

2P005

C¹⁶O/C¹⁸O同位体選択的な分子整列を誘起する最適レーザーパルス

(東北大院・理) ○中島 薫、大槻 幸義、河野 裕彦

Optimal laser pulses inducing C¹⁶O/C¹⁸O isotope-selective molecular alignment

(Tohoku Univ.) ○Kaoru Nakashima, Yukiyoshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

[序] 超短レーザーパルスの照射により、気相中の分子の回転状態をコヒーレントに励起し、角度分布を非等方的にすることができる(分子整列)。空間固定系に対して分子の向きを揃えることで、電子構造の解明や化学反応の制御、高次高調波の発生制御など様々な応用が試みられている。従来、分子整列は単一の分子種に対して適用されてきたが、本研究は同位体混合物を例に、同位体選択的な分子整列制御を考える。そのような制御ができれば、分子のイオン化の角度依存性から、同位体を選択的に取り出すことが可能である。しかし、実証実験においては、得られた選択性が見積もり値よりもかなり低く、レーザーパルスの波形整形による分子整列制御の改善が望まれている[1]。そこで本研究では、C¹⁶O/C¹⁸O混合物を例に、同位体選択的に分子を整列させる最適なレーザーパルス波形を制御理論により求め、制御機構を解析する。

[理論] CO分子を剛体回転子として近似する。また、同位体分子C¹⁶O, C¹⁸Oをそれぞれ a, b と記す。制御には包絡線関数 $\epsilon(t)$ 、周波数 ω の直線偏光レーザーパルス $E(t) = \epsilon(t)\cos(\omega t)$ を用いる。 ω が回転遷移の周波数に比べて非常に大きいため、 ω の1周期に渡ってサイクル平均をとったハミルトニアンで各同位体のダイナミクスが記述される。

$$\bar{H}_i = B_i \hat{j}^2 - \frac{1}{4} \{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}\} \epsilon^2(t) \quad (i = a, b) \quad (1)$$

B_i は回転定数、 \hat{j} は角運動量演算子、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ はそれぞれ分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成分、 θ は分子軸とレーザー電場の偏光ベクトルのなす角である。分子間の相互作用が無視できる場合、全密度演算子は各同位体の密度演算子 ρ_i の和で表すことができる[2]。各同位体は量子力学的リウビル方程式に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial \rho_i(t)}{\partial t} = [\bar{H}_i, \rho_i(t)] \quad (i = a, b) \quad (2)$$

本研究では、C¹⁶Oの分子軸をレーザーパルスの偏光ベクトルに垂直な面(反整列状態)、C¹⁸Oの分子軸を平行に揃える(整列状態)ことを制御目的とする。整列度合を $\cos^2 \theta$ の期待値で評価すれば、これは、次式で定義される Δ を最大にすることに等しい。

$$\Delta(t) = \text{Tr}(\cos^2 \theta \rho_b(t)) - \text{Tr}(\cos^2 \theta \rho_a(t)) \quad (3)$$

Δ が最大になるとき、同位体 a の $\sin^2 \theta$ の期待値と同位体 b の $\cos^2 \theta$ の期待値は同時に最大になる。そのため、制御目的の達成度合いを以下の量で評価する。

$$F = \text{Tr}(\sin^2 \theta \rho_a(t_f) + \cos^2 \theta \rho_b(t_f)) \quad (4)$$

t_f は制御の終時刻である。分子が(2)式に従い時間発展することを拘束条件として、変分法により、 F が極大となるパルス包絡線の電場設計方程式を導く。繰り返し計算によってそれを解くことで、最適なレーザーパルスを数値的に求める[3]。なお、数値計算において、時間はC¹⁶Oの回転周期

$T_{\text{rot}} \equiv \frac{\hbar}{2B_a} \cong 8.7\text{ps}$ を単位に表す。

[結果・考察]

図1に最適化シミュレーションの結果を示す。制御の終時刻を C^{16}O の2回転周期 $2T_{\text{rot}} \sim 17\text{ps}$ 、温度 $T=5\text{K}$ とした。 $t \cong 0.5$ に大きなピークを持つ最適電場が得られた($\Delta(t_f) = 0.53$)。このピークだけを取り出して混合物に照射したところ、達成度合いはほとんど下がらなかった($\Delta(t_f) = 0.51$)。すなわち、 $T=5\text{K}$ での最適電場は単一パルスにより近似できると考えられる。これを踏まえ、 $T=0\text{K}$ から 10K までの範囲で温度を変化させ、シミュレーションを行ったところ、 $T=5\text{K}$ の場合と同様に、 $t \cong 0.5$ にメインピークをもつ最適パルスが得られた。それ以外のサブパルスは、回転波束の運動にほとんど影響を及ぼさないことが確認された。以上を踏まえ、最適パルスは単一パルスで近似できると仮定し、より広い温度範囲で整列度合の差を数値計算した。まず、最適パルスをガウスパルスでフィッティングした(時間幅 100fs 、電場振幅 15GV/m)。このガウスパルス照射した場合、温度 5K では整列度合いの差 $\Delta(t_f)$ は 0.49 であり、最適パルスをよく近似していることが分かった(図2の×印)。また、整列度合いの差に関して、電場振幅および温度依存性の計算結果を図2に示す。温度の上昇に対し整列度合の差はゆるやかに減少していくことが確認できる。また、温度が高くなるほど、電場強度を大きくしても選択性の上昇は限定的になる。

