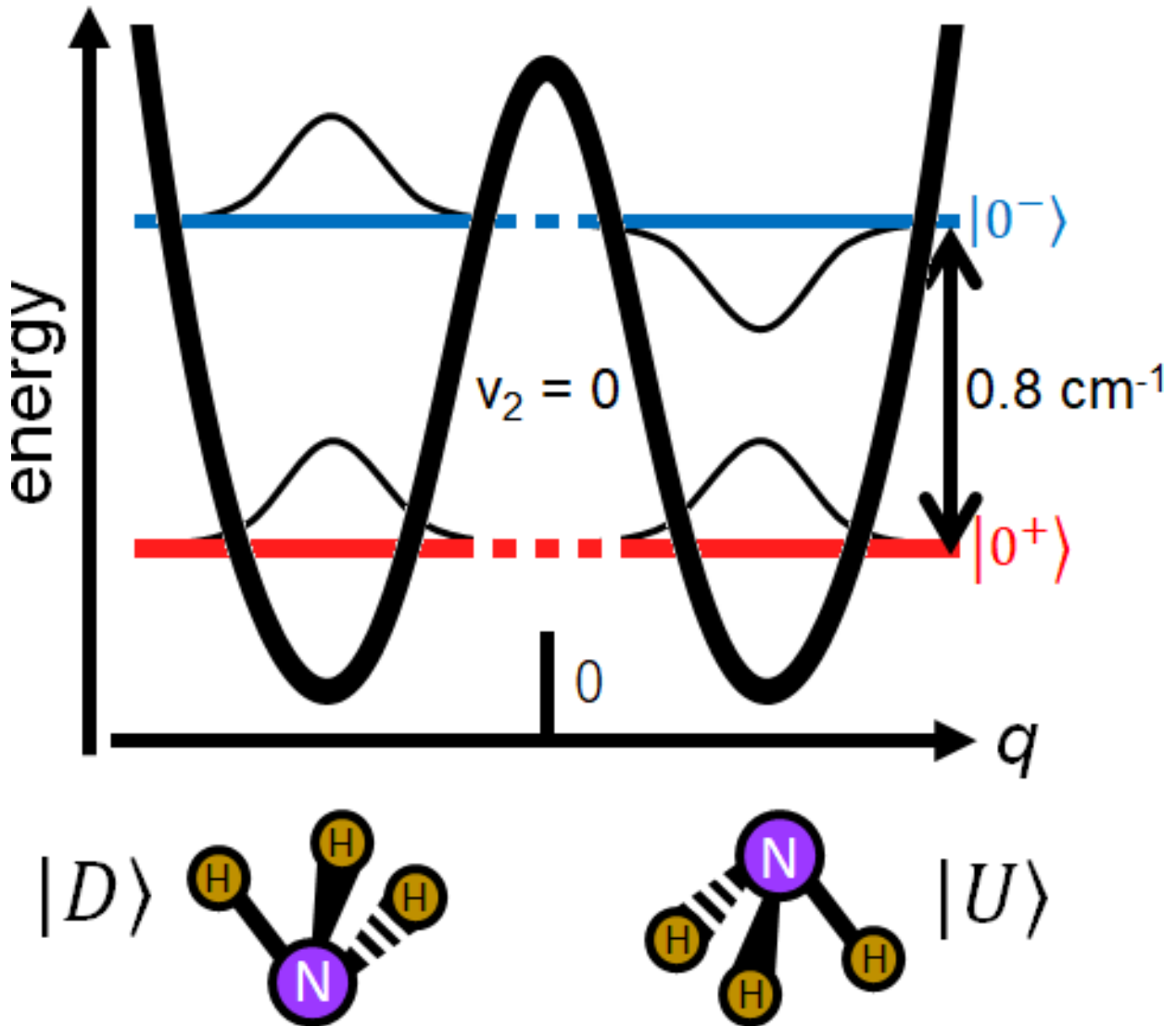


図 1.2.1: アンモニアの反転振動のエネルギースキームの模式図。 $|0^+\rangle$ 、 $|0^-\rangle$ は反転振動状態の量子数が 0 で、その反転振動の対称性が対称 $|0^+\rangle$ か反対称 $|0^-\rangle$ かを示している。

と記述される。マイクロ波を照射して 2 つの量子状態を結合することにより、時間発展する反転振動波束が生成される。

生成した波束に対する存在確率分布は反転振動座標 q 方向に振動するが、中心にあるエネルギー障壁の付近では存在確率がない。電子励起状態では平面構造が再安定構造となるため一般的な調和振動子のような振動構造をとる。そのため、電子励起状態の反転振動ではトンネル効果による分裂は現れない。以上のように、電子基底状態のアンモニア分子は結合角が反転する大振幅振動を持つ。このような、大きな角度変化を伴う傘反転の振動運動であれば、イメージング計測によって量子波束を捉えることができると着想し、アンモニアの反転振動を実空間観測の対象として選択した。

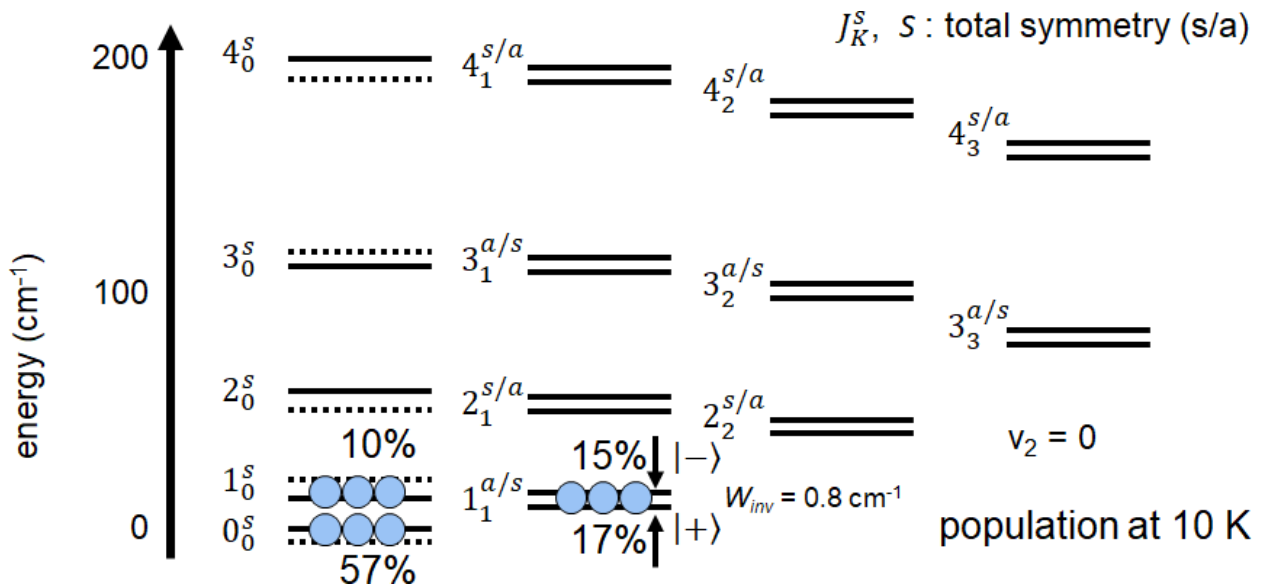


図 1.2.2: アンモニアの電子基底状態における反転振動と分子回転のエネルギーダイアグラム。10 K におけるアンモニアの分布も示す。回転量子数 (J)、分子軸への角運動量の射影成分 (K)、反転振動の対称性 (s) を組み合わせて回転振動状態を示している。

図 1.2.2 に、反転振動と分子回転のエネルギーダイアグラムを示す [24]。 $K=0$ の準位では、反転分裂の一方の成分がスピン統計重率がゼロとなるため、存在しない。 $|K| > 0$ の準位では、各 $|J, K\rangle$ の組ごとに反転振動の組が存在し、それぞれわずかに異なったトンネル分裂をもつ。つまり、ある $|J, K\rangle$ における反転振動波束を生成させる際には、他の振動・回転状態は反転振動しない成分となり、観測の支障になることが予想される。

反転振動に共鳴するマイクロ波が起こすラビ振動によって、2つの状態が結合し分布移動が起こる [25]。図 1.2.3 にこの様子を図示した。電磁波の照射を受けると、分子は双極子モーメント μ と電場の大きさ E で決まるラビ周波数 $\Omega = \mu E / \hbar$ で準位間の分布振動を起こす。 $|0+\rangle$ および $|0-\rangle$ の係数を C_+ 、 C_- とおくとラビ振動下における係数同士の関係は微分方程式で表現され、

$$\frac{dC_{\pm}}{d\tau} = \frac{i\Omega}{2} C_{\mp} \tag{式 1.2.2}$$

となる [26]。 τ は、マイクロ波が照射されている時間を表す。時間原点 $\tau = 0$ において $|0+\rangle$ であるアンモニアは、

$$\begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{C_+} \tag{式 1.2.3}$$

と表現でき、この条件のもとで式 1.2.2 を解くと、

$$\begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\Omega\tau}{2}} + e^{-\frac{i\Omega\tau}{2}} \\ e^{\frac{i\Omega\tau}{2}} - e^{-\frac{i\Omega\tau}{2}} \end{pmatrix}_{C_+} \quad (\text{式 1.2.4})$$

を得る。同様にして、時間原点 $\tau=0$ において $|0-\rangle$ であるアンモニアについて、式 1.2.2 を解くと、

$$\begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\Omega\tau}{2}} - e^{-\frac{i\Omega\tau}{2}} \\ e^{\frac{i\Omega\tau}{2}} + e^{-\frac{i\Omega\tau}{2}} \end{pmatrix}_{C_-} \quad (\text{式 1.2.5})$$

となる。 C_+ と C_- の絶対値が等しく、分布が等量になる条件は $\pi/2$ パルスや $3\pi/2$ パルス条件と呼ばれる。 $\pi/2$ の条件における式 1.2.4 と式 1.2.5 は、

$$\begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}_{C_+} \quad (\text{式 1.2.6})$$

$$\begin{pmatrix} C_+ \\ C_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}_{C_-} \quad (\text{式 1.2.7})$$

となり、互いに逆位相となる。 $\pi/2$ パルスの条件はマイクロ波の強度と作用時間で決まる。図 1.2.3 に、ラビ振動による分布移動の様子を $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ からなる 2 準位系について示した。ラビ振動が 2 準位系の下準位から開始した場合と上準位から開始した場合を比較すると、互いに半周期異なることが、図からも示される。

反転振動の振動波束は、マイクロ波の作用時間を τ 、時刻を t とすると、

$$\Psi_{|0\pm\rangle}(\tau, t) = C_+(\tau) |0+\rangle + C_-(\tau) |0-\rangle e^{-iW_{inv}t} \quad (\text{式 1.2.8})$$

で表現される。ここで、 W_{inv} は準位間のエネルギー差を示す。 $\pi/2$ パルスにおける反転振動波束は、

$$\Psi_{|0\pm\rangle}(\tau, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} |0+\rangle + \frac{\pm i}{\sqrt{2}} |0-\rangle e^{-iW_{inv}t} \quad (\text{式 1.2.9})$$

である。式 1.2.1 から $|0\pm\rangle = (\pm|U\rangle + |D\rangle)/\sqrt{2}$ で書き換えると、

$$\begin{aligned} \Psi_{|0\pm\rangle}(\tau, t) &= \left\{ (|U\rangle + |D\rangle) \pm i(\pm|U\rangle + |D\rangle) e^{-iW_{inv}t} \right\} / 2 \\ &= \left\{ (1 \mp i e^{-iW_{inv}t}) |U\rangle + (1 \pm i e^{-iW_{inv}t}) |D\rangle \right\} / 2 \end{aligned} \quad (\text{式 1.2.10})$$

となる。表 1.2.1 に、 $\Psi_{|0\pm\rangle}(\tau, t)$ の時間依存性を示す。 $|0+\rangle$ および $|0-\rangle$ から生成される反転振動波束は、互いに逆位相の関係になるため、 $|U\rangle$ または $|D\rangle$ に分布が偏る $T/4$ または $3T/4$ のタイミングにおいて、分布が逆位相となることが確認できる。

図 1.2.4 に、反転振動波束が反転振動座標 q 上を時間発展する様子を示す。表 1.2.1 の結果より、 $|0+\rangle$ から作られた振動波束が $|U\rangle$ となる際、 $|0-\rangle$ から作られた振動波束は $|D\rangle$ となる。したがって、 $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ が等量存在する空間にマイクロ波を照射すると、 $|U\rangle$ と $|D\rangle$ が常に等量存在する状態になる。

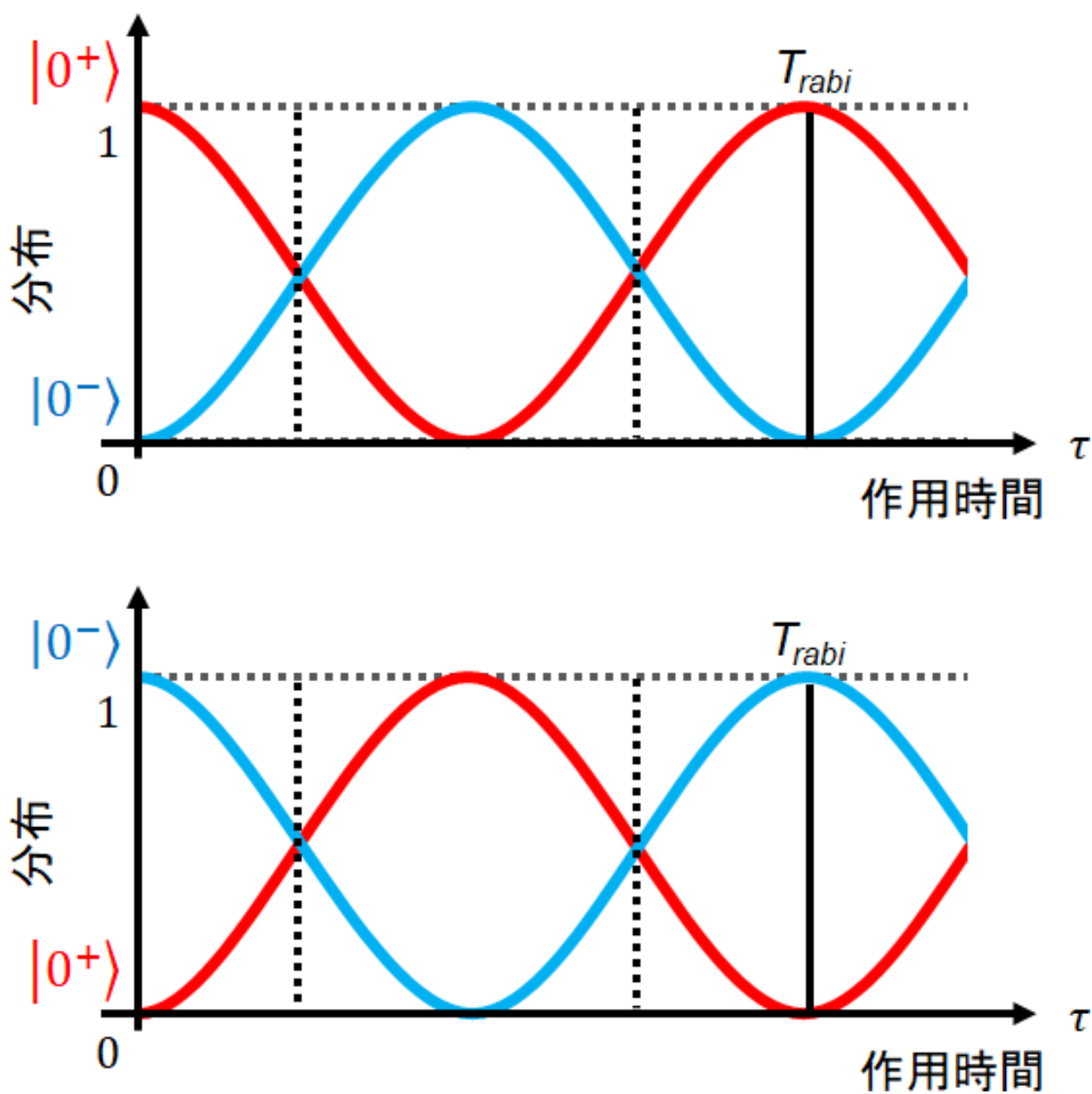


図 1.2.3: $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ からなる 2 準位系に対するラビ振動の模式図。上段は $|0+\rangle$ を始状態とした場合の分布変化を示し、下段は $|0-\rangle$ を始状態とした場合の分布変化を示す。 T_{rabi} はラビ振動の周期を示す。始状態が異なる場合、位相の混ざり方が半周期分ずれる。縦の点線は、 $\pi/2$ パルスや $3\pi/2$ パルス条件のタイミングを示す。

$t =$		0	$T/4$	$T/2$	$3T/4$
$\Psi_{ 0+\rangle}$	$ U\rangle$	$(-1+i)/2$	0	$(-1-i)/2$	-1
	$ D\rangle$	$(1+i)/2$	1	$(1-i)/2$	0
$\Psi_{ 0-\rangle}$	$ U\rangle$	$(-1-i)/2$	-1	$(-1+i)/2$	0
	$ D\rangle$	$(1-i)/2$	0	$(1+i)/2$	+1

表 1.2.1: 始状態が異なる反転振動波束が時間発展する際の $|U\rangle$ および $|D\rangle$ の係数変化を反転振動周期ごとに計算した結果。 T は反転振動周期を示す。

反転振動の周波数 W_{inv} は $0.8 \text{ cm}^{-1} = 24 \text{ GHz}$ である。一方で、ラビ振動は、30 mW のマイクロ波を直径 5 cm に集光した際の光電場強度 75 V/m に対しては、アンモニアの双極子モーメント $\mu = 1.44 \text{ D}$ なので、

$$\Omega = \mu E / \hbar = 1.44[\text{D}] \times 75[\text{V/m}] / \hbar = 3.4[\text{MHz}] \quad (\text{式 1.2.11})$$

となる。これら 2 つの振動は、4 桁ほど離れた周波数を持つ。

図 1.2.5 に、反転振動の量子状態をブロッホ球で示した。緑の矢印で反転振動の位相変化を示し、赤い矢印でラビ振動による分布の振動を示す。 $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ の 2 つの固有状態は球の上下の極に対応し、上向き $|U\rangle$ と下向き $|D\rangle$ の過渡状態は赤道の両端に対応する。マイクロ波が照射されると、 $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ からスタートしたブロッホベクトルはラビ周波数 Ω で回転する。 $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ の分布が等しい、 $\pi/2$ パルスのタイミングでマイクロ波照射を止めると振動波束 $|D\rangle$ または $|U\rangle$ が生成し、それ以後、周波数 W_{inv} で赤道上を回転する。そのため、初期分布において $|0+\rangle$ と $|0-\rangle$ に差がない場合、常に $|D\rangle$ と $|U\rangle$ の分布数は等しくなってしまうので、見かけ上振動波束の観測は不可能となる。

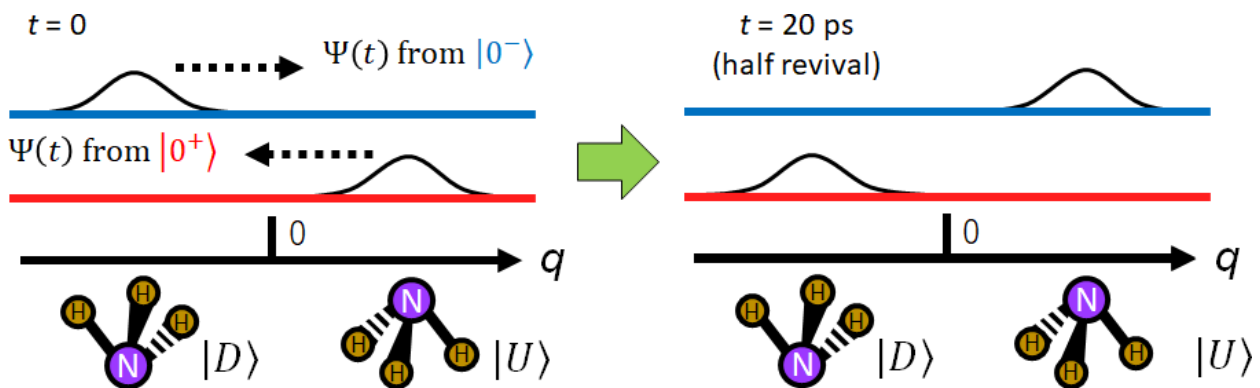


図 1.2.4: $\pi/2$ パルス条件のマイクロ波照射によって生成された振動波束が反転振動座標上を時間発展する様子。

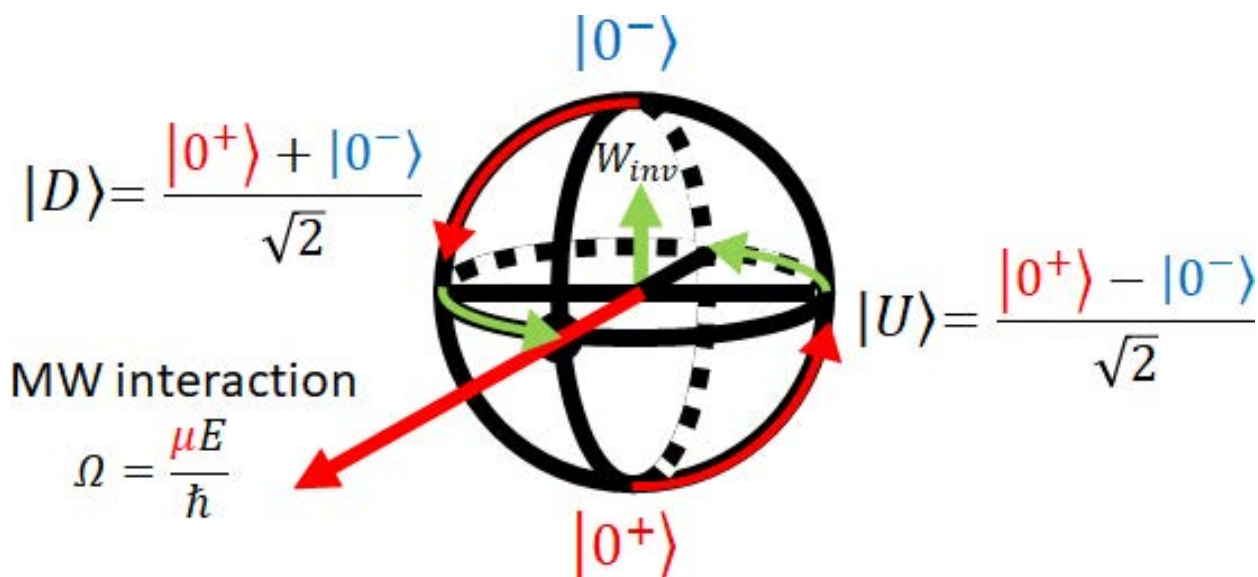


図 1.2.5: アンモニアの反転振動のブロッホ球による表現。図 1.2.1 における 4 つの量子状態 $|0^+\rangle$ 、 $|0^-\rangle$ 、 $|D\rangle$ 、 $|U\rangle$ を球面に配置した。赤い矢印はマイクロ波照射によりラビ振動に従って分布移動が生じる様子を示し、緑の矢印は反転振動の位相が時間発展によって変化していく様子を示している。

図 1.2.6 に、極低温における、 $|0^+\rangle$ と $|0^-\rangle$ の熱分布を示す。 $|v_2, J, |K\rangle\rangle = |0^+, 1, 1\rangle, |0^-, 1, 1\rangle$ の分布は同程度であり、その混合状態にマイクロ波を照射すると $|D\rangle$ と $|U\rangle$ が同程度生成すると予想される。加えて、時間発展しない成分である $|J, |K\rangle\rangle = |0, 0\rangle$ が全体の 6 割をしめるため、観測されたイメージング像の 6 割が反転振動を反映しない、バックグラウンド信号になってしまう。よって、マイクロ波照射前に $|0^+, 1, 1\rangle$ もしくは $|0^-, 1, 1\rangle$ のどちらか一方のみを選別しておく必要がある。

アンモニア MASER では、 $|J, |K\rangle\rangle = |1, 1\rangle$ 状態の $|0^+\rangle$ と $|0^-\rangle$ の間で反転分布を作り出している。LASER 発振で用いられる 3 準位系のような反転分布の生成法とは異なり、不均一な電場を用いることで、高エネルギーの $|0^-, 1, 1\rangle$ 状態のみを空間的に選別し、限定された空間内部に反転分布を作り出し、マイクロ波の増幅をしている。空間的な選別は電場と分子の間に働く相互作用、シュタルク効果を利用している。本研究においても、 $|0^+, 1, 1\rangle$ と $|0^-, 1, 1\rangle$ のどちらか一方を分離する手法として、不均一電場を用いる方法を利用可能と考えた。

1.3 本論文の目的と内容

1.1 において確認したとおり、実時空間情報として分子振動を観測するためには、単一振動波束の生成が不可欠である。そのため、分子振動の実空間観測は非常に限られたものしかない。一方、1.2 においてアンモニアの反転振動を量子力学的な取り扱いから、量子状態を選別

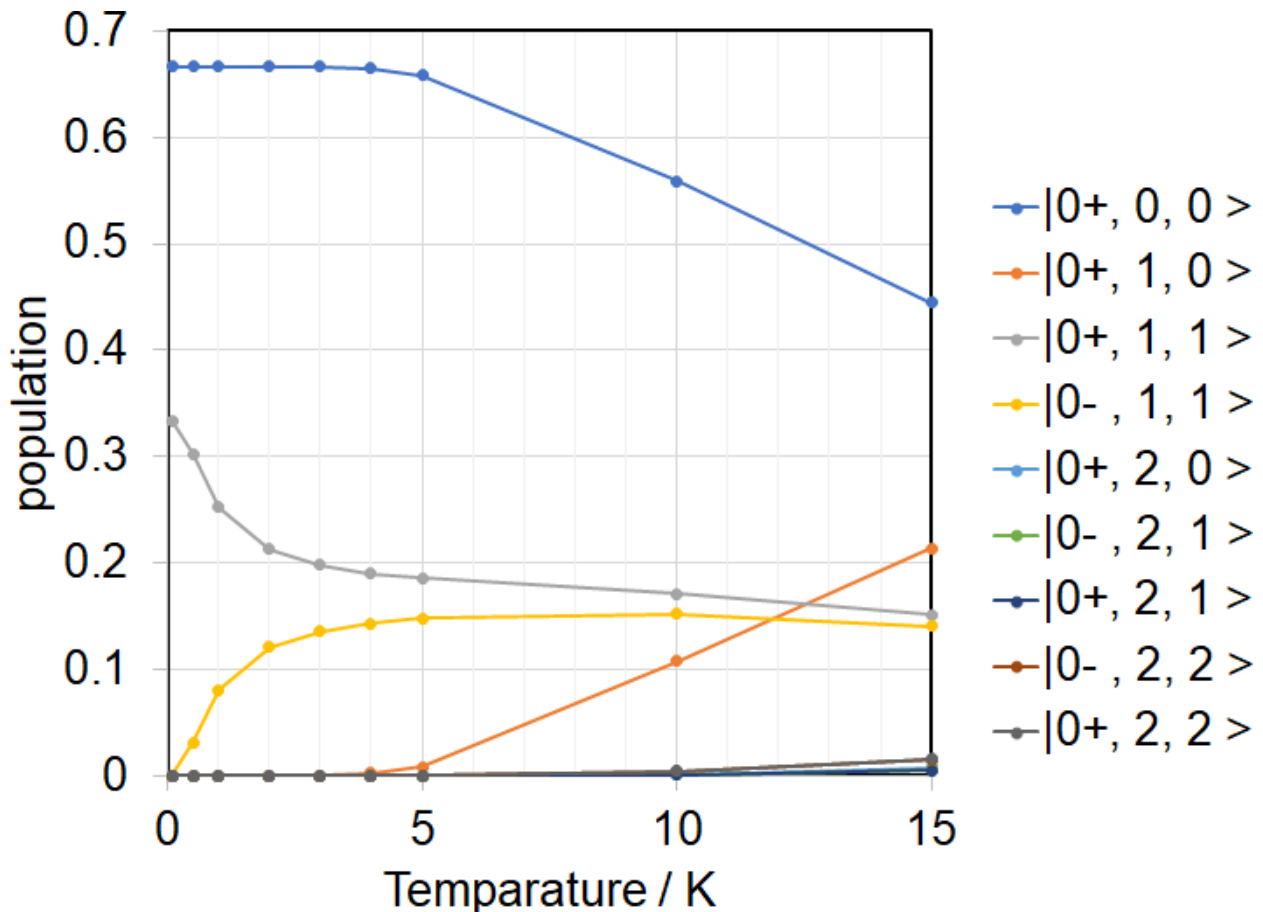


図 1.2.6: アンモニアの回転量子状態分布の温度変化。各プロットは右の凡例に示した量子状態 $|v_2, J, KM\rangle$ と対応する。 v_2 は、対称 (0+) か反対称 (0-) かを示している。

したアンモニアに対してマイクロ波による振動波束の生成を行うことで、アンモニアの上向きと下向きの形状が入れ替わる位相が揃った反転振動波束が生成可能である。

つまり、本研究で目指すアンモニアの反転振動状態の波束制御には、2つの要素が必要となる。一つは、超音速ジェット法により極低温に冷却されたアンモニア分子から $|0+, 1, 1\rangle$ もしくは $|0-, 1, 1\rangle$ の量子状態を選択的に取り出す分子偏向器である。もう一つは、選択した単一の量子状態を始状態とする反転振動波束を生成するためのマイクロ波照射装置である。そこで、本研究ではアンモニアの反転振動波束の生成するために、分子偏向機とマイクロ波照射装置の開発を行った。

本論文は全4章から構成される。第1章では、序論として反転振動波束の生成と観測の現状について述べ、単一振動波束の生成および観測の対称としてアンモニア反転振動をとりあげた議論を行った。その結果、量子状態選別したとマイクロ波による波束生成によって、単一反転振動が生成可能と結論した。第2章では、アンモニア反転の振動回転量子状態を唯一つだけ取り出すために分子偏向器を利用した状態分離をおこない、分離能をレーザーイオン分光測

定を用いて検証した。その結果、量子状態の分離が行えることが示された。第 3 章では、反転振動の生成に必要となるマイクロ波照射を行い、反転振動波束の生成を行った。生成した反転振動波束の様子は、レーザーイオン化分光測定を用いて波束中の分布を読み出すことで決定した。導入するマイクロ波のパルス時間幅に依存して、生成される反転振動波束が変化することを確認した。第 4 章では、各章を横断的に総括した。短時間ではあるがコヒーレントな波束の生成に成功しており、実空間観測に向けた最低限の環境が整ったことを踏まえ、展望を述べる。

第 2 章

分子偏向器の作成とその評価

2.1 シュタルク効果を利用した量子状態選別

双極子モーメントを持つ分子は強い静電場を通過する際に配向の揃った分子集団を形成する。静電場中では、電場と分子の双極子の向きが量子化されるため、配向を揃えることは分子の双極子モーメントに関わる量子状態を確定させることにあたる。静電場から分子が受ける力は量子状態ごとに異なるため、電極形状と印加電圧を調整することで特定の量子状態を選別することが可能となる。電場が強いほどエネルギーが小さくなり電場が強い方に引き寄せられる、High Field Seeker (HFS) と呼ばれる量子状態と、電場が強くなるほどエネルギーが上昇するため、電場が弱い方に引き寄せられる Low Field Seeker (LFS) と呼ばれる状態の二種類に分かれる。量子状態の選択を最も効果的に用いたと言えるのがアンモニア MASER である。MASER では、増幅に利用するマイクロ波遷移の上準位が LFS であることを利用し、これを選択的に取り出して反転分布を形成し、マイクロ波の反転増幅を達成している [27]。そこで本研究では、不均一電場を用いることでアンモニアの分子線の中から振動回転量子状態を選別して観測に用いることができると考えた。

状態を選別するために最も重要なことは、どのような不均一な電場を用いるかである [28]。これまで実装されてきた不均一電場は大きく分けて 2 種類ある [29]。一つは量子状態に応じて軌跡を変化させる分子偏向器タイプの電極であり、山形の電極と谷形の電極からなる。もう一つは中央に弱電場な空間を作る多極子型の電極であり、4 重極や 6 重極のものが開発されてきた。多極子型の電極は、偏向器型の電極よりも LFS の収束性が強いいため信号も強くなると考えられるが、HFS を除いてしまう点と、装置のサイズが大型になる点、分子線の速度分布を狭くしないと量子状態の純度が上がらない点が欠点となる。一方で偏向器型の電極は、収束性は下がるものの、HFS および LFS の双方が利用可で、分子線の速度分布に対する制約が厳しくなく、制作に必要な装置のサイズもコンパクトにすることが可能になる。そこで本研究は量子状態選別には分子偏向器を利用することにした。

2.1.1 本章で記述する研究の目的と、その構成

本章では、反転振動の実空間観測に必要な要素うち、量子状態の選別について記述することとした。本章は、7節からなる。第1節では、電場を用いた量子状態選別の概要について述べた。第2節では、分子選別器の原理となるシュタルク効果について説明を行う。第3節では、分子偏向器の数値シミュレーションとその結果について説明を行う。第4節では、シミュレーションの結果をもとに行った電極の設計について説明を行う。第5節では、作成した偏向器の実験的な評価を目指して行った分光観測実験について説明を行う。第6節では、実験結果についてシミュレーションとの比較を行いながら考察を行い、作成した偏向器の性能を議論する。第7節では、本章のまとめを行う。

2.2 シュタルク効果を利用した量子状態選別器の原理

永久双極子モーメントを持つ分子は、外部電場によってエネルギー準位にシフトが生じる [30]。発見者の名前からシュタルク効果と呼ばれる。シュタルク効果の相互作用項は、双極子モーメント μ と電場の内積 E で与えられる [31]。

$$\begin{aligned} H_{stark} &= -\mu \cdot E \\ &= -\mu E \cos\theta \end{aligned} \quad (\text{式 2.2.1})$$

ここで、 θ は電場と双極子モーメントがなす角度を示す。双極子モーメントの向きが電場の向きと揃う場合、エネルギーが小さくなる方向にシュタルクシフトが起こり、逆向きの場合エネルギーが増加する方向にシュタルクシフトが生じる。電場に対する双極子モーメントの向きは、空間に対する分子の配置を記述する量子状態に依存するので、シュタルク効果の電場依存性の違いから分子の量子状態を分離することが可能となる。式 2.2.1 に対する行列要素は対称コマ分子では対角要素のみとなり、回転量子数 J 、空間軸への射影 M 、分子軸への射影 K を用いて、

$$W_{stark} = -\frac{MK}{J(J+1)} \quad (\text{式 2.2.2})$$

となる。一方で、アンモニアの反転振動のような二重極小ポテンシャルを持つ分子の場合、シュタルク相互作用は反転分裂した 2 準位間に働く。シュタルクシフトは回転の量子数 J 、 K 、 M と準位間のエネルギー差 W_{inv} を用いて、

$$W_{stark} = \frac{W_{inv}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{W_{inv}}{2}\right)^2 + \left(\mu E \frac{MK}{J(J+1)}\right)^2} \quad (\text{式 2.2.3})$$

で与えられる [32]。この式は、シフトの大きさが電場に対する分子軸の向きに応じて変化することを示しており、電場方向への射影成分が量子化されていることから、分子の量子状態ごとに異なる大きさとなる。また、式 2.2.3 から $K=0$ の場合、もしくは $K=1$ かつ $M=0$ の場合、シュタルク効果を受けないことが示される。したがって、アンモニアの $|J=1, |K|=1\rangle$ 状態において、偏向する成分 ($M = \pm 1$) と偏向しない成分 ($M = 0$) の比は 2:1 となる。

分子が受ける力は、分子のエネルギーを位置座標で微分することで求めることができる。今、電場が位置の関数であるとした時、X 軸、Y 軸方向の力 F_X, F_Y は、

$$F_X = \frac{dW_{stark}}{dX} \quad (\text{式 2.2.4})$$

$$F_Y = \frac{dW_{stark}}{dY} \quad (\text{式 2.2.5})$$

となる。平行平板電極のように電場が均一な場合、電場の位置微分が常にゼロとなるため力は働かない。一方で電場が不均一な場合は電場の位置微分が値を持つので、極性分子にはシュタルク効果に由来する力が働く。この力は量子状態によって異なる大きさを持つので、分子線の軌跡は、量子状態ごとに異なったものになる。このことは実験から実証されている [33, 34]。

2.2.1 電場の用意

計算上、不均一電場をどのように用意するかは重要な問題である。今回は実装が簡便で計算コストが低い解析解を利用することにした。もしも電極の形状がより複雑であり、精密に電場変化を追跡したい場合であれば、有限要素法を利用して電場を決定するほうが精度の上昇が見込めると考えられる。有限要素法とは、静電場が伝搬していく様子を差分方程式で表し、全体の変化がなくなったとみなせるところで打ち切る手法である。計算上の収束と、グリッドの細かさが有限要素法を利用する上での課題となる。専用ソフトも市販されているが、その習熟にかかるコストよりは解析解を利用したほうが安価かつ早く実装できると考え、今回は解析解を利用することにした。

2.2.1.1 解析解を利用した電場の計算

任意の静電場は、三角関数で展開することが可能である [35]。

$$V(X, Y) = V_0 \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{n} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \cos(n\theta) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n}{n} \left(\frac{r}{r_0} \right)^n \sin(n\theta) \right] \quad (\text{式 2.2.6})$$

ここで、級数の展開係数 a, b は、電極の形状に依存するパラメーターである。X 軸、Y 軸はそれぞれ実験室の水平方向と鉛直方向に対応する。これらの係数をフィッティングさせることにより、電極の曲面形状を再現させた静電場を表現した。解析解を利用することで、任意の点における電場強度を簡便に計算することが可能となる。

2.3 作成したシミュレーションプログラムについて

実験装置の模式図を図 2.3.1 に示している。アンモニアは穴径 1 mm のパルスバルブから放出され、スキマーを通過して偏向器の設置されたチャンバーに侵入する。偏向器の直前にはスリットが置かれており、これを通過した分子が偏向器へ侵入する。偏向器を通過した分子は、更にスキマーまたはスリットを通過してから観測用のチャンバーへ導入される。シミュレーションではこの状況を再現するように実装を行った。



図 2.3.1: 本実験で利用した実験装置の 3DCAD イメージ図。本研究では 3 部屋のチャンパーを利用して実験を行った。アンモニア分子は左の部屋において、穴径 1 mm のパルスバルブから放出される。スキマーを通過した分子は 2 部屋目に侵入し、偏向器中を通過する。その後スキマーを通過して観測用のチャンパーへと至る。

シミュレーション用のプログラムはスクリプト言語の python で実装を行った。分子線源は、XY 平面上の半径 0.5 mm の円内部を初期位置とした分子が、中心速度に対して 10 K の温度分布がある初速を持ち、放出角度に半値半幅 0.2° のガウス分布をもって Z 軸方向に飛行していくとして計算を行った。スキマーや電極に接触した分子はその時点で消失したとみなして計算をやめた。電場は解析解式 2.2.6 を利用して電位の数値微分を用いることで導出した。関数の説明やコード本体などの詳細は、付録 C.1 に記載した。

2.3.0.1 偏向器形状と電場の決定

KAIST の Kim, Sang Kyu らのグループが所有している分子偏向器を参考に電場形状を決定した [36]。

このときの係数の組は、

- $a_1 = 1.2000318221585364$
- $a_2 = 0.4095783620016407$
- $a_3 = 9.626655484494e-06$
- $a_4 = 1.85052067489616e-08$
- $b = 0$

とした。電極は X 軸方向に対称としたため、 b は 0 とした。

図 2.3.2 に、電極の断面図と、電極が作る電位分布の強弱を示す。この等高線は 2 つの電極間に、0 kV と 5 kV の電圧を印加した際の電位分布に相当する。この電圧は実験で利用した電圧の値である。電極形状を、 ± 1 の曲線が再現されるように取ることによって図 2.3.2 同様の電場強度分布が得られる。この電場強度分布では、LFS は $(X,Y)=(0 \text{ mm}, -2 \text{ mm})$ 付近に収束するが、HFS は左右上方へ拡散していく。そのため、LFS に比べて HFS の分子線密度は低下すると考えられる。

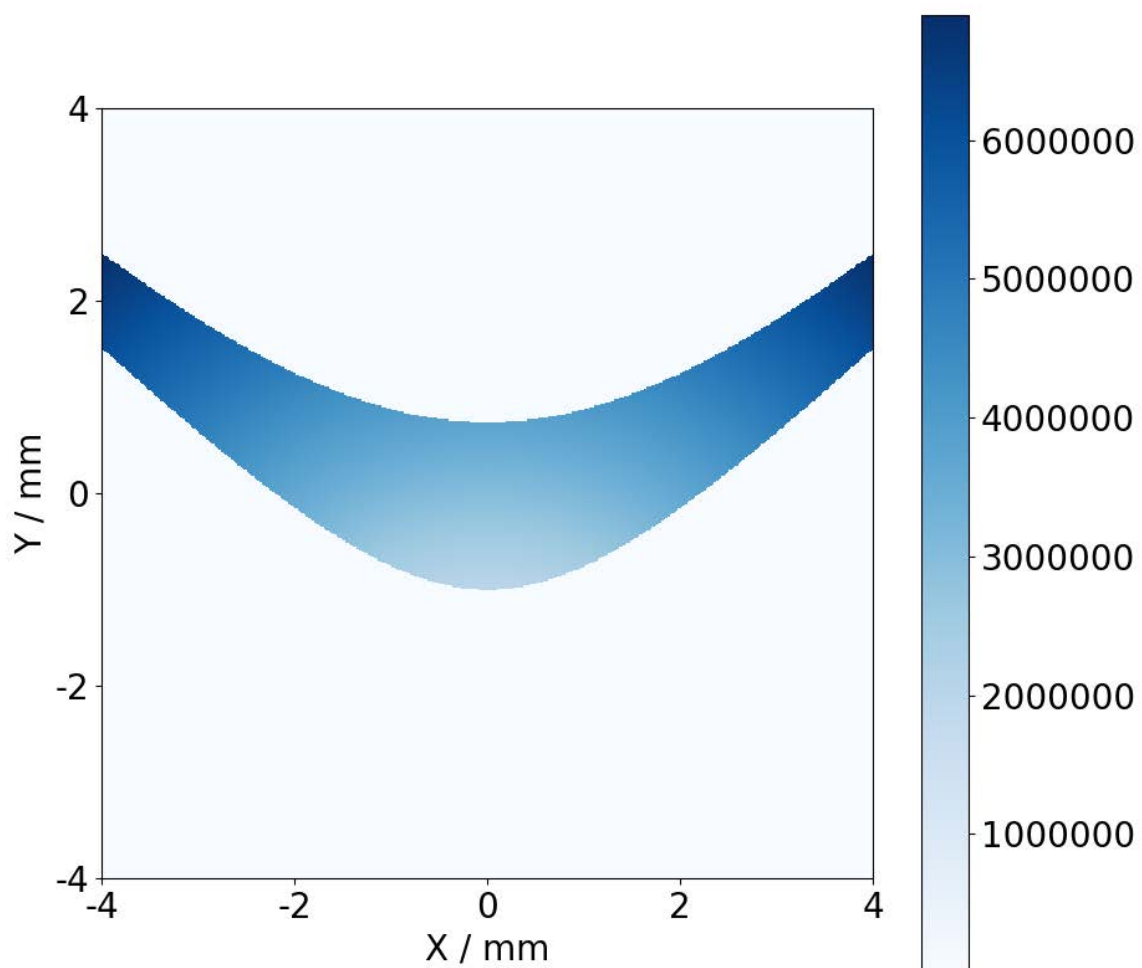


図 2.3.2: 片方を接地、片方に 5 kV の電圧を印加した場合の電位と電場の断面図を示す。色の濃淡は電場の強弱を示し、中央下方へ位置する薄い青色に向かって電場が弱くなり、逆に上部左右に向かって電場が強くなっている。カラーバーには電場 [V/m] を示している。

2.3.1 シミュレーション結果

2.3.1.1 分子偏向器中でのアンモニアの軌跡の結果

He ドープしたアンモニアを想定したシミュレーション結果を図 2.3.3, 図 2.3.4 に示す。偏向する成分 (青/赤) と偏向しない成分 (黒) を示す。アンモニアの双極子モーメントは 1.44 D とした [37]。分子の速度は、28 °C における根平均二乗速さ 1369 m/s を取り、10 K 相当の速度を半値半幅を持つとして計算を行った [38]。バルブの開閉時間を考慮し、分布の中央値の到着時間に対して $\pm 90 \mu\text{s}$ 以内に到達する分子についてのみ計算を行った。7.5 kV の電位差を加えた場合をシミュレーションした。7.5 kV 加えることで 2 mm 程度軌跡が変化することが確認された。また、LFS では -3 mm、HFS では +3 mm の部分に急激な信号の減少が見える。これはスキマーによって排除される影響と考えられる。シミュレーションの結果から、数 kV 程度の比較的低い電位差であっても分子偏向が実現できることが確認された。レーザー光の集光径は数十 μm オーダーになることを踏まえると、この偏向量でも量子状態を分離することが十分に達成できると判断した。

