

[序] 気相中でランダムな方向を向いている分子を空間固定座標に揃えることができれば、立体化学が関係する反応機構の詳細を明らかにし、高い生成物選択性を実現することができる。これまでの研究により、レーザー照射終了後の無摂動環境下で、極性直線分子や極性対称コマ分子を理論的に実験室配向させることができた。そこで本研究では、より運動法則の複雑な極性分子である極性非対称コマ分子を対象として、未だ成功例のない上記のような共鳴的な配向制御を可能にするレーザー場の設計を行った。この際、従来の大域的な制御理論^[1]を利用した設計手法に比べて計算時間を短縮できる局所最適化理論を適用した。

[理論] 双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を持つ極性非対称コマ分子とレーザー電場 $\mathbf{E}(t)$ の双極子相互作用 $V_1(t)$ は、次式のようになる^[2]。

$$V_1(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu} = -\begin{pmatrix} u_x(t) & u_y(t) & u_z(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Xy} & \Phi_{Xz} \\ \Phi_{Yx} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Yz} \\ \Phi_{Zx} & \Phi_{Zy} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$(\equiv V_x u_x(t) + V_y u_y(t) + V_z u_z(t))$$

ここで、 $u_F(t)$ は $\mathbf{E}(t)$ の空間固定座標軸 $F (\in \{X, Y, Z\})$ への射影成分、 μ_g は $\boldsymbol{\mu}$ の分子固定座標軸 $g (\in \{x, y, z\})$ への射影成分、 Φ_{Fg} は F 軸の g 軸に対する方向余弦である。シュレディンガー方程式は、

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -i \left(H_0 + \sum_{F=X,Y,Z} V_F u_F(t) \right) |\psi(t)\rangle. \quad (2)$$

ここで、 H_0 は無外場条件下のハミルトニアンである。対象となる分子は、3 軸配向演算子 $\Phi (\equiv (\Phi_{Xx} + \Phi_{Yy} + \Phi_{Zz})/3)$ の期待値が大きいほど、実験室系に配向する。そこで $\langle \Phi \rangle$ を最大にする状態 $|\chi\rangle$ を求め、レーザー照射後の目標状態とする。すなわち、最終時刻で $|\chi\rangle$ となる自由回転波束 $|\chi(t)\rangle$ を用いて評価関数 $y(t) = |\langle \chi(t) | \psi(t) \rangle|^2$ を設定し、局所最適化理論を適用することにより $y(t)$ を単調増加させるレーザー場 $u_F(t) = \text{Im}[\langle \psi(t) | \chi(t) \rangle \langle \chi(t) | V_F | \psi(t) \rangle]$ を得る。

本研究では原則として上記の理論を適用することで非対称コマ分子を空間固定座標軸に揃える。しかしながら、対称性の観点から 4 種類に分類できる極性非対称コマ分子の中には $\pm x$ 軸および $\pm y$ 軸が物理的に等価となり、 $\mu_x = \mu_y = 0$ となるような分子が存在する。このような分子は、双極子相互作用によるトルクが z 軸射影成分を持たないため、 z 軸周りに運動する回転波束を形成できず、 x, y 軸を空間固定 X, Y 軸に揃えることができない。そこで、分極率 $\boldsymbol{\alpha}$ を介したレーザー電場との相互作用 $V_2(t)$ を利用して z 軸周りの回転波束を形成する手法をとる。このときの $V_2(t)$ は、

$$V_2(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}(t) / 2$$

$$= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} u_x(t) & u_y(t) & u_z(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Xy} & \Phi_{Xz} \\ \Phi_{Yx} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Yz} \\ \Phi_{Zx} & \Phi_{Zy} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Yx} & \Phi_{Zx} \\ \Phi_{Xy} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Zy} \\ \Phi_{Xz} & \Phi_{Yz} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x(t) \\ u_y(t) \\ u_z(t) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

なお、 $\pm x$ 軸と $\pm y$ 軸を区別できないこのような分子は、3 軸配向演算子 Φ の代わりに 1 軸配向 2 軸配列演算子 $\Xi (\equiv (\Phi_{Xx}^2 + \Phi_{Yy}^2 + \Phi_{Zz}^2)/3)$ を用いて空間に対する指向性を評価する。