$T < 15\text{K}$ の範囲では、電場振幅の増加に伴い最初は整列度合の差が増加するものの、その後、減少に転じる様子がわかる。したがって、同位体間の整列度合の差を大きくするには、試料を冷却することに加えて、適切な電場強度の設定が重要である。

[1]H.Akagi *et al.*, *Appl. Phys. B* **109**, 75 (2012).

[2]Y.Ohtsuki and Y.Fujimura, *Chem. Phys.* **338**, 285 (2007).

[3]H.Abe and Y.Ohtsuki, *Phys. Rev A* **83**, 053410 (2011).

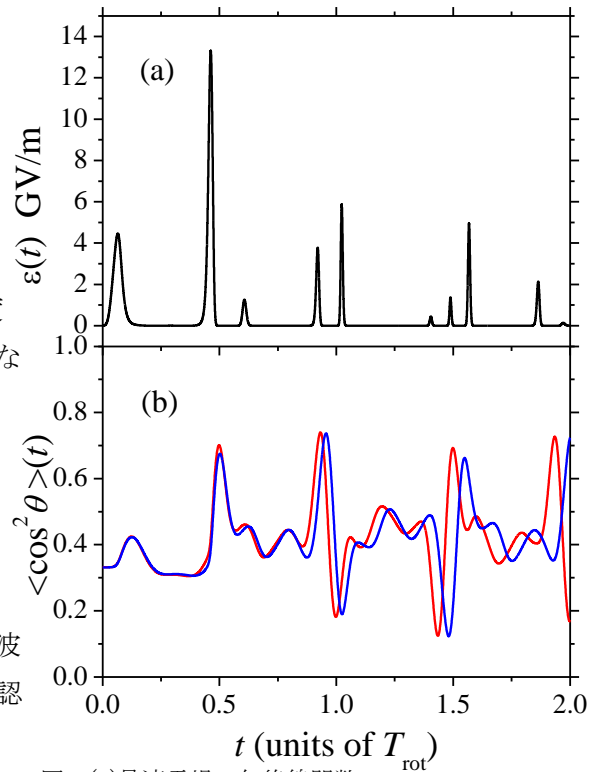


図1 (a)最適電場の包絡線関数

(b)各同位体の整列度合い (青線: C^{18}O , 赤線: C^{16}O)

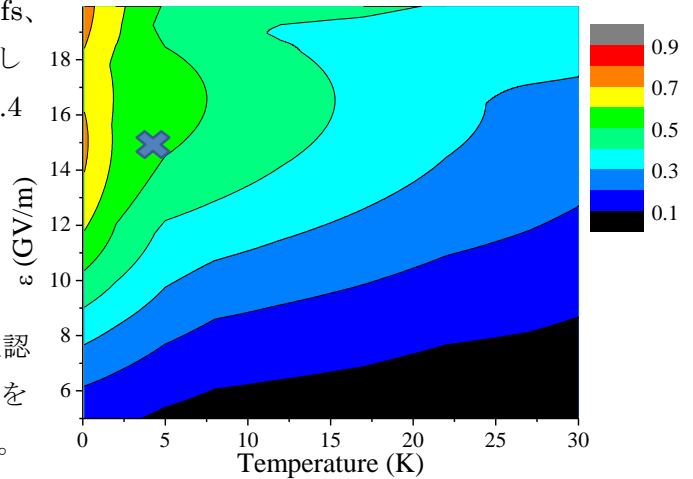


図2 時間幅 100fs のガウスパルスを電場振幅 ϵ 、系の温度を変えながら照射した際の整列度合いの差の最大値 Δ_{max} の等高線プロット

×印は今回の計算条件における最適パルスによって得られる選択性

$$\Delta_{\text{max}} = \max\{\Delta(t)\}$$

$$\Delta(t) = \langle \cos^2 \theta \rangle_{18}(t) - \langle \cos^2 \theta \rangle_{16}(t)$$

$$t \in [T_{\text{rot}}, 10T_{\text{rot}}]$$