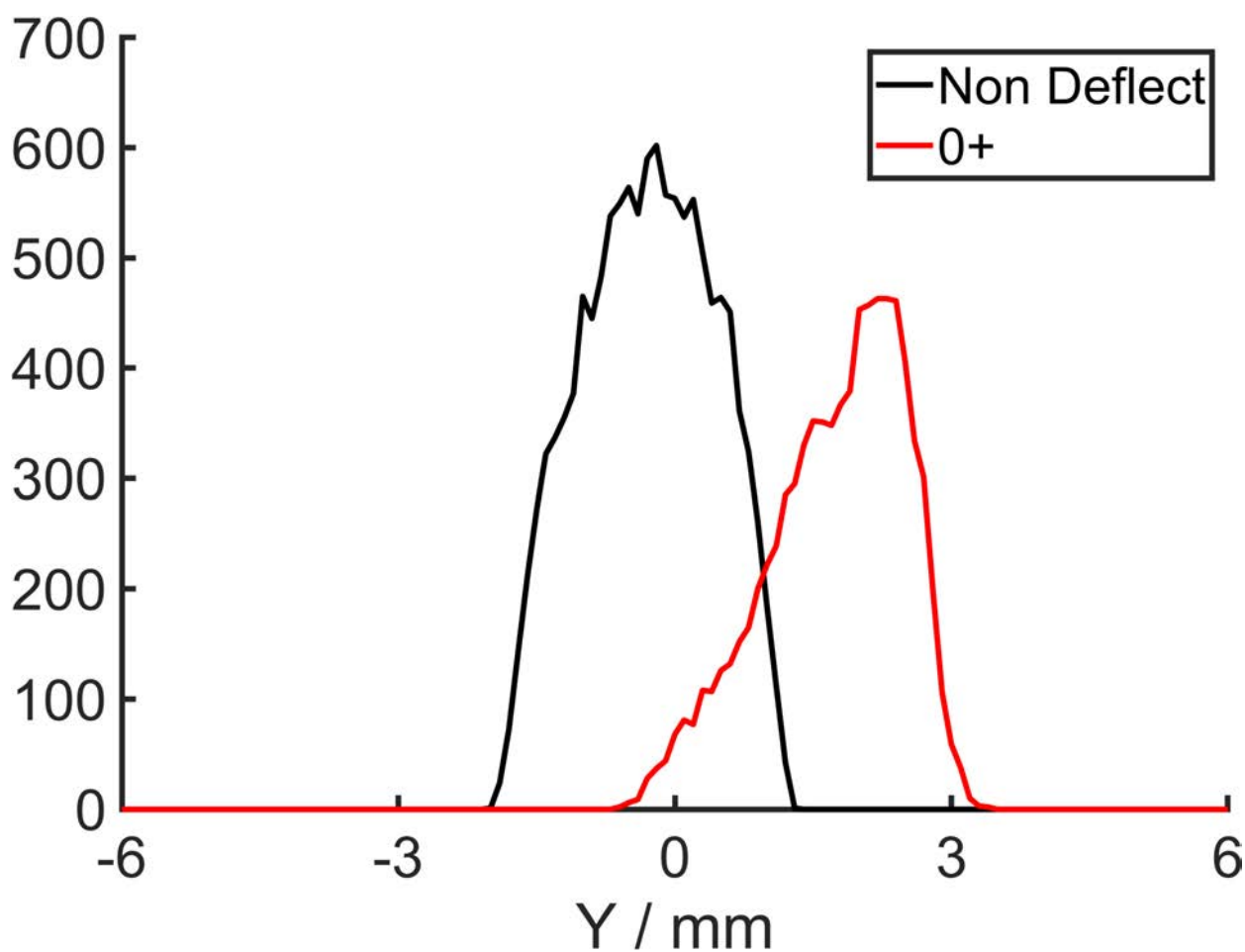


図 2.3.3: He シードしたアンモニアを想定した軌跡シミュレーションの結果。 $|0-\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, -1\rangle$ となる成分 (青) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

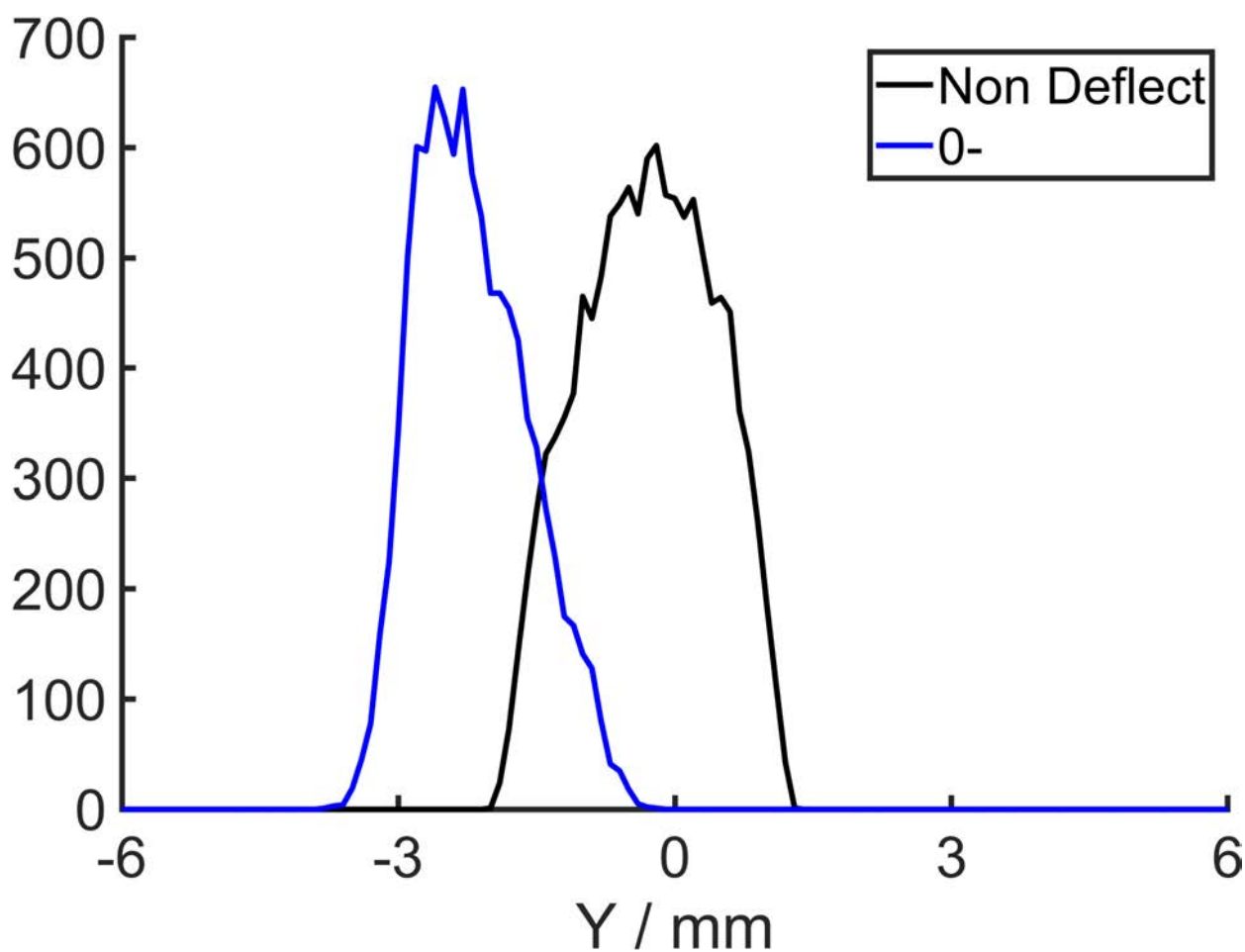


図 2.3.4: He シードしたアンモニアを想定した軌跡シミュレーションの結果。 $|0+\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, +1\rangle$ となる成分 (赤) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

表 2.3.1: さまざまな分子の偏向度の結果。計算に必要な定数をまとめた。中心速度は室温における根平均二乗速さで算出している。

		NH ₃	(H ₂ O) ₂	2-プロパノール	cis-HyQ	trans-HyQ
分子量 m		17	32	60	110	110
双極子モーメント μ	[D]	1.44	2.63	1.6	3.13	4.64
中心速度 v	[m/s]	1369	1369	1369	612	612
印加電圧 V	[kV]	7.5	8	13	11.4	11.4
偏向度合い $\mu V/vm$	[DV _s /m]	0.46	0.48	0.25	0.53	0.78
偏向量	[mm]	2	1	1	1.4	2.7

分子偏向器を利用した先行研究では、水の2量体(分子量36、双極子モーメント2.63 D、8 kV in He)を1 mm程度[39]、2-プロパノール(分子量60、双極子モーメント1.6 D、13 kV in He)を1 mm程度[40]、cis,trans-ヒドロキノン(HyQ)(分子量110、双極子モーメント3.13, 4.64 D、11.4 kV in Ne)をそれぞれ1.4, 2.7 mm[36]偏向させている。形状は異なるものの、偏向器の長さは同じ程度であるため、比較を試みた。偏向量は双極子モーメント μ と電場の大きさ E 、分子が偏向器を通過する時間 t に比例し、分子の重さ m に反比例する。偏向器を通過する時間 t は、分子の速度 v の逆数となる。電場の大きさ E は印加する電圧 V に比例する。よって、偏向度合いの尺度として $\mu V/vm$ を比較した。アンモニアでは0.63、水二量体では0.58、2-プロパノールでは0.34となるため、アンモニアと水二量体の偏向度合いが同程度で、2-プロパノールは半分程度と考えられる。また、HyQの結果と比べると、cis型は同程度、trans型は1.5倍程度、アンモニアより偏向量が大きくなると考えられる。報告結果ともオーダーで大きなズレはなく、このシミュレーターの結果は妥当と結論した。

よって、分子線が通過する偏向器の中心部分の形状は、式 2.2.6 において、

- $V_0 = 1$
- $a_1 = 1.2000318221585364$
- $a_2 = 0.4095783620016407$
- $a_3 = 9.626655484494e-06$
- $a_4 = 1.85052067489616e-08$
- $b = 0$

とした際に値が1となる曲線を利用することにした。これは、図 2.3.2 の等高線において0 kVと5 kVを示す部分にあたる。

2.4 電極の設計と制作

電極の制作には、数値化したデータが必要である。図 2.3.2 で示した等高線のうち、0 kV と 5 kV の曲面を、 ± 3 mm の範囲で 0.1 mm ごとに (x, y) 座標として出力した。この数値データを元にした曲面形状を持つ電極の作成を ADCAP(株) へ依頼した。付録の図 1.1.2、図 1.1.1 にチャンバー全体像および、偏向器の図面を載せた。また図 2.4.1 は、最終的に制作した偏向器の 3DCAD 図である。ここでは分解した形で電極を表示してある。最も右端に表示されている部品が高電圧がかかる電極で、その隣に接地電極、最も左に示しているものが偏向器を設置するためのプレートと、電極とプレートを接続するリグ、偏向器に侵入する分子数を限定するスリット、プレートをチャンバーに固定するための金属棒である。また、部品を組み上げた状態での断面図を図 2.4.2 に示す。断面図から明らかなように、接地電極は高電圧電極の上面以外を覆い隠す設計とした。これは、側面からチャンバーに向けた放電を防ぐことを目的とした。更に放電防止を目的として、電極の表面は物理研磨に加えて化学的な電解研磨を行い、平滑度を高めるような加工を依頼した。接地電極と高電圧電極はセラミック素材の治具を用いて固定している。プレートの四隅に 6.5 mm の穴を設けてあり、この穴に金属棒を差し込む。棒には 40 mm ほどの M6 ネジ山を設けてあり、2 つのナットでプレートを上下方向から挟み固定した。偏向器はフォーク状のリグを介してプレートに取り付けている。

プレートを固定するために、チャンバーの改良を行った。図 2.4.3 にチャンバーに偏向器を固定した CAD イメージを示す。図のチャンバーには金属棒を突き刺し固定する部分が描かれている。この部分は新たに溶接を依頼した。

2.4.0.1 偏向器の調整機構

今回の偏向器では、装置のアライメントを調整する余地を残すような設計とした。金属棒とプレートの固定にはナットを用いているが、固定する位置を変えることでプレートの高さが調整可能であり、偏向器の高さと仰角が調整できる。また、リグは分子線に対して直交する向きにフォークが伸びており、偏向器の水平方向の位置が調整可能である。さらにリグは貫通ネジ穴を設けてあり、ネジ穴にネジを締め込むことで方位角の微調整が行える。

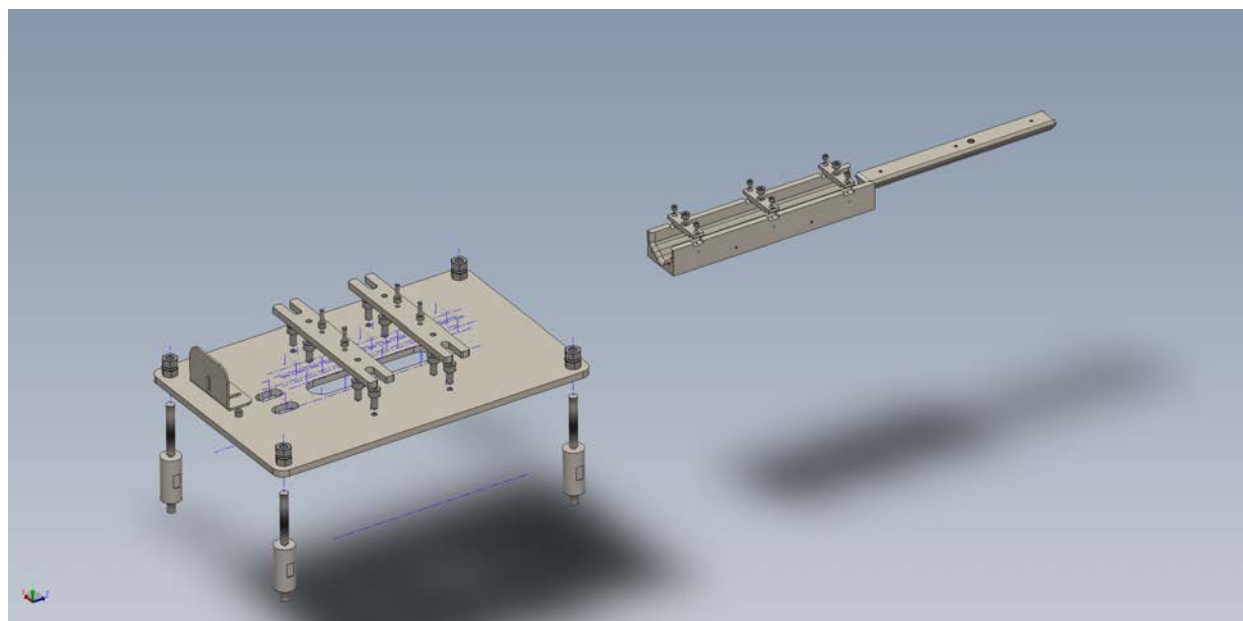


図 2.4.1: 偏向器と設置するための台の 3DCAD の俯瞰図。CAD の作成は ADCAP 様に依頼した。構造パーツを全て分解したものを表示している。

2.4.0.2 印加電圧とその導入について

シミュレーションから、必要な電場強度は、5 kV 程度であることが判明していた。より高電圧を利用する可能性も鑑みて電流導入端子には耐電圧に余裕のある 25 kV SHV を用いた。電源には、+30 kV まで電圧印加可能な HSL-30P(松定プレジジョン (株) 社) または、+100 kV 程度まで印加可能な HAR-100P0.3-LJIS(松定プレジジョン (株) 社) を利用した。電源からチャンバー端子までの接続ケーブルには LEMO 社製のケーブルを利用した。

電源の電圧表示を確認しながら電圧を上げていったところ、10 kV 程度までは電圧を安定してかけることができたが、15 kV 程度から電圧表示が不安定になった。電極、高電圧導線、端子のいずれかで放電が起こっているものと考えられる。

チャンバー内部での接続には、セラミックチューブで保護された金属線を用いた。金属線の長さは、高電圧電極からチャンバー上面までの高さよりも 1 cm ほど長くして遊びを設けた。チャンバー内部で結線作業を行うため、セラミックチューブには 4 箇所切断箇所が設けてあり、金属線を折り曲げることができる。さらに、放電を避けるためにセラミックチューブの上からシールテープを巻いた。

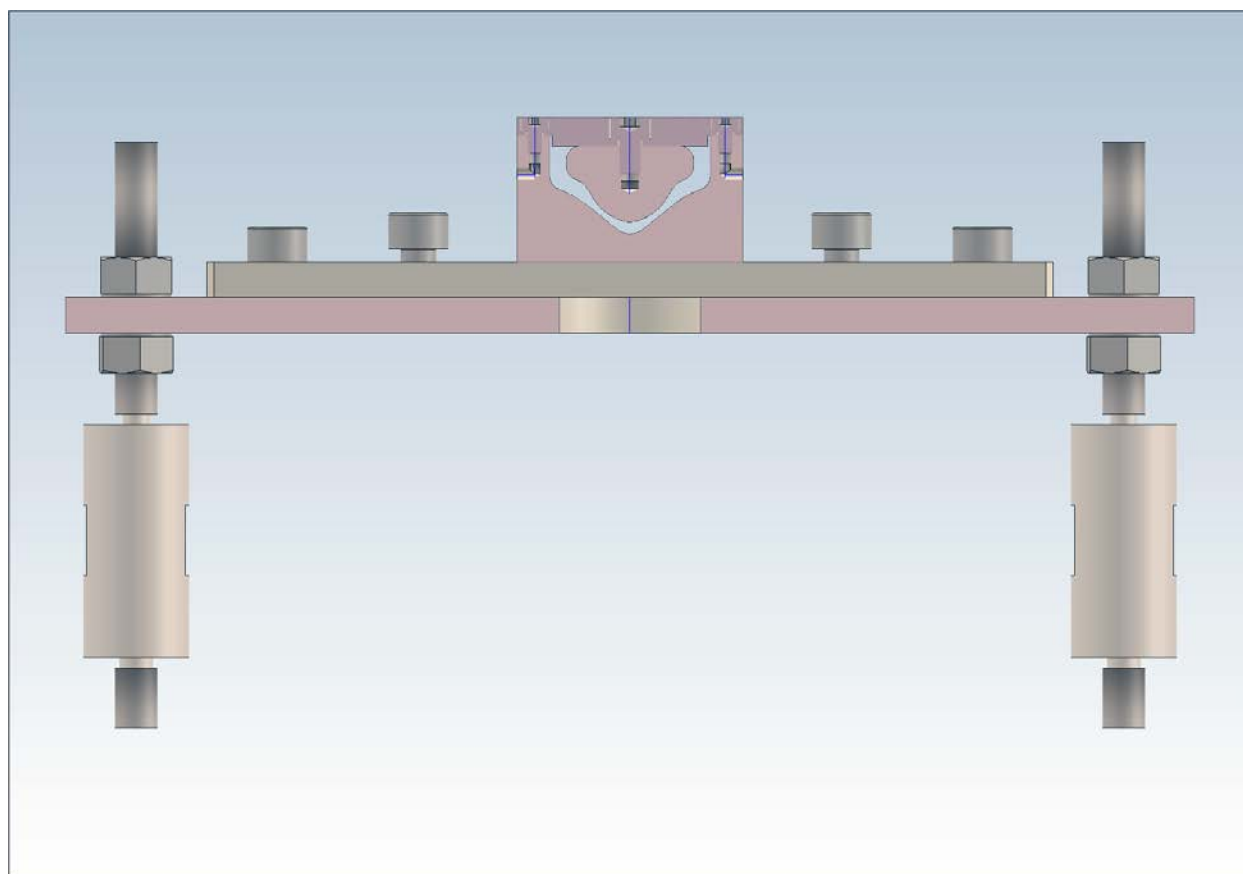


図 2.4.2: 偏向器と設置するための台の 3DCAD の断面図。

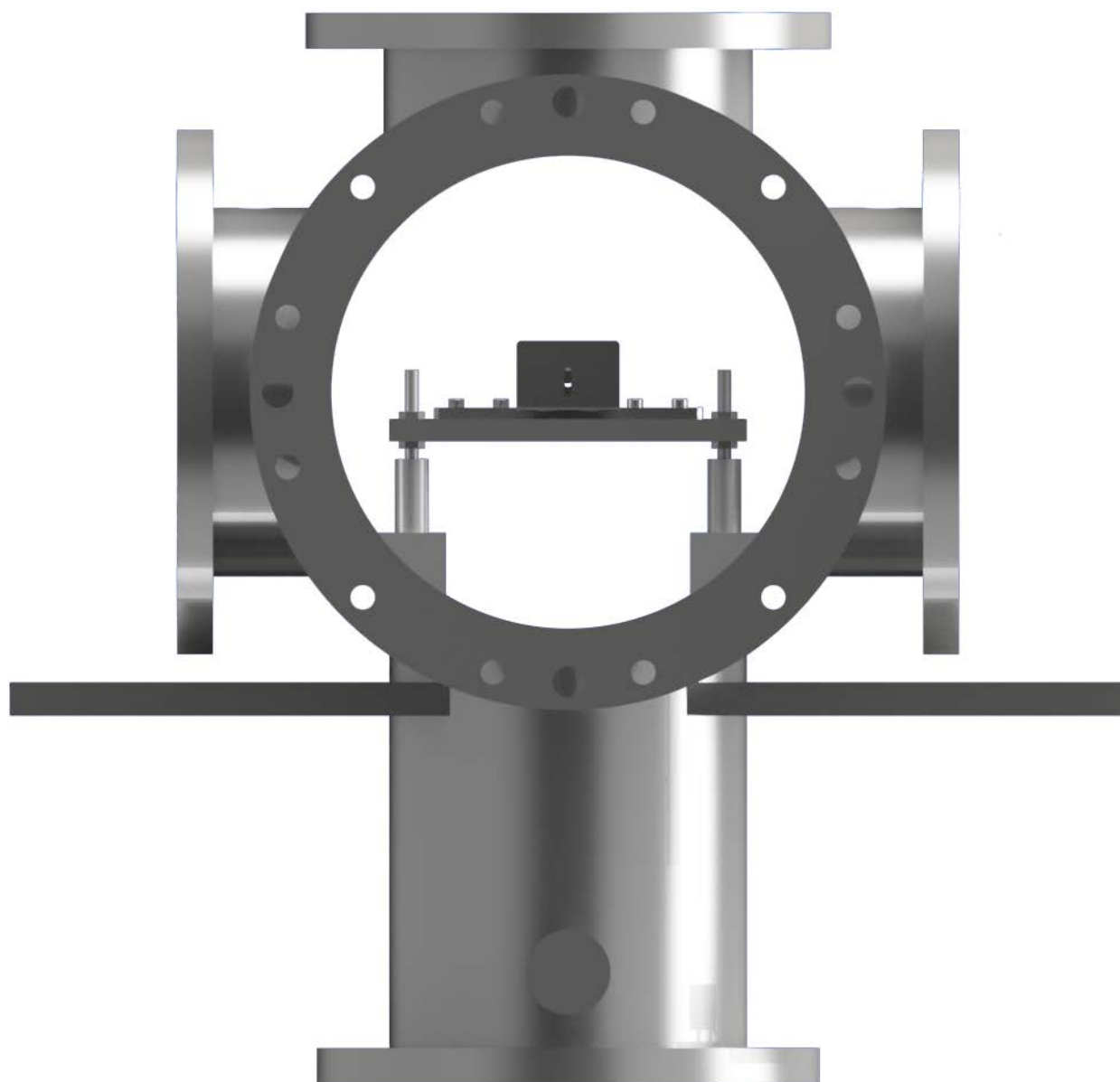


図 2.4.3: 偏向器を台に固定した状態でチャンバーに入れた際の CAD 画像。

2.5 REMPI 実験のセットアップ

図 2.5.1 に、本研究で用いたアンモニアの $\tilde{C}-\tilde{X}$ 遷移のエネルギーダイアグラムを示す。今回は 2 光子吸収による遷移を利用しているため、遷移の前後で対称性が保存される。 \tilde{X} における反転振動 $|0+\rangle$ 、 $|0-\rangle$ の対称性が対称、反対称であることに対応し、遷移先の \tilde{C} における反転振動の準位はそれぞれ $v_2=0$ 、 $v_2=1$ となる。そのため $|0+, 1, 1\rangle$ を始状態とする遷移のエネルギーは 63850 cm^{-1} であり、 $|0-, 1, 1\rangle$ からの遷移は 64700 cm^{-1} である。2 つの遷移波数の間には約 790 cm^{-1} のエネルギー差が存在し、レーザー光の周波数を調整することで $|0+, 1, 1\rangle$ と $|0-, 1, 1\rangle$ からの信号を選択的に観測できる。

分子偏向器の性能評価のため、実際にアンモニアの信号強度がどのような空間依存性を示すか計測した。

図 2.5.2 に、実験の模式図を示す。本装置は 3 つの真空チャンバーから構成される。チャンバー間の隔壁には穴径 1 mm、3 mm のスキマー (beam dynamics 社) を取り付けた。スキマー並びにバルブの中心位置が揃っていることは、半導体レーザーの光を通過させることで確認した。このとき、2 つのスキマーをレーザー光が貫通し、かつパルスバルブの穴に光が到達していることを確認した。図 2.5.3 にレーザー光を貫通させた状態で分子偏向器を配置した際の写真を示す。レーザー光が散乱しない位置を探索し、配置の最適化を行った。

サンプルは、アンモニア水 (28%) の蒸気に 0.35 MPa のヘリウムまたはアルゴンを通気させて用いた。サンプルガスはパルスバルブを利用して超音速分子線として真空中に導入した。バルブのドライバーとして IOTA ONE を利用した。ドライバーは開閉時間を $180 \mu\text{s}$ または $280 \mu\text{s}$ 、繰り返し周期を 10 Hz に設定して利用した。この出力パルスを実験全体のパルスタイミングを制御した。

観測には多光子共鳴イオン化 (REMPI) 法を利用している。光源には、YAG レーザー (Continuum 社, SureliteII-10) の第 2 次高調波を励起光に利用した、色素レーザー (Continuum ND6000 色素分子 DCM, 溶媒 86% EtOH) から得られた出力光を、非線形光学結晶に通過させて得られた 2 倍波を利用した。レーザー光をサンプルに照射して 2 光子吸収による電子遷移を経由するイオン化を行った。生じたイオンを電極によって加速し、MCP を利用した検出器まで飛行させ、飛行時間 (TOF) 質量分析を行い、 $m/z = 17$ のイオン信号を検出した。

レーザー光は、鉛直下向きに打ち下ろされた後、水平に反射され、レンズを通過した後にチャンバーへ導入される。水平に反射するミラーとレンズは、Thorlabs 社のゲージシステムを利用して鉛直方向稼働ステージに取り付け、レーザー光の焦点位置を鉛直方向に移動する機構を実現した。レーザー光の強度調整には半波長板とグランレーザープリズムを用いており、横偏光の光が導入されるようにした。グランレーザープリズムからの反射光をフォトダイオードで観測し、これで信号強度を除算することでレーザー強度のふらつき補正を行った。

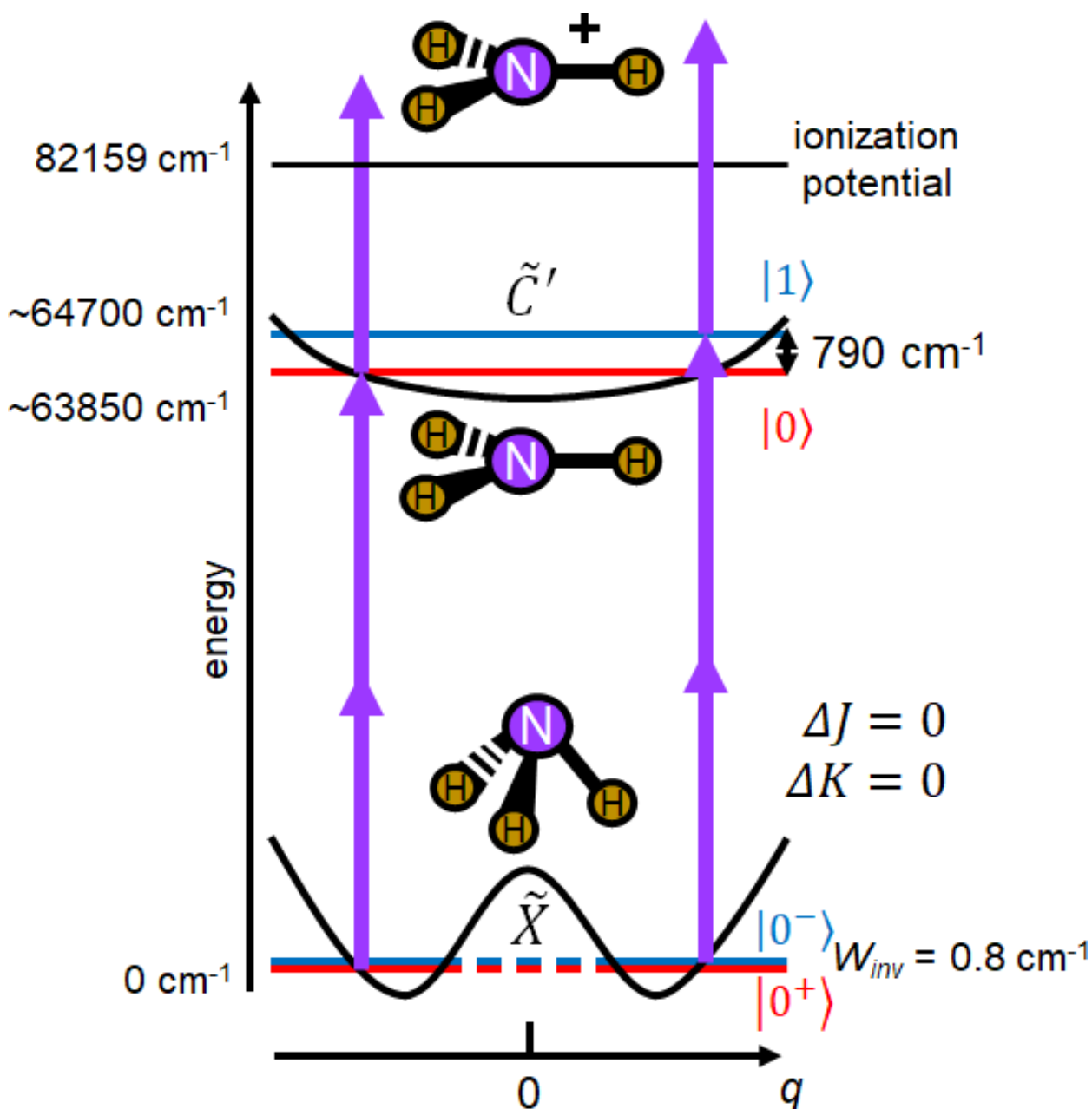


図 2.5.1: 本研究で利用したの 2 光子共鳴遷移のエネルギーダイアグラム。電子基底状態 \tilde{X} の反転振動状態 $|0^+, 1, 1\rangle$ と $|0^-, 1, 1\rangle$ の対称性に応じて電子励起状態 \tilde{C}' 状態における反転振動状態が決定する。電子励起状態では反転振動のエネルギー間隔は 790 cm^{-1} であるため、2 つの遷移を選択的に観測可能となる。

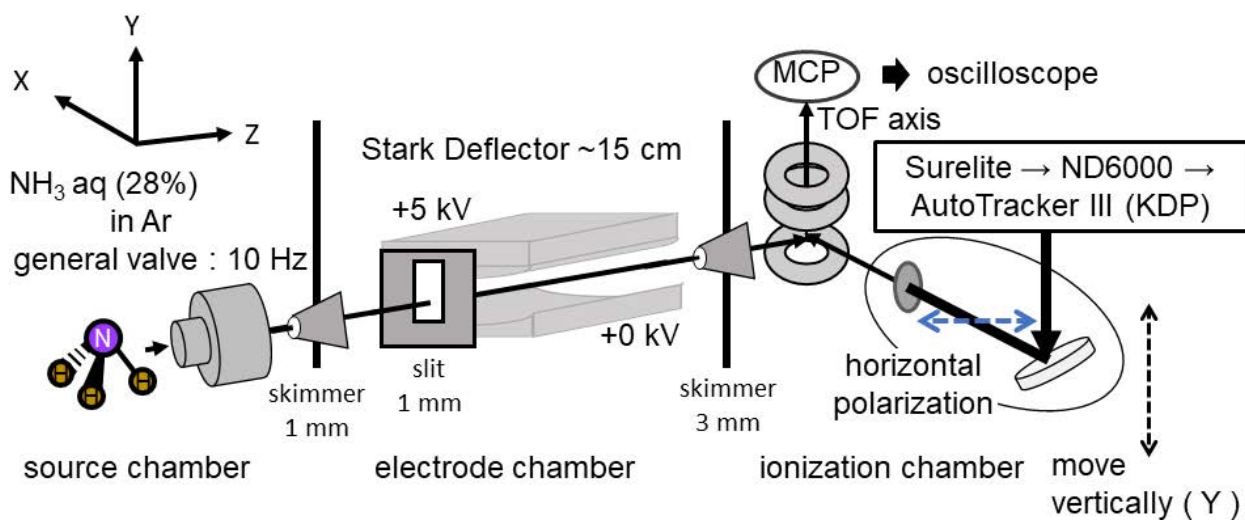


図 2.5.2: REMPI 実験の模式図。

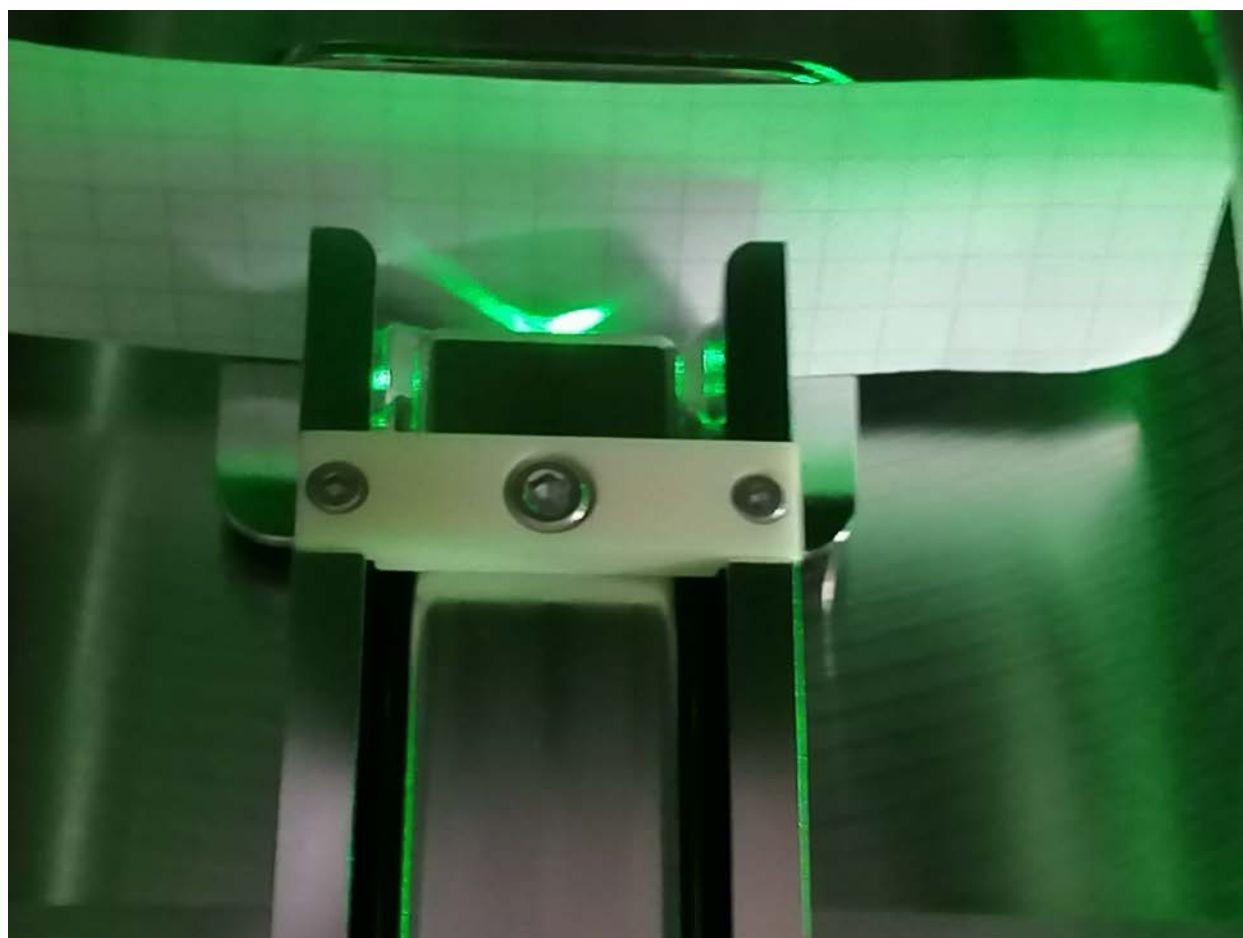


図 2.5.3: 2つのスキマーをレーザー光が貫通した状態で分子偏向器の中心を合わせている様子。図ではレーザー光が偏向器の中心を通過していないため、電極内部で光が壁面に反射し散乱されていることがわかる。

図 2.5.4 に、鉛直に打ち下ろす際に利用した治具の写真を示す。治具は、二層構造になっており、中心には直径 2 mm の穴を設けてある。上面と下面に設けた穴の中心を通過するようにレーザー光の位置を調整した。治具の下面にはゲージシステム用のミラーマウントの平面を利用して位置取りをするための壁が設けてある。写真に向って右手前方向に押し付けることにより、毎回同じ位置に治具を配置した。付録図 1.3.1 にアライメント治具の図面を示す。この図面を元にモデリングを行い、3D プリンターにて制作した。

図 2.5.5 に、TOF 質量分析のセットアップを示す。TOF 電極は、分子と相互作用する領域を 28 mm、他を 13 mm の間隔で設置した 100 mm の円板 4 枚から構成され、分子を通過する円板には、40 mm の穴が設けてある。飛行時間の差を利用して分子の選別を行った。MCP にはイオン信号の強度に応じて -1.6 から -1.8 kV の電圧を印加した。MCP からの信号は 220 pF のコンデンサーと 1 M Ω の抵抗を利用したハイパス・フィルターを介してオシロスコープ (DS-4354) に接続した。抵抗の先には +20 V 程度の電圧をかけるための電源を接続し、MCP アセンブリに含まれる読み出し電極の電位を固定している。

波長掃引実験では波長計 (HighFinesse 社, WS-7-60) を利用して色素レーザーの基本波を測定した。データをもとに、各測定条件ごとの平均値を求めることで最終的なスペクトルとした。

2.6 結果と考察

2.6.1 アンモニアの REMPI スペクトル

図 2.6.1 に、分子線中央にレーザーを固定し偏向器に電圧を印加しない場合の REMPI スペクトルを示す。63865 cm^{-1} 付近のピークは $|0+, 1, 1\rangle$ 状態からの遷移に対応し、一方で 64710 cm^{-1} 付近のピークは $|0-, 1, 1\rangle$ 状態からの遷移である。先行研究 [41] では、この帯域には $J=3$ 程度までの遷移が確認されている。しかしながら、今回の REMPI 測定では $J=1, |K|=0, 1$ に由来するピークのみが観測されている。特に、 $J = |K| = 2$ のピークは 64708 cm^{-1} および 63864 cm^{-1} 付近に現れると予想されたが、図 2.6.1 では観測されなかった。[41] で報告されている各種定数とスペクトル解析ソフト PGOPHER [42] を利用して温度を見積もった。図 2.6.2 に結果をしめす。分子の回転振動状態の温度は 2 K から 3 K 程度であると確認した。

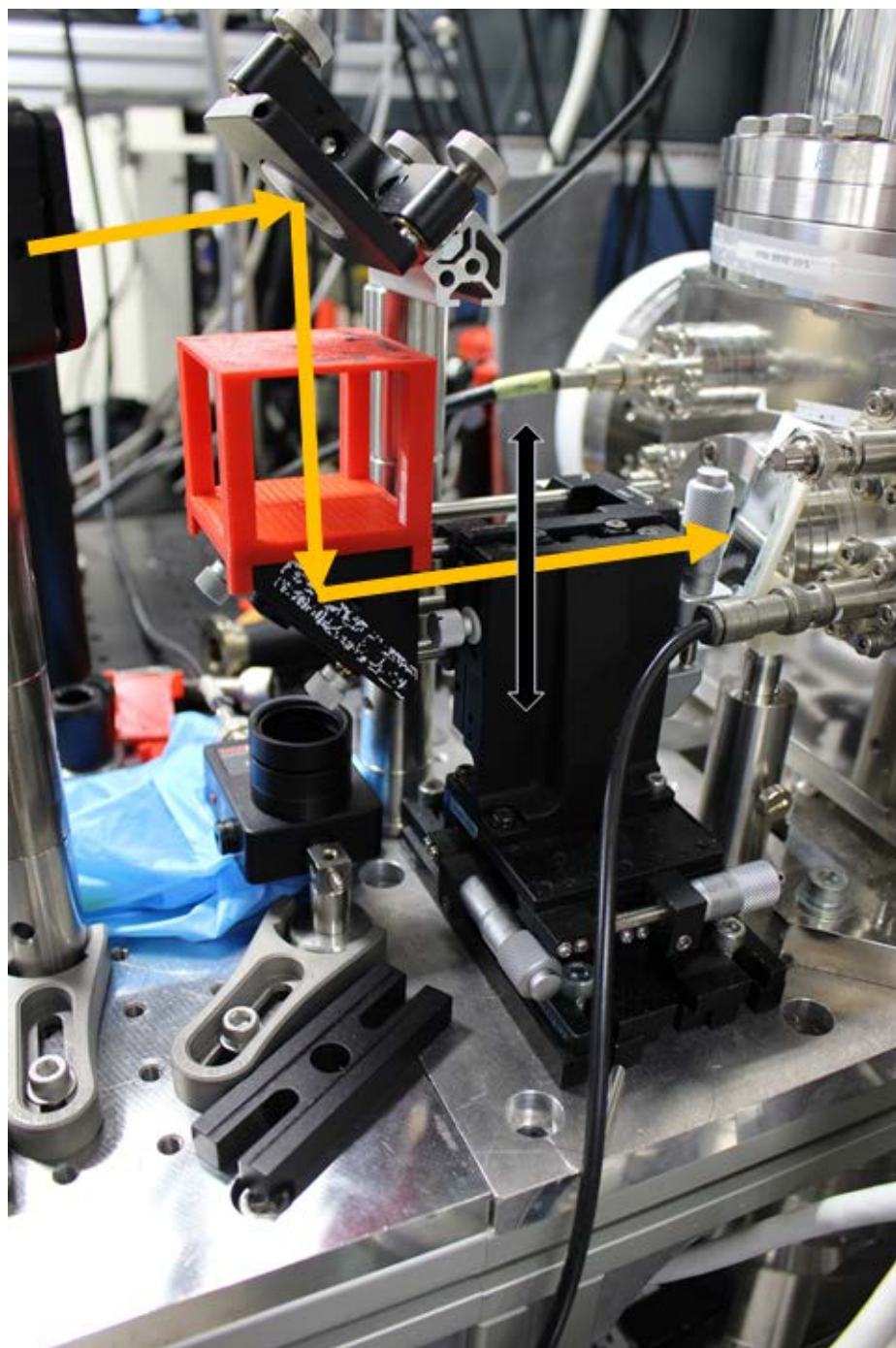


図 2.5.4: レーザーを鉛直下向きに打ち下ろすために利用した機構とアライメント治具の写真(赤)。光が通過する場所を黄色の矢印で示した。垂直ステージによって黒矢印の方向にレーザー軸を平行移動させた。