[結果] 4種の極性非対称コマ分子のうち±x軸および±y軸が区別できる対称性に属するFNO分子について、基底状態から純回転遷移を利用して目標状態 $|\chi\rangle$ を得ることを想定した。図1より、FNO分子では、慣性モーメントテンソルの対角化より定まるa,b,c軸と分子の対称性より定まるx,y,z軸が(a,b,c)=(x,y,z)で対応していることが確認できるため、x,y,z軸周りの回転定数はA,B,Cとして対応させることができる(cf. H₂O分子: (c,a,b)=(x,y,z))。そこで、FNO分子の各種パラメータをまとめると以下ようになる。

$$\begin{cases} A = 92666 \text{ MHz} \\ B = 11254 \text{ MHz} \\ C = 10012 \text{ MHz} \end{cases} \begin{cases} \mu_x = 1.690 \text{ D} \\ \mu_y = 0.1370 \text{ D} \\ \mu_z = 0 \end{cases} \quad (4)$$

上記パラメータを用いて、局所最適化理論を適用したところ、図2~3のような計算結果が得られた。図2は制御レーザー照射下での3次元配向度 $\langle\Phi\rangle$ の時間発展を表している。被制御状態の最終時刻 $t = 9.7 \text{ ns}$ における配向度は0.53790であり、目標状態の最大配向度0.53935をほぼ実現している。図3はZ軸正方向へ進行する制御レーザー場として設計された $\mathbf{E}(t)$ の時間変化を示している。レーザー強度は終時刻で0となるように設計しているため、外場の切れた環境で配向済み極性非対称コマ分子を得る本研究の目標が達成されている。さらに、振動数を解析すると、 $\mathbf{E}(t)$ は目標状態を得るために必要な回転遷移に相当する角振動数成分を持つことが明らかとなり、共鳴的な機構で配向制御がなされていることが確認できた。

また、FNO分子とは異なる対称性を持つ残り3種の極性非対称コマ分子についても、制御レーザー場の設計によって、空間に対して最も高い指向性を示す状態へと導くことができた。

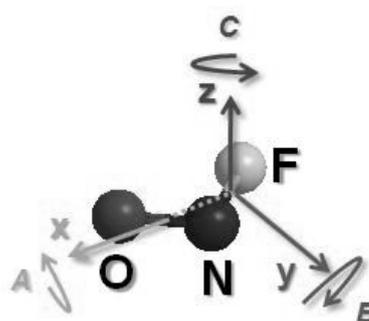


図1. FNO分子の模式図

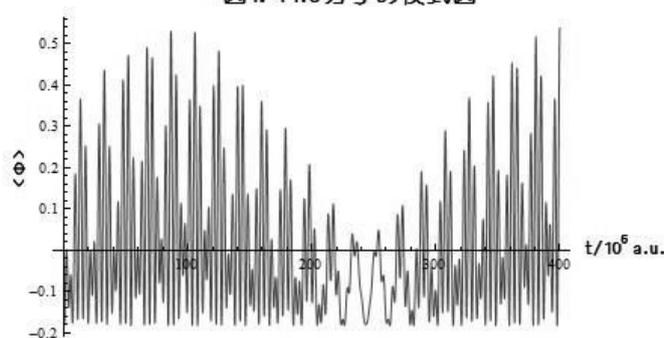


図2. 3次元配向度の時間発展

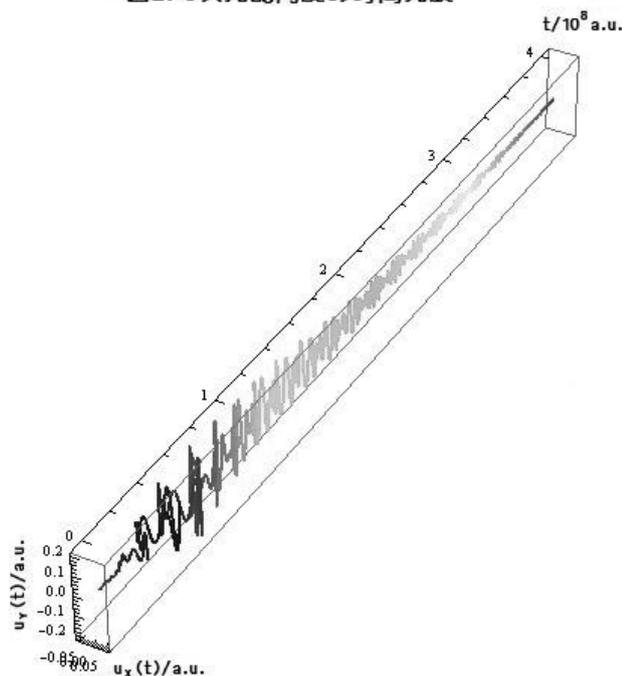


図3. レーザー場の時間発展

- [参考文献] [1] Salomon, J., Dion, C.M., Turinici, G.: *J. Chem. Phys.*, **123**, 144310 (2005)
 [2] Takemoto, N., Yamanouchi, K.: *Chem. Phys. Lett.*, **451**, 1 (2008)