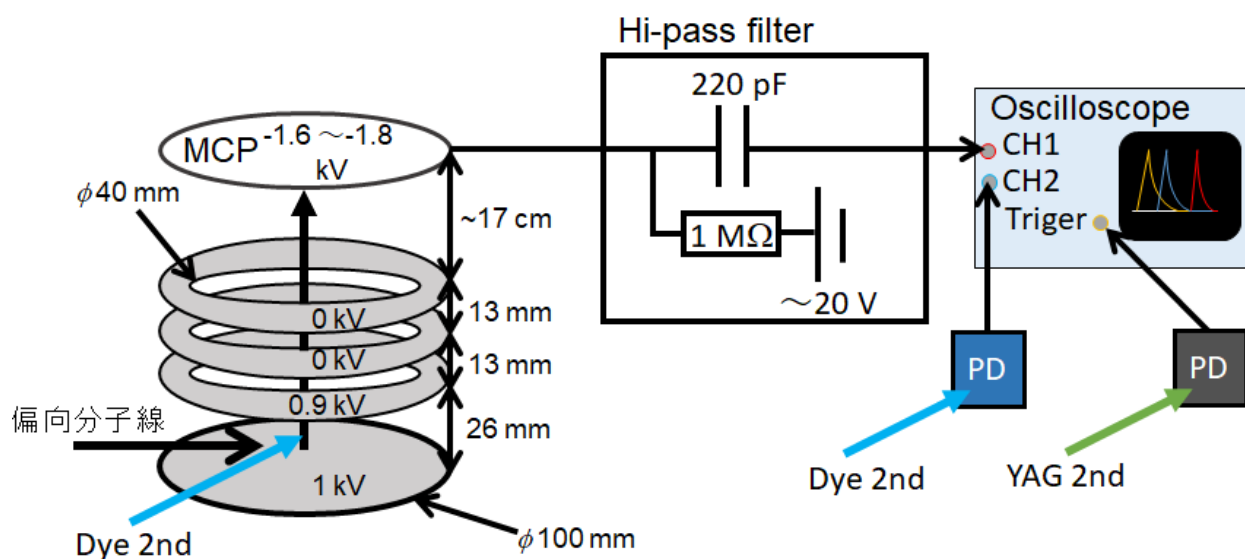


図 2.5.5: イオンレンズおよび MCP から読み出された信号がオシロスコープに至るまでの回路図を示す。

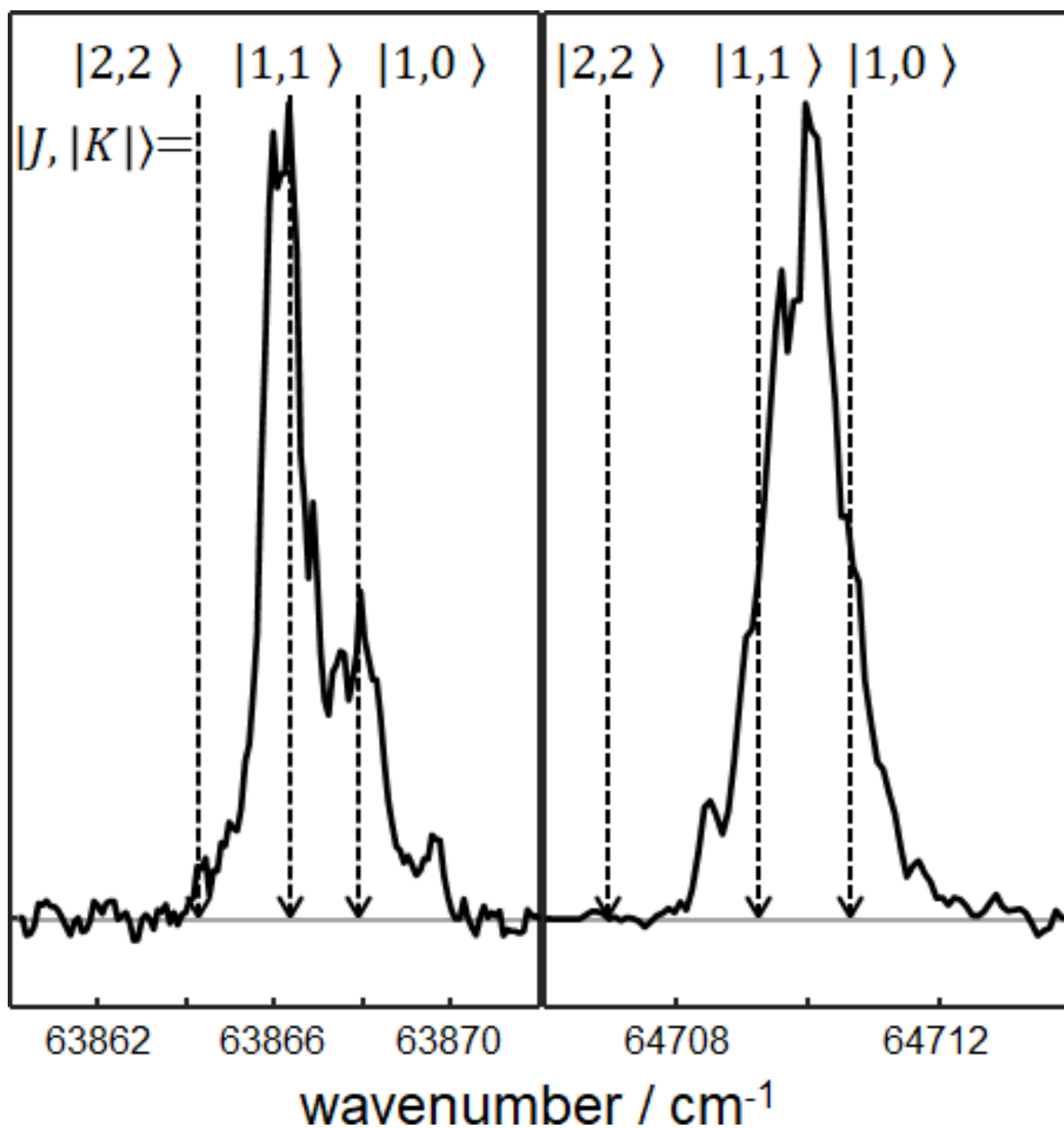


図 2.6.1: 分子線中央で、偏向器に電圧を印加しない場合の REMPI スペクトル。左は $|0+\rangle$ 由来の信号を、右は $|0-\rangle$ 由来の信号を示す。Q 枝を観測しているため、遷移前後での回転状態は変化しない。この範囲には $|J, |K\rangle = |1,1\rangle, |1,0\rangle, |2,2\rangle$ からの遷移が存在するが、 $|2,2\rangle$ のピークは確認されなかった。

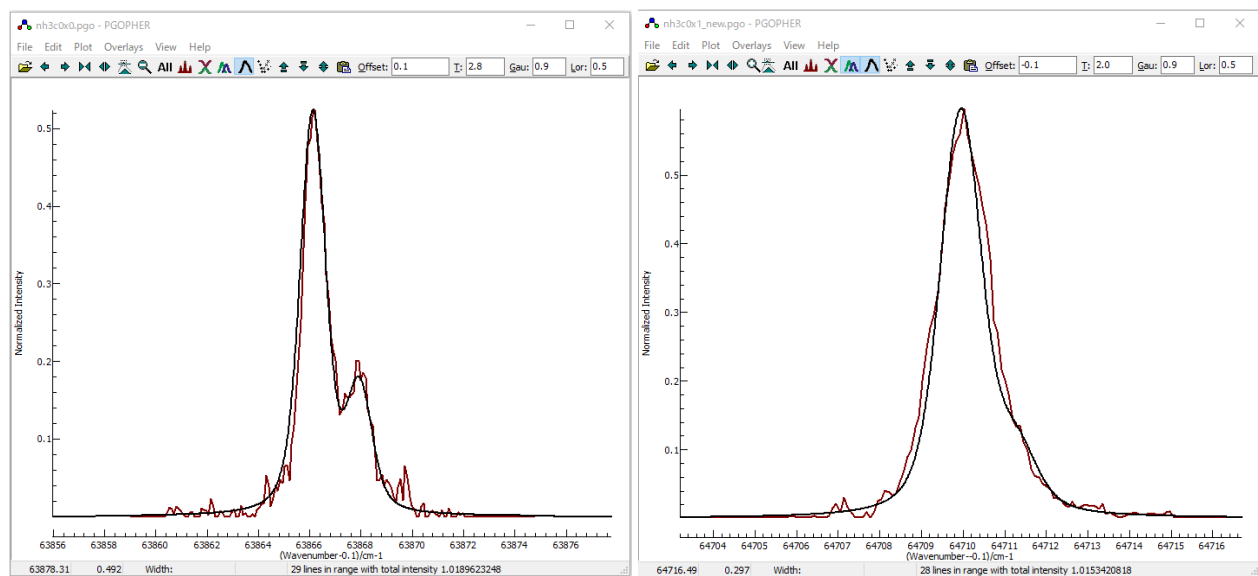


図 2.6.2: PGOPHER を用いた温度の推定。 $|0+\rangle$ 由来のスペクトルでは 2.8 K、 $|0-\rangle$ 由来のスペクトルでは 2 K と見積もられた。

2.6.2 アンモニアに関する空間分布測定

図 2.6.3、図 2.6.4 に、アンモニアを He ヘシードして空間分布を測定した結果を示す。レーザーの波長は $|0+, 1, 1\rangle$ および $|0-, 1, 1\rangle$ をイオン化させる波長に固定した。

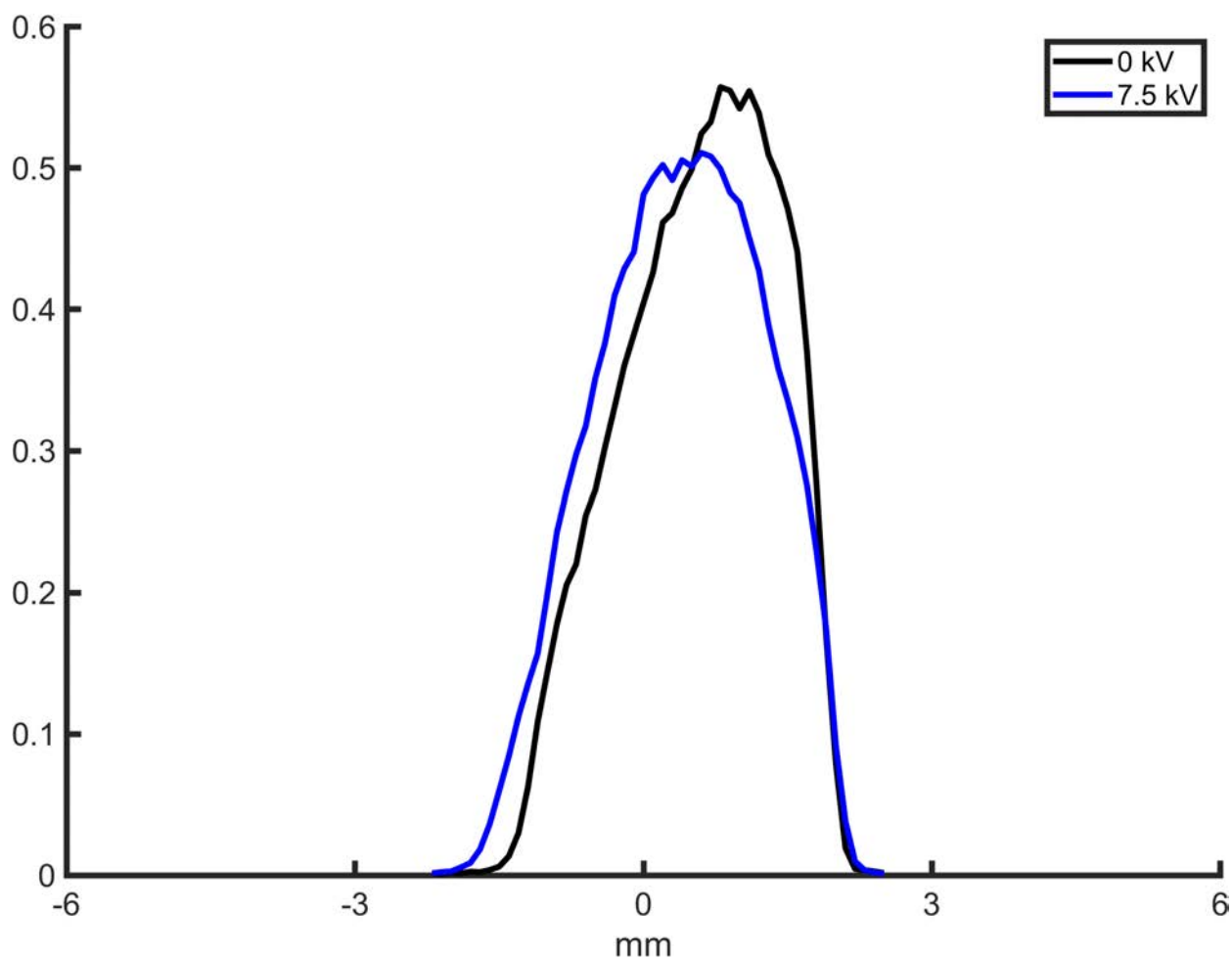


図 2.6.3: アンモニアを He シードした場合の空間プロファイルの $|0-, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。青は 7.5 kV での測定結果を、黒は 0 kV での測定結果を示す。

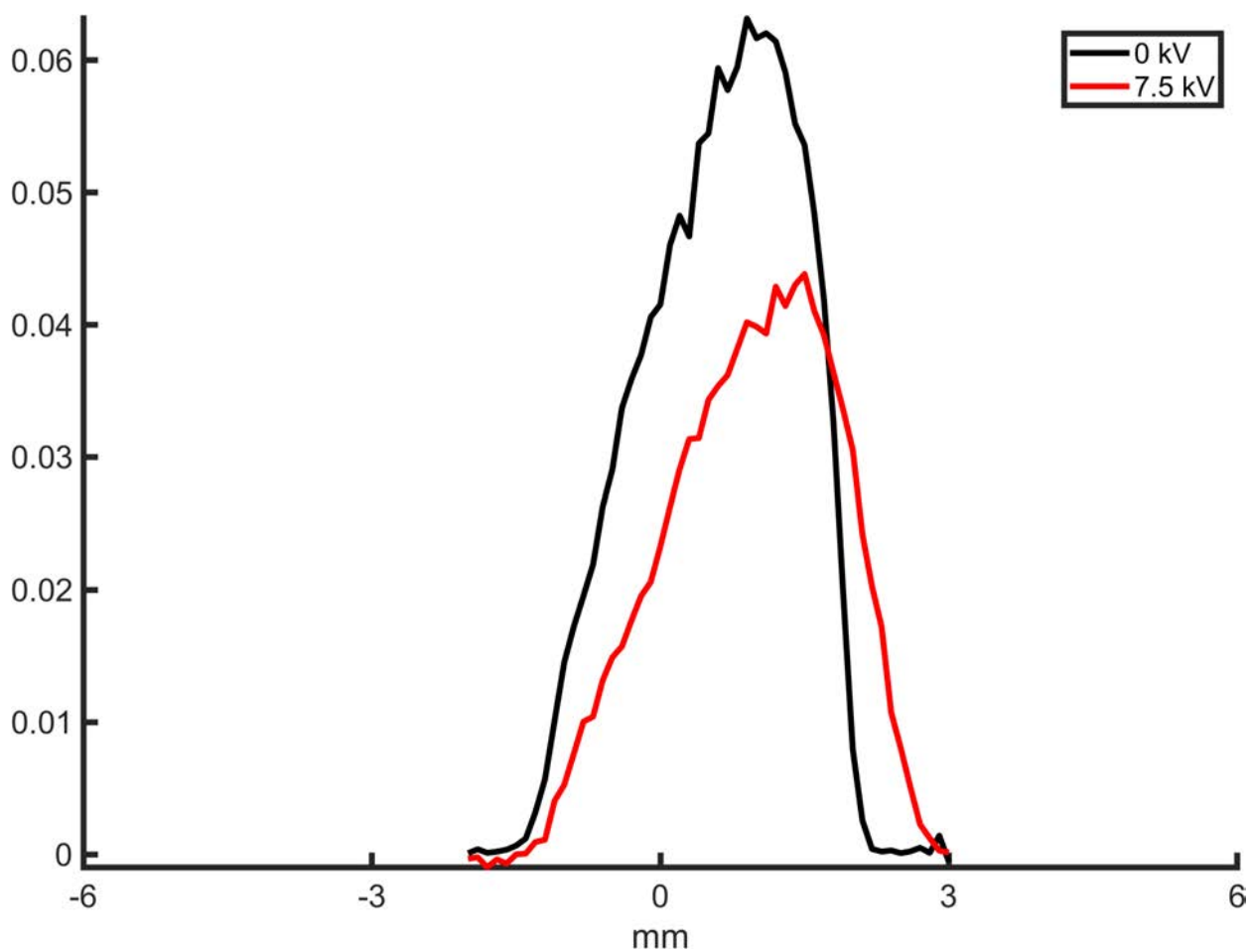


図 2.6.4: アンモニアを He シードした場合の空間プロファイルの $|0+, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。赤は 7.5 kV での測定結果を、黒は 0 kV での測定結果を示す。

He シードでは電圧導入端子の耐圧限界である 7.5 kV においても偏向量が少なかったため、偏向器からの力積を大きくする目的で、シードガスを He から Ar に交換して分子線の速度を落とすことを行った。図 2.6.5、図 2.6.6 に Ar シードしたアンモニアにおける空間分布測定の結果を、ピークトップで規格化して示す。2.5 kV でも、サブミリメートルの偏向が見られており、分子線のスピードを遅くした事で偏向器中での滞在時間が増加し、偏向量が増大したことが観測された。 $|0+, 1, 1\rangle$ および、 $|0-, 1, 1\rangle$ は 5 kV で十分に偏向が見られたため、5 kV 印加の条件で今後の実験が可能であると判断した。また、電圧をかけない場合に信号が全く観測されない位置である ± 3 mm の位置で信号を確認できたため、完全な状態選別が行われたと結論できる。

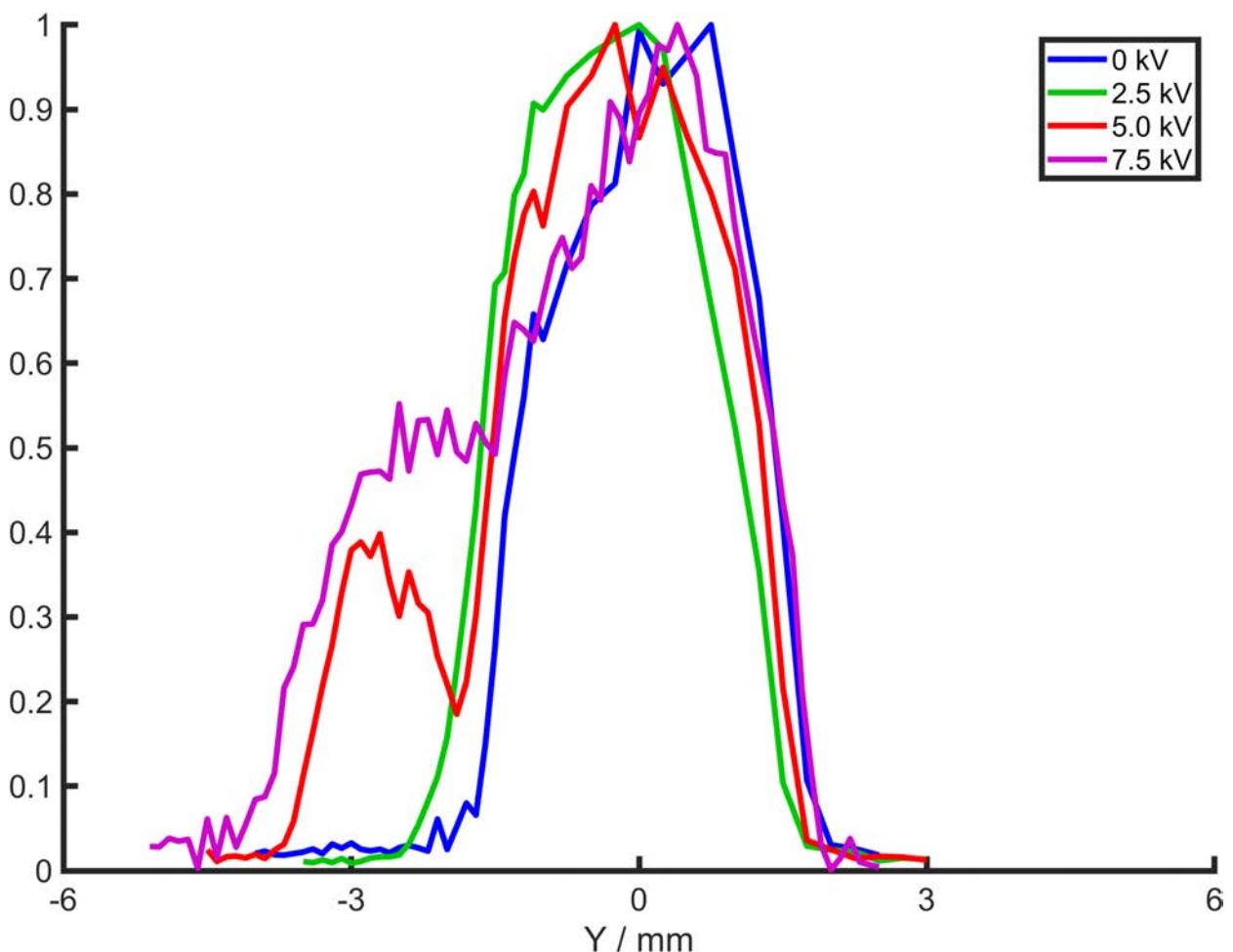


図 2.6.5: アンモニアを Ar シードした場合の空間プロファイルの $|0, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。青、緑、赤、紫の色はそれぞれ 0, 2.5, 5, 7.5 kV の電圧を偏向器に印加した際の結果である。信号強度は最大値で規格化を行っている。

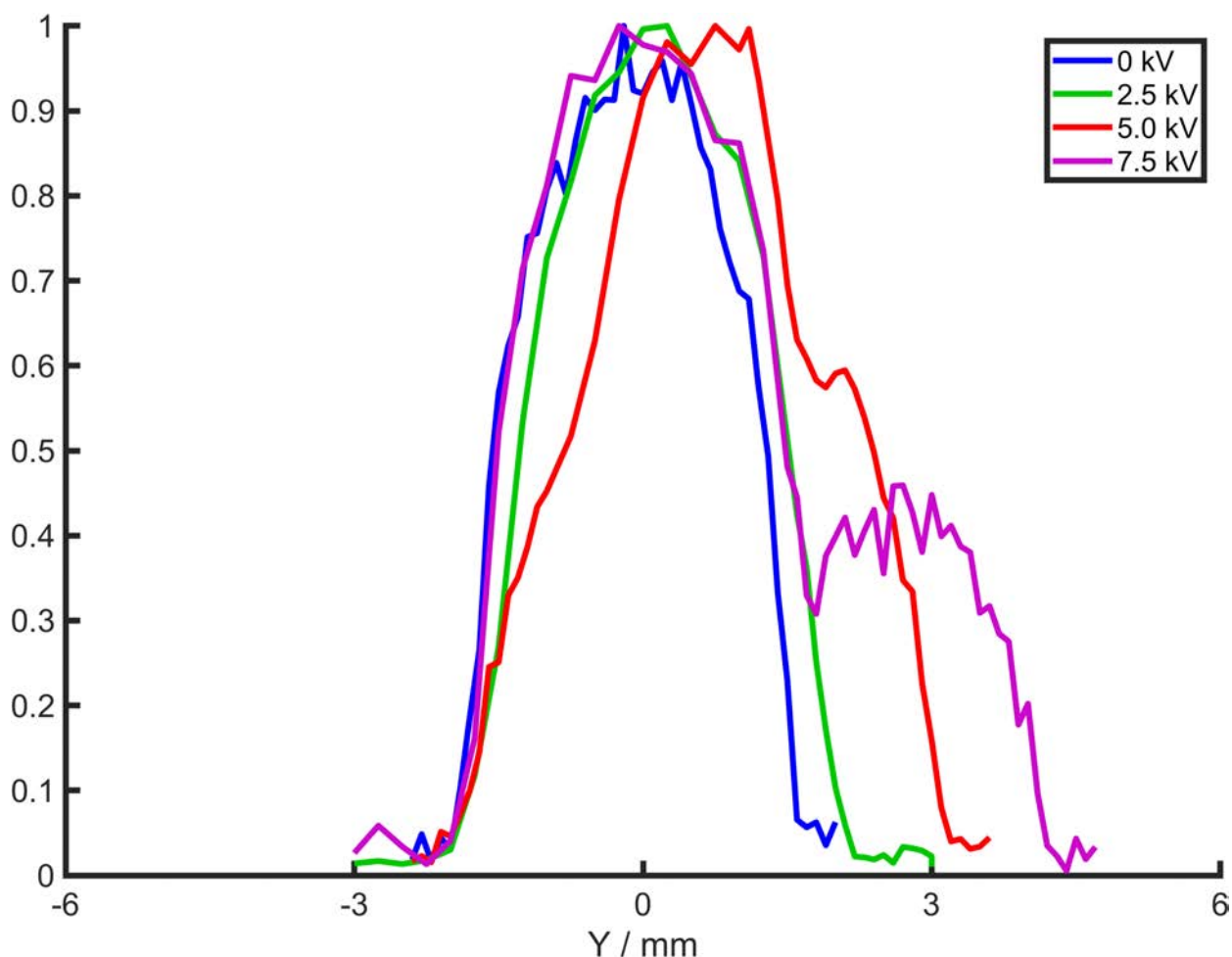


図 2.6.6: アンモニアを Ar シードした場合の空間プロファイルの $|0+, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。青、緑、赤、紫の色はそれぞれ 0, 2.5, 5, 7.5 kV の電圧を偏向器に印加した際の結果である。信号強度は最大値で規格化を行っている。

図 2.6.7、図 2.6.8 に、Ar シードしたアンモニアに対して 0 kV および 5 kV 電圧を印加して偏向実験を行った結果を、測定された信号強度そのままを示す。電場をかけることで分子が偏向するため、中央のピークの値が減少することが確認された。偏向先で比較を行うと、+3 mm ではピークが弱い、-3 mm の方ではピークがより大きいことが確認された。これは、偏向器中央付近では電場が外側に向かって強くなっているため、HFS の密度が分散したためであると考えられる。

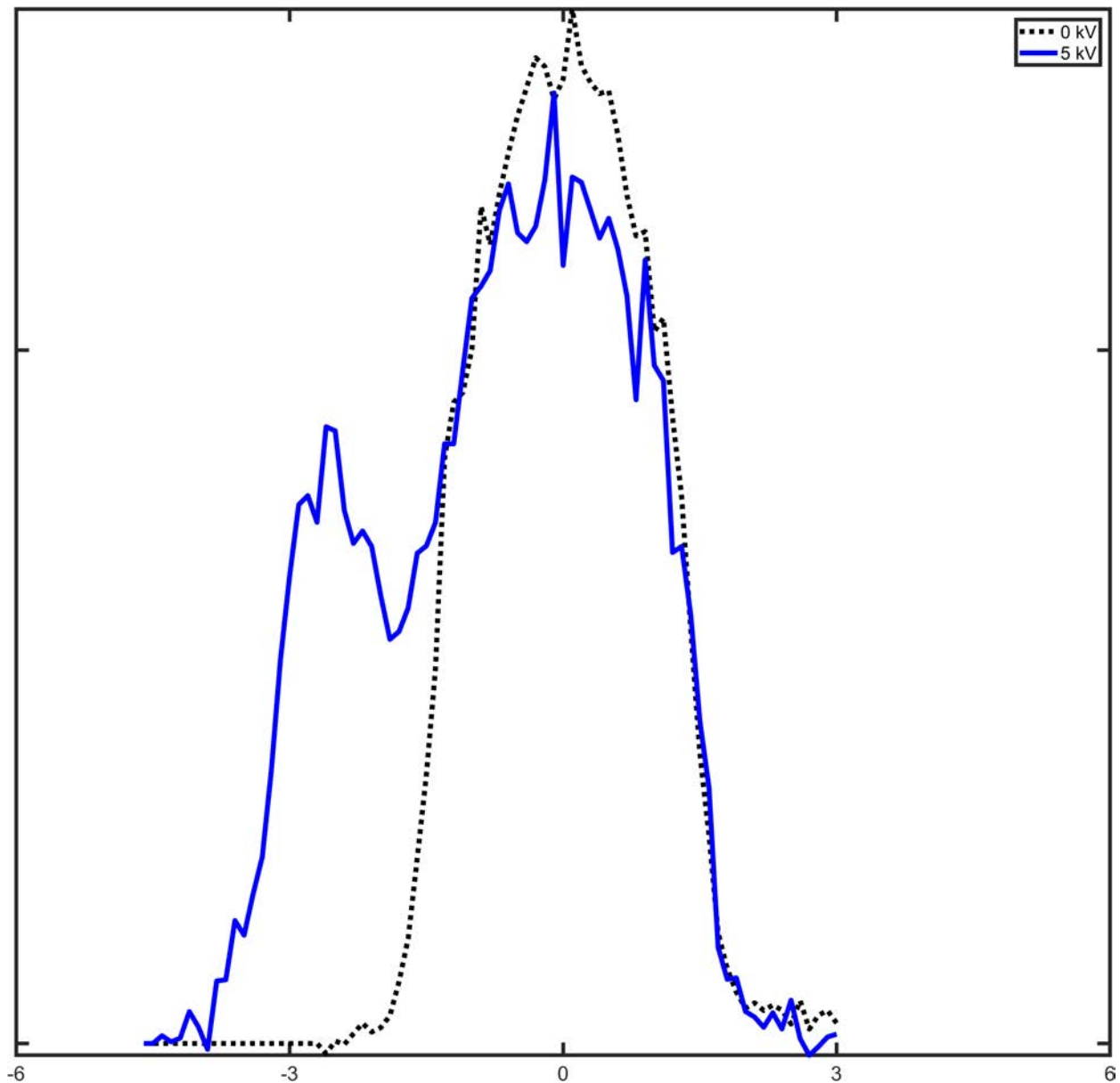


図 2.6.7: アンモニアを Ar シードした場合の空間プロファイルの $|0-, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。0 kV(黒) および 5 kV(青) の電圧を偏向器に印加した際の結果である。

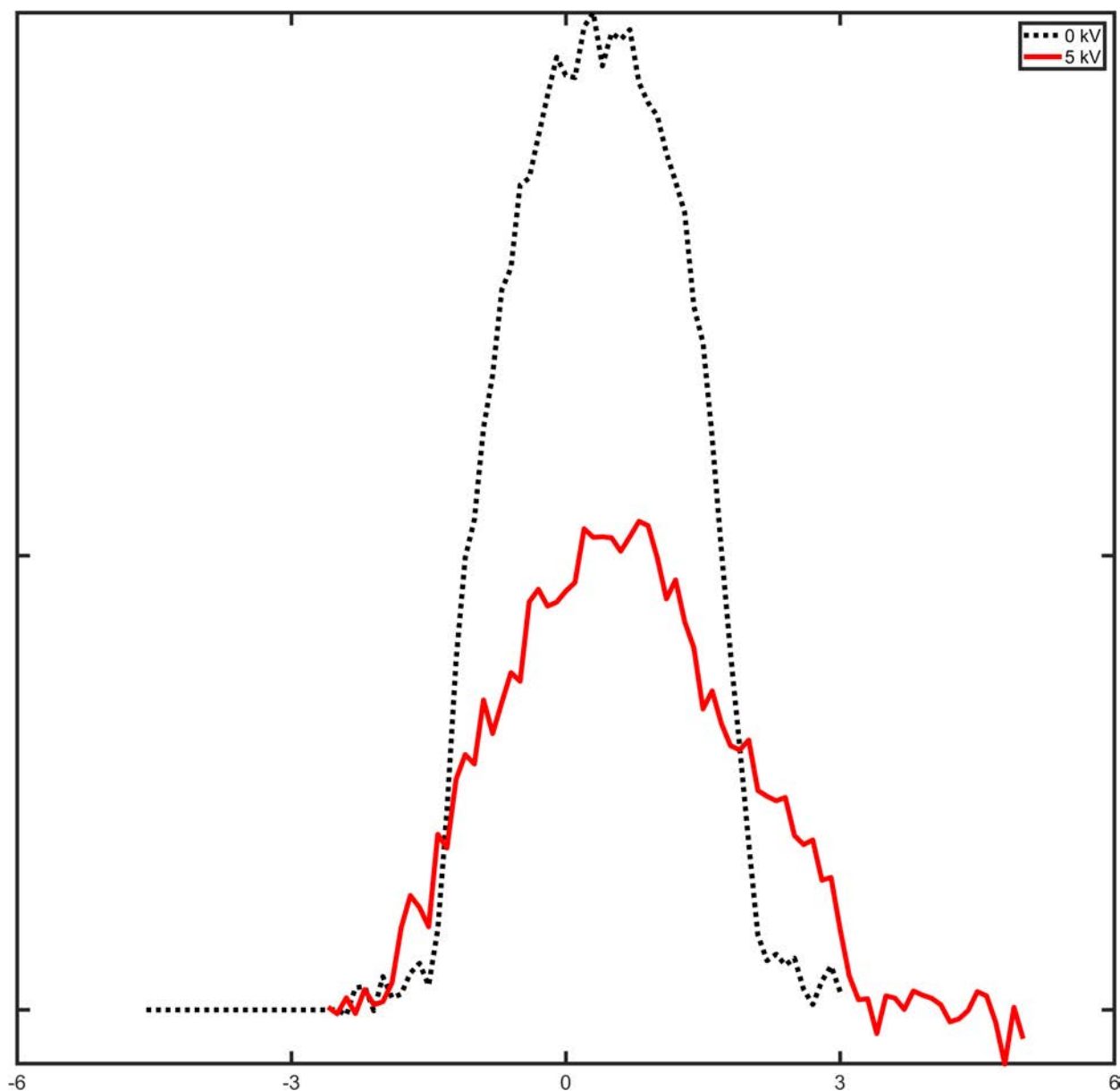


図 2.6.8: アンモニアを Ar シードした場合の空間プロファイルの $|0+, 1, 1\rangle$ をイオン化する波長にレーザーを固定して測定した。縦軸は信号強度を、横軸は空間位置を示す。0 kV(黒) および 5 kV(赤) の電圧を偏向器に印加した際の結果である。

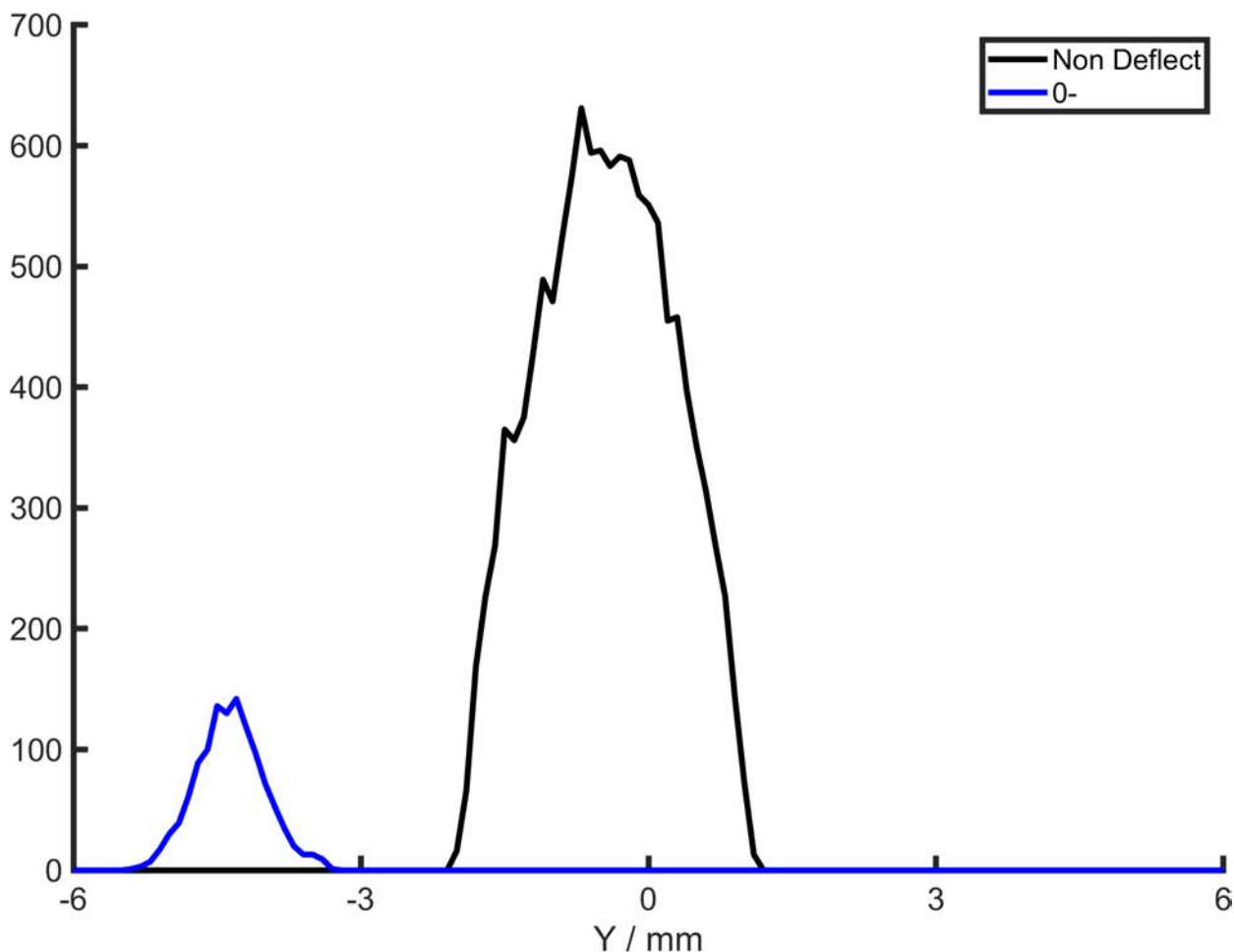


図 2.6.9: Ar シードしたアンモニアを想定した電位差 5 kV における偏向シミュレーションの結果。 $|0-\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, -1\rangle$ となる成分 (青) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

3.4.3 に示した測定において決定した Ar シードしたアンモニアの速度を利用してシミュレーションを行った。図 2.6.9 および図 2.6.10 に、結果を示す。図 2.6.7、図 2.6.8 における 0 kV の実験結果は、+2 mm から立ち上がり -1.5 mm に向けて減少する釣り鐘型の形状としている。計算では 1.5 mm 程度から立ち上がり、-2 mm に向けて減少しており、幅などほぼ再現されている。一方で、5 kV の結果から偏向量を比較すると、シミュレーションでは中央から 4 mm 程度移動しているが、実験では 3 mm 弱の移動量であった。

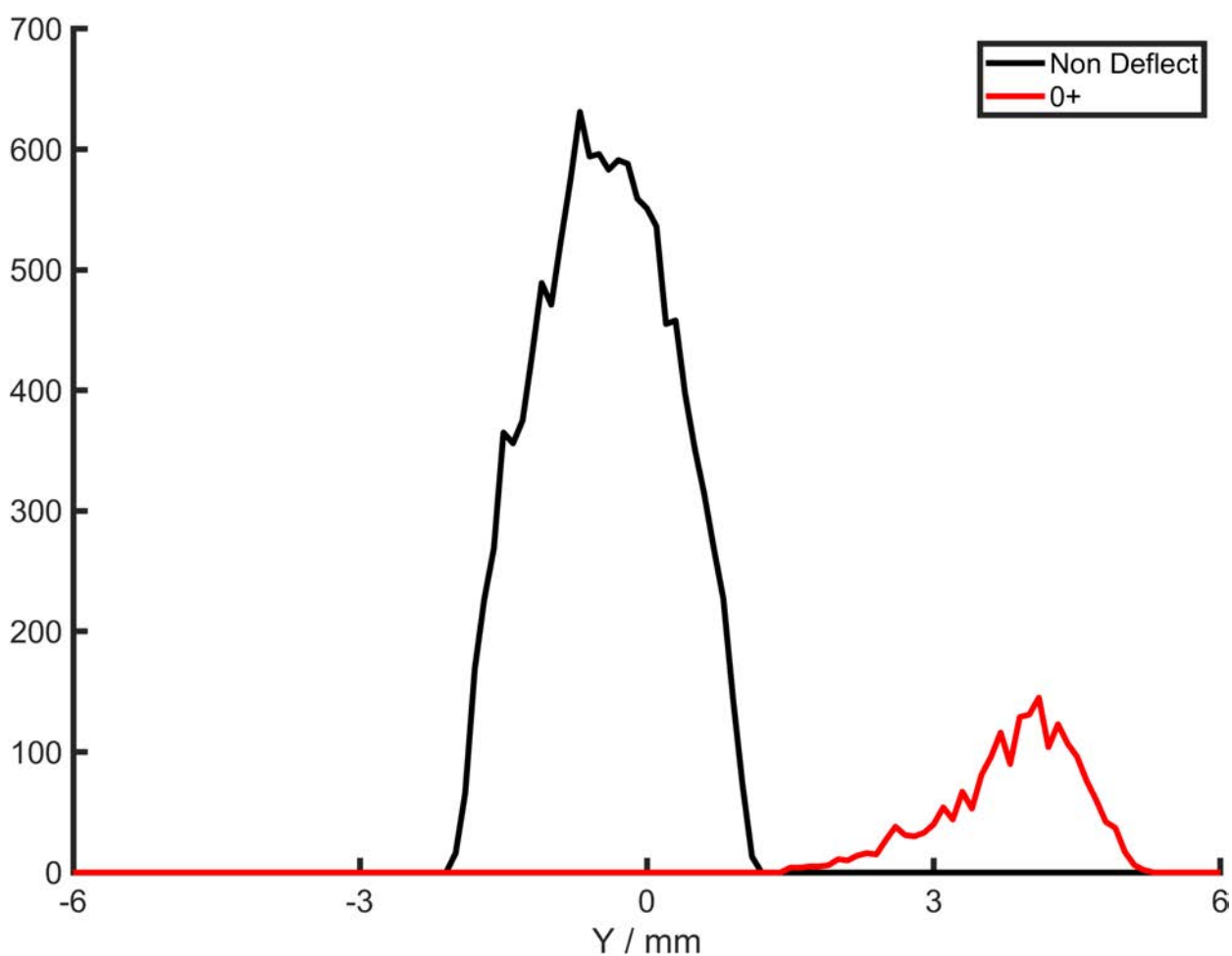


図 2.6.10: Ar シードしたアンモニアを想定した電位差 5 kV における偏向シミュレーションの結果。 $|0+\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, +1\rangle$ となる成分 (赤) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

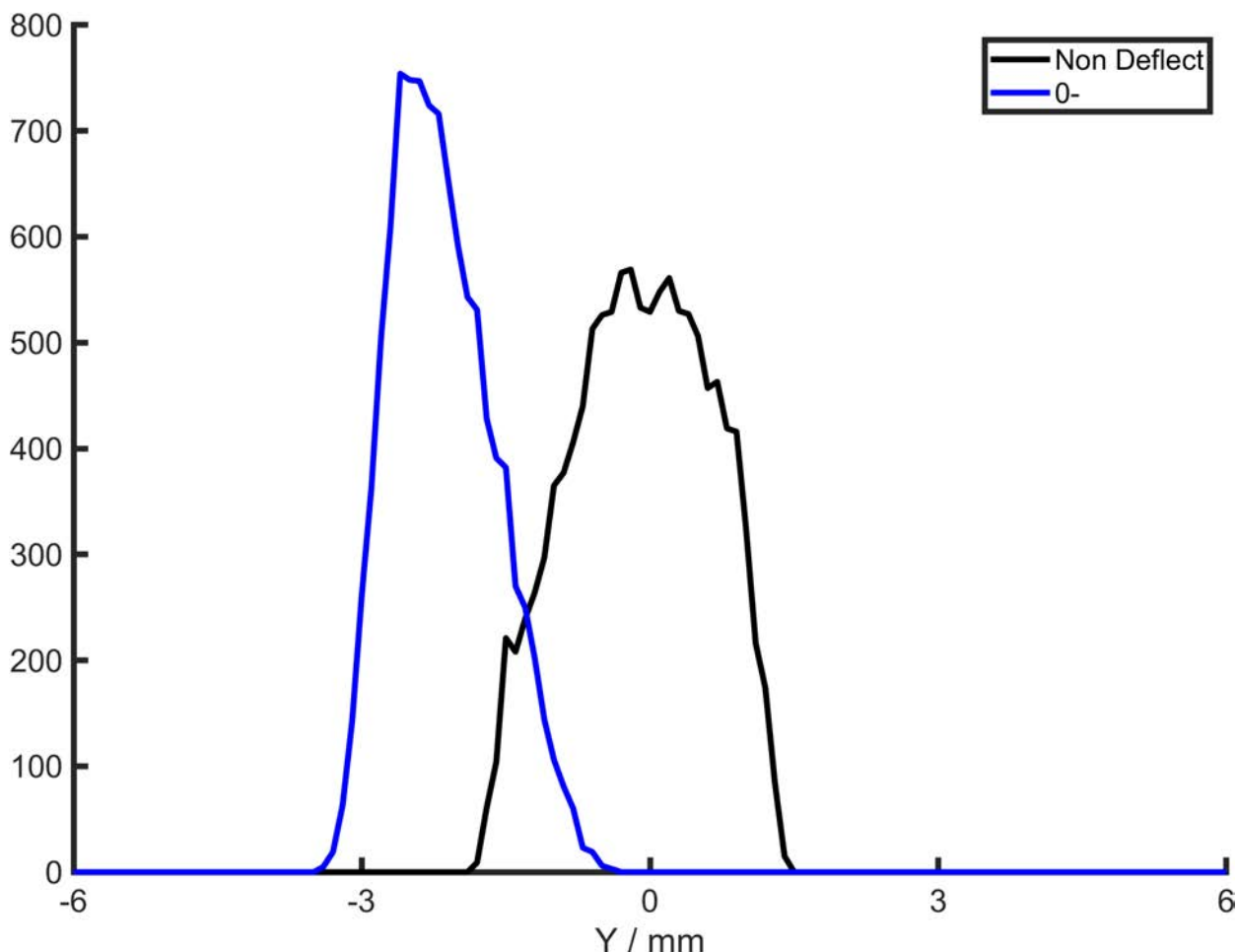


図 2.6.11: Ar シードしたアンモニアを想定した電位差 3 kV における偏向シミュレーションの結果。 $|0-\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, -1\rangle$ となる成分 (青) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

差異の原因を検討するため、電場の計算を 3 kV 印加であると仮定して計算を行った。その結果を図 2.6.11、図 2.6.11 に示す。また、印加電圧を下げて電場強度が減少したことで分子の偏向量が小さくなったことが確認された。このときの偏向量は 3 mm 程度であり、実験結果とより近い結果となった。このことから、実効的な電圧が低くなっており、その割合が 2 kV ないし、4 割程度の減少になっていると結論できる。

更にレーザー焦点による観測領域を考慮するため、X 軸方向の分布を考慮した場合も計算した。X 軸方向で中心から 50 μm の範囲を足し合わせた場合を図 2.6.13、図 2.6.14 に示す。 $|0-, 1, 1\rangle$ に比べて $|0+, 1, 1\rangle$ と偏向しない成分の強度が小さいことが伺える。偏向器が作る電場は中央下向きに向かって電場が弱くなるので LFS の密度が濃くなるが、強い電場は外側上方に向かって分布しているため、HFS である $|0+, 1, +1\rangle$ は X 軸方向に拡散されて密度が薄く

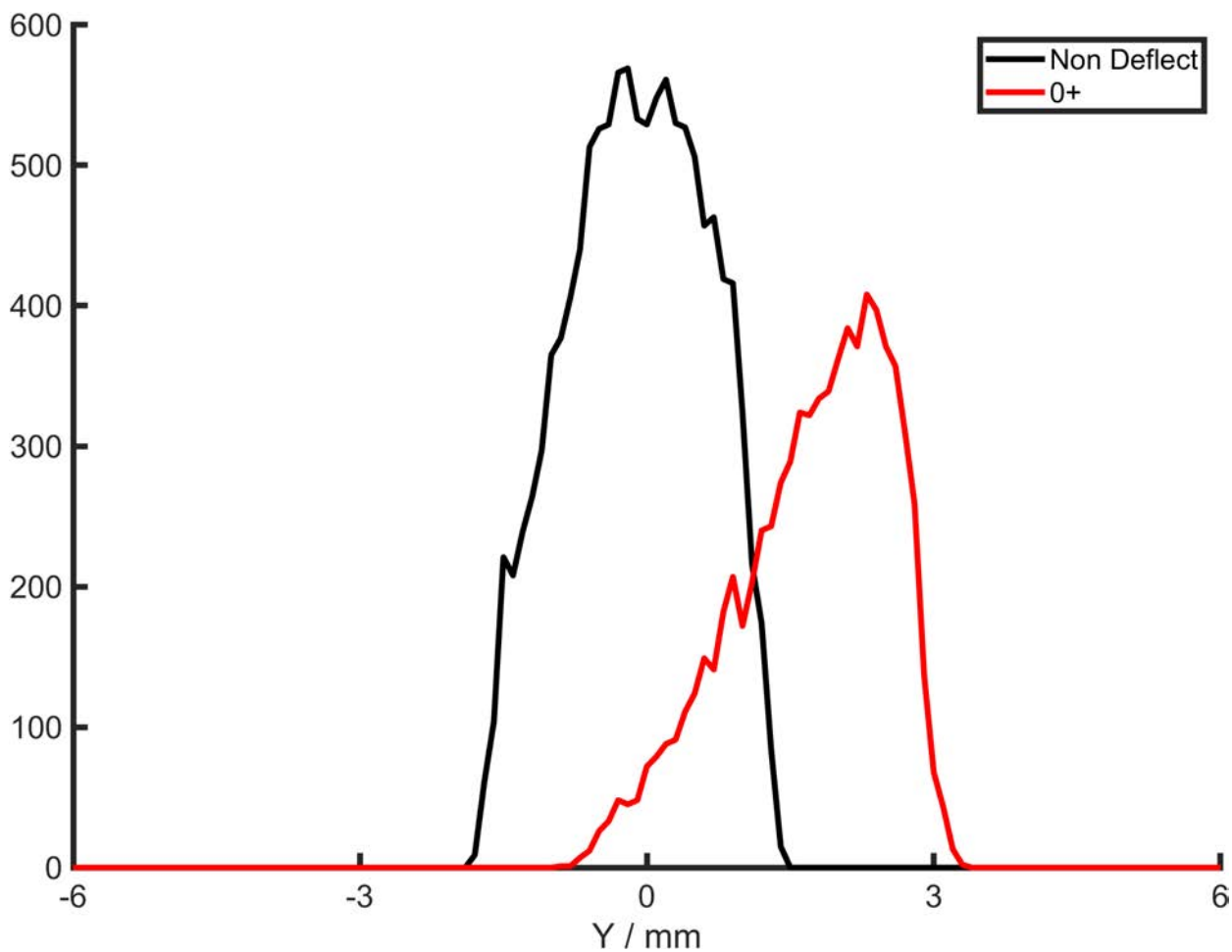


図 2.6.12: Ar シードしたアンモニアを想定した電位差 3 kV における偏向シミュレーションの結果。 $|0+\rangle$ 由来の信号を示す。 $|J, KM\rangle = |1, +1\rangle$ となる成分 (赤) は偏向し、 $|1, 0\rangle$ となる成分 (黒) は偏向しない。

なることを反映した結果である。

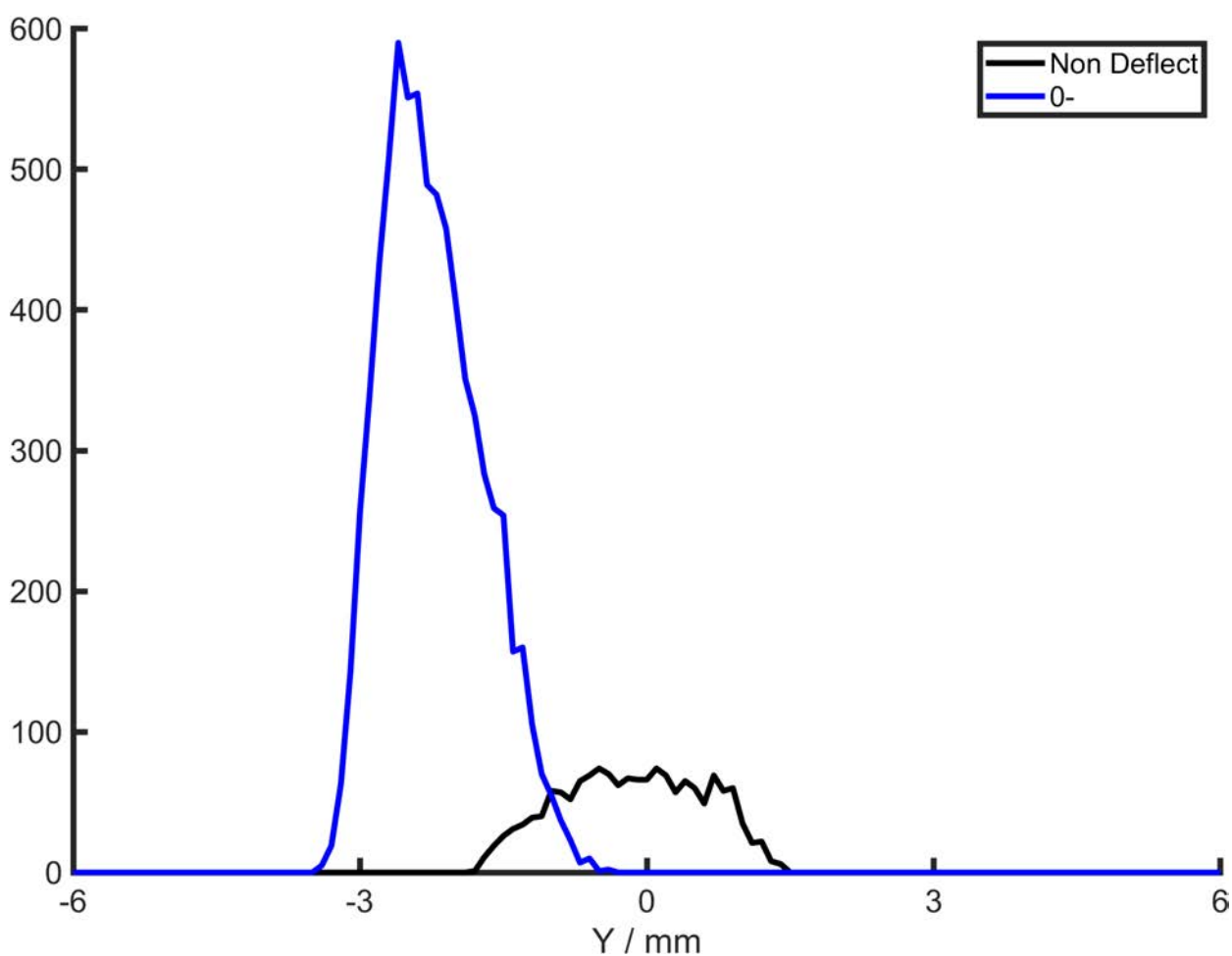


図 2.6.13: 図 2.6.11 の結果の内、X 軸方向の分布を $\pm 50\mu\text{m}$ の範囲で足し合わせた値の Y 軸依存性。偏向する成分 (青) は収束するため、強度が強くなる。偏向しない成分は黒線で示した。

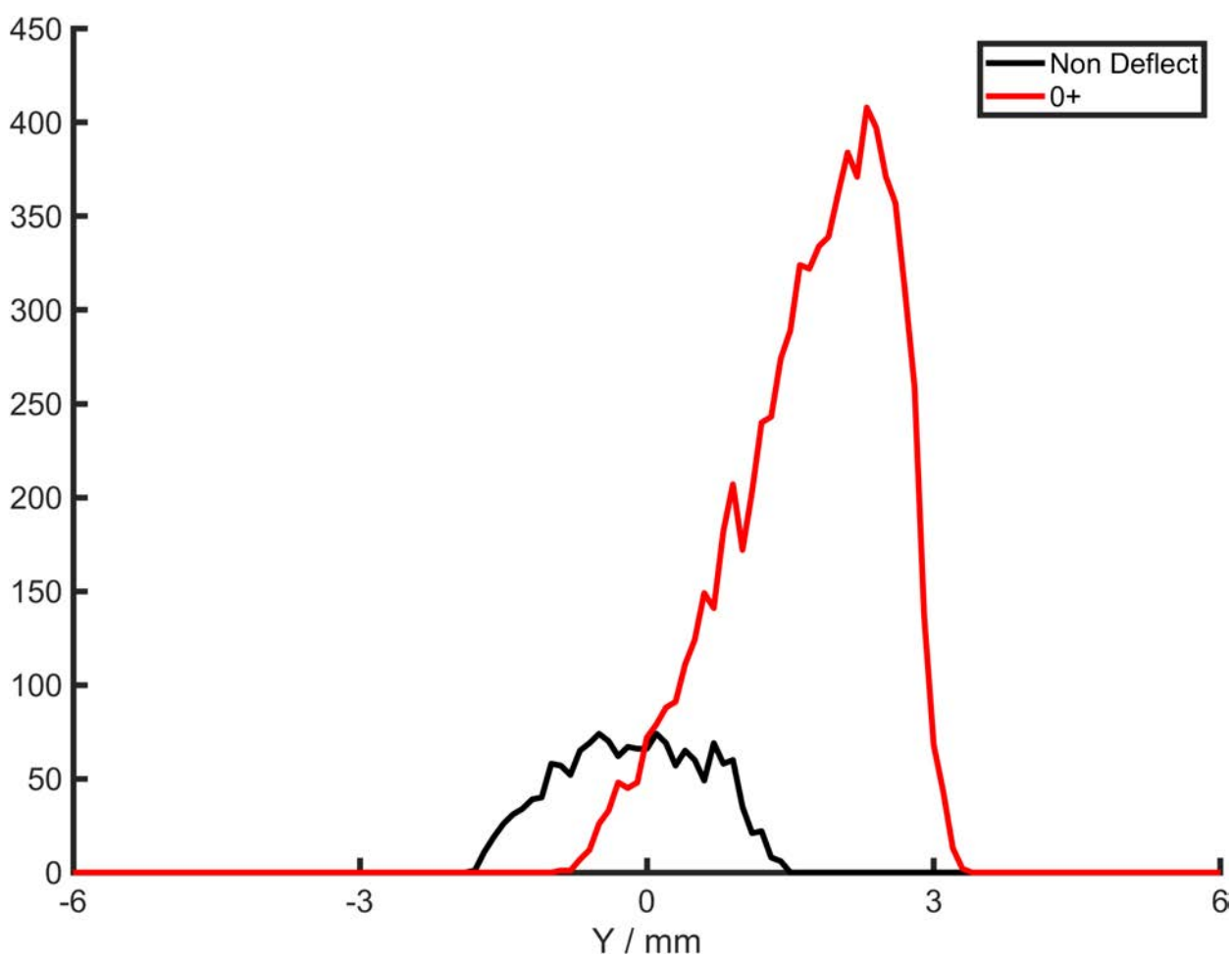


図 2.6.14: 図 2.6.11 の結果の内、X 軸方向の分布を $\pm 50\mu\text{m}$ の範囲で足し合わせた値の Y 軸依存性。偏向する成分 (赤) は拡散するため、強度が弱くなる。偏向しない成分は黒線で示した。

2.6.3 偏光依存性

レーザーの偏光方向を変えることによってアンモニアの配向依存性が確認できないかと考え、偏向器中央の電場軸に対して偏光方向を変えて空間スキャンを行った。図 2.6.15 に、偏光軸を変えながら $|0+, 1, 1\rangle$ と $|0-, 1, 1\rangle$ について空間分布測定を行った結果を示す。偏光方向による空間分布の変化は特に確認されなかった。

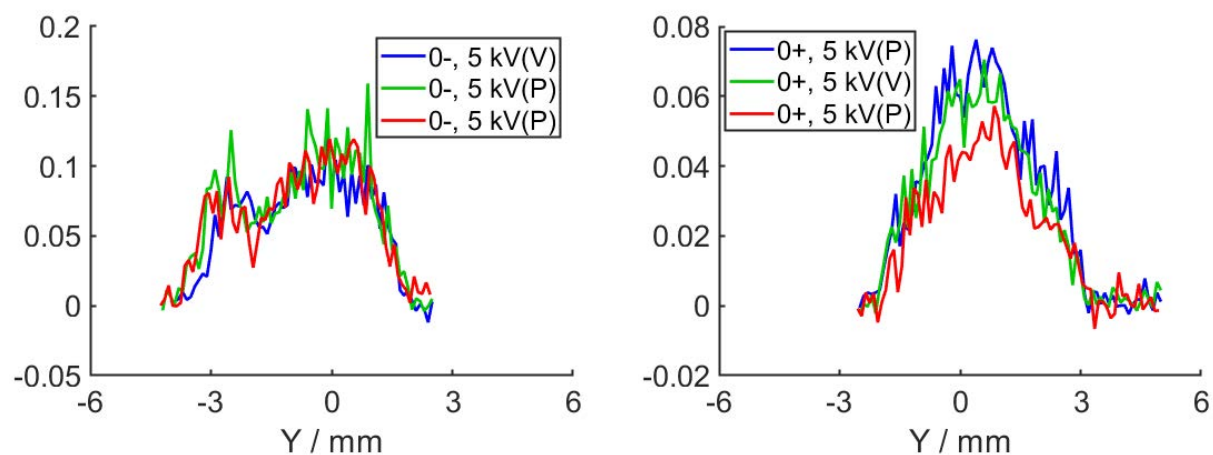


図 2.6.15: アンモニアを Ar にシードした場合の空間プロファイルで、電圧を 5 kV に固定し、観測レーザーの偏向面を変化させて観測した結果を示す。P, V はそれぞれ偏向器中央の電場軸に対して平行か垂直かを示している。

2.6.4 REMPI による量子状態の確認

図 2.6.16 にレーザーの位置を 0, ± 3 mm にして測定した REMPI スペクトルの結果を示す。黒の点線で 0 kV での結果を、色付きの実線で 5 kV での結果を示している。

0 mm での 0 kV と 5 kV のスペクトルを比較する。ピークの強さを比較すると、 $|J, |K\rangle = |1, 1\rangle$ のスペクトル強度が減少し、 $|1, 0\rangle$ のみのスペクトル形状となった。 $+3$ mm の位置では、図 2.6.6 より $|0+, 1, 1\rangle$ 由来のピークが現れる。スペクトルには、 $J=1, |K|=1$ のピークのみが観測され、 $J=1, K=0$ のピークは観測されなかった。加えて、 $|0-, 1, 1\rangle$ 由来のスペクトルも観測されなかった。このことは、単一の振動回転状態 $|v_2 = 0+, J = 1, KM = +1\rangle$ のみが $+3$ mm の方向へ偏向されたことを意味する。同様に図 2.6.5 から、 -3 mm の位置では $|0-, 1, 1\rangle$ 由来で $J=1, |K|=1$ となるピークのみが観測され、 $|0+, 1, 1\rangle$ 由来のスペクトルは観測されなかった。このことは単一の振動回転状態 $|v_2 = 0-, J = 1, KM = -1\rangle$ のみが -3 mm の方向へ偏向されたことを意味する。以上より、この偏向器によって単一の振動回転量子状態のみが単離されたと結論できる。

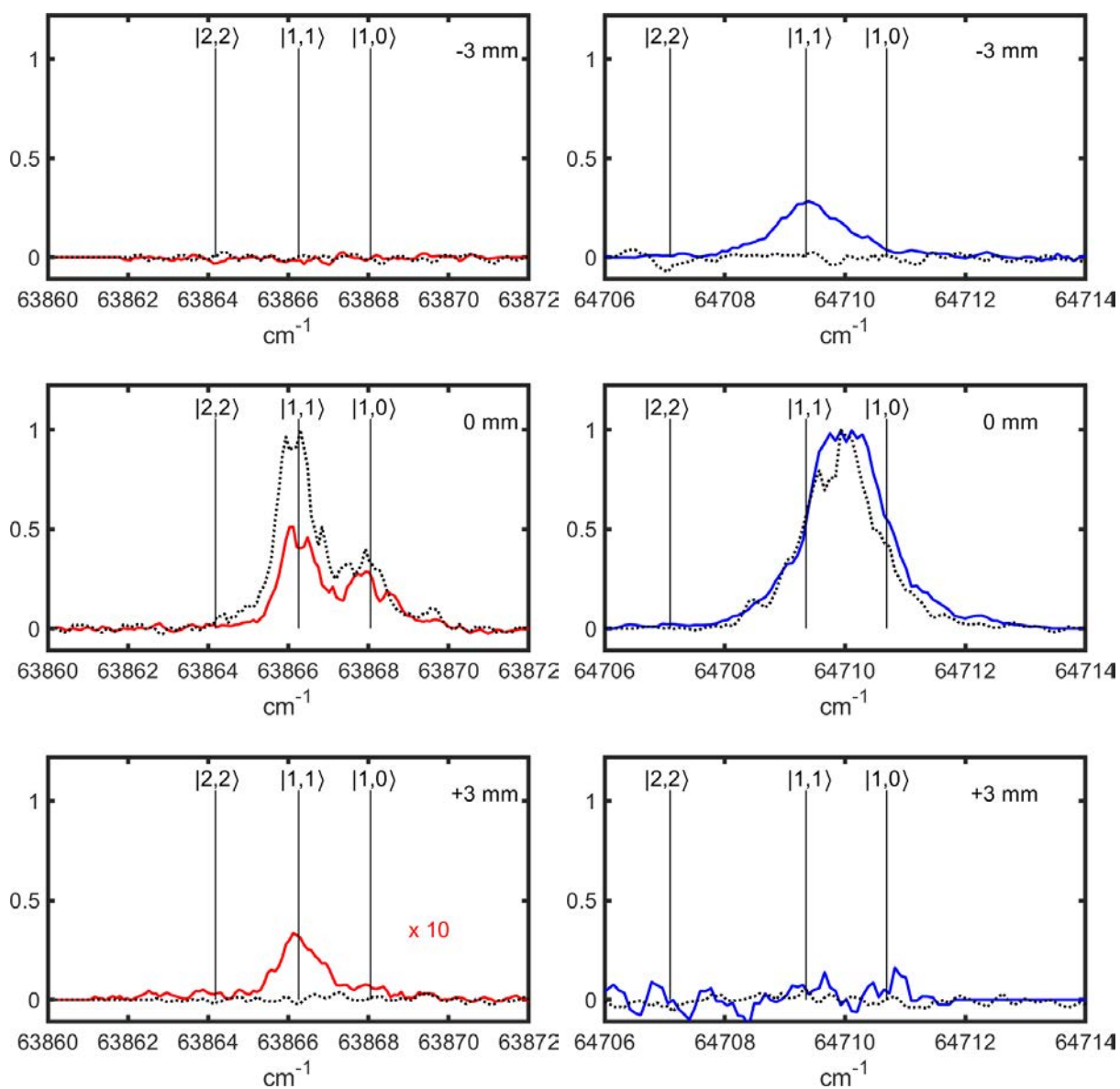


図 2.6.16: 左に $|0+, 1, 1\rangle$ 由来のスペクトルを、右に $|0-, 1, 1\rangle$ 由来のスペクトルを示す。上から 0 mm、-3 mm、+3 mm で測定した結果を示す。色付きの実線で示された部分は電圧を印加した結果を、点線で示した結果は電圧をかけていない場合のスペクトルを示す。図中に、 $|J, |K\rangle = |1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |2, 2\rangle$ のピーク位置を示した。

2.7 まとめ

本章では、分子偏向器を作成し、その性能評価を行った結果を述べた。最初に、シュタルク効果による偏向をシミュレーションするプログラムを作成し、印加電圧に対する偏向量の見積もりを行った。実際に作成した偏向器を利用して、分子の偏向の程度について測定を行った。その結果、シミュレーションでは偏向量を過大評価している傾向があることが判明した。原因は定かではないが、電圧導入系のどこかで電圧降下が生じているものと考えられる。一方で、分子偏向器で選別した量子状態は、単一振動回転量子状態であることが、REMPI 実験による量子状態選別的な観測から明らかになった。

以上の点から、アンモニアの反転振動を分離するための分子偏向器として十分な性能を持つことが確認された。このことは、量子波束制御を行うに当たり、始状態を決定したことにほかならない。これまで分子偏向器を用いて LFS と HFS を選別する研究はなされてきたが、本研究のように v, J, K, M の4つの量子状態を選別・検証を行なった例はなく、本章における成果の一つといえる。また、マイクロ波を導入することで後続の分布移動が達成可能であると期待できる結果となった。

第3章

マイクロ波—レーザー二重共鳴による分布移動の観測

3.1 分布移動と二重共鳴実験

一般に2つの準位に共鳴する電磁波を照射することで、準位間での分布移動をラビ振動に従って起こすことができる [43]。生じた分布移動の結果を観測するためには、別の準位への共鳴遷移を利用した読み出しが必要である。こうした測定は、2つの共鳴遷移を利用するため、二重共鳴測定と呼ばれる [44]。二重共鳴測定の利点の一つに、分布移動の方法に関わらず、簡便で高感度な検出法を組み合わせることが可能な点にある。FTMW 検出 [45] や、UV イオン化検出 [46] の二重共鳴実験は広く用いられている。それぞれの利点として、FTMW 検出は直接吸収や発光の観測が困難な遷移も観測可能である点、UV イオン化では低密度の分子線にも適応可能な感度の高さが挙げられる本実験では、観測対象が超音速分子線である上に mm 単位での観測位置依存性を測定する必要があるため、マイクロ波の直接観測は適用困難である。一方、レーザーを用いたイオン化観測であれば高感度な検出が行え、さらに集光することで数十 μm 程度までスポットサイズをしばることが可能であるため、量子選別した分子線の観測位置依存性の測定が可能となる。したがって、空間的に状態選別した分子の量子状態分布をマイクロ波で制御し、結果を読み出すのに多光子共鳴イオン化 (REMPI) 観測を利用する、マイクロ波—レーザー二重共鳴実験は最適な組み合わせと言える。このような、マイクロ波による分布移動とレーザーによる REMPI を組み合わせた実験例は少ない。この要因として、マイクロ波の波長が cm オーダーであり、イオン観測に必要な電極によってマイクロ波電場のコヒーレンスが乱される影響を無視できない点や、分布移動を見るだけであれば他のマイクロ波遷移を用いるマイクロ波—マイクロ波二重共鳴のほうが簡便な点などが挙げられる。本研究ではアンモニアの反転振動をマイクロ波で遷移させるが、コヒーレント励起を実現するためにはマイクロ波のコヒーレンスが重要となる。そのためイオンレンズとの干渉を避けるような設計が必要

と考えられる。

図 3.1.1 に、アンモニアの電子励起状態 \tilde{C} および電子基底状態 \tilde{X} における、反転振動の基底状態と第一励起状態のエネルギー準位図を示す。基底状態の反転振動の遷移周波数に相当するマイクロ波を照射することで分布移動が起こり、REMPI 観測における信号強度の変化が引き起こされる。マイクロ波は、 $|0+, 1, 1\rangle$ と $|0-, 1, 1\rangle$ の間で分布移動を起こすことができるため、 $|0+, 1, 1\rangle$ のアンモニアを $|0-, 1, 1\rangle$ へ分布移動させ、そこから \tilde{C} 状態 $v_2 = 1$ を経由したイオン化が可能になると考えられる。逆に、 $|0-, 1, 1\rangle$ のアンモニアから $|0+, 1, 1\rangle$ へ分布移動を起こし、 \tilde{C} 状態の $v_2 = 0$ を経由したイオン化経路も可能となる。マイクロ波による分布移動は、原理上 $|0+, 1, 1\rangle$ から $|0-, 1, 1\rangle$ への移動とその逆方向への移動が同時に同じ割合で生じる。そのため、始状態の $|0+, 1, 1\rangle$ と $|0-, 1, 1\rangle$ の間で分布差があるほど明瞭な変化が観測される。本研究の前半で紹介、実装した偏向器を使うことで、 $|0+, 1, 1\rangle$ もしくは $|0-, 1, 1\rangle$ に分布が集中した分子線を作り出すことができるため、バックグラウンド信号なしの観測が可能になると期待できる。

3.1.1 本章の構成

本章では、2章で作成した分子偏向器で選びだしたアンモニアの反転振動状態に対し、マイクロ波による分布移動を行った結果を観測する方法を検討、実証したので、それらについて述べる。本章は全7節から構成される。第1節では、二重共鳴実験の概要と、本研究へ適応する経緯について述べた。第2節では、本実験で用いたマイクロ波光学系について説明を行う。第3節では、マイクロ波レーザー二重共鳴実験のセットアップについて説明を行う。第4節では、種々条件に対する実験の結果について、述べる。第5節では、実験結果に対して行った解析内容と、その結果について述べる。第6節では、実験結果にもとづき、分布移動を考察する。第7節では、本章のまとめを行う。

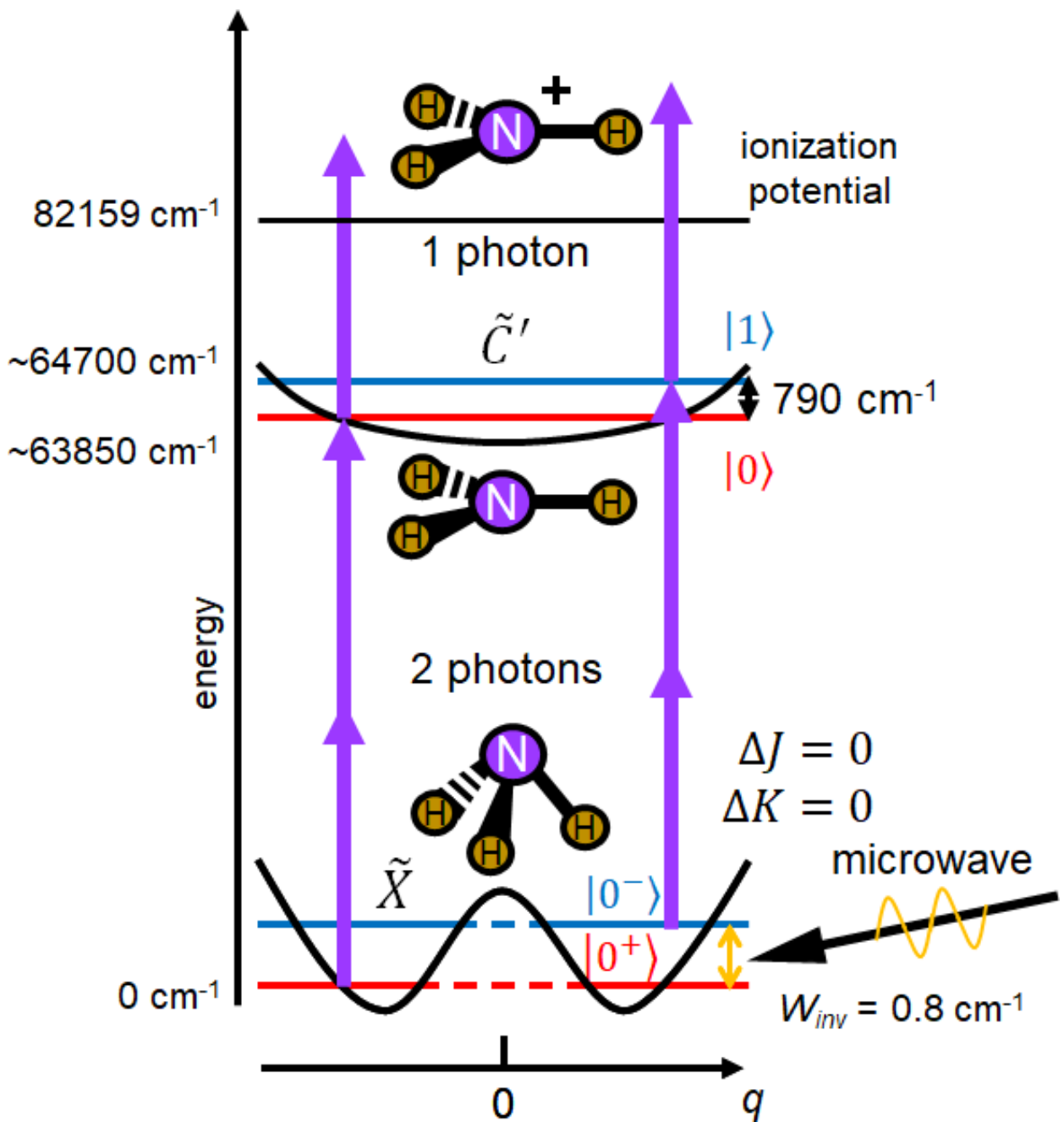


図 3.1.1: マイクロ波レーザー二重共鳴測定のエネルギースキーム。電子基底状態 \tilde{X} の反転振動状態 $|0^+, 1, 1\rangle$ と $|0^-, 1, 1\rangle$ の間での分布移動をマイクロ波照射によって起こし、その後共鳴多光子イオン化観測を行う。

3.2 マイクロ波光学部品の設計と制作

本実験で必要なマイクロ波の光学部品は、発信装置、伝導用のケーブル、放射用のアンテナおよび集光系である。ミラーやアンテナなどの光学素子に要求される加工精度は、利用波長の1割程度である [47]。今回利用するマイクロ波の波長は 12.6 mm なので、1 mm 以下の精度であれば十分に利用可能な水準と言える。そこで、実験セットアップに適応させる必要があるアンテナやミラーは 3D プリンターを用いて自作することにした [48, 49]。

マイクロ波は、各種アンテナを用いて指向性のある放出が可能となる。中でも、導波管から徐々に開口部が広がった形状を有するホーンアンテナは、指向性が良い点に加え、マイクロ波の放出がガウシアンビーム近似で計算可能なため、比較的設計が容易である。工作精度と設計方法の点からホーンアンテナは十分に自作可能な素子と言える。

マイクロ波とレーザーによるイオン化観測を組み合わせた実験を行う際、イオン観測に用いる電極によるマイクロ波の反射・回折が問題となる。この問題を低減するためには、イオンレンズの間を通過させるようにマイクロ波の集光を行うことが望ましい。集光系の選択肢としては反射型 (楕円鏡) と透過型 (レンズ) がある。レンズなど、透過型の素子を設計するためには材料の屈折率の情報が必要となる。3D プリンターで出力する場合、素材となるプラスチックフィラメント自体や、その内部充填率で屈折率が変化するため、屈折率を正確に見積もることは難しい。そのため、今回は透過素子による集光ではなく、楕円鏡を用いた反射型素子による光路設計を行った。また、楕円鏡であればビームの形状が計算可能となることも利点である。

3.2.1 マイクロ波アンテナとミラーのシミュレーション

マイクロ波のアンテナの自作に先だち、アンテナの設計が必要である。本研究では取り扱いが簡単なホーンアンテナを利用することとしたため、設定すべきパラメーターは開口部分の大きさと波源からの距離である。光軸近傍だけを考慮すれば十分な状況では、ガウシアンビーム法が有用となる。ガウシアンビーム法は、光軸方向とそれに垂直な方向に対してガウス関数型の強度分布をもつとして計算する手法で、波長と同程度の空間領域における光の伝搬が解析的に計算できるのが利点である。ガウシアンビームに近似が可能な領域は波源から約 30 度の光軸近傍といわれる [50]。この領域では、ビームウエストから距離 z 離れた位置におけるビームの広がり $w(z)$ と曲率 $R(z)$ は

$$w(z) = w(0) \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_{CO}}\right)^2} \quad (\text{式 3.2.1})$$

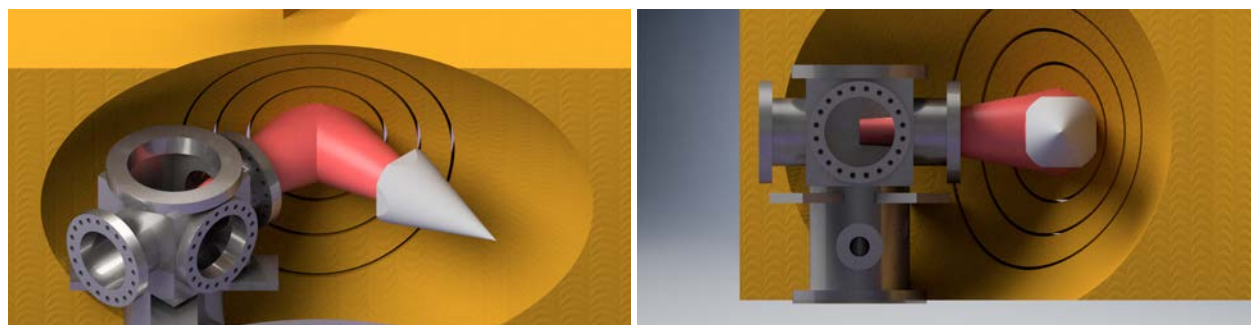


図 3.2.1: ホーンアンテナ (灰色)、レンズ (黄色)、チャンバー (銀色)、およびマイクロ波 (赤) を配置した際の CAD 図。斜め上から見下ろした図 (左) と、横から見た図 (右) を示している。

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_{CO}}{z} \right)^2 \right] \quad (\text{式 3.2.2})$$

となる。ここで、 $z_{CO} = \pi w(0)^2 / \lambda$ は、共焦点距離を示しており、この距離よりも内側であれば平面波による取り扱いも可能となる。 z に沿って w を計算していくことで、ビームの形状が計算可能となる。本研究では先行研究を参考に、ホーンアンテナと楕円レンズの設計を行った [50]。

3.2.1.1 ガウスビーム法を利用したアンテナ、ミラーの設計

今回は設計を簡単にするために、楕円と短軸の交点でマイクロ波は直角に反射する設計とした。この時、2つの焦点と反射点は直角二等辺三角形をつくる。同様に、焦点、楕円の中心、反射点も直角二等辺三角形をつくる。これにより、楕円の短軸は焦点距離と同じになり、長軸はその $1/\sqrt{2}$ 倍となる。残る自由度は、ビームウェストから反射点までの距離である。これは、実験装置の配置から決定した。

図 3.2.1 に、本研究で用いたホーンアンテナと楕円ミラーを用いて観測用チャンバーへマイクロ波を収束させる模式図を示す。観測用のチャンバーは、一辺 16 cm 立方体の本体から直径 100 mm の腕が 70 mm Y 軸の両方向に伸びているものを利用する。鉛直軸方向にはターボ分子ポンプと観測用の MCP が接続される。腕がついていない、X 軸に垂直な 2 面にはレーザー光を導入させるための光学窓が付けられるようになっている。Y 軸の一方から分子線が導入され、もう一方は利用されていない。よって、図 3.2.1 に示すようにチャンバーの Y 軸方向から、分子に対向させる形でマイクロ波を導入するように設計を行った。チャンバーから伸びる腕を通過させた上でイオンレンズ電極に乱されないマイクロ波を導入することが望ましい。

図 3.2.2 に、ガウスビームを仮定して、ビームウエストの半径が 1.5 波長 (19 mm) としてビームの広がりを計算した結果を示す。マイクロ波の伝搬を阻害するものとしてチャンバーを乗せる定盤、チャンバーの腕、イオンレンズの 3 つが考えられるため、これらを図中に線で示している。また、作成するホーンアンテナのプロファイルを計算しており、これも図中に示している。今回は短軸と楕円の交点を反射点としたため、反射前後のプロファイルは同じ形状になる。

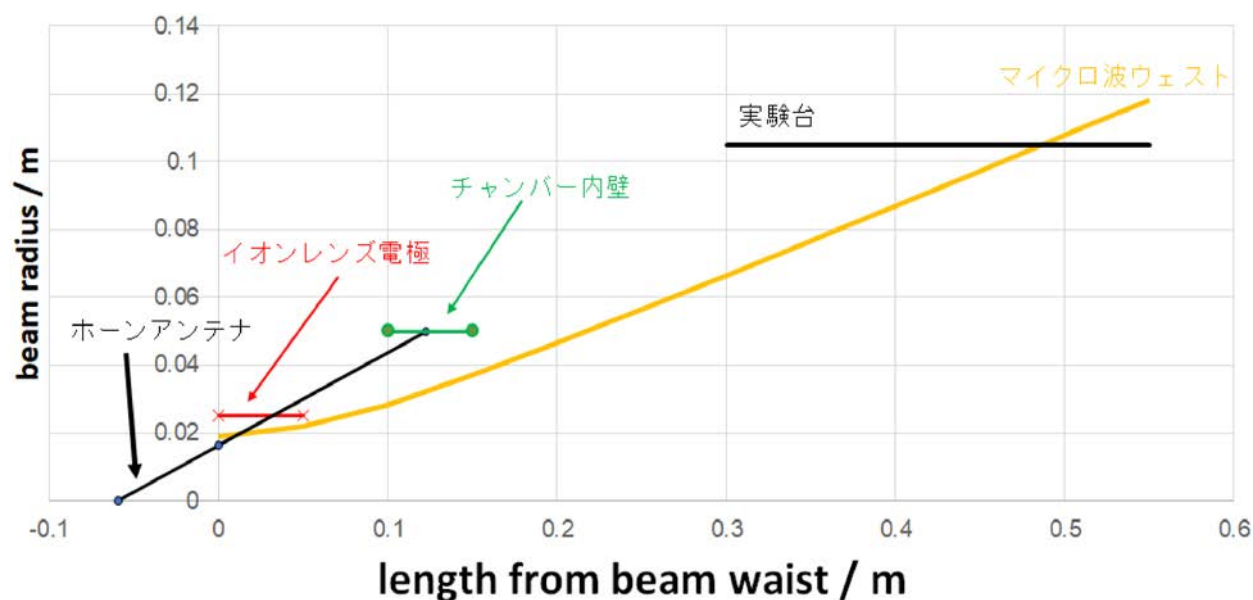


図 3.2.2: ビームウェストの半径が 1.5 波長のガウシアンビームを仮定してマイクロ波ビームの半径を計算した結果を黄色の線で示す。縦軸はビーム中心からの距離、横軸はビームウェストからの距離を示す。0 m 付近の黒い線はホーンアンテナ、0.5 m 付近の黒い水平線は実験台、緑の線はチャンバー内壁、赤い線はイオンレンズを構成する電極を示す。マイクロ波は、チャンバー内壁やイオンレンズ電極に触れないように導入されるべきである。ミラーの位置を決めると、その地点での曲率半径が決まるため、楕円の形状が決定する。

楕円ミラーへの要求は、反射点でのマイクロ波の曲率半径が反射点から焦点への長さに等しい事である。また、楕円ミラーが実験台に配置できるサイズであることも必要である。ホーンアンテナへの要求は、開口面でのマイクロ波の曲率半径がホーンアンテナの傾斜部分の長さに等しくなることと、ビームウェストから計算される開口端でのビーム半径 ω_H とホーンアンテナの形状で決まる実効的なビーム半径の大きさが一致することである。円錐ホーンアンテナでの実効的なビーム半径は、開口半径が D の時、補正值 $\Omega = 1.302$ を用いて $D/2\Omega$ と表される。この2点から、ホーンアンテナの長さや開口部の大きさが決まるため、円錐の形状は一意に定まる。これらの条件から、各パラメーターを決定することができる。

3.2.2 3D プリンターを利用したマイクロ波アンテナ、ミラーの作成

今回必要な加工精度は 1 mm 程度であることから、3D プリンターを利用してマイクロ波アンテナと楕円ミラーの作成を行った。マイクロ波帯のアンテナを作る方法として、ホーンアンテナを樹脂製の素材で作成し、表面に伝導性の塗装を行うものがある [51]。ホーンアンテナの最適な形状などが不明な場合、作っては試すを繰り返す必要があると考え、比較的安価で短期間に作れることが望ましいと考え、今回はこの手法を利用してアンテナの作成を行った。

3.2.2.1 3D プリンターの選定

現在様々なタイプの 3D プリンターが販売されている。加工精度と出力可能な大きさ、利用可能な材料から検討を行った。本実験で扱うマイクロ波の波長は 12.7 mm であり、少なくとも 1.2 mm より精度が高いものが望ましい。家庭用の 3D プリンターでは、0.1 mm 精度での出力は可能である。家庭用 3D プリンターでは、加熱して柔らかくした素材を押し出して形を作る FDM (Fused Deposition Modeling) 方式が採用されている。この手法で造形する場合、主に利用できるものは樹脂材料であり、大きく分けて ABS と PLA という 2 つの種類である。3D プリンターで印刷を行うと、温まっていた樹脂が冷える際に収縮を起こすため、寸法からズレが生じる。ABS ではこれが顕著である一方、PLA では収縮は無視できるほど少ないため、今回は PLA 樹脂を利用した。以上の条件を満たす 3D プリンターの中で出力可能な範囲が大きな、QIDI Tech の X pro を利用した。このプリンターは、(230×150×150) mm の大きさまで出力が可能である。

3.2.2.2 ホーンアンテナの設計

設計例として、開口部の直径を X m とした場合を示す。開口直径 D から実効的な開口半径は、 $X/(2 \times 1.302) = 0.384X$ m である。このとき、

- $w(0) = 1.5\lambda = 0.0190$ m
- $w(z) = 0.384X$ m
- $z_{CO} = \pi w(0)^2 / \lambda = 0.0893$ m

となる。ビームウェストからの距離を逆算して式 3.2.1 より、

$$0.384X = 0.0190 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{0.0893}\right)^2} \quad (\text{式 3.2.3})$$

より、

$$z = \left(\frac{0.384X}{0.190} \right)^2 - 1 \times 0.0893 = 0.0893\sqrt{408.4X^2 - 1} \quad (\text{式 3.2.4})$$

と決定される。これを用いて z での曲率半径 $R(z)$ を決めると、

$$R(z) = 0.0893\sqrt{408.4X^2 - 1} \left[1 + \left(\frac{0.0893}{0.0893\sqrt{408.4X^2 - 1}} \right)^2 \right] = \frac{36.47X^2}{\sqrt{408.4X^2 - 1}} [\text{m}] \quad (\text{式 3.2.5})$$

となるため、ホーンの形状が決まる。

3.2.2.3 ホーンアンテナのモデリング

付録図 1.4.1 に今回作成したホーンアンテナの全体像を示す。導波管との接続部分は、導波管の対角線の長さ (11.50 mm) と内径の直径が同じ部分で円錐を切断し、導波管に接続した。なお、24 GHz 帯のマイクロ波を導入するために、旧 JIS 規格で WRJ-220 と呼ばれる、内径寸法 10.668 × 4.318 mm の導波管を利用する。導波管との結合は、M3 ネジとナットを用いて行うこととし、接続用の穴を 4 角に用意した。ホーンアンテナの内壁は、3 mm とした。印刷を行う際は、プリンターの出力可能サイズに合わせてモデルの分割を行った。付録の図 1.4.2、図 1.4.3 に分割したホーンアンテナの図面を示す。分割することで、導波管に近い側の部品への追加工が容易となった。

3.2.2.4 楕円ミラーの設計

楕円ミラー設計の例として、ビームウェストから X m の位置でマイクロ波を反射する設計を下に示す。図 3.2.3 に、楕円ミラーのパラメーターを示す。楕円ミラーで直角に反射させる設計とすると、図 3.2.3 中で $OF=OP$ となる。楕円の性質から、 P から F までの距離が長軸の長さに一致し、 OP の長さが短軸の長さになる。 PF の長さは、反射点におけるマイクロ波ビームの曲率半径と一致するように取れば良い。

今、反射点におけるビームの曲率半径は、式 3.2.2 へ

- $w(0) = 1.5\lambda = 0.0190 \text{ m}$
- $z = X \text{ m}$
- $z_{CO} = \pi w(0)^2 / \lambda = 0.0893 \text{ m}$

を代入することにより、

$$R(X) = X \left[1 + \left(\frac{0.0893}{X} \right)^2 \right] [\text{m}] \quad (\text{式 3.2.6})$$

と曲率半径と X の関係式が導出される。 $R(X)$ の長さが PF の長さに等しく、また PF の長さが楕円の長軸に等しいため、長軸の長さが決まる。更に、 POF が直角二等辺三角形を作るの

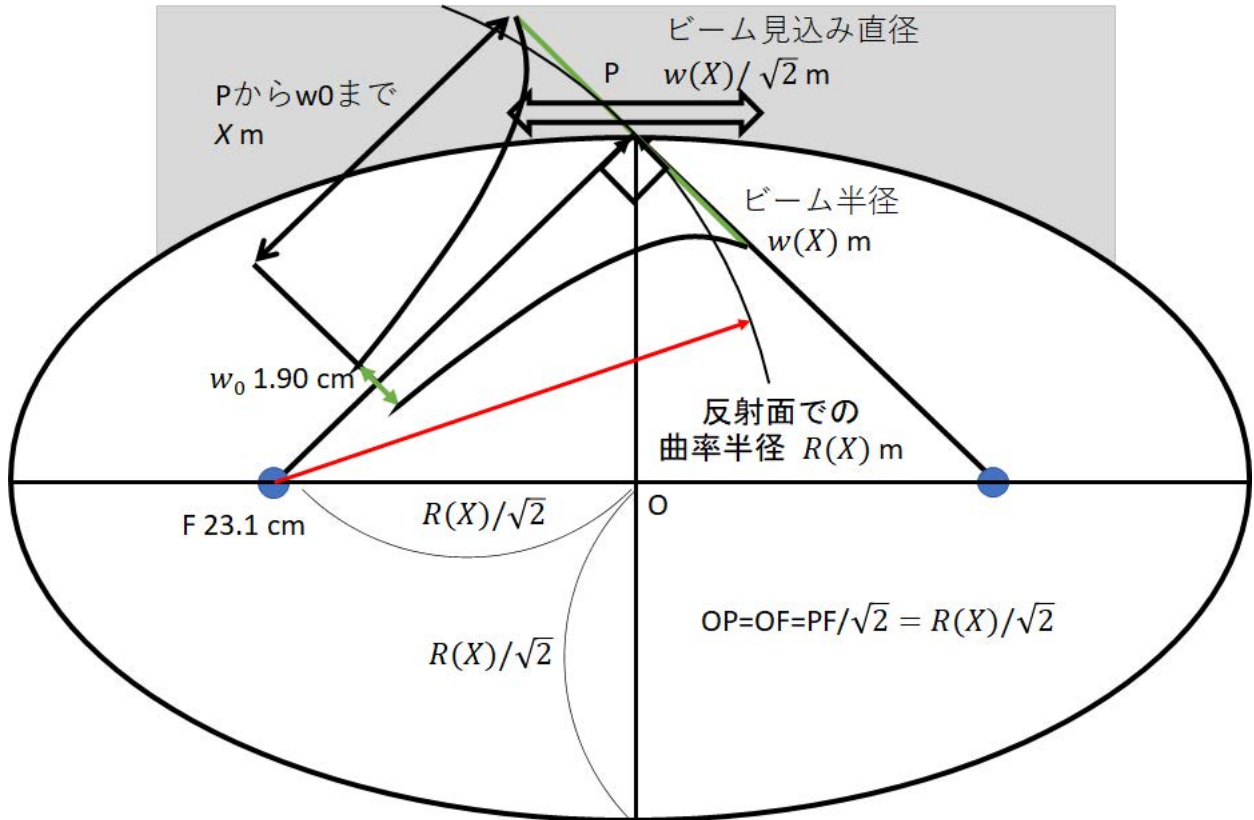


図 3.2.3: ビームウェストから X m の位置でマイクロ波を直角に反射させる際の模式図。反射点を P 、焦点を F 、楕円の中心を O としている。

で、短軸の長さは $R(X)/\sqrt{2}$ から求まる。本研究で用いたミラーは、これらの設計を参考にし
て行った。

3.2.2.5 楕円ミラーのモデリング

本実験で用いた楕円ミラーの図面を付録の図 1.5.1 に示す。楕円ミラーは 200 mm 四方の直
方体から楕円球の形状をくり抜いた設計にした。ミラーの中心部が 5 mm 程度の厚さで最も
薄くなるような設計を行った。200 mm 四方のミラーを直接出力する事はできないため、100
mm × 200 mm づつに分割して印刷を行った。

3.2.2.6 3D プリンターによる造形

複雑な部位を先に出力した方が精度よく、かつ失敗時のリカバリーもしやすい。そこで、ア
ンテナでは細い方を底面に向けて印刷を行った。一方、ミラーの曲面を吐出部の移動で書かせ
るほうがスムーズに曲面を描けると考え、ミラーでは太い方を底面に向けて、立てた状態
で印刷を行った。充填率は 50%、吐出量は 50%、ヒートベットの温度は 50 °C、フィラメント

は 200 °C にあたためて造形した。造形物には積層痕が残っているため、有機溶剤による溶融処理と、パテとサンドペーパーを用いた物理研磨を併用して表面を平滑化した。処理途中の造形物の写真を付録図 1.5.2 に示した。塗装材料には、ポリカーム社のニッケル含有導電性塗料:PCS-104nNi を利用した。

3.2.3 自作したアンテナとミラーの評価実験

発振器と検波器を組み合わせ、自作したアンテナとミラーの性能評価を行った。発振器は、局部発振器 (スタンフォード社製、SG384) と周波数逡倍器 (Cernex 社製、CFM0203X820) を組み合わせたものを利用している。局部発振器評価の段階では、局部発振器の出力を 3 GHz にして試験を行った。検波器には、鉱石検波器 (Hewlett Packard 社製、Agilent Model: K422A) を用いた。この検波器では、受信したマイクロ波をダイオードによって整流して得られた電圧として、マイクロ波の出力を計測する。検波器は、200 k Ω の抵抗を持つ電圧計で測定されることが前提となっており、-10 dB のマイクロ波を受けて 10 mV の出力となる。よって、50 Ω 抵抗でターミネートしたオシロスコープで電圧測定した際の値を 0.63 倍することでマイクロ波の電力を mW 単位で得ることができる。検波器を利用して実測を行ったところ、ホーンアンテナを介さない状態における最大出力は 30 mW 程度となった。

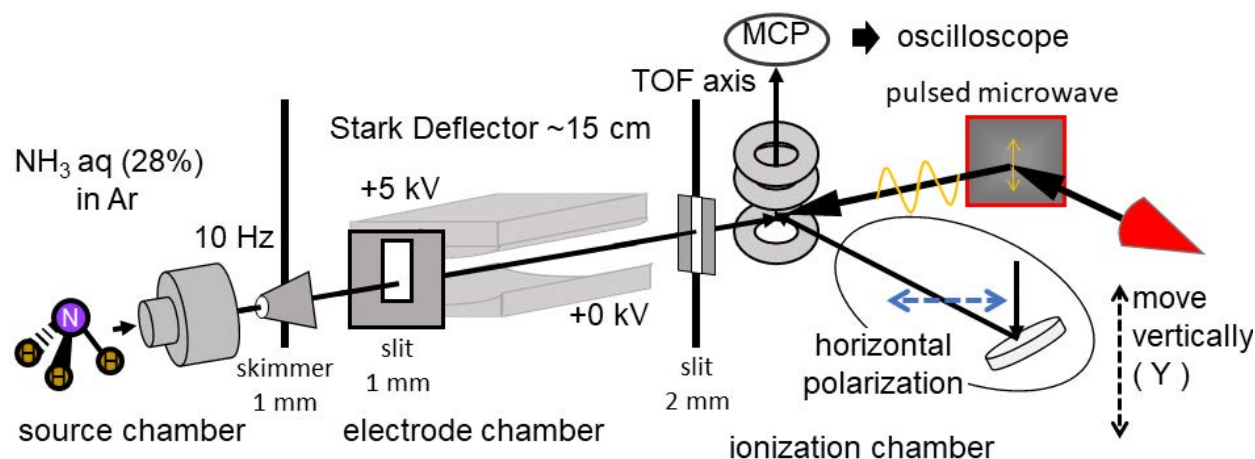


図 3.3.1: マイクロ波レーザー二重共鳴実験の模式図。図 2.5.2 との変更点は、パルスマイクロ波を導入する機構を追加した点と、2つ目のスキマーをスリットにした点である。

3.3 実験

図 3.3.1 に、実験の模式図を示す。

最初の分子線源チャンバーと偏向器チャンバーとの隔壁には 1 mm のスキマーを取り付けた。偏向器チャンバーとイオン化チャンバーを隔てるフランジに導入していた 2 つ目のスキマーはスリットへ交換を行った。付録 A.8 にスリットの構造と保持具の図面を示した。スリットにはステンレス製の Cutter 刃 (NT Cutter 社製、BH-11P) を用いており、これを止めネジで押さえつける構造にした。スリットの隙間は 2 mm にして組み立てた。サンプルはアンモニア水 (28%) の蒸気に 0.4 MPa の Ar を通気させたものを用いた。パルスバルブはバルブドライバー IOTA ONE で駆動し、180 μ s、10 Hz で駆動した。偏向器は 5 kV の電位差を設けて実験を行った。

マイクロ波を導入するため、観測チャンバーの分子線導入部の対面に当たるフランジをステンレスのブランクフランジからテフロン製のフランジに変更した。付録の図 1.7.1 に図面を示している。集光されるマイクロ波を乱さないように、マイクロ波との相互作用領域にあたるイオンレンズ電極の間隔を 56 mm へ広げた。付録の A.9 に電極の写真と SIMION でのシミュレーション結果を示している。

マイクロ波は、局部発振器 (SG384) から出力した ~ 3 GHz のマイクロ波を周波数逡倍器 (CFM0203X820) で 8 倍周した。局部発振器は、遅延パルス発生器 (DG535) から出力されたパルスの長さに応じた矩形波の形で出力されるようにした。24 GHz 帯用 1 W 級アンプ (セブロン電子社) を逡倍器の後ろに取り付けた。実験の時間原点は、レーザーの Q スイッチを駆動させるトリガーのタイミングとした。

図 3.3.2 に、マイクロ波を導入することで生じる遷移と REMPI 信号への影響をまとめた。

①、②は-3 mm における $|0-, 1, 1\rangle$ 、 $|0+, 1, 1\rangle$ 由来の REMPI 信号を、③、④は +3 mm における $|0-, 1, 1\rangle$ 、 $|0+, 1, 1\rangle$ の REMPI 信号を示す。超音速分子線として導入された $|0+, 1, 1\rangle$ と $|0-, 1, 1\rangle$ は分子偏向器を通過することで量子状態選別が起こるため、-3 mm の位置には LFS である $|0-, 1, 1\rangle$ が、+3 mm の位置には HFS である $|0+, 1, 1\rangle$ のみが偏向される。この時、他の量子状態が存在しないので、分布は 100 % と見なせる。 $|0+\rangle \leftrightarrow |0-\rangle$ に共鳴する周波数のマイクロ波を導入することで、分布移動が生じる。分布移動が生じることで、-3 mm では、 $|0-, 1, 1\rangle$ の信号①が減少し、 $|0+, 1, 1\rangle$ の信号②が新たに現れることが期待され、一方で +3 mm では $|0+, 1, 1\rangle$ の信号④が減少し、 $|0-, 1, 1\rangle$ の信号③が新たに現れることが期待される。

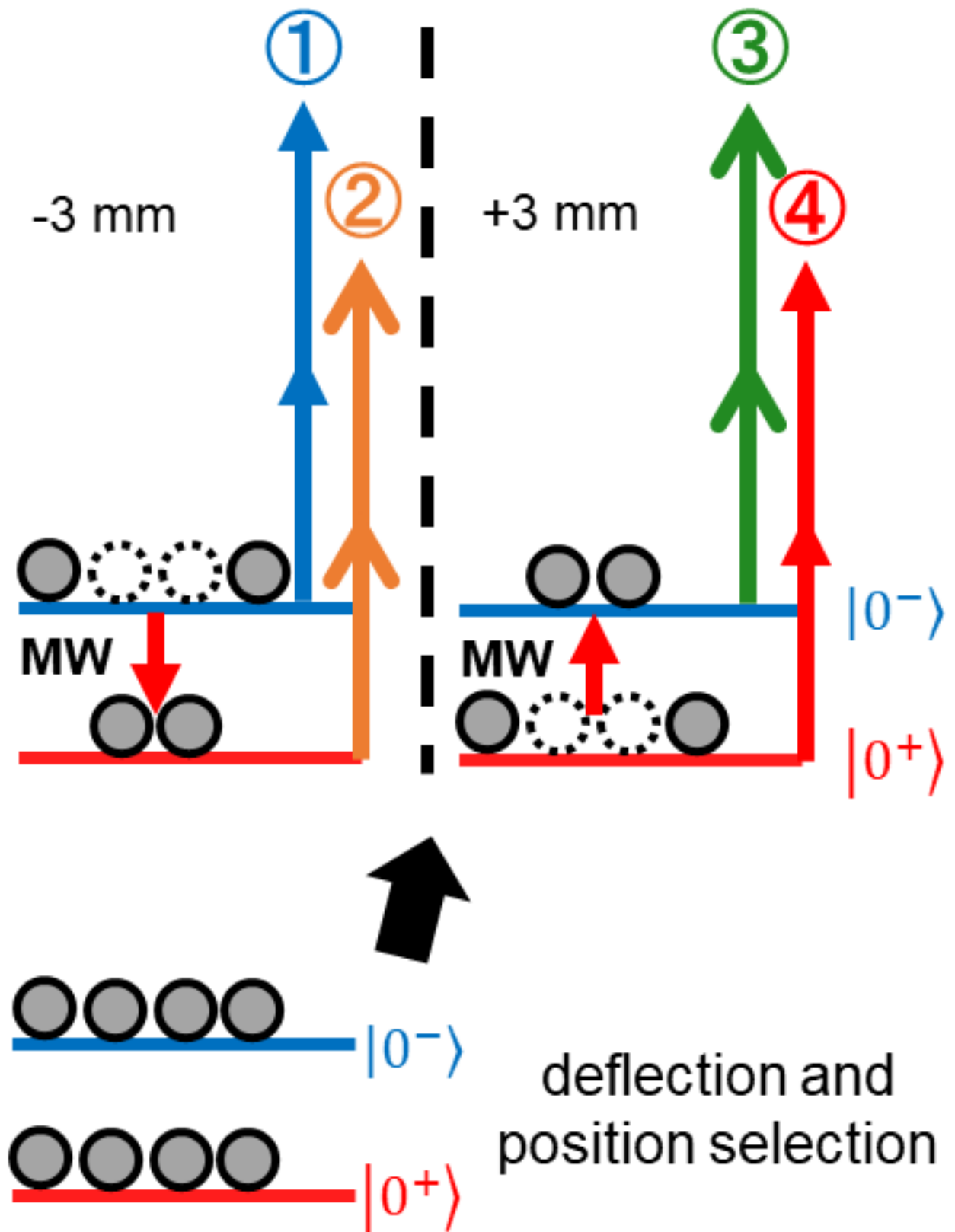


図 3.3.2: マイクロ波レーザー実験の分布移動の模式図。①、②は-3 mm における $|0-, 1, 1\rangle$ 、 $|0+, 1, 1\rangle$ 由来の REMPI 信号を、③、④は +3 mm における $|0-, 1, 1\rangle$ 、 $|0+, 1, 1\rangle$ の REMPI 信号を示す。マイクロ波による分布移動の影響により、4 つの REMPI 信号の強度が増減する。

3.4 結果と解析

3.4.1 利用するマイクロ波周波数の決定

図 3.4.1 に、マイクロ波のパルスが $-60\mu\text{s}$ から立ち上がり、 70 ns 持続されるように設定してマイクロ波の周波数掃引を行った結果を示す。レーザーの周波数は $|\tilde{C}, v_2 = 0, 1, 1\rangle \leftarrow |\tilde{X}, 0+, 1, +1\rangle$ の遷移に同調して、偏向器には 5 kV の電圧をかけ、レーザーの集光点は 3 mm の位置に固定して実験を行った。図 3.3.2 の③に相当する。周波数は、局部発振器の周波数を掃引することで行った。以降の実験では、マイクロ波の周波数を、強度変化が最大となった 23.69472 GHz に固定した。

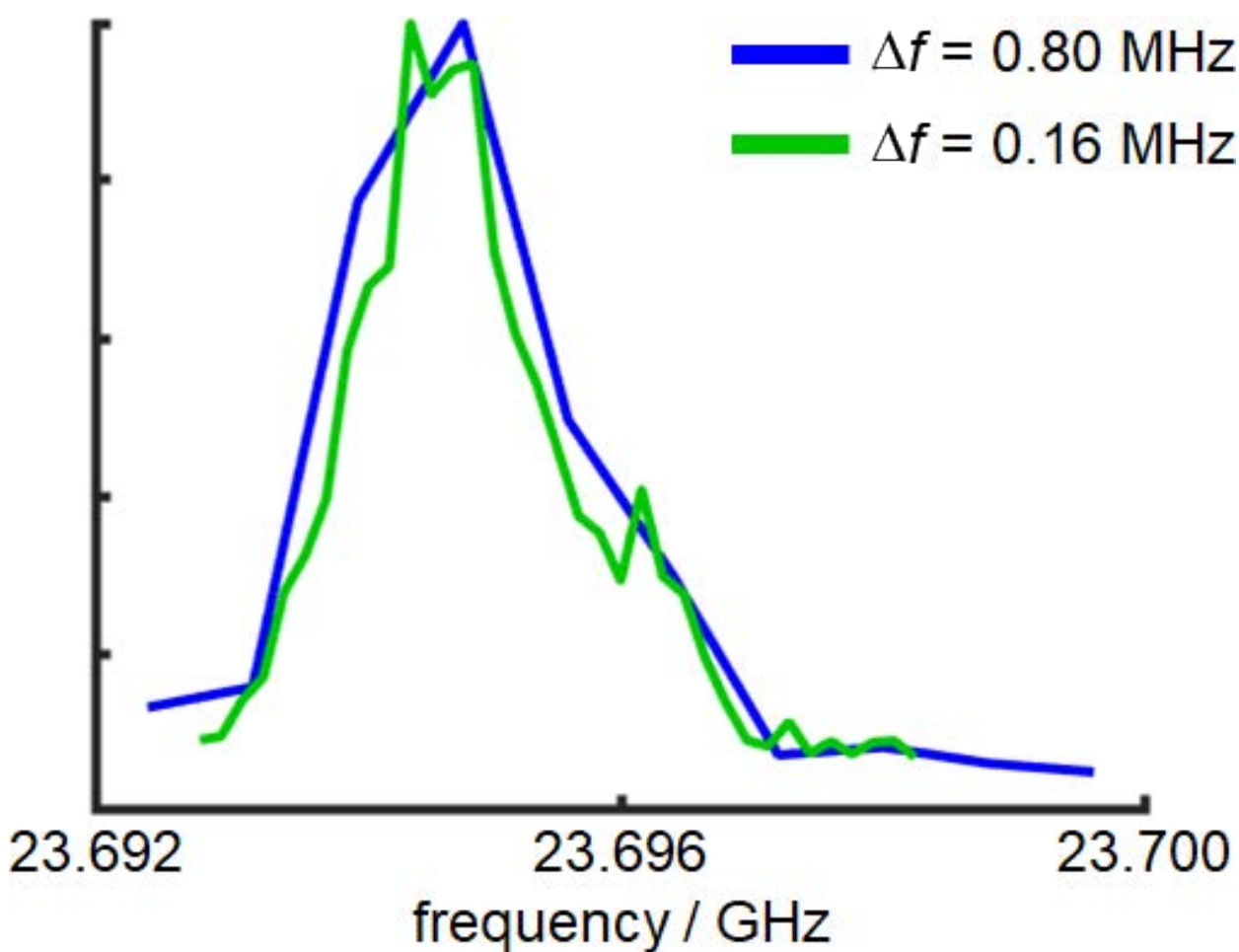


図 3.4.1: 局部発振器の周波数を横軸、縦軸にピークトップで規格化した強度変化を示す。青の実線は 23.692 GHz から 23.6924 GHz まで 0.8 MHz 間隔で掃引した結果を、緑では 23.6928 GHz から 23.6984 GHz まで 0.160 MHz 間隔で掃引した結果を示す。

3.4.2 マイクロ波を導入した際の空間プロファイル測定

前章と同様にして空間プロファイルの測定実験を行った。マイクロ波パルスは $-60\mu\text{s}$ から立ち上がり、 $2\mu\text{s}$ 持続するように設定した。図 3.4.3、図 3.4.2 に、分子偏向器に電圧を印加する前後、および電圧を印加してマイクロ波を導入した際の結果を示す。偏向して量子状態が単離されたアンモニアに対してマイクロ波を導入することによって、マイクロ波による分布移動が起こり、 $+3\text{ mm}$ では $|0+, 1, 1\rangle$ の信号④の減少と $|0-, 1, 1\rangle$ の信号③の増加が、 -3 mm では $|0-, 1, 1\rangle$ の信号①の減少と $|0+, 1, 1\rangle$ の信号②の増加が確認された。信号の増減はマイクロ波の照射によって引き起こされており、分布移動の結果と考えられる。前章で観測した空間分布図 2.6.7、図 2.6.8 と比較すると、中央部の幅が太く、Y 軸 + 方向に信号強度が増大する傾向が見られた。スキマーによって除外されていた分子線が、スリットにしたことで除外されずに通過した結果と考えられる。

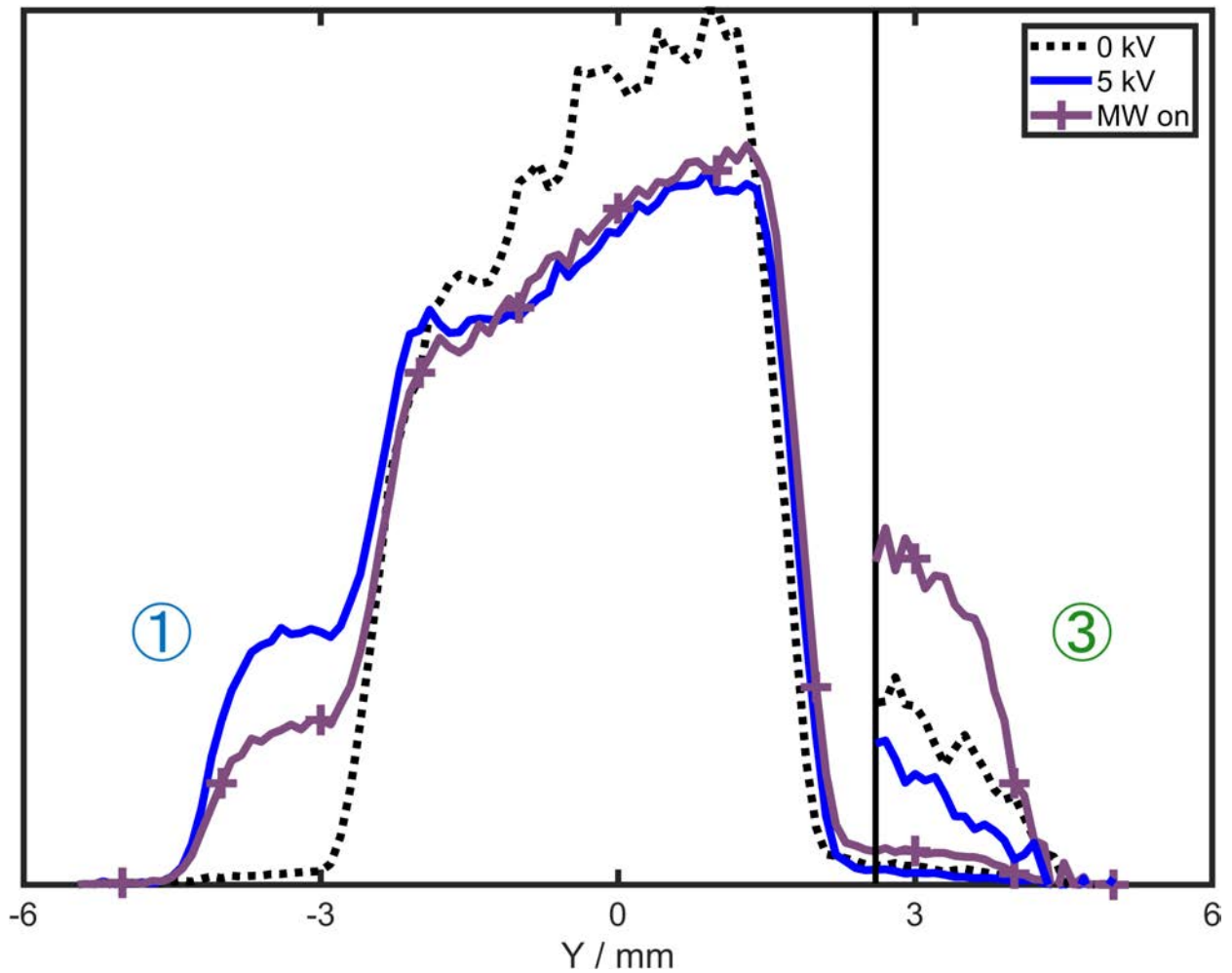


図 3.4.2: $|0-, 1, 1\rangle$ 由来の空間プロファイルの測定を行った際の様子。電場なし、あり、マイクロ波ありの条件の3つを示す。図中の①,③は図 3.3.2 に示した①, ③番の遷移に対応する。

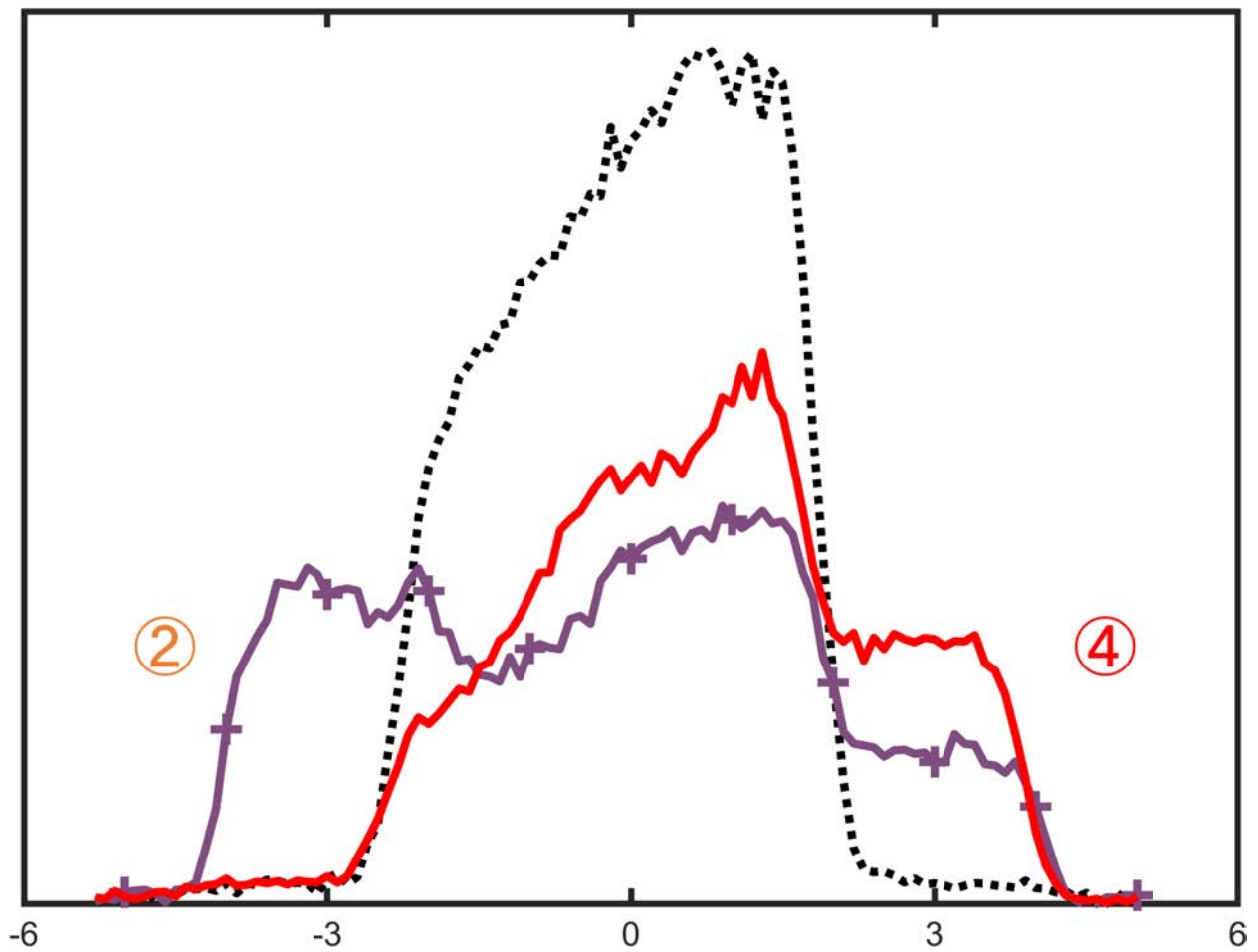


図 3.4.3: $|0+, 1, 1\rangle$ 由来の空間プロファイルの測定を行った際の様子。電場なし、あり、マイクロ波ありの条件の3つを示す。図中の②, ④図 3.3.2 に示した②, ④番の遷移に対応する。

3.4.3 マイクロ波のパルスタイミング依存性の測定

マイクロ波のパルスタイミングに対する信号強度依存性を測定した。マイクロ波パルスは持続時間を $0.7 \mu\text{s}$ に固定して、マイクロ波のタイミングを $+4 \mu\text{s}$ から $-257 \mu\text{s}$ まで掃引した。レーザーの波長は $|0-, 1, 1\rangle$ からの遷移の波長に合わせて測定を行った。図 3.4.4 に実験のタイミングチャートを示した。

図 3.4.6、図 3.4.5 に結果を示す。横軸はレーザーに対するマイクロ波の入射タイミングの時間を、縦軸は信号強度を示す。 $-240 \mu\text{s}$ 以下では信号がマイクロ波なしの場合と同一のレベルとなる。これは、分子が相互作用チャンバーに入る前にマイクロ波が導入されたタイミングであるためである。図 3.4.7 に $-240 \mu\text{s}$ 付近を拡大して示す。

$-251 \mu\text{s}$ より負の位置の平均値を水平線で示す。 $-241 \mu\text{s}$ から $-228 \mu\text{s}$ の範囲を直線に近似した。信号①、③(図 3.4.5, 図 3.4.6) について、2つの直線の交点はそれぞれ $-250 \mu\text{s}$ 、 $-248 \mu\text{s}$ と求められた。したがって、分子が相互作用チャンバーに侵入してからレーザー観測されるまでに要する時間は $249 \mu\text{s}$ と見積もられる。相互作用チャンバーと偏向器チャンバーを隔てるフランジから観測点までの距離は 165 mm であるため、分子線の速度は $165 \text{ mm} / 249 \mu\text{s} = 663 \text{ m/s}$ と見積もられる。この結果を利用して、横軸を距離に変換した結果を図 3.4.8 に示す。横軸はバルブからの距離であり、レーザーの観測点は 0.605 m に当たる。この位置で信号変化の消失が起こるよう分子線の放出タイミングを検討したところ、バルブのソレノイドを駆動する電流が流れ始めてから $269 \mu\text{s}$ 経過後に分子線が生成されたことが確認された。図中の赤、紫の縦線はそれぞれフランジの位置とイオンレンズの端の位置を示している。イオンレンズは、中心が 0.605 m にある半径 50 mm の円盤を利用している。 0.56 m から 0.6 m の範囲に現れる信号強度の増減は、イオンレンズによるマイクロ波の屈折や反射の影響と考えられる。一方でフランジに向かってマイクロ波ビームは拡散していくため、マイクロ波強度が減少

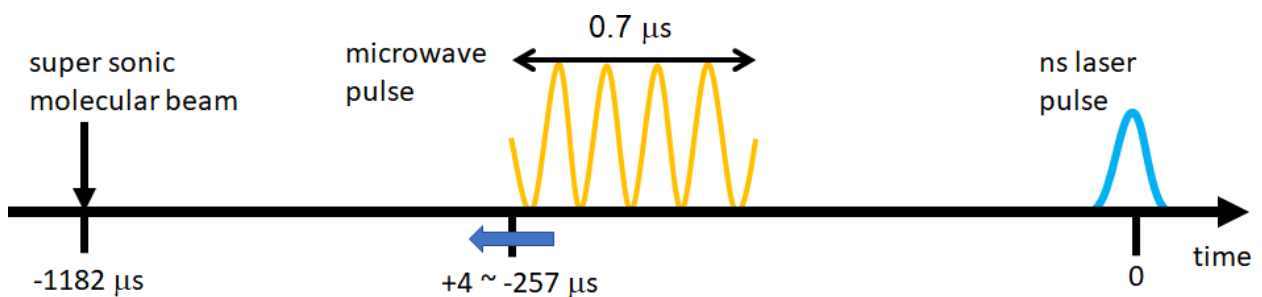


図 3.4.4: 3.4.3 で行った実験のタイミングチャート。マイクロ波のパルス長さを固定し、マイクロ波の立ち上がりの時間をレーザーのタイミングに対して変化させた。

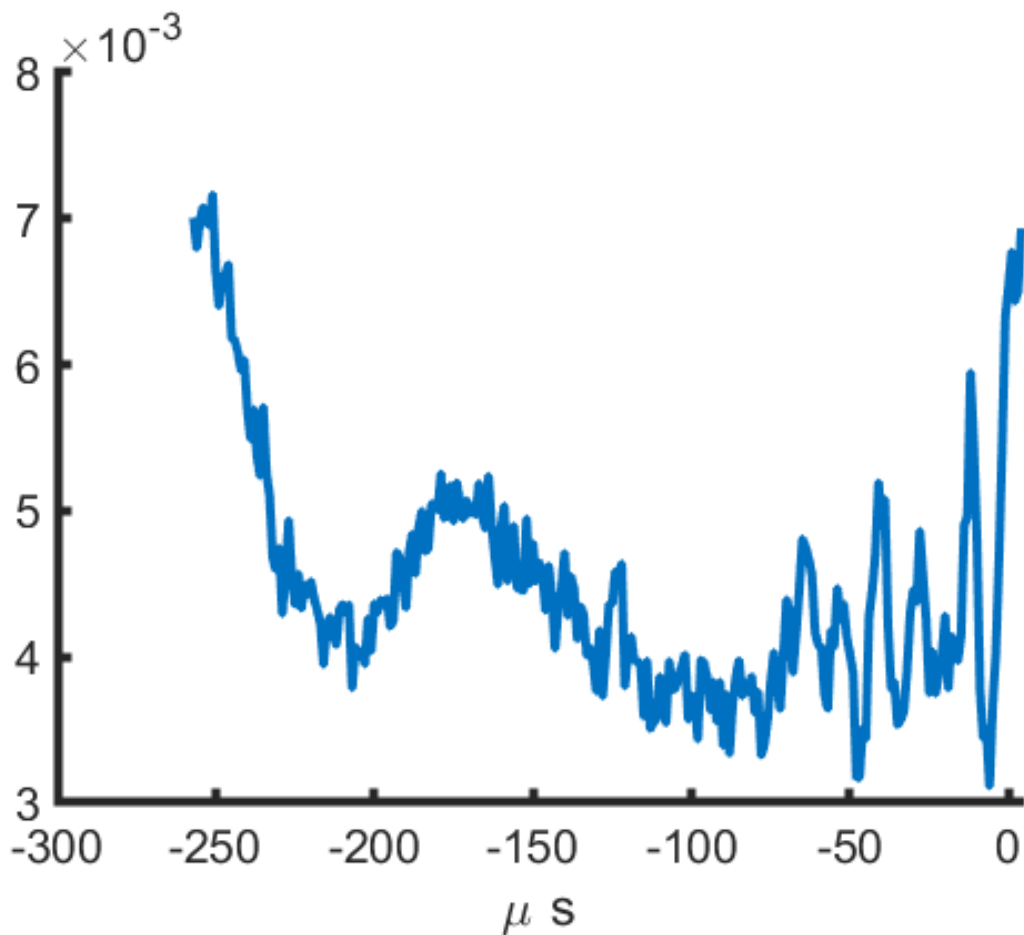


図 3.4.5: マイクロ波パルスの時間幅を固定し、レーザーに対して立ち上がりのタイミングを早くした場合の強度変化。LFS 由来の $|0-, 1, 1\rangle$ の信号①を観測した。

すると考えられるが、強度の再増加が生じている箇所も 0.46 m 付近に見られた。フレンジでの反射の効果と考えられる。

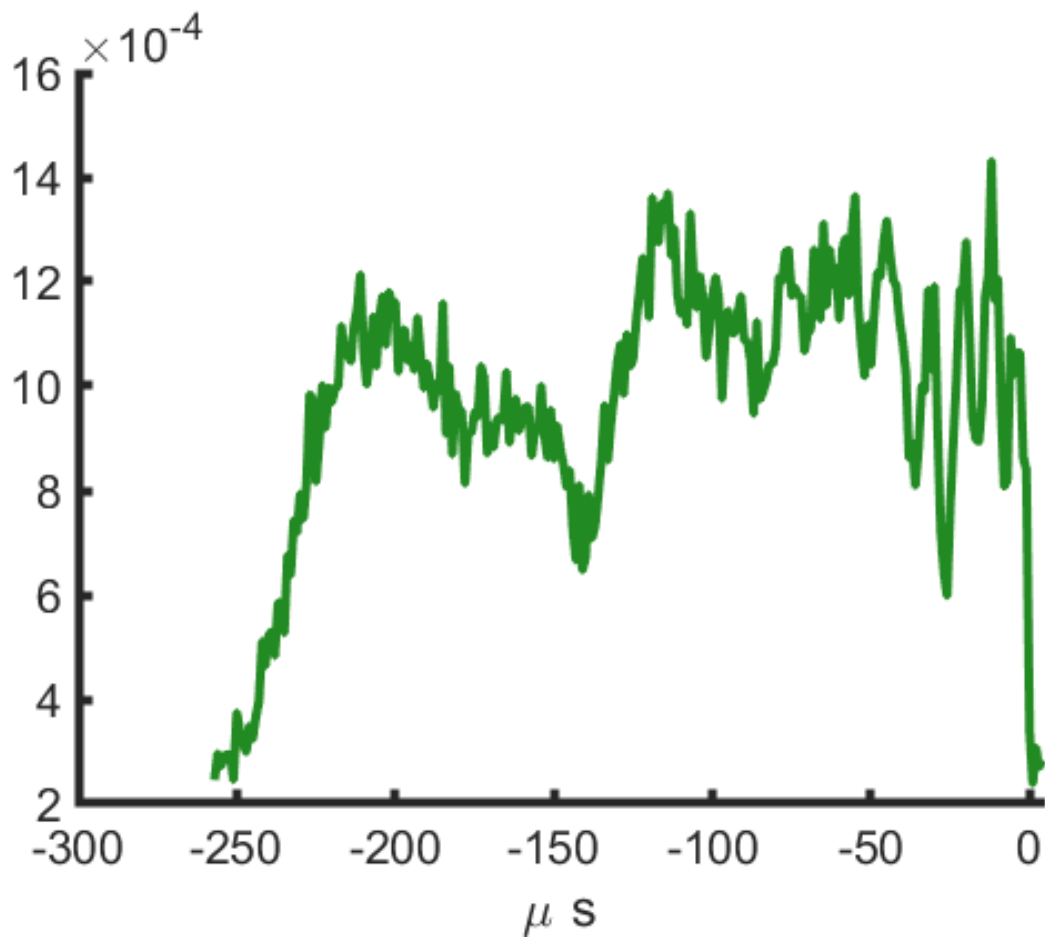


図 3.4.6: マイクロ波パルスの時間幅を固定し、レーザーに対して立ち上がりのタイミングを早くした場合の強度変化。HFS 由来の $|0-, 1, 1\rangle$ の信号信号③を観測した。

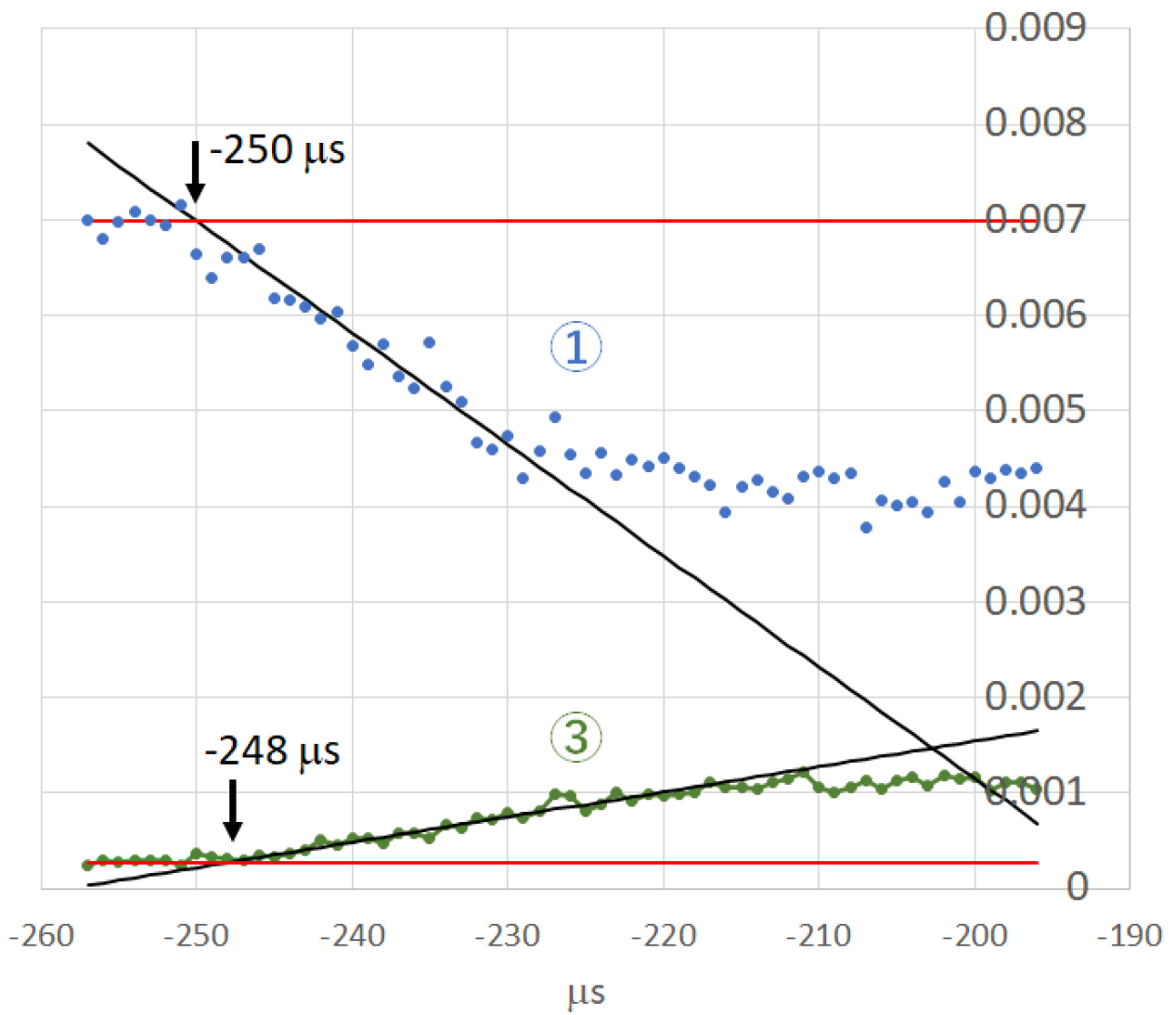


図 3.4.7: 信号強度が減衰している $-240 \mu\text{s}$ 付近に対するフィッティング結果。

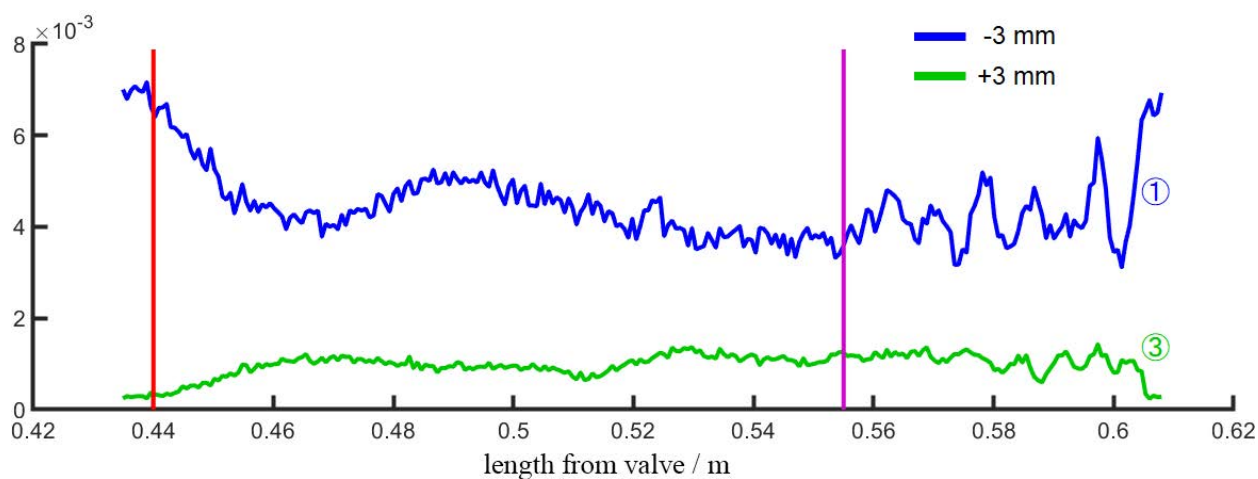


図 3.4.8: フィッティング結果に基づき、バルブから信号の位置までの距離に応じた信号強度の変化をプロットした結果。赤、紫の縦線はそれぞれフランジの位置 0.44 m とイオンレンズの端 0.555 m を示す。

3.4.4 マイクロ波パルス長に対する依存性の測定

マイクロ波のパルス長を伸ばすことは相互作用時間を伸ばすことに相当するので、ラビ振動に従うとすれば一度移動した分布が再度もとに戻る様子が観測されると期待される。図 3.4.5、図 3.4.6 によれば、シグナル強度変化がほぼ変化しない領域が、イオンレンズの間に侵入する手前の区間、バルブからの距離にして 0.535 mm から 0.548 mm、タイミングとしては $-110 \mu\text{s}$ から $-80 \mu\text{s}$ に確認された。この位置では、マイクロ波電場の強度がほぼ一定となり、空間コヒーレンスが比較的良いマイクロ波パルスとの相互作用が期待できると考えて、パルス長に対する信号の変化量測定を行った。マイクロ波パルスは $-106 \mu\text{s}$ から立ち上がり、持続時間が 0 s から $20 \mu\text{s}$ になるようにして測定を行った。図 3.4.9 に実験のタイミングチャートを示した。

図 3.4.10、図 3.4.11 に結果をしめす。本測定では、状態分離したアンモニアを測定対象としているので、マイクロ波の導入なしでは -3 mm では $|0-, 1, 1\rangle$ に、 $+3 \text{ mm}$ では $|0+, 1, 1\rangle$ に 100% の分布となっていると見なせる。さらに、イオン信号強度の変化が電子基底状態における分布変化に比例する。そのため、信号強度の合計値が各時間で 1 になるように②、③を定数倍して規格化を行った。

図 3.4.10 においては、②(オレンジ)においてバックグラウンド信号は十分小さく無視できるほどであった。①と②の合計値を示す実線(黒)は時間によらずほぼ 1 を示しており、規格化が適切に行われていること、つまり、 $|0+, 1, 1\rangle \leftrightarrow |0-, 1, 1\rangle$ 間でのみ分布の移り変わりが行われていることが示された。①の信号から、 $|0-, 1, 1\rangle$ での分布のパルス長依存性を見ると、 $1.4 \mu\text{s}$ 付近で分布が 0.5 強程度まで減少した後、0.7 まで回復してその後振動する様子が見られた。②の信号に表れる $|0+, 1, 1\rangle$ の分布におけるパルス長依存性を見ると、0.4 強まで増加し、0.3 まで減少、その後振動をする様子が見られた。最も分布比が近づく部分で、 $|0+, 1, 1\rangle : |0-, 1, 1\rangle = 4 : 6$ であることが実験から確認された。

図 3.4.11 において、③(緑)にはバックグラウンドが確認されたため、 $t=0$ の強度をバックグラウンドとして差し引いた値を、用いた。③と④の合計値を示す実線(黒)を確認すると、ほぼ 1 を示しており、こちらも適切に規格化されていることが示された。分布のパルス長依存性

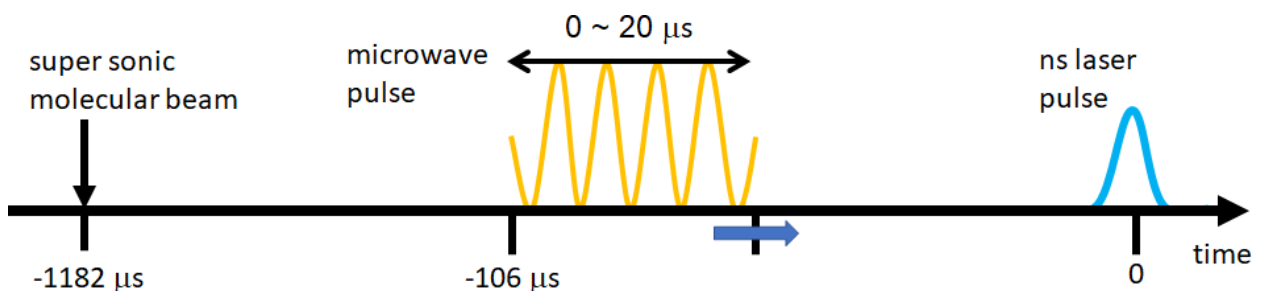


図 3.4.9: 3.4.4 で行った実験のタイミングチャート。マイクロ波のレーザーに対する立ち上がり時間を固定し、パルスの時間幅を伸ばした。

をみると、 $1.4 \mu\text{s}$ 付近で $|0+, 1, 1\rangle : |0-, 1, 1\rangle = 6 : 4$ 程度まで分布比が近づいており、その後 $3 : 7$ に収束する様子が見られた。

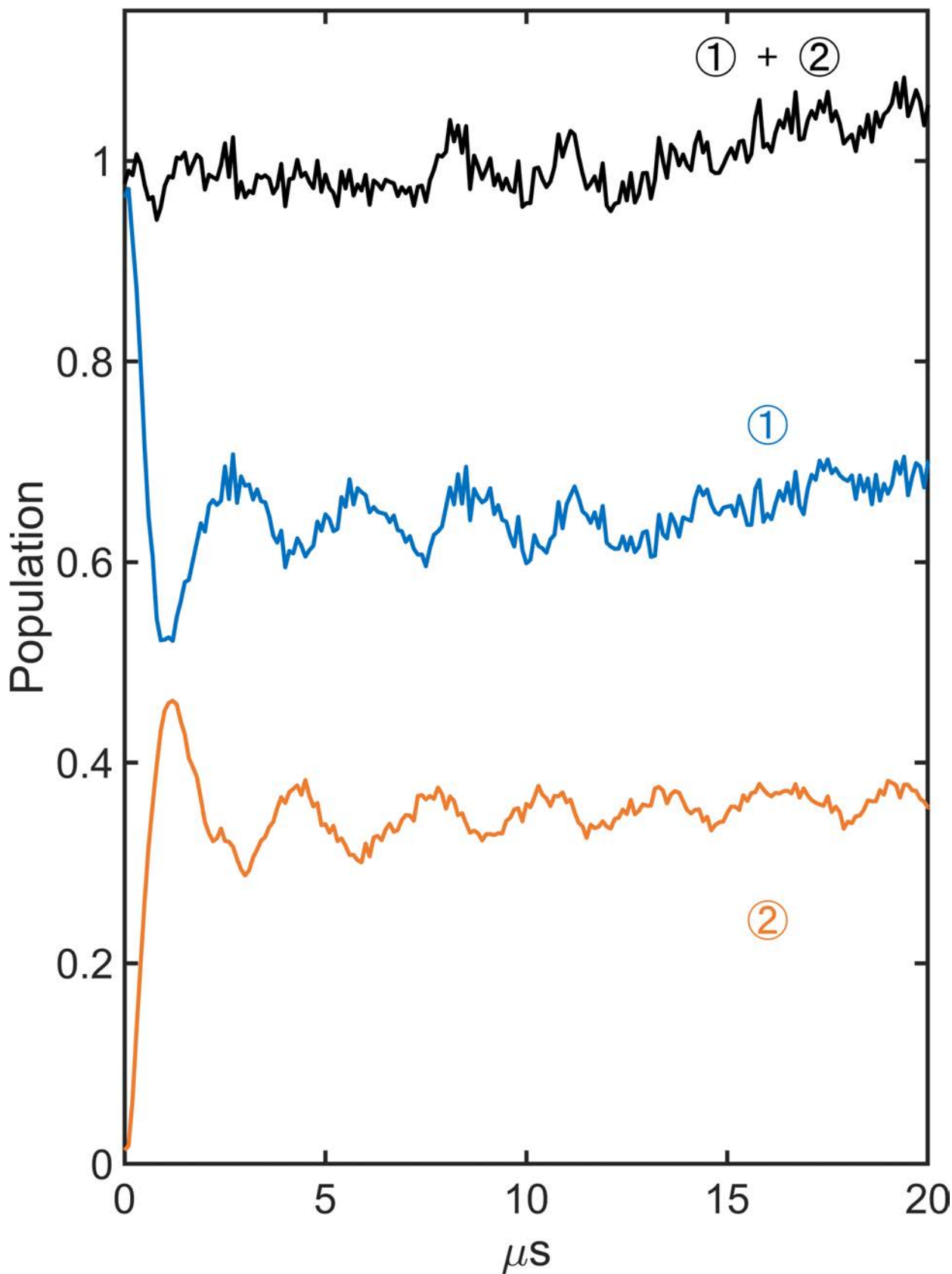


図 3.4.10: ①、②の信号強度のパルス長依存性を示す。 $|0+, 1, 1\rangle$ 、 $|0-, 1, 1\rangle$ 由来の信号を定数倍して値の和が1になるようにした。 $|0-, 1, 1\rangle$ は、 $t=0$ における $|0-, 1, 1\rangle$ の値で全体を減算してから定数倍した。

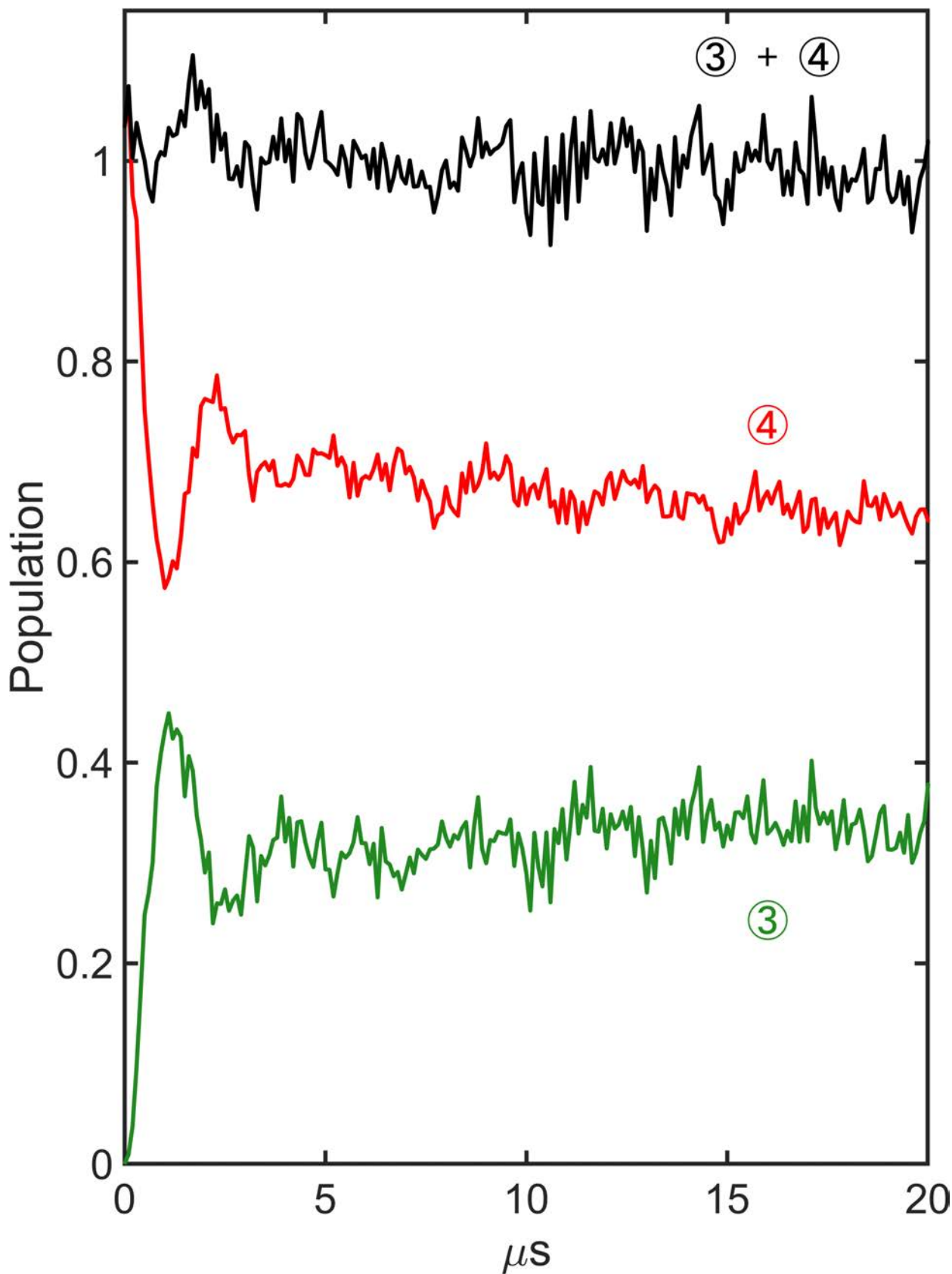


図 3.4.11: ③、④の信号強度のパルス長依存性を示す。 $|0+, 1, 1\rangle$ 、 $|0-, 1, 1\rangle$ 由来の信号を定数倍して値の和が1になるようにした。 $|0-, 1, 1\rangle$ は、 $t=0$ における $|0-, 1, 1\rangle$ の値で全体を減算してから定数倍した。

このときの分布移動の周期は、マイクロ波の強度とアンモニアの双極子モーメントから決まる。本実験の条件下ではマイクロ波の電力が 30 mW、集光が直径 5 cm 程度と設計したため、電波強度は約 75 V/m となる。アンモニアの双極子モーメント 1.44 D から、本実験におけるラビ周波数は 3.4 MHz 程度と見積もられる。マイクロ波パルスの時間を伸ばした際、最初の極値は約 1.4 μ s に現れる。よって分布が振動する周波数は $2\pi / 1.4 \mu\text{s} \approx 2$ MHz と概算される。一方で観測された信号では振動の様子が減衰していく様が見られた。マイクロ波のアンブを除いた実験も行っており、分布変化と周波数の変化はほぼ同じであった。

3.4.5 パルス長依存性の解析

マイクロ波を導入した際のアンモニア反転分裂の状態分布は、マイクロ波のパルス長に対して周期的な変動を示しつつ、振幅が減衰していく様子を示した。これは典型的な過渡的コヒーレント現象である光章動 (Optical Nutation) として理解できる [25]。1.2 では、アンモニアの反転振動に共鳴したマイクロ波が照射されることで分布の移動が生じること、マイクロ波の相互作用時間に応じて分布が振動するとしてラビ振動を説明した。光章動は、光とコヒーレントに相互作用している分子系に何らかの緩和過程が存在する場合に表れる。

そこで分布のパルス長依存性を減衰振動としてフィットすることを試みた。まず、減衰成分が単一として、周波数を ω 、減衰係数を γ 、初期位相を δ 、振動項の振幅を A 、時間を t 、定数項を b とした式 3.4.1 に対して、フィッティングを行った。

$$F(t) = A \times \exp(-\gamma t/2) \cos(\omega t + \delta) + b \quad (\text{式 3.4.1})$$

フィッティングでは、①と②および③と④の結果を加算すると 1 になることを考慮した $|0-, 1, 1\rangle$ では、1-①と②の組に対して式 3.4.1 に当てはめた。同様に、 $|0+, 1, 1\rangle$ では③と 1-④の組に対してフィッティングを行った。

表 3.4.1、表 3.4.2 にフィッティングの結果として得られた値の一覧を、図 3.4.12 および図 3.4.13 には得られたフィット曲線と実験値の比較を示す。①、②に対応する -3 mm の結果では、周波数は 2.2 MHz と与えられた。一方で、③、④に対応する +3 mm の結果では 2.7 MHz となった。フィッティングで得られた減衰の値は、どれも 1 MHz 程度であり、周波数比べて素早い減衰であった。また、5 μ s 以降の部分にも振動成分が観測されるが、フィッティングでは再現されていない。

initial	ω / MHz	γ_1 / MHz	δ	A	b
$ 0-, 1, 1\rangle$	2.2 ± 0.05	1.6 ± 0.07	1.04 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.35 ± 0.001

表 3.4.1: 図 3.4.10 で得られた遷移①、②に対する式 3.4.1 へのフィッティングで得られた値の一覧。

initial	ω / MHz	γ_1 / MHz	δ	A	b
$ 0+, 1, 1\rangle$	2.7 ± 0.07	1.8 ± 0.1	0.93 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.32 ± 0.001

表 3.4.2: 図 3.4.11 で得られた遷移③、④に対する式 3.4.1 へのフィッティングで得られた値の一覧。

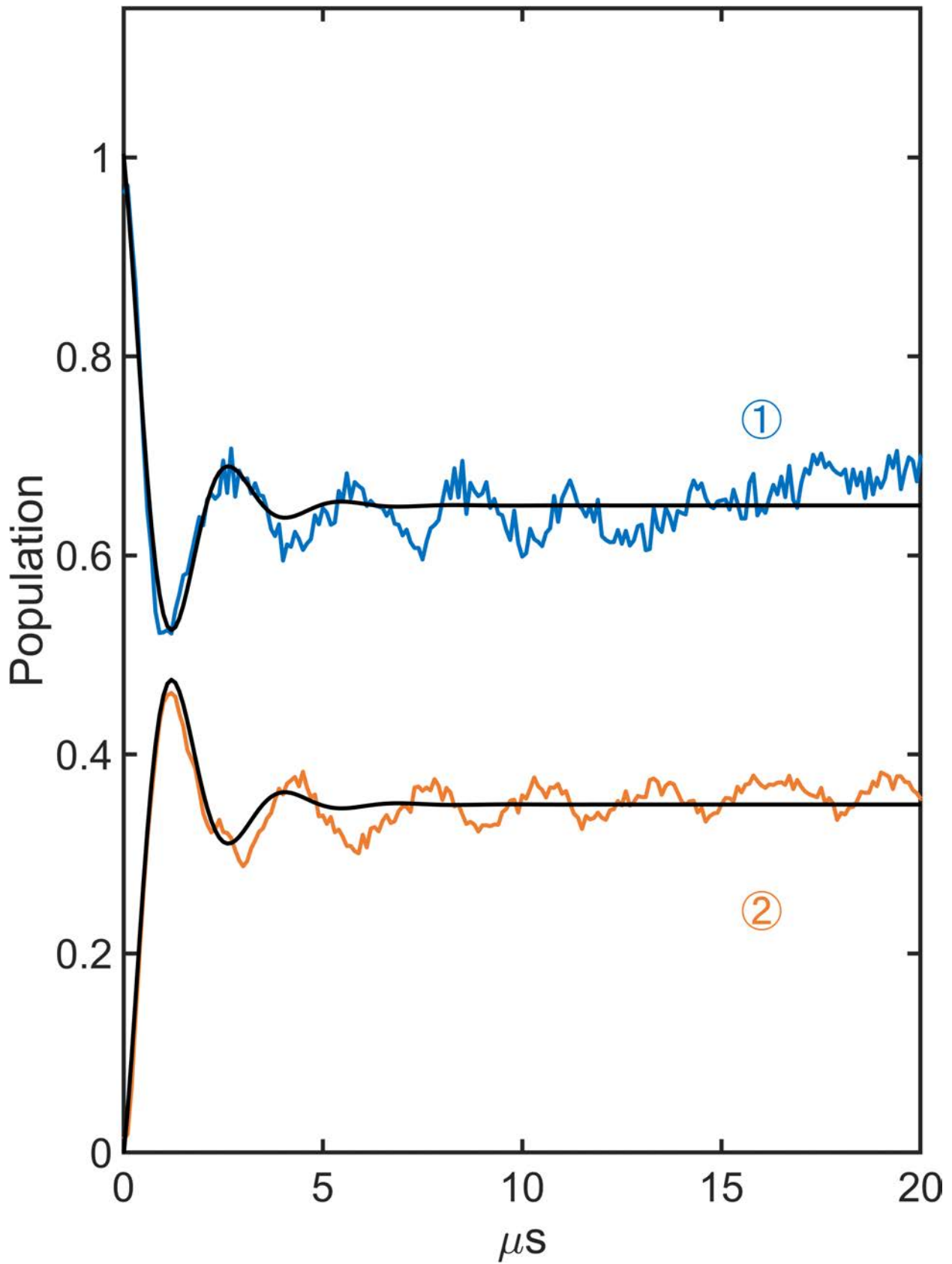


図 3.4.12: 図 3.4.10 で得られた遷移①、②の実験値と、式 3.4.1 へのフィッティングから得られた曲線。

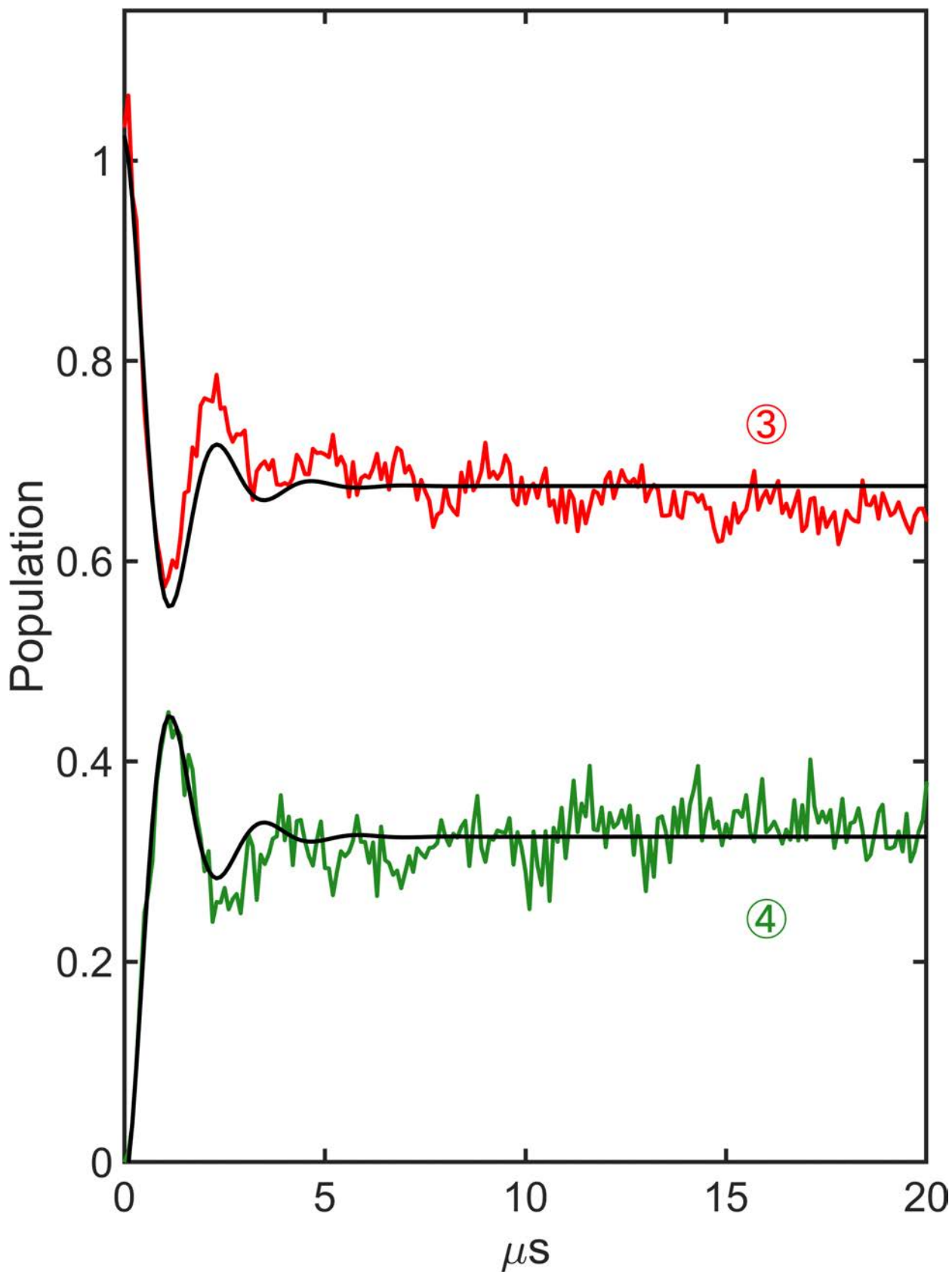


図 3.4.13: 図 3.4.11 で得られた遷移③、④の実験値と、式 3.4.1 へのフィッティングから得られた曲線。

1成分だけのフィッティングでは、後半の振動構造を再現しなかったため、減衰の速さが異なる2つの成分からなると仮定してフィッティングを行った。ここでは、同じ振動数 ω を持ち別々の減衰定数 γ_1, γ_2 と異なる振幅 A_1, A_2 をもつとして、次の式に対してフィッティングを行った。

$$F(t) = [A_1 \exp(-\gamma_1 t/2) + A_2 \exp(-\gamma_2 t/2)] \cos(\omega t + \delta) + b \quad (\text{式 3.4.2})$$

係数が大きいピーク成分をメイン、小さいピーク成分をサブと呼ぶ。表 3.4.3、表 3.4.4 にフィッティングの結果得られた値の一覧を、図 3.4.14、図 3.4.15 に得られた曲線と実験値の比較を示す。周波数を見ると①、②に対応する-3 mmの結果では、周波数は約 2.2 MHz となった。後半部分においてフィットの改善が見られており、サブの振幅はメインの1割以上の値となった。また、サブ成分の減衰は数百 kHz と、メインの成分に比べて1ケタほど遅いことが確認された。一方で、③、④に対応する+3 mmの結果では、単成分のフィットと比較して改善が見られなかった。S/Nが悪いためと考えられる。

initial	ω MHz	γ_1 MHz	δ	A_1	b
		γ_2 MHz		A_2	
$ 0-, 1, 1\rangle$	2.1 ± 0.01	2.3 ± 0.2	1.06 ± 0.009	0.34 ± 0.01	
		0.1 ± 0.04		0.04 ± 0.01	

表 3.4.3: 図 3.4.10 で得られた遷移①、②に対する式 3.4.2 へのフィッティングで得られた値の一覧。

initial	ω MHz	γ_1 MHz	δ	A_1	b
		γ_2 MHz		A_2	
$ 0+, 1, 1\rangle$	2.7 ± 0.04	1.9 ± 0.4	0.92 ± 0.02	0.36 ± 0.013	
		0.0 ± 0.3		0.00 ± 0.006	

表 3.4.4: 図 3.4.11 で得られた遷移③、④に対する式 3.4.2 へのフィッティングで得られた値の一覧。

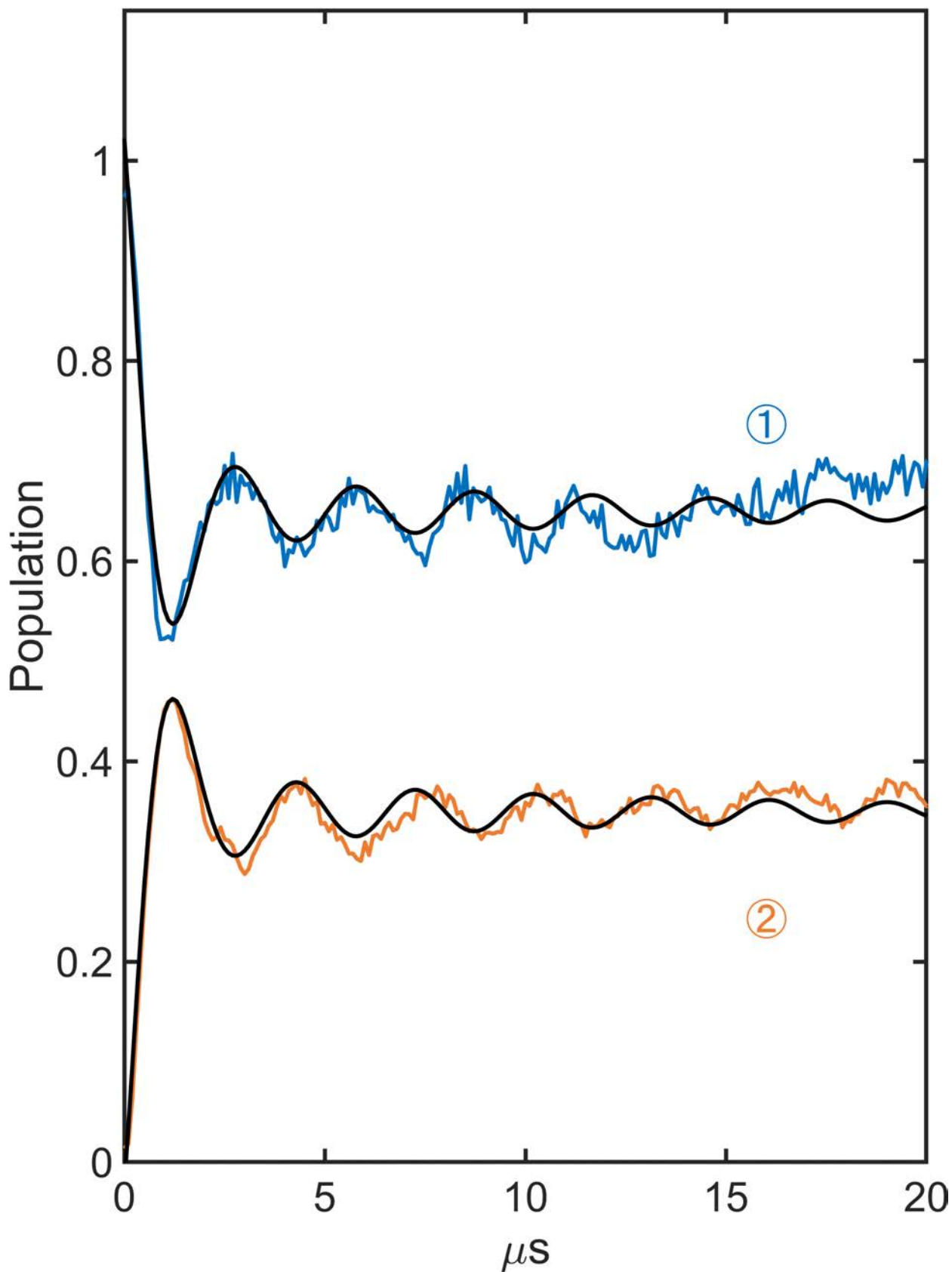


図 3.4.14: 図 3.4.10 で得られた遷移①、②の実験値と、式 3.4.2 へのフィッティングから得られた曲線。

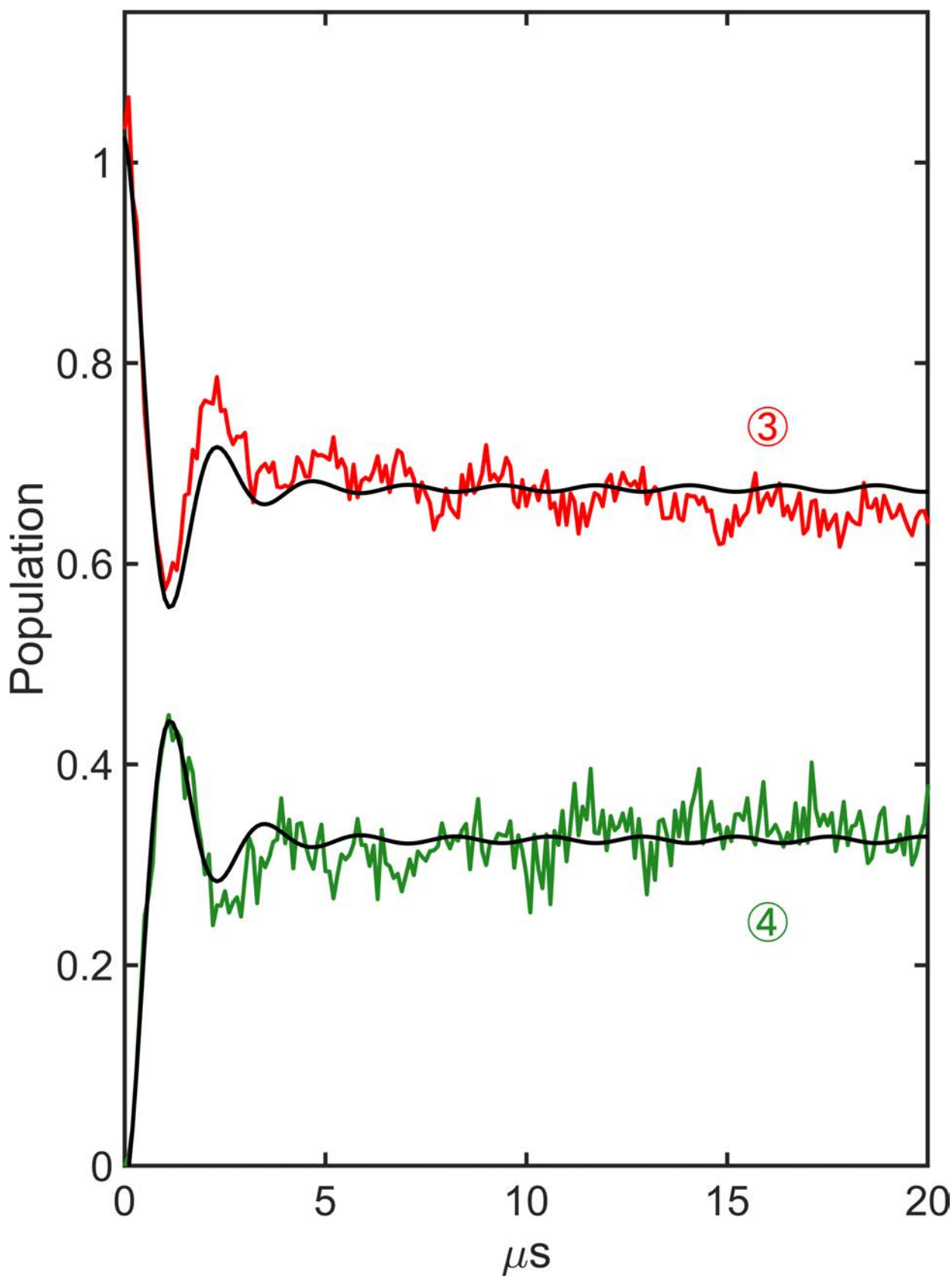


図 3.4.15: 図 3.4.11 で得られた遷移③、④の実験値と、式 3.4.2 へのフィッティングから得られた曲線。

3.5 考察

マイクロ波による分布移動の様子をレーザーを用いて観測した。その結果、4 : 6 程度まで分布を近づけることに成功した。マイクロ波で生じた分布移動をレーザーで観測した例は、分子を対象とした報告は少ない。更に基底状態で測定した例は CO を対象としてマイクロ波を対向させて導入した実験 [52] などに限られる。この報告では、マイクロ波照射による CO の REMPI 信号の増減を観測しており、観測された現象は類似している。しかしながら、本研究では状態選別器を用いて単一始状態から時間発展する振動波束を作成している点が大きく異なっている。比較すると、信号の明瞭な変化を観測することに成功している。

本実験では信号強度がマイクロ波パルスの時間幅に対して振動する様子が観測された。この振動はラビ振動に基づく振動状態間の分布移動である。作用時間に応じた分布の振動は、マイクロ波によるコヒーレントな波束の生成を意味している。本実験は、希薄気体中のアンモニアに対するマイクロ波の遷移を観測しているので、ラビ振動の減衰はないと想定していたが、実際には数 μ 秒程度で減衰することが確認された。単一成分で振動が減衰していくとしてフィッティングを行ったが、特に長時間の部分で再現できていない箇所が見られた。現象論的に、減衰成分が2つ存在すると仮定したフィッティングを行うことより、良い一致が見られた。コヒーレンス減衰の原因は特定できないが、最も有力なものとしてチャンバー内部でのマイクロ波の乱反射や回折の影響が挙げられる。マイクロ波の空間的な乱れを考慮した反転振動波束の生成をシミュレーションするためには、チャンバー内部のマイクロ波の伝搬とチャンバー内部のアンモニアの軌跡を計算した結果から、アンモニアの軌跡に沿ったマイクロ波の波形を計算する必要がある。この場合、マイクロ波伝搬計算においてチャンバーの内部空間全てを計算対象とする必要があり、計算量が膨大になると予想される。コヒーレンス減衰に対するその他の要因として、分子線に対して正面からマイクロ波を導入することによるドップラー効果の影響や、アンモニアにおける核スピンによる微細構造の影響が挙げられる。また、3.4.4 の実験から、分布移動が最初の極値を迎えるのは $1.4 \mu\text{s}$ 付近であることが確認された。このことから、周波数はおよそ $\pi / 1.4 \mu\text{s} \approx 2 \text{ MHz}$ となり、フィッティング解析と一致する。一方で、式 1.2.11 の見積もりによると、ラビ周波数は約 3 MHz と予想され、周波数のオーダーは合致した。およそ 1.5 倍の強度の差異から、実験においては MW の集光が完全ではない可能性が示唆された。

3.4.3 の実験では、マイクロ波パルス照射のタイミングを変化させて測定を行った。マイクロ波振幅が強ければ大きな分布移動が生じると予想されるため、REMPI 強度の変化を MW の局地的な強度に読み替えることが可能となる。このようにして見積もられたマイクロ波の強度分布には、イオンレンズ電極による干渉の効果と考えられる振動成分が見られた。これは、アンモニアとマイクロ波の相互作用におけるデコヒーレンスを引き起こす原因になると考えられる。マイクロ波の導入に用いたアンテナ、ミラーの設計が最適でない可能性もあり、さらな

る最適化を考慮する必要がある。マイクロ波の導入方向を分子線に対して直行する向きで導入することでマイクロ波が乱される影響や、ドップラー効果を取り除くことが可能になると考えられる。また、イオンレンズのより抜本的な設計の見直しなどの相互作用領域の改良が必要になることも示唆された。なお、先行研究 [52] において、寿命 T_2 を仮定したフィッティングを行っているが、減衰の原因そのものについての記述はない。また、マイクロ波の絶対強度と分布変化の対応関係を作ることで、チャンバー内部の絶対強度が見積もり可能になると考えられる。

3.6 まとめ

本章では、分子偏向器を用いて選びだしたアンモニアの反転振動準位に対して、マイクロ波による分布移動とイオン観測を組み合わせた二重共鳴実験を行った。この結果から、イオン観測用の電極が存在している状況でもマイクロ波を導入して分布移動を起こすことが可能であることが確認された。また、分布移動の結果をレーザー分光によるイオン化観測で検出可能であることも確認された。その結果、反転振動波束の分布比 $|0+, 1, 1\rangle : |0-, 1, 1\rangle = 4 : 6$ を達成した。また、その周波数が 2 MHz であり、収束されたマイクロ波強度から計算されるラビ周波数とはオーダーの一致が見られた。しかしながら、振動の減衰が見られた。原因として、超微細分裂由来の準位が複数存在すること、ドップラー効果の影響、マイクロ波の空間コヒーレンスの悪さが挙げられる。最も影響が大きいと考えられるのはマイクロ波のコヒーレンスである。アンテナやミラーに最適化を行い、マイクロ波のコヒーレンス向上を目指す必要がある。

一方で、本研究で行った、マイクロ波導入のタイミングを変えることによる信号強度変化実験は、チャンバー内部におけるマイクロ波分布の様子を実測することを可能にした。マイクロ波の相対強度の変化から、イオンレンズ付近ではマイクロ波の振幅が大きく乱れていることが判明した。

本章の結果は、イオンイメージング用の電極が存在している状況下でもマイクロ波によるコヒーレントな分布移動が可能であることを実証している。イメージング実験に向けて、イオンレンズ電極やマイクロ波素子など実験条件の探索と最適化を行うことで、最終目的である分布比が $|0+, 1, 1\rangle : |0-, 1, 1\rangle = 1 : 1$ の反転振動波束が生成できると考えられる。本研究で得られた二重共鳴実験の結果は、イオンイメージングに向けた重大な 1 ステップであると結論できる。

第4章

総括

本論文では、アンモニアの反転振動を実空間観測するために必要な、単一始状態からの振動波束生成について実験的な検証を行った。

本論文の第1章では分子振動の実空間測定の実況を述べるとともに、アンモニアの反転振動を対象とした時空間観測で必須となる反転振動波束の生成法について説明した。アンモニアの反転振動を実空間観測するためには、アンモニアの反転振動状態 ($|0+, 1, 1\rangle$ および $|0-, 1, 1\rangle$) を単離した上でマイクロ波照射によりそれらを結合する必要があることを確認した。つまり、分子偏向器による単一始状態の選別とマイクロ波による反転振動波束の生成を行い、対応する分布移動を多光子共鳴イオン化観測 (REMPI) で確認した。

第2章では、量子状態選別を行うための分子偏向器を開発し、性能評価を行った。アンモニアの反転振動状態の単離のために、全長 15 cm ほどのコンパクトな分子偏向器を作成した。本研究では、不均一電場の形状を決定するためにシミュレーターの開発を行い、アンモニアの偏向に必要な電圧の見積もりを行った。シミュレーターを利用して分子偏向器が機能することを確認し、電極の作成と実験装置への組み込みを行った。偏向量を実験から求めたところ、シミュレーションに比べて偏向量が少ないことが確認された。実際の電極間にある電場の強度は、設計よりも小さくなっていることが示唆された。この原因として2つ想定される。一つは電極そのものの加工または組立においてズレがあり、設計した間隔よりも電極間隔が広くなり、電場が小さくなっている可能性である。もう一つは、高電圧回路中のいずれかの箇所でも電圧降下が生じているため、電源が表示している電圧が実際の値より大きくなっている可能性である。これらの影響によって、シミュレーションに比べ、実験の偏向量は小さくなることを考慮する必要がある。しかしながら、REMPI 分光から $|0+, 1, 1\rangle$ 、 $|0-, 1, 1\rangle$ の反転振動ペアのうち、一方だけが完全に分離されたことを確認した。分離されたアンモニアは、振動と回転の量子状態が確定している。分子偏向器を用いて振動回転量子状態を選別した実験は、世界初である。位相の揃った波束生成のために、マイクロ波照射前に量子状態を選別する目的は達成した。

第3章では、状態選別したアンモニアに対してマイクロ波による波束生成を行い、これを REMPI 観測した。マイクロ波を照射することで $|0+, 1, 1\rangle$ しか存在しない空間から $|0-, 1, 1\rangle$ の信号が、逆に $|0-, 1, 1\rangle$ しか存在しない空間から $|0+, 1, 1\rangle$ が出現した。REMPI 観測用の電極存在下であっても、2つの反転振動状態を結合可能であることが示された。さらに、マイクロ波のパルス時間幅を変えながら信号強度の追跡を行うことで、分布の時間変化を追跡することに成功した。分布の変化は、2準位系のラビ振動で説明が可能である。信号量変化の追跡から、分布の振動が生じたことが確認された。マイクロ波がアンモニアとコヒーレントに作用した結果と考えられる。マイクロ波の強度から再現されるラビ周波数の値とはオーダーレベルの合致がみられた。レーザー分光によってマイクロ波でカップルする2準位両方の信号を測定することができるため、アンモニアの分布比を求めることにも成功した。分布比のマイクロ波のパルス長に対する依存性を確認したところ、 $1.4 \mu\text{s}$ で最初の極値を取り、その後速やかに減衰する振動を示した。極値での分布比は、4:6を達成している。分布割合の変化はラビ振動に従うと考えられるが、希薄気体の分子としては減衰が早く、波束のコヒーレンスが保たれていない可能性がある。マイクロ波パルスタイミングの依存性を測定することで、マイクロ波強度が位置によって変化していることを実験的に確認した。したがって、チャンバー内部でのマイクロ波の振幅が一定でないために、空間的なコヒーレンスが悪化していることが主原因と想定される。マイクロ波の照射については、一層の最適化が必要であることが示唆された。

1章の結果より、本研究で作成した状態選別と分布制御が、実空間観測を行うための波束生成に必要な要素であり、2章、3章の結果からそれらの実装を達成したことを確認した。分子偏向器を通過させた分子に対する REMPI 観測により、振動回転量子状態を確定させた報告はこれまでなく、分子偏向器の量子状態分解能の試験として良い方法となる。本研究では、分子偏向器、マイクロ波照射、REMPI 観測を組み合わせた実験を行い、分子の振動回転状態を選別されたことを顕に示した点で、現在まで報告されていないユニークなものと言える。マイクロ波と REMPI 観測が組み合わさることでレーザーの集光限界でマイクロ波分光が行える点は、分子偏向器で数 mm 偏向した分子に対してマイクロ波分光が行えることに他ならず、マイクロ波—レーザー二重共鳴実験を利用する利点となる。本研究の実験スキームをクラスターやより大きな分子へ適応することで、分子偏向器でクラスターや配座異性体を選別した上で、マイクロ波分光を行える可能性が示された。分子偏向器を利用することで分子線の密度が低下する点を REMPI 観測の検出感度の高さで補う事が可能であり、モノマーや他の配座異性体の影響を除いたバックグラウンドフリーかつ空間選択的なマイクロ波観測が実現可能となる。

一方で、本実験装置とイメージング装置を組み合わせることで、単一始状態から生成された分子波束の実時空間測定が期待される。イメージング観測を組み合わせた場合、回転状態を選別することで、単一回転始状態からマイクロ波による1光子過程での回転波束生成が期待される。極短レーザーパルスによるインパルスラマン過程を利用した回転励起とは異なり、マイクロ波では1光子過程でかつ選択的に回転状態を励起可能である。また、実時空間測定の方法

として、極短レーザーパルス照射で生成したフラグメントイオンを観測するイオンイメージング実験が盛んであり、本研究で用いた REMPI 観測とは、イオンレンズ電極を利用している点で類似している。そのため、REMPI 観測同様にマイクロ波照射における空間コヒーレンスが問題になると考えられる。しかしながら、直接的に量子状態選択したイメージング観測は困難なため、REMPI 観測と組み合わせるマイクロ波のコヒーレンスを考慮することが望ましいといえる。マイクロ波で生成された回転・振動波束に対する実空間観測をした例はなく、イオンイメージングを組み合わせる実験へと進展させることで、マイクロ波で生成した波束の実時空間測定を実現できると期待される。

参考文献

- [1] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 104, No. 24, pp. 5660–5694, 2000.
- [2] Todd S Rose, Mark J Rosker, and Ahmed H Zewail. Wave Packet Oscillations (Resonance) in Dissociation Reactions. Vol. 6672, No. March 1988, pp. 22–24, 1998.
- [3] Kenji Ohmori. Wave-Packet and Coherent Control Dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 60, No. 1, pp. 487–511, 2009.
- [4] I V Litvinyuk, Kevin F Lee, P W Dooley, D M Rayner, D M Villeneuve, and P B Corkum. Alignment-dependent strong field ionization of molecules. *Physical review letters*, Vol. 90, No. 23, p. 233003, 2003.
- [5] Kevin F Lee, I V Litvinyuk, P W Dooley, Michael Spanner, D M Villeneuve, and P B Corkum. Two-pulse alignment of molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 37, No. 3, pp. L43–L48, 2004.
- [6] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. *Physical Review A*, Vol. 68, No. 2, p. 023406, 2003.
- [7] 大島康裕. レーザーによる分子回転制御. 分光研究, pp. 214–232, 2017.
- [8] F. Rosca-Pruna and M. Vrakking. Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I₂. *Physical Review Letters*, Vol. 87, No. 15, p. 153902, 2001.
- [9] F. Rosca-Pruna and M. J J Vrakking. Revival structures in picosecond laser-reduced alignment of I₂ molecules. II: Numerical modeling. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, No. 15, pp. 6579–6588, 2002.
- [10] Evangelos T. Karamatskos, Sebastian Raabe, Terry Mullins, Andrea Trabattoni, Philipp Stammer, Gildas Goldsztejn, Rasmus R. Johansen, Karol Długolecki, Henrik Stapelfeldt, Marc J. J. Vrakking, Sebastian Trippel, Arnaud Rouzée, and Jochen Küpper. Molecular movie of ultrafast coherent rotational dynamics of OCS. *Nature Communications*, Vol. 10, No. 1, p. 3364, 2019.

- [11] Kenta Mizuse, Kenta Kitano, Hirokazu Hasegawa, and Yasuhiro Ohshima. Quantum unidirectional rotation directly imaged with molecules. *Science Advances*, Vol. 1, No. 6, p. e1400185, 2015.
- [12] Kenta Mizuse, Romu Fujimoto, Nobuo Mizutani, and Yasuhiro Ohshima. Direct Imaging of Laser-driven Ultrafast Molecular Rotation. *Journal of Visualized Experiments*, No. 120, p. e54917, 2017.
- [13] Kenta Mizuse, Naoya Sakamoto, Romu Fujimoto, and Yasuhiro Ohshima. Direct imaging of direction-controlled molecular rotational wave packets created by a polarization-skewed double-pulse. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 22, pp. 10853–10862, 2020.
- [14] M. Dantus, R. M. Bowman, and A. H. Zewail. Femtosecond laser observations of molecular vibration and rotation. *Nature*, Vol. 343, No. 6260, pp. 737–739, 1990.
- [15] Yasuo Nabekawa, Yusuke Furukawa, Tomoya Okino, A Amani Eilanlou, Eiji J Takahashi, Kaoru Yamanouchi, and Katsumi Midorikawa. Frequency-resolved optical gating technique for retrieving the amplitude of a vibrational wavepacket. *Scientific reports*, Vol. 5, No. November 2014, p. 11366, 2015.
- [16] Jonas L. Hansen, Jens H. Nielsen, Christian Bruun Madsen, Anders Thyboe Lindhardt, Mikael P. Johansson, Troels Skrydstrup, Lars Bojer Madsen, and Henrik Stapelfeldt. Control and femtosecond time-resolved imaging of torsion in a chiral molecule. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 136, No. 20, p. 204310, 2012.
- [17] Hyotcherl Ihee, Vladimir A Lobastov, Udo M Gomez, Boyd M Goodson, Ramesh Srinivasan, Chong-yu Ruan, and Ahmed H Zewail. Direct Imaging of Transient Molecular Structures with Ultrafast Diffraction. Vol. 291, No. January, pp. 458–463, 2001.
- [18] M. P. Minitti, J. M. Budarz, A. Kirrander, J. S. Robinson, D. Ratner, T. J. Lane, D. Zhu, J. M. Glowia, M. Kozina, H. T. Lemke, M. Sikorski, Y. Feng, S. Nelson, K. Saita, B. Stankus, T. Northey, J. B. Hastings, and P. M. Weber. Imaging molecular motion: Femtosecond x-ray scattering of an electrocyclic chemical reaction. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 114, p. 255501, Jun 2015.
- [19] Germán Sciaini and R J Dwayne Miller. Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 74, No. 9, p. 096101, aug 2011.
- [20] P. W. Atkins. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 5th ed edition, 2011.
- [21] Richard Phillips Feynman. *Quantum mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Mass.,

- United States, c1965 c1965.
- [22] 薫山内. 分子構造の決定. 岩波書店, 東京, Japan, 2001.9 2001.
- [23] Peter F. Bernath. *Spectra of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, United States, 2nd ed edition, c2005 c2005.
- [24] Paul Jansen, Hendrick L. Bethlem, and Wim Ubachs. Perspective: Tipping the scales: Search for drifting constants from molecular spectra. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, No. 1, p. 010901, jan 2014.
- [25] Rodney Loudon. 光の量子論. The quantum theory of light. 内田老鶴圃新社, 東京, Japan, 3 1981.
- [26] 清彦染田. 量子化学と分子分光學. 東京化学同人, 東京, Japan, 第 2 版, 2013.5 2013.
- [27] C H Townes. Production of Coherent Radiation by Atoms and Molecules. *Nobel Lecture*, pp. 831–, 1964.
- [28] Küpper Jochen, Filsinger Frank, Meijer Gerard, and Stapelfeldt Henrik. Manipulating the motion of complex molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 92–103, 2011.
- [29] J Bulthuis, J J Van Leuken, and S Stolte. Hexapole State Selection and Focusing vs. Brute Force Orientation of Beam Molecules. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, Vol. 91, No. 2, pp. 205–214, 1995.
- [30] D. K. Coles, W. E. Good, J. K. Bragg, and A. H. Sharbaugh. The stark effect of the ammonia inversion spectrum. *Physical Review*, Vol. 82, No. 6, pp. 877–878, 1951.
- [31] Roger W Anderson. Tracks of Symmetric Top Molecules in Hexapole Electric Fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 101, No. 97, pp. 7664–7673, 1997.
- [32] T. Junglen, T. Rieger, S. A. Rangwala, P. W H Pinkse, and G. Rempe. Slow ammonia molecules in an electrostatic quadrupole guide. *European Physical Journal D*, Vol. 31, No. 2, pp. 365–373, 2004.
- [33] Hiroshi Ohoyama, Tetsuya Ogawa, and Toshio Kasai. A single rotational state analysis of the state-selected CH₃I beam: a new Monte Carlo simulation including the second-order Stark effect. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, No. 37, pp. 13606–13610, 1995.
- [34] Suketu R. Gandhi, Thomas J. Curtiss, Qi-Xun Xu, Seung E. Choi, and Richard B. Bernstein. Oriented molecule beams: pulsed, focused beams of methyl halides in pure jkm rotational states. *Chemical Physics Letters*, Vol. 132, No. 1, pp. 6 – 10, 1986.
- [35] Yuan-pin Chang, Daniel A Horke, Sebastian Trippel, and Jochen Küpper. Spatially-controlled complex molecules and their applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 34, No. 4, pp. 557–590, 2015.

- [36] Hyun Sik You, Junggil Kim, Songhee Han, Doo-Sik Ahn, Jean Sun Lim, and Sang Kyu Kim. Spatial Isolation of Conformational Isomers of Hydroquinone and Its Water Cluster Using the Stark Deflector. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 122, No. 5, pp. 1194–1199, feb 2018.
- [37] C.H. Townes and A.L. Schawlow. *Microwave Spectroscopy*. Dover books on physics. Dover Publications, 2013.
- [38] 日本化学会. 標準化学用語辞典. 丸善, 2005.
- [39] Helen Bieker, Jolijn Onvlee, Melby Johny, Lanhai He, Thomas Kierspel, Sebastian Trippel, Daniel A. Horke, and Jochen Küpper. Pure Molecular Beam of Water Dimer. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 123, No. 34, pp. 7486–7490, 2019.
- [40] Jia Wang, Lanhai He, Jovana Petrovic, Ahmed Al-Refaie, Helen Bieker, Jolijn Onvlee, Karol Dhugolêcki, and Jochen Küpper. Spatial separation of 2-propanol monomer and its ionization-fragmentation pathways. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1208, p. 127863, 2020.
- [41] Moana Nolde, Karl-michael Weitzel, and Colin M Western. The resonance enhanced multiphoton ionisation spectroscopy of ammonia isotopomers NH₃, NH₂D, NHD₂ and ND₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 7, No. 7, p. 1527, 2005.
- [42] Colin M. Western. Pgoopher: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 186, pp. 221 – 242, 2017. Satellite Remote Sensing and Spectroscopy: Joint ACE-Odin Meeting, October 2015.
- [43] 光一霜田. レーザー物理入門. 岩波書店, 東京, Japan, 1983.4 1983.
- [44] 幹郎片山. レーザー化学 II. 裳華房, 東京, Japan, 1985.
- [45] Wolfgang Jäger and M. C. L. Gerry. Microwave-millimeter-wave double resonance experiments on Ar-CO. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, No. 9, pp. 3587–3592, 1995.
- [46] Evan G. Robertson and John P. Simons. Getting into shape: Conformational and supramolecular landscapes in small biomolecules and their hydrated clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 3, pp. 1–18, 2001.
- [47] Eugene Hecht. ヘクト光学. Optics. 丸善, 東京, Japan, 2002.10-2003.7.
- [48] Jinpil Tak, Do-Gu Kang, and Jaehoon Choi. A lightweight waveguide horn antenna made via 3d printing and conductive spray coating. *Microwave and Optical Technology Letters*, Vol. 59, No. 3, pp. 727–729, 2017.
- [49] Abdullah Genc, Ibrahim Bahadir Basyigit, Tuna Goksu, and Selcuk Helhel. Investigation of the performances of X-Ku band 3D printing pyramidal horn antennas

- coated with the different metals. *2017 10th International Conference on Electrical and Electronics Engineering, ELECO 2017*, Vol. 2018-January, pp. 1012–1016, 2018.
- [50] M Rojo, J Muñoz, G J Molina-Cuberos, Á J García-Collado, and J Margineda. Design of an ellipsoidal mirror for freewave characterization of materials at microwave frequencies. *Measurement Science and Technology*, Vol. 27, No. 3, p. 035001, jan 2016.
- [51] 小林弘一. 3D プリンタによるマイクロ波帯ホーン・アンテナの試作. *RF-ワールド*, Vol. 33, p. 38, 2016.
- [52] V. Beutner, L. M. Duffy, and H. Meyer. Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Detected Millimeter-Wave Absorption: The 115 GHz Line of CO. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 123, No. 10, pp. 2153–2162, 2019.

謝辞

本研究は東京工業大学 理学院 化学系 大島・山崎研究室で行われたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々にご協力いただきました。

本研究を遂行するにあたり、指導教官の大島康裕教授には、実験やデータに対するディスカッションをはじめとして数多くのご指導していただきましたこと、深く感謝いたしますとともに、御礼申し上げます。

山崎優一准教授には論文の副査を担当していただくとともに、日々のディスカッションを通して新しい見方を示していただきましたこと、厚く御礼申し上げます。

北里大学水瀬賢太講師には実験機材の調達や運用を始めとして研究生活について多くのご指導とご協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。

中村雅明助教には、国立台湾大学在籍時から分子偏向器についてシミュレーション結果のディスカッションをしていただくとともに、日々のディスカッションに協力していただいたこと、厚く御礼申し上げます。

大島・山崎研究室の学生のみなさまにも議論や助言などでお世話になりましたこと、深く感謝いたします。

研究室外の先生方に実験器具の製作や融通を相談した際には快諾していただきました。

北里大学の石川春樹教授にはアンモニアの REMPI 実験において 2 倍波の生成に利用する非線形結晶を融通していただきました。心より感謝申し上げます。

東工大理学院の金森英人准教授に実験機材の調達や設計について意見をいただき、深く感謝申し上げます。

群馬大学の住吉吉英教授にはマイクロ波アンプをお貸しいただきました。厚く感謝申し上げます。

分子偏向器の設計の際には、KAIST の Kim, Sang Kyu 教授所有の偏向器を見学させていただきました。深い敬意と感謝を示し、御礼申し上げます。

論文審査の際には、東京工業大学理学院化学系の腰原伸也教授、同化学系の石内俊一教授、物質理工学院材料系の森健彦教授に審査をしていただきました。審査していただいたこと、心より御礼申し上げます。

また、本研究を行うにあたり博士進学を許可しかつ経済的、精神的に支えてくれた家族に深

く感謝、御礼申し上げます。

なお、本研究の一部は特別研究員奨励費（課題番号：JP18J21311）による支援を受けて行われました。

付録 A

図面など

A.1 偏向器の図面

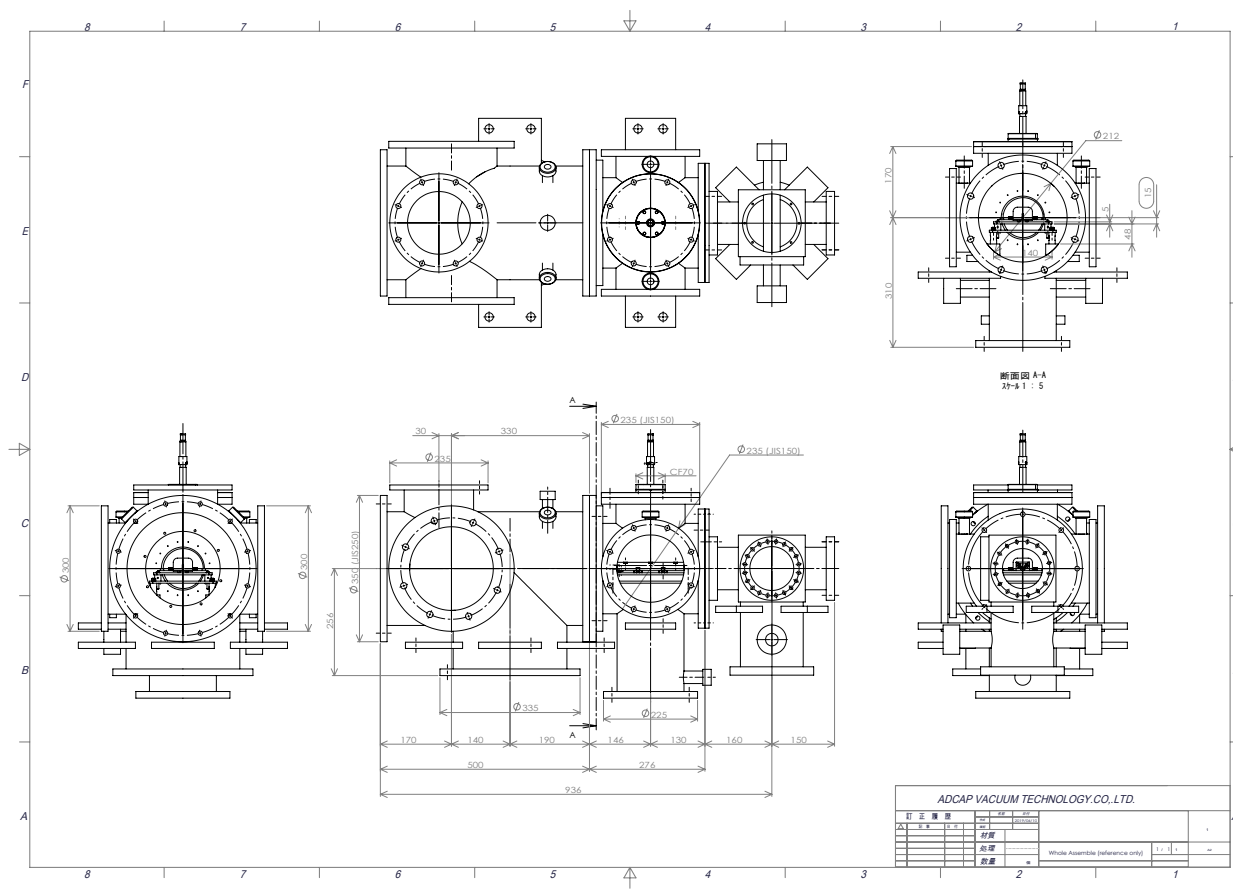


図 1.1.1: 偏向器を組み込んだ実験装置全体の図

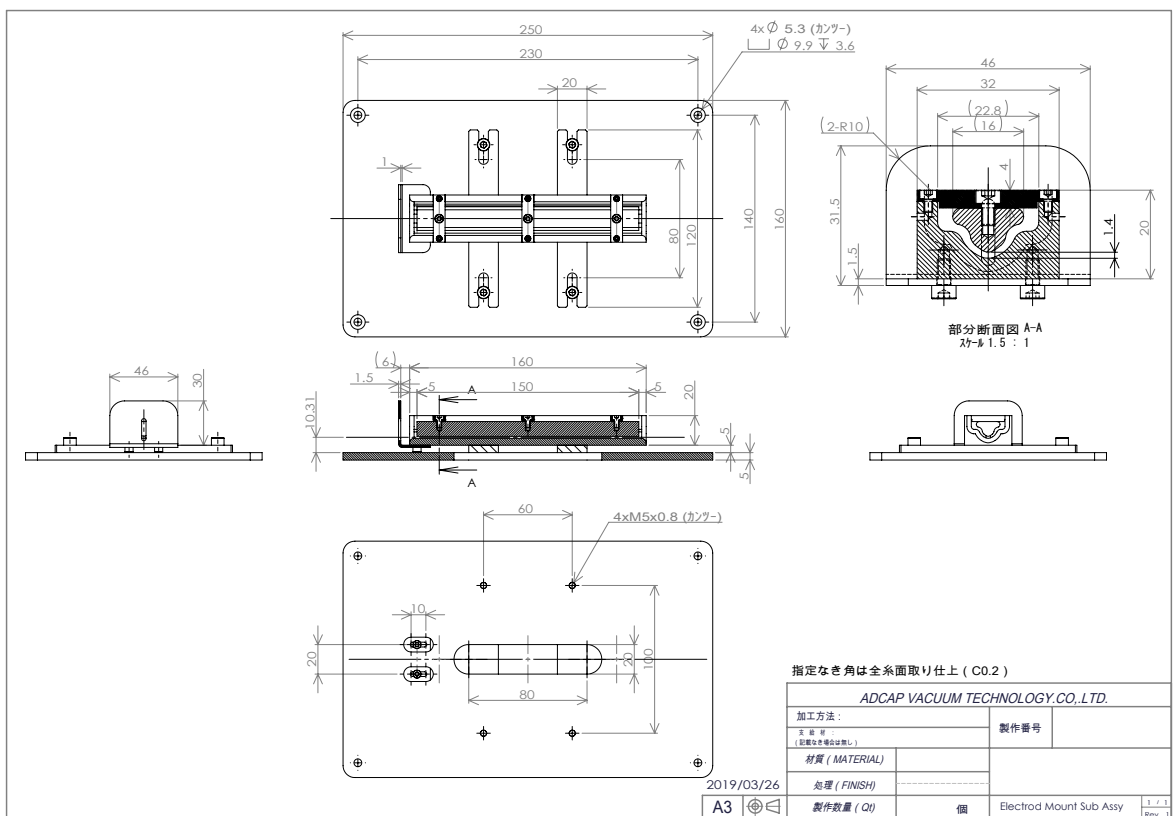


図 1.1.2: 偏向器の組み図

A.2 スキマーフランジの図面

デフレクターの後段に付けたスキマーは新たに設計した固定具を利用した。付録図 1.2.1 に、その図面を示す。スキマーは BeamDynamics 社のものを利用しており、左、中のフランジで上下からスキマーのへりを掴んで固定する。これを更に右に示したフランジに固定する。右のフランジは、中心から 0, 1, 2, 3 mm ずれた位置を中心とした同心円状にネジ穴が配置してある。固定するネジ穴の組を変えることで機械工作レベルでスキマーの中心を変更することが可能となる。

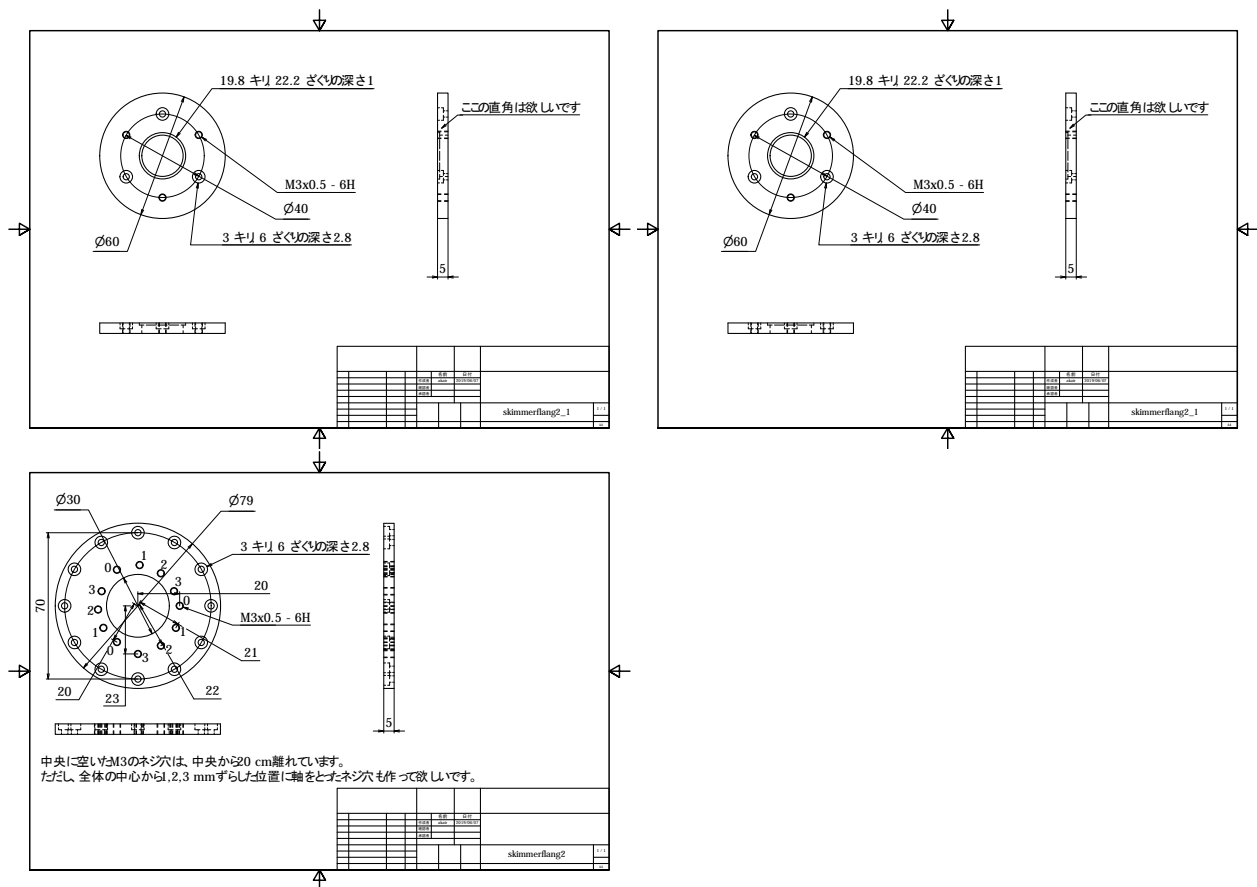


図 1.2.1: スキマー固定用のフランジ (左上、右上) と、それを固定するフランジ (左下) の図面。左上、右上でスキマーのへりを挟んで中央に固定し、左下のフランジへ取り付けて利用する。左下のフランジの穴は、1 mm ずつ中心をずらしてネジ穴を作成しており、スキマーの中心を機械工作レベルで調整可能となる。

A.3 アライメント治具

図面に従ってモデリングを行い、3D プリンターで印刷したものをそのまま用いた。

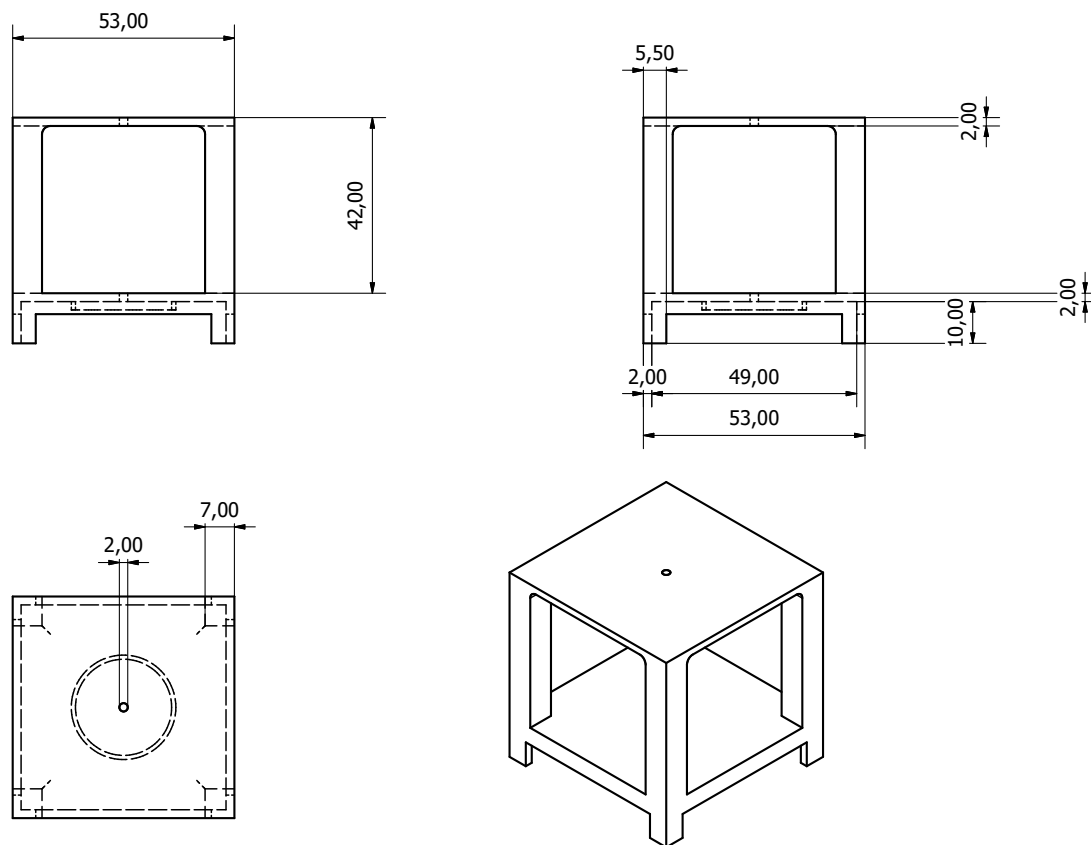


図 1.3.1: アライメント治具の図面

A.4 ホーンアンテナの図面

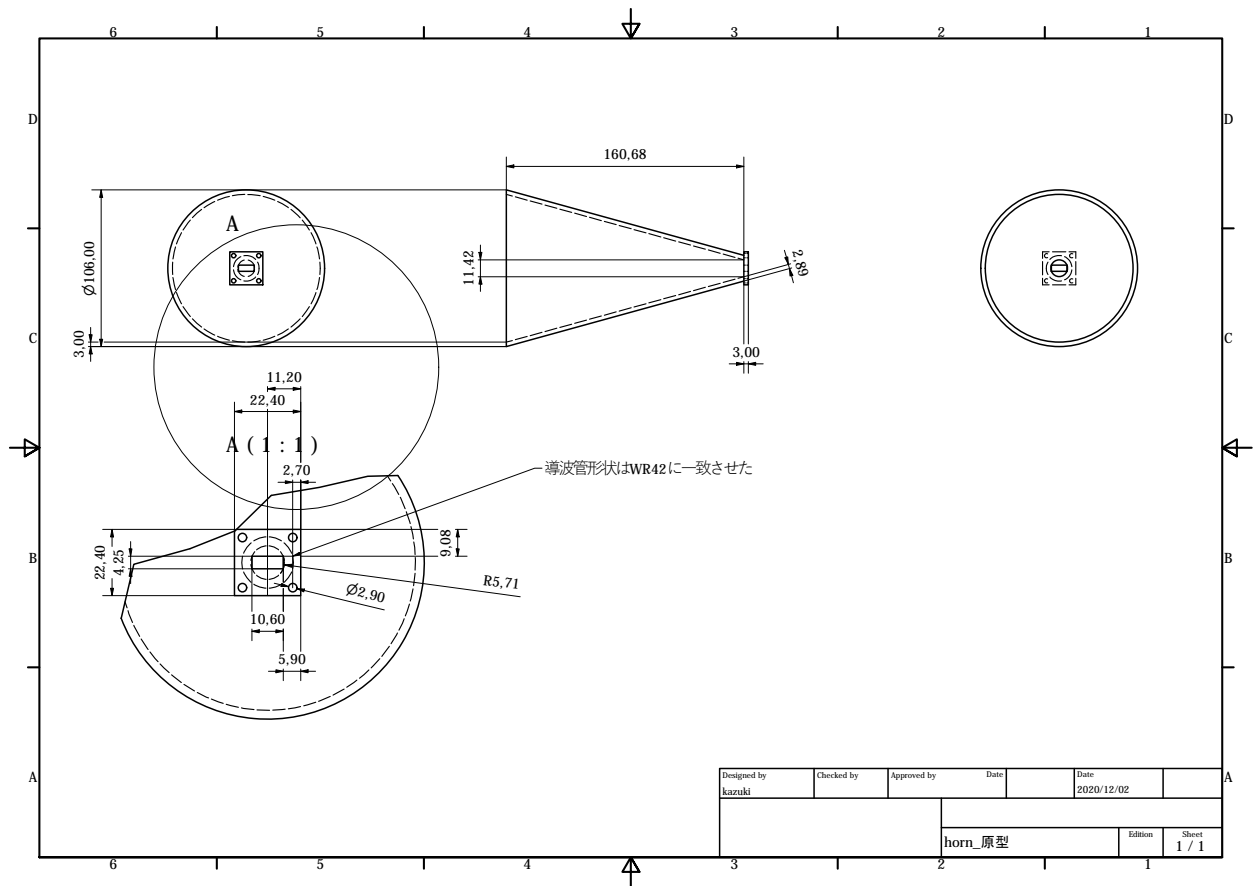


図 1.4.1: ホーンアンテナの設計図面。

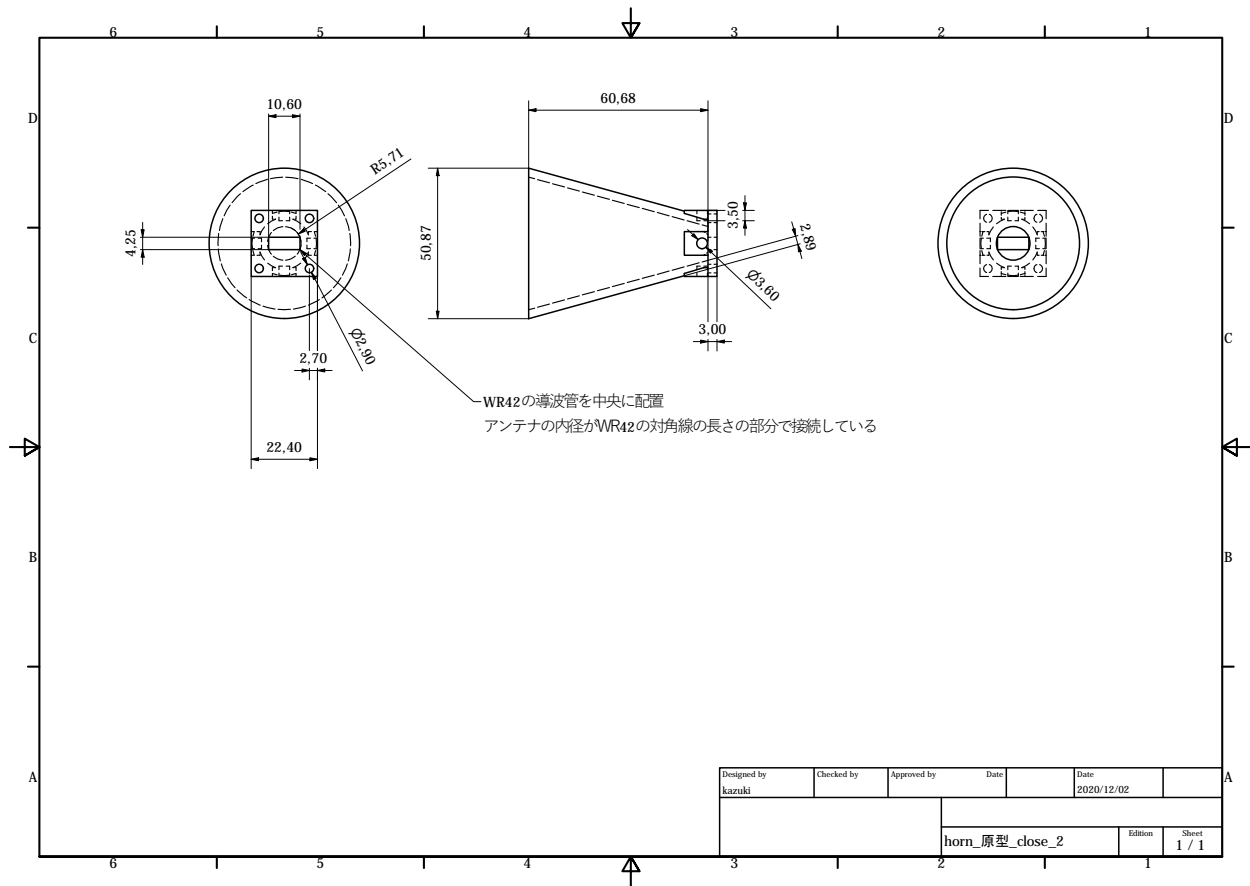


図 1.4.2: ホーンアンテナを分解した図面のうち、導波管と接続する方

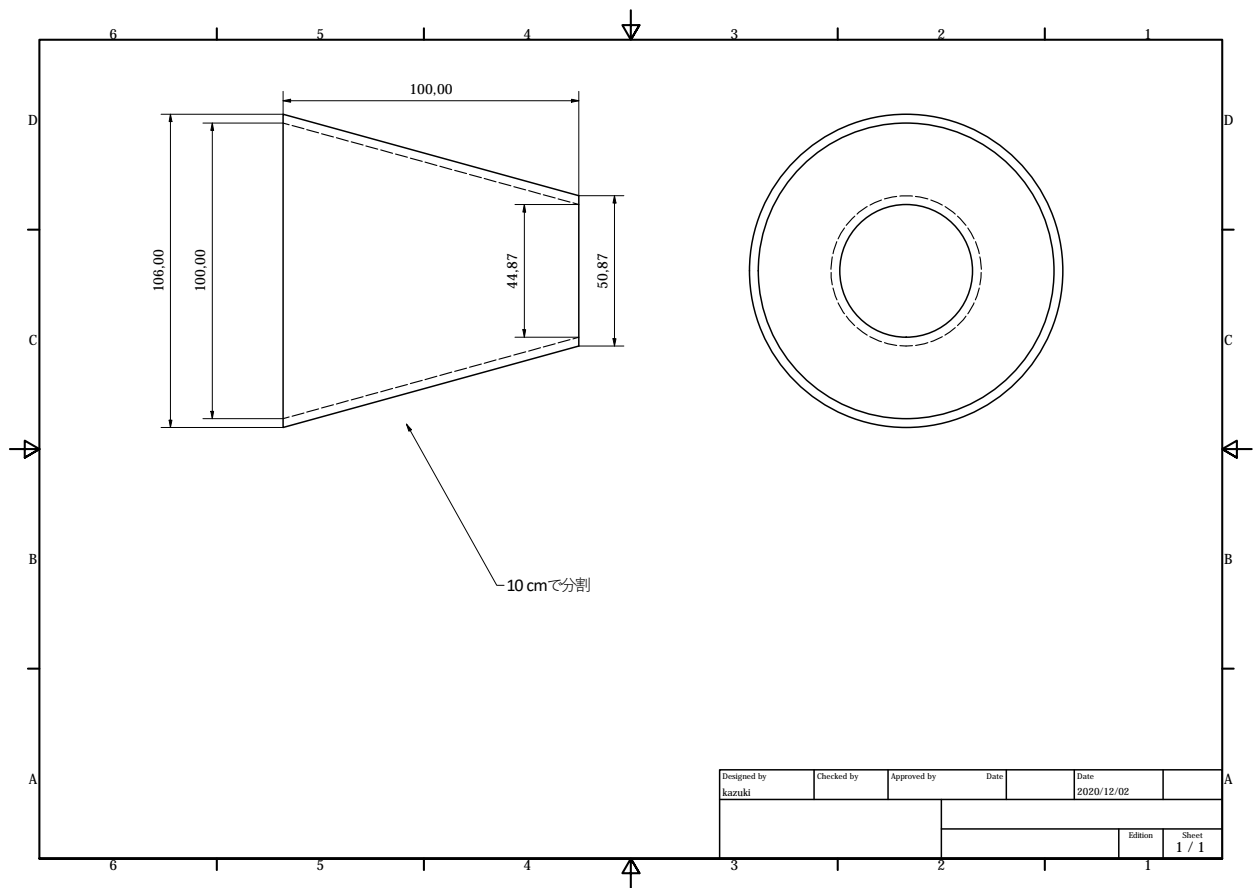


図 1.4.3: ホーンアンテナを分解した図面のうち、放射される方

A.5 楕円ミラーの図面

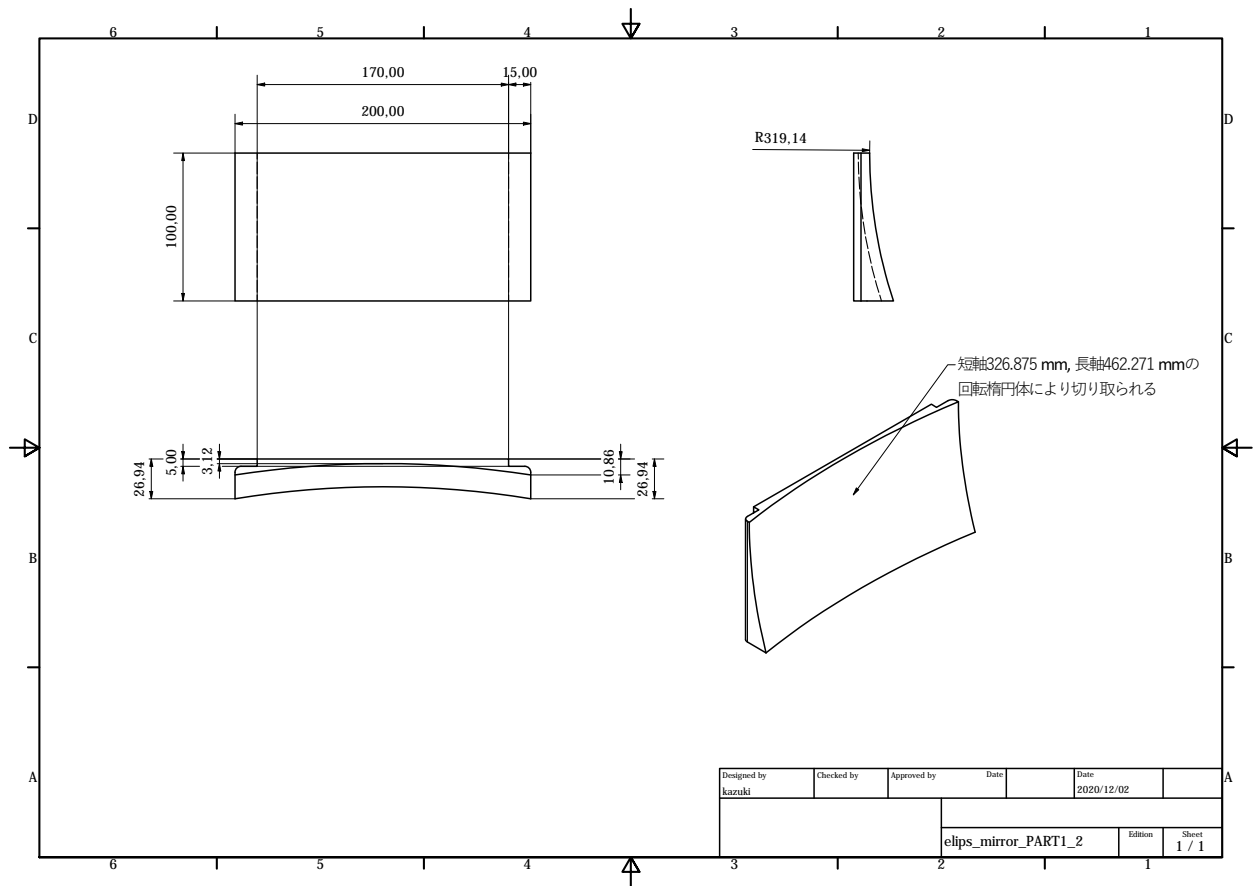


図 1.5.1: 利用した楕円ミラーの図面

A.5.1 ホーンアンテナの追加工

実際に出力されたものの写真を図 1.5.2 に示す。一般に FDM 方式で出力された造形物には、積層痕と呼ばれる後が残る。これは、3D プリンターが上下方向に層を重ねて立体的な造形物を作っているためであり、今回の造形物にも同様に積層痕が見られた。これを消すためには表面を均すような処理が必要となる。化学的に表面を溶かして均す方法と、物理的な研磨を行う方法とがあり、今回は化学処理の後に物理研磨を行うことにした。

化学的な処理は、材料を溶かすような有機溶媒を表面に塗布することで行う。PLA であれば、溶剤としてジクロロエタンが該当する。この処理は、造形物の表面に接着剤を塗る作業に相当しているため、表面の接着性向上も期待できる。分割して出力した 2 つのパーツはまた、研磨を終えた後にジクロロメタンにて接着を行った。

ついで、物理処理としてパテ (TAMIYA 製 タミヤパテ (ベーシックタイプ)) を塗り積層痕の凹部分を埋めた後、ヤスリを用いて凸部分を削ることで平滑にした。削る際はサンドペーパー (モノタロウ製) を用いて #400, #800 の順に研磨を行った。研磨の度合いは目視と触診か



図 1.5.2: 2 つの部品に分けて出力したホーンアンテナ。表面に積層痕が残っている。

ら判断した。この処理は、表面を mm 以下の精度で均一にするために行った。



図 1.5.3: パテを利用して凹部分を埋めたあとの様子



図 1.5.4: サンドペーパーで削ったあとの様子

A.6 塗装の様子

塗装時はポリカーム社が配信している塗り方の動画を参考に行った。(URL <https://www.youtube.com/watch?v=Z2P9O2Y7hVM>) 造形物に対して 30 cm ほど離れた位置からスプレー缶による吹付け塗装を行った。吹付け中は東西または南北の方向に手を動かしながら行った。吹付け後は半日以上屋外で乾燥させてから重ね塗りを計 3 回行った。

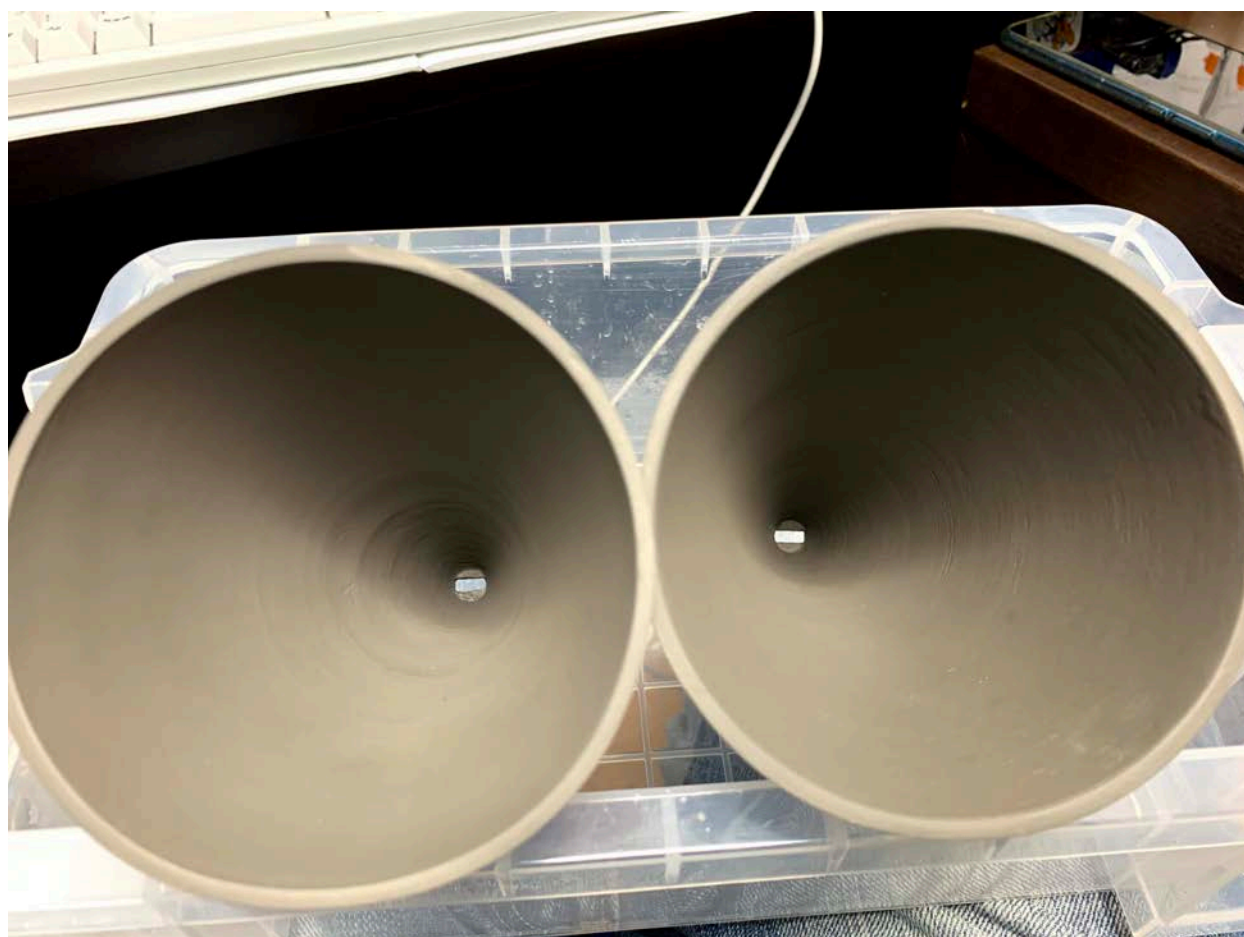


図 1.6.1: 接続後、塗装処理を行った後のアンテナの写真。

A.7 テフロンフランジ図面

ICF フランジ用の穴を開けたテフロン板（厚さ 2cm）を利用してマイクロ波の導入を行った。ICF ポートとのシール材にはバイトン製のガスケット (FKM-70 4D AS568-246) を利用した。ガスケットのエッジについている傾斜と、テフロン板の平面の間を O リングで埋めることでシールを達成した。真空度は 10^{-7} Torr 台の真空度を達成している。付録図 1.7.1 にテフロンフランジの図面を示す。

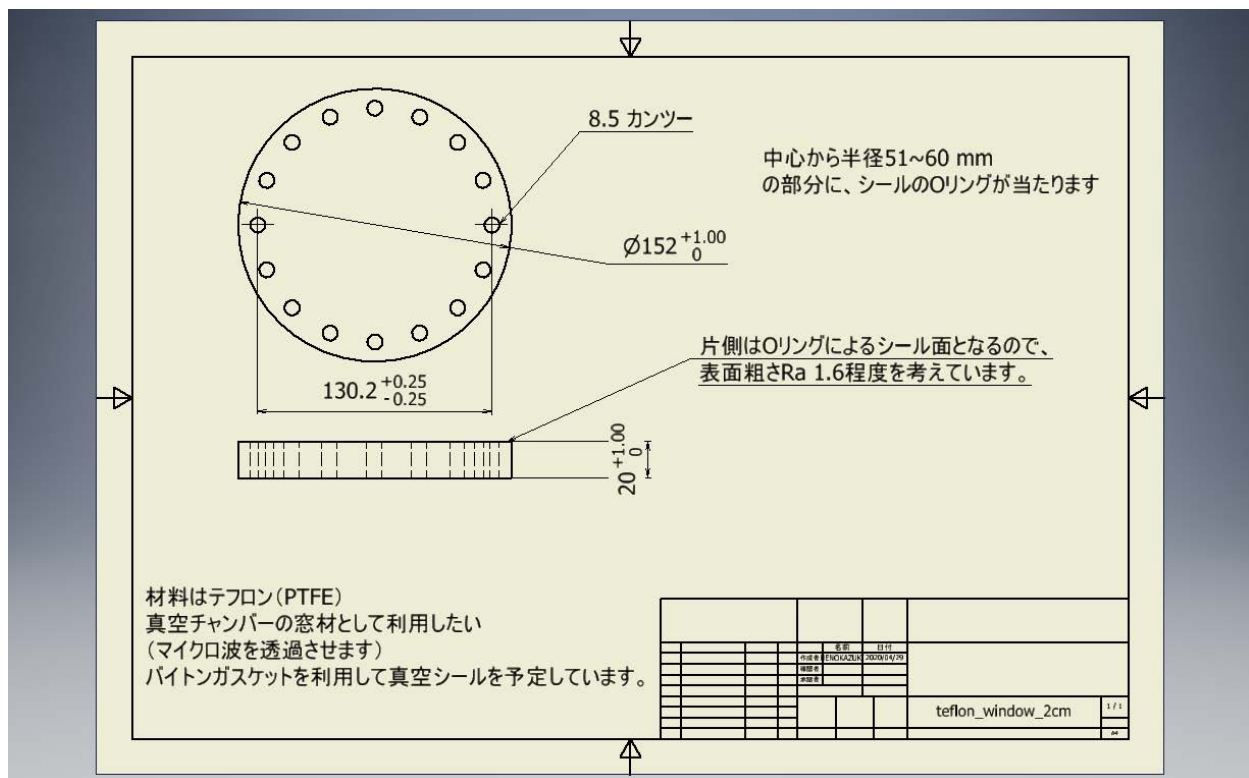


図 1.7.1: テフロン窓の図。シナノ産業様に発注を行った

A.8 スリットの図面

偏向器通過後の分子線は、一部がスキマーで除外されている。特に分子線の上端は空間分布が激しく減少しており、スキマーで除外された影響と考えられる。スキマーの代わりにスリットを導入することで分子線からの除外を最小限にしてイオン化チャンバーに導入するようにした。図 1.8.1 にステンレス製の Cutter 刃をスリットに利用したスリット機構を示す。スリットは、ネジで止める設計にしておき、間隔が可変である。図 1.2.1 で左下に示したチャンバーに固定するフランジの中央へ固定して用いた。本実験では、スリットの間隔を 2 mm に設定して用いた。

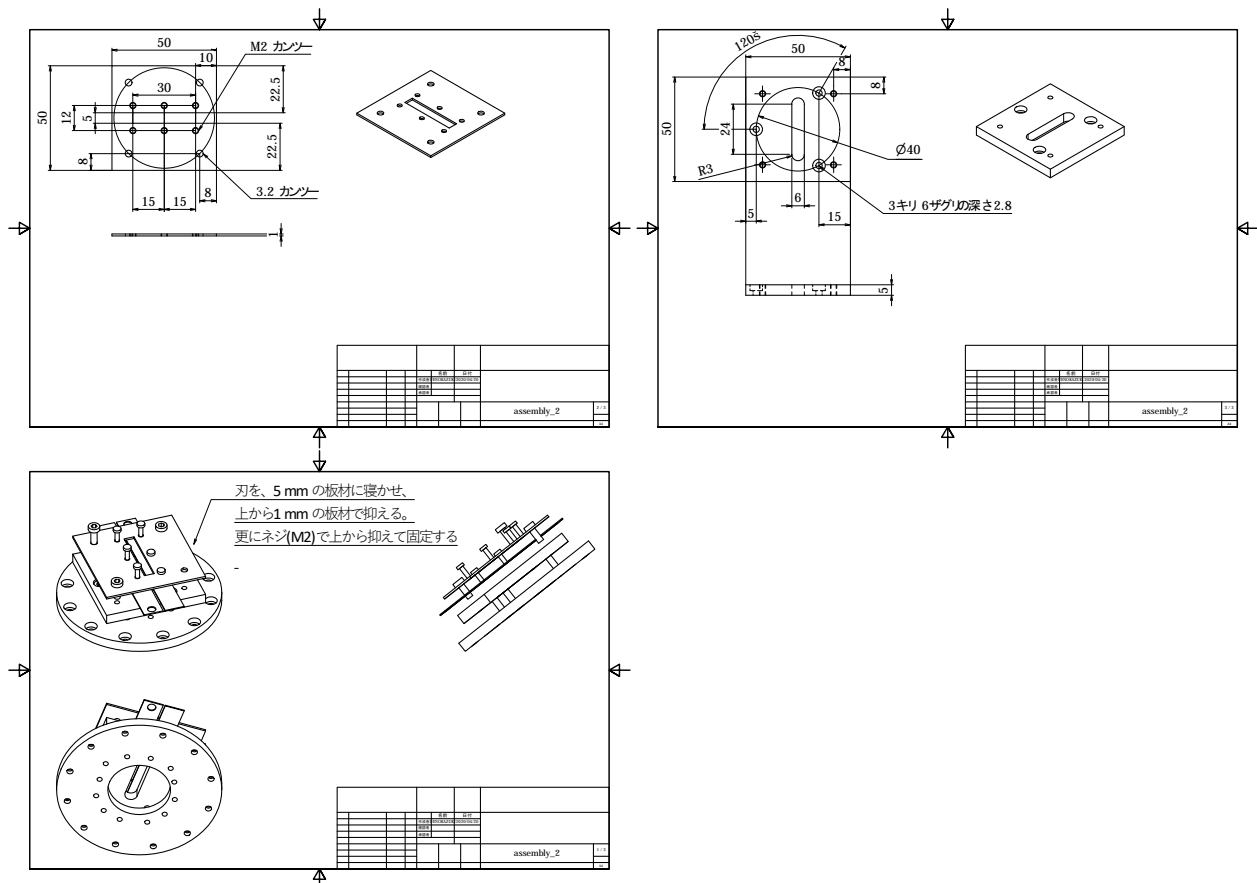


図 1.8.1: 左上に示した板材を、右上に示した板材に固定する。間にCutterの刃を挟み込み、ネジで固定することでスリットとしている。左下は完成図であり、図 1.2.1 で利用したチャンバー固定用のフランジに固定して用いる。

A.9 マイクロ波導入のためのイオンレンズの改良

イオンレンズの間隔を変えることで、TOF 用の電場形状に変化が予想される。TOF 観測が可能であるか、荷電粒子の飛行機道計算ソフト SIMION を利用してイオンの収束状況をシミュレーションした。図 1.9.1 にその様子を示す。緑のメッシュは電位の高低を示し、赤い点は飛行中のイオンを示す。図 1.9.2 に検出器への到着時間ごとに個数をプロットした結果を示す。時間幅にして約 10 ns 程度に収束できることが確認できたため、十分な分解能があると判断した。実際のイオンレンズに対して間隔を広げた後の様子を示す。5 mm のスペーサーを 6 つずつ加えて、合計で 30 mm だけ間隔を広げた。

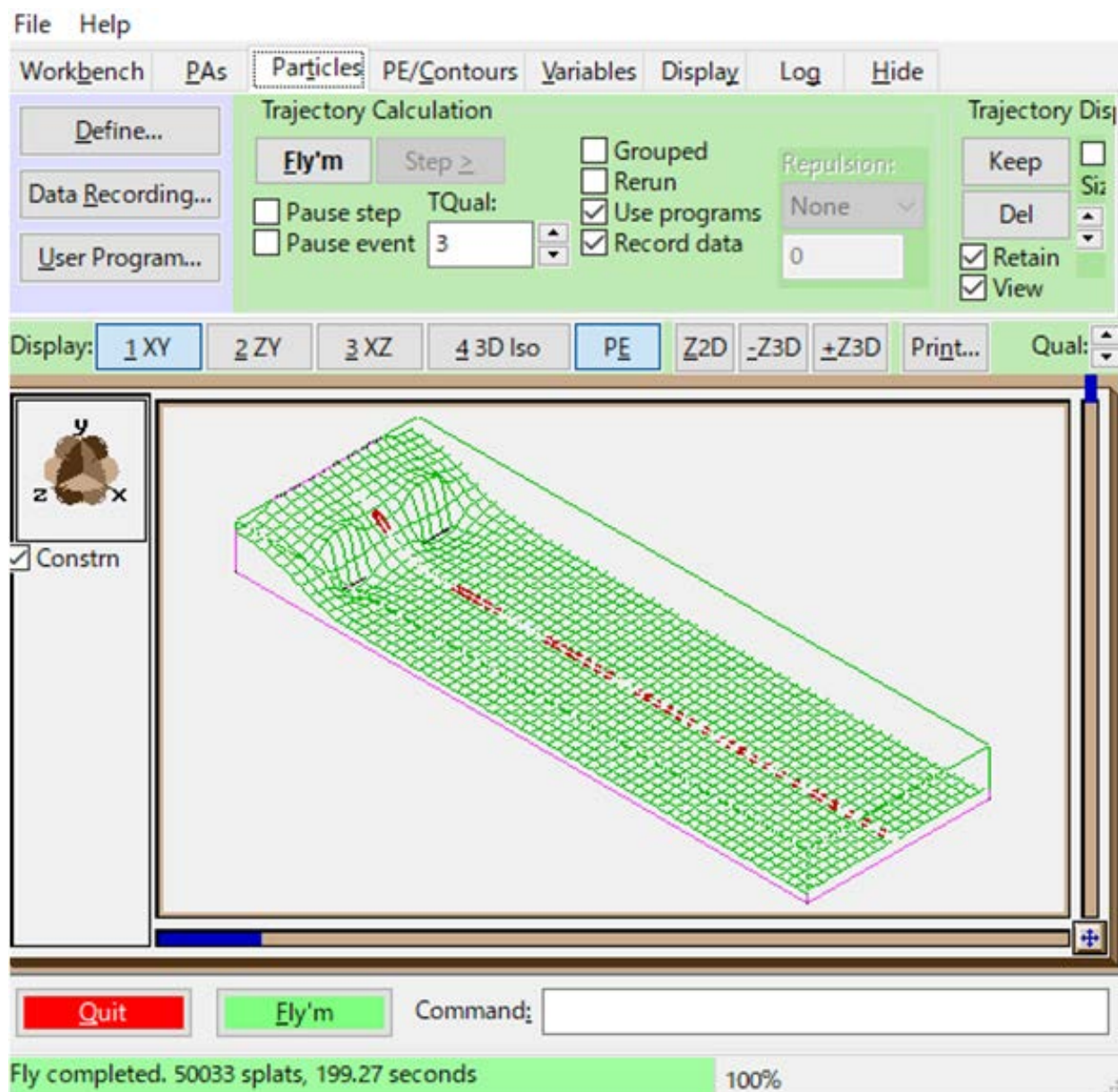


図 1.9.1: SIMION を用いてイオンの収束を計算している様子

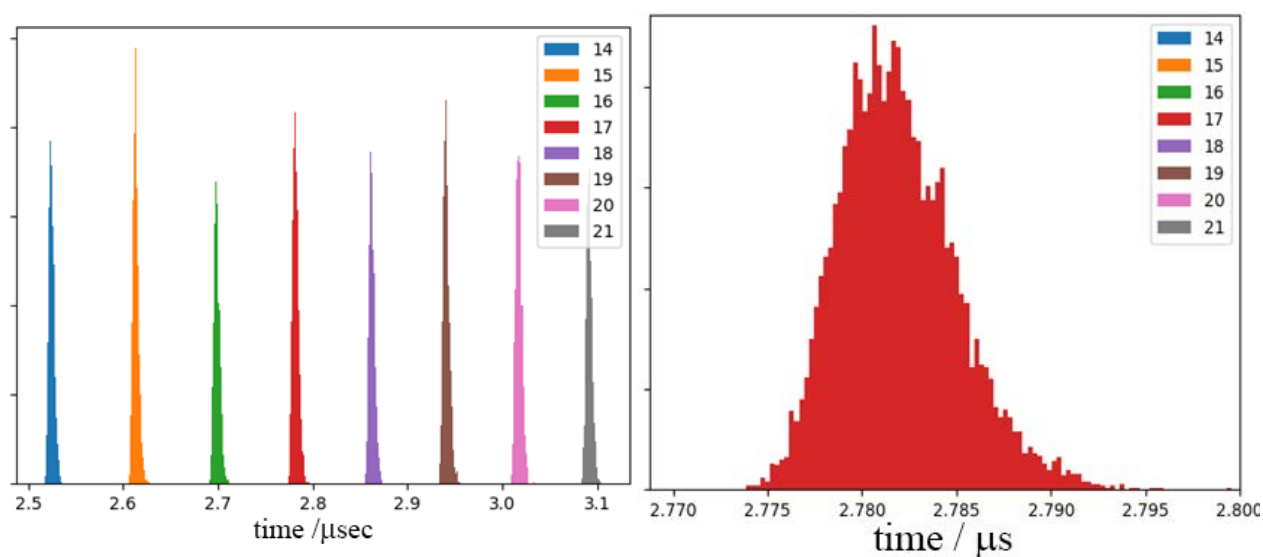


図 1.9.2: (左) 図 1.9.1 に従って一価の陽イオンを飛行させた際の質量による収束の幅を計算した様子。(右) 左のグラフうち、 $m/z=17$ の結果を抜き出した様子。 $m/z = 16, 18$ から分離できることがシミュレートされた。

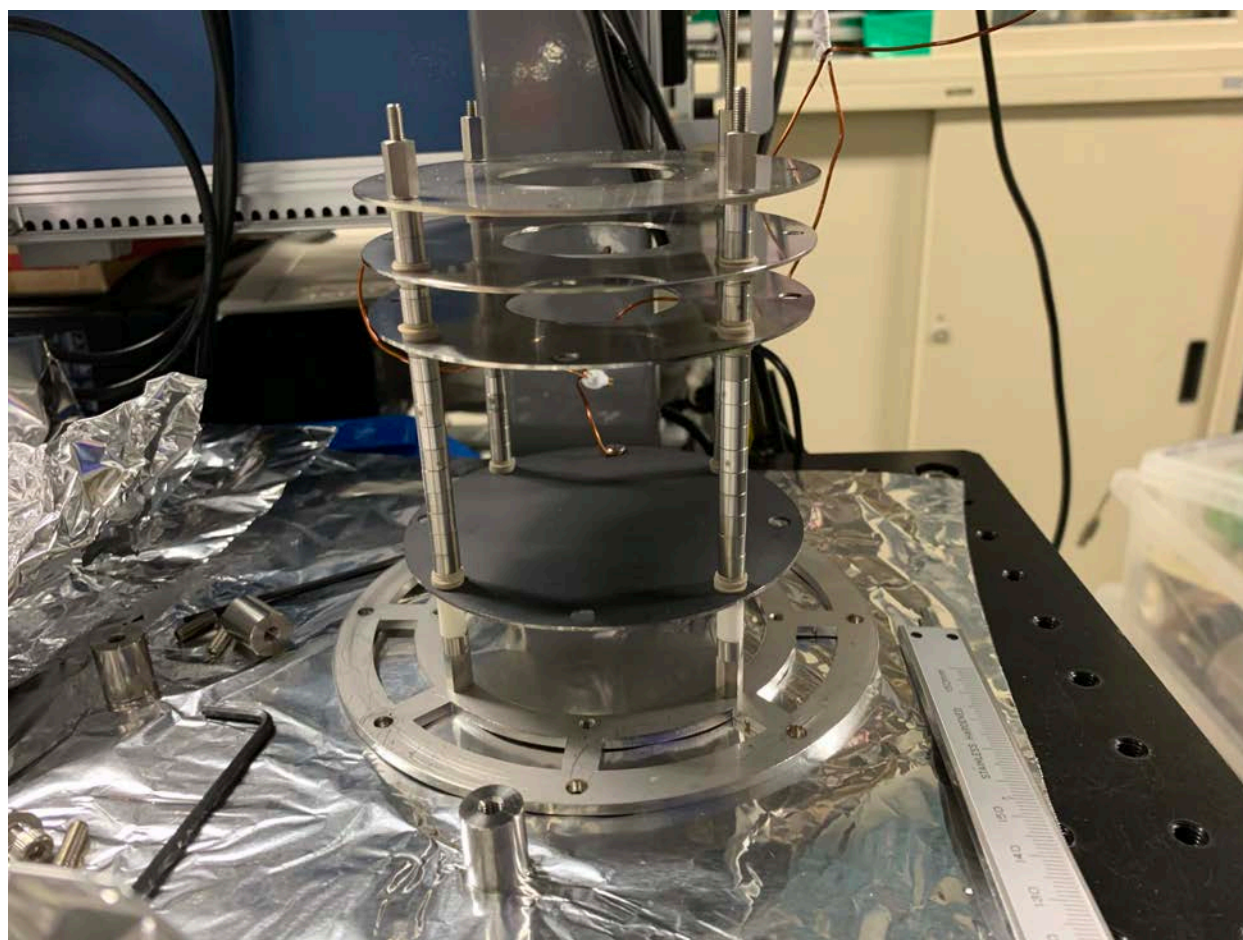


図 1.9.3: イオンレンズの間隔を 50 mm に広げた後の様子

付録 B

ホーンアンテナチェック

図 2.0.1 のようにアンテナ、およびミラーを配置して検波されるマイクロ波の強度を測定した。図 2.0.2 に測定結果を示す。1-4 番では、左側に送信、右側に受信のアンテナを向かい合わせにした配置での結果を示し、5,6 番では奥に送信、手前に受信のアンテナを直行させて配置した際の結果を示す。アンテナの開口部分を直接つなげた 4 番では、離して配置した 1 番に対して検波強度が上昇した。2 番では、向かい合わせに配置したアンテナの間にミラーを挿入した結果であり、検波されなかった。3 番では、塗装していないミラーを挿入した結果であり、検波された。5,6 番では、ミラーの有無を比較しており、ミラーを挿入することで 1 番よりも強度が上昇している様子が確認された。6 番の結果から、楕円ミラーで集光されたマイクロ波はホーンアンテナで受けた際に $50 \text{ mV} \times 0.63 = 30 \text{ mW}$ 程度の強度になることが確認された。

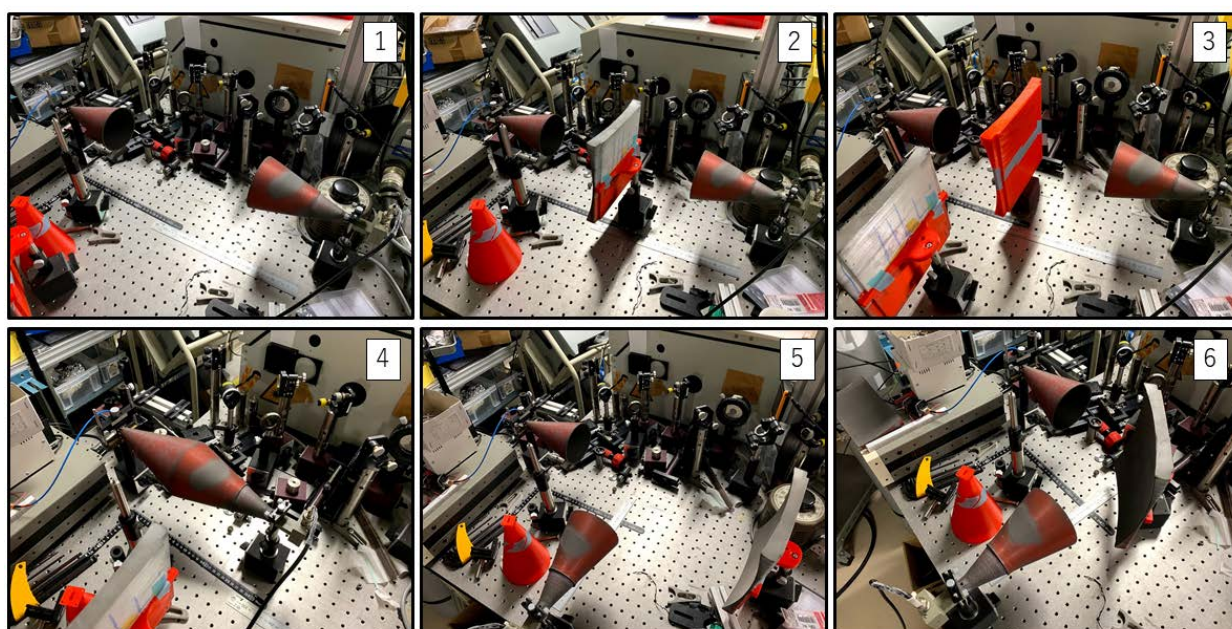


図 2.0.1: 検波強度測定実験におけるミラーの配置。1,2,3,4 は、アンテナを向かい合わせた配置に、5,6 はアンテナの軸が直交した配置に対応する。2 では塗装したミラーを、3 では塗装していないミラーを配置している。

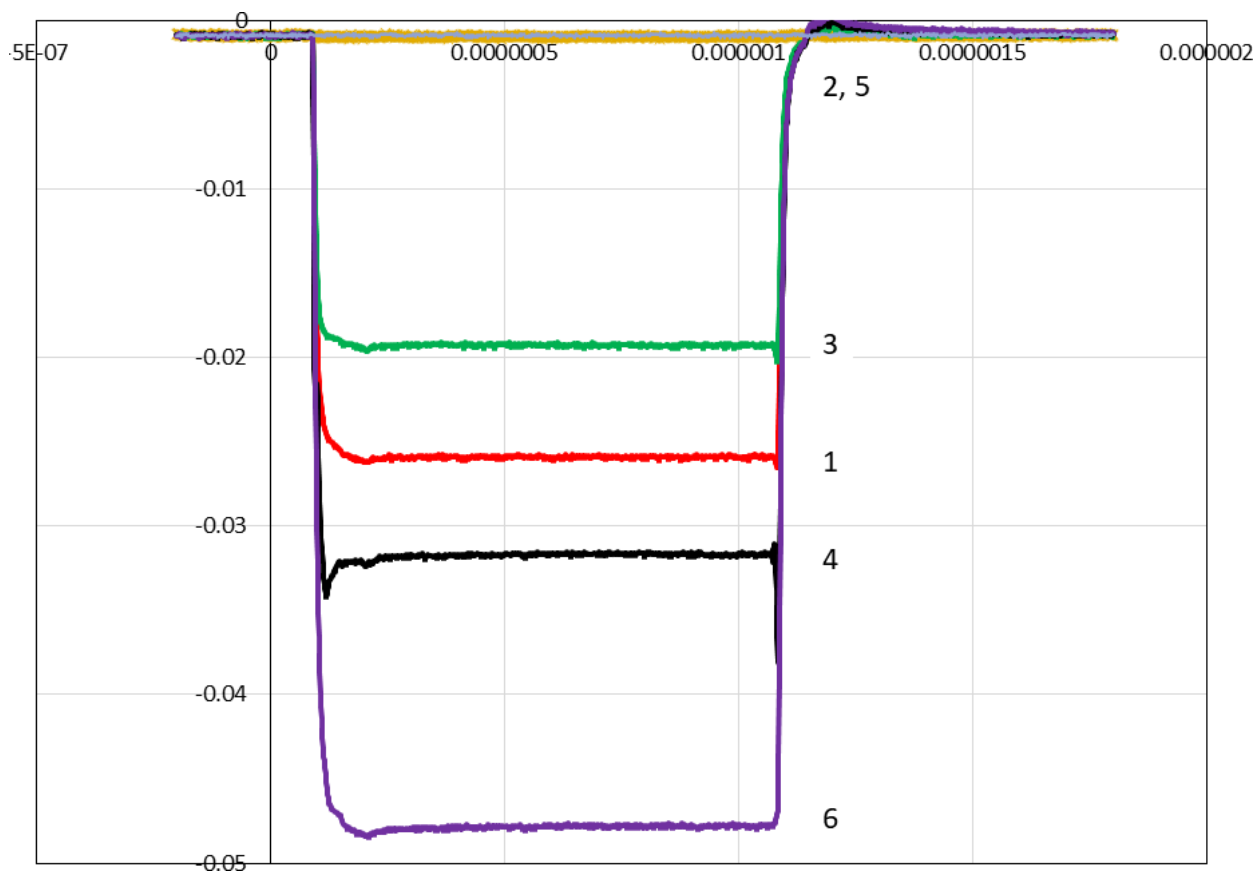


図 2.0.2: アンテナを向かい合わせにした際の検波実験で得られたオシロスコープの波形を示す。図 2.0.1 に示した写真の番号と、測定結果の番号が対応する。オシロスコープで読みだした電圧 [mV] の 0.63 倍がマイクロ波の出力 [mW] となる。

付録 C

python プログラム

C.0.0.1 軌跡計算のコードについて

シミュレーターはスクリプト言語の python で実装を行った。C.1 にシミュレーションで利用したコードを記述する。

コードで用いる単位は、SI 単位系に揃えた。z は進行方向を示し、x は垂直方向を、y は水平方向を示している。

分子線は関数 random_input で用意した。速度は、中心速度を Vmean(He で 1369 m/s, Ar で 664 m/s) で定義し、温度 vel_T の分布があるとした。z 軸に対して仰角、方位角を中心 0°、半値幅 0.2°でガウス分布を与えることで分子線の方向に分布をもたせた。分子線の初期位置は、用いたパルスバルブの出力穴径の大きさを利用し、原点から xy 平面に直径 1mm で分布があるとした。ガウス分布には、python の random モジュールの random.gauss を利用して、50000 回分の軌跡を計算した。

偏向器中の電場と電位は、それぞれ field 関数と potential 関数を用いて計算を行っている。field 関数は、potential 関数を数値微分することで計算を行った。Stark 効果のより分子が受ける力は stark_force 関数で計算した。

スキマー通過時は、スキマー設置場所から 1 mm の間、開口部に分子が収まっているかどうかで判断を行った。スリット通過時も同様に、スリット設置場所から 4 mm の間、開口部に分子が収まっているかどうかで判断を行った。軌跡が開口部に収まっていない場合、その時点で計算を終了した。判定には関数 slit_judge および skim_judge を利用した。デフレクター通過中に電極に接触した分子も計算をやめている。これは、分子の位置から potential 関数を計算し、電極電位を超えていた場合計算をやめるようにして表現している。

デフレクターを通過している間は、先に求めたポテンシャルの位置微分を質量で割った値を加速度とした運動方程式を解くことで軌跡を計算した。軌跡の計算には 4 次のルンゲクッタ積分器を用いて微分方程式の数値解を計算した。積分には python モジュールの scipy.ode の

integrate 関数を利用した。関数 trajectory 中で積分計算を行っている。

計算結果は座標、速度、加速度の順に積分インクリメントごとに出力した。5万点で約2GB程度 of 出力サイズとなる。このテキストファイルから垂直水平平面への射影をエクセルシートに書き出すプログラムを C.2 に付してある。C.2 は、偏向器の後のスキマーないしスリットを通過した後の座標と速度を記録しており、最後のチャンバーに導入された分子の分布を任意の Z 座標で取り出せるようにしてある。空間プロットは、C.2 を用いて作成している。

C.1 偏向器中の飛行軌跡を計算した python スクリプト

```
1 # coding : utf-8
2 # j chem phys 145 104311 2016
3 # vert : X, horz : Y plz check
4 import numpy as np
5 import scipy
6 from scipy.integrate import odeint
7 from scipy.integrate import ode
8 import scipy.constants
9 import sys
10 import os
11 import random
12 import math9
13 pi = math.pi
14 Winv = 0.792 # wave number
15 # nh3 0.792 oh 0.053
16 Winv = Winv * 1.98645E-23 # J
17 miu = 1.47 # debye nh3 1.47 ch3i 1.62 oh 1.67
18 miu = miu * 3.335E-30 # C m
19 Navogadro = scipy.constants.N_A
20 mass = (17) / scipy.constants.N_A * 0.001 # kg
21 R = scipy.constants.R
22 kb = scipy.constants.k
23 lightspeed = scipy.constants.c
24 Brot = 298115.37E+6 #hz
25 Brot = Brot / lightspeed * 0.01 #cm-1
26 #Brot = 0.4434 #cm-1
27 Brot = Brot * 1.98645E-23 #J
28 T = 300.0
29 Vmean = 660. # m / s (3*8.31*301/4*1000)**0.5 at He
```

```
30 vel_T = 1
31 R = 1 * 0.001
32 angle = 0.0 #deg
33 angle = angle / 180. * pi
34 r_0 = 1 * 0.001 # inner Radius
35 a = [1.2000318221585364,0.4095783620016407,9.626655484494e
      -06,1.85052067489616e-08]
36 b = [0]
37 phi_0 = 0.0
38 h = 1e-8
39 pole_start = 233.42 / 1000.
40 pole_end = (233.42 + 150.0) / 1000.
41 calc_end = 0.7
42 laser_position = 0.605
43 skim1 = 150./1000.
44 skim2 = 421.48/1000.
45 skim3 = -747.48/1000.
46 slit = 223.42/1000.
47 slit2 = 440.0/1000.
48 global Wstark, electrode, nx,ny
49 def potential(x,y,phi0,r0,a_n,b_n):
50     # V
51     sin = np.sin
52     cos = np.cos
53     ret = 0.0
54     r = (x * x + y * y) ** 0.5
55     theta = np.arctan2(y,x)
56     count = 1.0
57     for i in a_n:
58         ret += i / count * ((r / r0) ** count) * cos(count * theta)
59         count += 1.0
60     count = 1.0
61     for i in b_n:
62         ret += i / count * ((r / r0) ** count) * sin(count * theta)
63         count += 1.0
64     return ret * phi0
65 def field(x,y,phi0,r0,a_n,b_n):
66     # V / m
67     ret = 0.0
68     sin = np.sin
69     cos = np.cos
70     r = (x * x + y * y)** 0.5
71     theta = np.arctan2(y,x)
```

```

72     dpdx = 0.0
73     dpdy = 0.0
74     count = 1.0
75     for i in a_n:
76         dpdx += i * (r**(count-1))/(r0**count) * cos((1.0 - count) *
77             theta)
78         dpdy += i * (r**(count-1))/(r0**count) * sin((1.0 - count) *
79             theta)
80         count += 1.0
81     count = 1.0
82     for i in b_n:
83         dpdx += i * (r**(count-1))/(r0**count) * sin((1.0 - count) *
84             theta)
85         dpdy += i * (r**(count-1))/(r0**count) * cos((1.0 - count) *
86             theta)
87         count += 1.0
88     return phi0*((dpdx * dpdx + dpdy * dpdy)** 0.5 )
89 def stark_force(state, x, y, phi0, r0, a_n, b_n):
90     # N
91     global miu, Brot
92     J = float(state[0])
93     K = float(state[1])
94     M = float(state[2])
95     f1 = (lambda j, k, m: k * m / (j * (j + 1.0)) if j > 0 else 0)
96     f2 = (lambda j, k, m: (j * j - m * m) * (j * j - k * k) / (j * j *
97         (4.0 * j * j - 1.0)) if j > 0 else 0)
98     f3 = (lambda j, k, m: f2(j + 1, k, m))
99     eab = (lambda a, b: 1 / (Brot * (a * a + a - b * b - b)) if (a >=
100         0 and b >= 0) else 0)
101     h = 1e-10
102     E0 = field(x, y, phi0, r0, a_n, b_n) # V / m
103     dEdx = (field(x + h, y, phi0, r0, a_n, b_n) - field(x - h, y, phi0
104         , r0, a_n, b_n)) / (2 * h) # N / C / m
105     dEdy = (field(x, y + h, phi0, r0, a_n, b_n) - field(x, y - h, phi0
106         , r0, a_n, b_n)) / (2 * h)
107     temp1 = (f2(J, K, M) * eab(J, J - 1) + f3(J, K, M) * eab(J, J + 1)
108         ) * miu * miu * 2 * E0
109     temp2 = f1(J, K, M) * f1(J, K, M) * miu * miu
110     if (K * M) < 0:
111         temp = -temp2 * E0 / ((Winv * Winv / 4.0 + E0 * E0 * temp2)**
112             0.5) # LFS
113     else:

```

```
104     temp = temp2 * E0 / ((Winv * Winv / 4.0 + E0 * E0 * temp2)**
105         0.5)# HFS
106     Fx = temp * dEdx # N
107     Fy = temp * dEdy # N
108     return [Fx, Fy]
109 def write_res(name, val):
110     file = open(name, "a")
111     file.write("\t".join(map(str, val))+"\n")
112     file.close()
113     return 0
114 def random_input(COUNT):
115     global nx, ny, T, kb, mass
116     sin = np.sin
117     cos = np.cos
118     T = 300.0
119     sigma = ((3.0 * kb * (T+1.0) / mass)**0.5 - (3.0 * kb * (T-1.0) /
120         mass)**0.5) / (2.0**0.5)
121     mean = Vmean
122     ret = []
123     count = 0
124     while True:
125         if count > COUNT:
126             break
127         x = random.random() - 0.5
128         y = random.random() - 0.5
129         if (x*x + y*y > 0.5 * 0.5 ):
130             continue
131         #IWHM = 24 sokutei
132         ang_temp = .2
133         v_rand = random.gauss(Vmean, (scipy.constants.R*vel_T
134             /(17*0.001))**0.5)
135         theta = random.gauss(0, ang_temp/((2*np.log(2))**0.5))/180.*pi
136         phi = random.gauss(0, ang_temp/((2*np.log(2))**0.5))/180.*pi
137         vx = v_rand * sin(theta) * cos(phi)
138         vy = v_rand * sin(theta) * sin(phi)
139         vz = v_rand * cos(theta)
140
141         if (laser_position / vz < laser_position / mean -50*10**-6):
142             continue
143         if (laser_position / vz > laser_position / mean +50*10**-6):
144             continue
145         ret.append([x/1000., y/1000., 0., vx, vy, vz, 0., 0.])
146         count += 1
```

```
144     return ret
145 def skim_judge(pos, size, x, y, z):
146     R = size/2.0
147     if (pos <= z) and (z < pos+0.001):
148         return (x*x+y*y) >= (R*R)
149     else:
150         return False
151 def slit_judge(pos, sizex, sizey, sizez, x, y, z):
152     if (pos <= z) and (z < pos+sizez):
153         return (abs(x)>=(sizex/2.0)) or (abs(y)>=(sizey/2.0))
154     else:
155         return False
156 def update2(t, x):
157     global phi_0, r_0, a, b, pole_start, pole_end, state, R
158     if skim_judge(skim1, 0.001, x[0], x[1], x[2]):
159         return np.zeros((1, 8))
160     elif skim_judge(skim2, 0.003, x[0]+.0/1000., x[1], x[2]):
161         return np.zeros((1, 8))
162     elif slit_judge(slit, 0.03, 0.001, 4.0/1000., x[0], x[1], x[2]):
163         return np.zeros((1, 8))
164     #elif slit_judge(slit2, 0.03, 0.002, 1.0/1000., x[0]+0.00, x[1], x[2]):
165     # return np.zeros((1, 8))
166     else:
167         if (x[2] >= pole_start) and (x[2] <= pole_end):
168             if abs(potential(x[0], x[1], phi_0, r_0, a, b)) > phi_0:
169                 return np.zeros((1, 8))
170         ax, ay = stark_force(state, x[0], x[1], phi_0, r_0, a, b) # N
171         ax = ax / mass
172         ay = ay / mass
173     else:
174         ax = 0.0
175         ay = 0.0
176         vz = x[5]
177     return np.array([x[3], x[4], vz, ax, ay, 0., ax, ay])
178 def trajectory(state, name):
179     write_res(name, [str(state)])
180     inputfile = random_input(50000)
181     case = 0
182     for i in inputfile:
183         case += 1
184         traj = i
185         write_res(name, ["\n", "case_" + str(case), "\n"])
186         #x, y, z, vx, vy, vz, ax, ay = traj
```

```
187     TIME = (calc_end / Vmean)
188     delta_t = (10.0**-6)
189     np.arange(0,TIME,delta_t)
190     TIMElen = int(TIME / delta_t)
191     solver = ode(update2).set_integrator('dopri5',method = 'RK45')
192     solver.set_initial_value(traj,0.0)
193     index = 0
194     traj = np.zeros([TIMElen+3,8])
195     t = np.zeros([TIMElen+3,1])
196     tempstr = ""
197     while solver.successful() and solver.t < TIME and solver.y[2]
198         <=calc_end:
199         solver.integrate(solver.t + delta_t)
200         traj[index] = solver.y
201         t[index] = solver.t
202         if index > 0 and np.allclose(traj[index-1],traj[index]):
203             break
204         index += 1
205         string = solver.y
206         tempstr+="\t".join(map(str,string))+"\n"
207     file = open(name,"a")
208     file.write(tempstr)
209     file.close()
210 def main(name_out):
211     global phi_0, state, a
212     for Volt in [5.0]:
213         phi_0 = Volt * 1000. * 0.5
214         Vst = '{:0>5}'.format('{:.2f}'.format(phi_0/1000.))
215         name = "out"+timestr+str(state)+"_Volt_"+Vst+"kV.txt"
216         if name in "\n".join(os.listdir()):
217             continue
218         trajectory(state,name)
219 def w(name, val):
220     file = open(name,"a")
221     file.write(val)
222     file.close()
223     return 0
224 states = [(0, 0, 0), (1, -1, -1), (1, -1, 0), (1, 1, 0), (1, -1,
225     1)]
226 timestr = "20_1105_1600"
227 for x in states:
228     state = x
229 main("outint_"+timestr+".txt")
```

C.2 計算結果を XY 平面に射影したエクセルシートを作成するための python スクリプト

```
1 import openpyxl
2 import numpy as np
3 def write(x,y):
4     return 0
5 Zmax = 580/1000.
6 def paste(wb,sheet,name):
7     f = open(name,"r")
8     text = ""
9     while True:
10         temp = f.readline()
11         print(temp)
12         if "case" in temp:
13             break
14         else:
15             text = text + temp+"\n"
16     count = 3
17     case = 0
18     for j in range(0,50000):
19         text = ""
20         while True:
21             temp = f.readline()
22             #print(temp)
23             if "case" in temp:
24                 break
25             else:
26                 text = text + temp
27         i = text
28         print(case,name)
29         case = case + 1
30         ret = parse_data(i)
31         if len(ret) < 4:
32             continue
33         sheet.cell(count,1).value = case
34         for j in range(0,6):
35             sheet.cell(count,j+2).value = ret[j]
```

```
36     #set t1
37     sheet.cell(count,10).value = '(B1 - D'+str(count) + ')/G'+str
        (count)
38     #set x1t
39     sheet.cell(count,8).value = '= E'+str(count) + '*J'+str(count)
        +'B'+str(count)
40     #set y1t
41     sheet.cell(count,9).value = '= F'+str(count) + '*J'+str(count)
        +'C'+str(count)
42     #set t2
43     sheet.cell(count,13).value = '(D1 - D'+str(count) + ')/G'+str
        (count)
44     #set x2t
45     sheet.cell(count,11).value = '= E'+str(count) + '*M'+str(count)
        +'B'+str(count)
46     #set y2t
47     sheet.cell(count,12).value = '= F'+str(count) + '*M'+str(count)
        +'C'+str(count)
48     count = count + 1
49     if 0==(count % 5000):
50         wb.save(name + ".xlsx")
51     wb.save(name + ".xlsx")
52 def parse_data(text):
53     data = np.array([[float(j) for j in i.split("\t")] for i in text.
        split("\n")[2:-3]])
54     try:
55         line = np.where(data[:,2] > Zmax)
56     except:
57         print("line error")
58         return [0]
59     line = np.where(data[:,2] > Zmax)
60     print(line)
61     if len(line[0]) > 0:
62         return data[line[0][0],:]
63     else:
64         return [0]
65 def analyse(wb, sheet):
66     sheet['P2'] = 'sum Z1'
67     sheet['Q2'] = 'sum Z2'
68     sheet['O2'] = 'Y'
69     sheet['O3'] = '=N2'
70     sheet['N2'] = '4'
71     sheet['N3'] = '0.01'
```

```
72     count = 4
73     while True:
74         sheet.cell(count,15).value = '=O'+str(count-1)+'-$N$3'
75         sheet.cell(count,16).value = '=COUNTIFS(H:H,CONCATENATE(">",O
           '+str(count)+'-$N$3/2),H:H,CONCATENATE("<",O'+str(count)
           '+'+$N$3/2))'
76         sheet.cell(count,17).value = '=COUNTIFS(K:K,CONCATENATE(">",O
           '+str(count)+'-$N$3/2),K:K,CONCATENATE("<",O'+str(count)
           '+'+$N$3/2))'
77         count = count +1
78         if 4 - count*0.01 > -4:
79             continue
80         else:
81             break
82 def main(name):
83     print(name)
84     wb = openpyxl.Workbook()
85     sheet = wb.active
86     temp1 = ['', 'z1=', '600', 'z2=', '610]
87     temp2 = ['', 'case ', 'x', 'y', 'z', 'vx', 'vy', 'vz', 'xt', 'yt', 't1', 'xt
           ', 'yt', 't2']
88     for i in range(1,len(temp1)):
89         sheet.cell(1,i).value = temp1[i]
90     for i in range(1,len(temp2)):
91         sheet.cell(2,i).value = temp2[i]
92     paste(wb,sheet,name)
93     wb.save(name + ".xlsx")
94     analyse(wb,sheet)
95     wb.save(name + ".xlsx")
96 import os
97 ldir = os.listdir()
98 for i in ldir:
99     print(i)
100     if i.split(".")[ -1] == "txt":
101         pass
102     else :
103         continue
104     if i+ ".xlsx" in ldir:
105         continue
106     main(i)
```