

フェムト秒パルスと THz パルスによる CO 分子の配向制御 :

パルスエネルギー固定の最適化シミュレーション

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Orientation control of CO molecules with a combination of fs-laser and THz pulses:

Pulse-energy-specified optimal control simulation

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

【序】分子を特定の空間固定系に対して整列・配向できれば配向平均を伴わない分子座標系での実験が可能となる。電子基底状態において、整列・配向に必要なトルクは双極子および誘起双極子相互作用を通して分子に加えらる。配向制御には空間的に非対称な相互作用が必要であり、主に2通りの方法が考えられている。1つは位相ロックした2色のフェムト秒パルスと三次の分極相互作用を用いる方法である。しかし高強度パルスによる分子ダメージなどの問題がある[1]。もう1つは、THz パルスと永久双極子モーメントの相互作用を導入する方法である[2]。しかし、現在のところ分子を配向させるのに十分な強度のパルスを得ることは難しく、可能であるとしても装置や実験条件の面から容易ではない。そこで近年、共鳴遷移を誘起するTHz パルスと非共鳴なフェムト秒パルスとを組み合わせた制御が注目されている[3]。ただし、異なる2種類の相互作用（双極子・分極相互作用）が同時に関与するため、最適な組み合わせは良く分かっていない。

そこで本研究ではCO 分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い配向度合いを実現するためのTHz パルスとフェムト秒パルスを数値設計する[5]。種々の計算条件下で求められたパルスを比較することにより、最適な配向制御法について議論する。

【理論】剛体回転子でモデル化した CO 分子に、直線偏光した THz パルスとフェムト秒パルスを照射する。パルス電場を $\mathbf{E}_{\text{tot}}(t) = \hat{\mathbf{e}}[\varepsilon(t) \cos \omega t + E(t)]$ と表す。ここで、 $\varepsilon(t)$ と ω はフェムト秒パルスの包絡線と振動数、 $E(t)$ は THz パルスである。分子軸とパルスの偏光方向 $\hat{\mathbf{e}}$ のなす角を θ とする (図 1) と、配向度合いと整列度合いはそれぞれ $\cos \theta, \cos^2 \theta$ の期待値で評価する。フェムト秒パルスの振動数 ω は回転遷移振動数に比べて非常に大きいため、ハミルトニアンは ω に関してサイクル平均することができ、次式で与えられる。

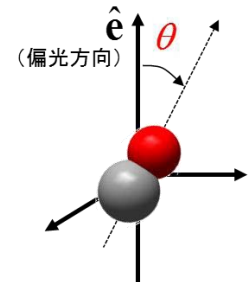


図 1 : 分子軸と偏光方向のなす角 θ

$$H = B\mathbf{J}^2 - \mu \cos \theta E(t) - \frac{1}{4} \{ \alpha_{\parallel} + \cos^2 \theta (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \} \{ \varepsilon(t) \}^2 \quad (1)$$

ここで $B\mathbf{J}^2$ は回転のハミルトニアン、 μ は双極子モーメント、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ は分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成分である。系は量子力学的 Liouville 方程式に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (2)$$

ここで $\rho(t)$ は密度演算子である。配向度合いを最大にするパルスを設計するために、まず制御目的汎関数 F を以下のように設定する。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos \theta] - \int_0^{t_f} \frac{dt}{\lambda(t)\hbar} [E(t)]^2 \quad (3)$$

第一項は目的時刻 t_f における配向度合いの最大化を、第二項は THz パルスエネルギーの最小化を目的としている ($\lambda(t)$ は第一項に対する第二項の評価の程度を決めるペナルティパラメータである)。この目的汎関数 F を Liouville 方程式(2)の拘束条件下で変分法により解くことで、フェムト秒パルスと THz パルス、それぞれのパルス設計方程式が導出される。

$$0 = \text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\{\alpha_{\perp} + \cos^2\theta(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\}\rho(t)]\} \quad (4)$$

$$E(t) = -\lambda(t)\text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\mu\rho(t)]\} \quad (5)$$

ただしラグランジュ未定乗数 $\mathcal{E}(t)$ は運動方程式による拘束条件であり、時間発展演算子 $U(t, 0)$ を用いれば $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f)\mathcal{E}(t_f)U^{\dagger}(t, t_f) = U(t, t_f)\cos\theta U^{\dagger}(t, t_f)$ で与えられる。最適制御シミュレーションでは、最適パルスを求めながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーが一定になるようペナルティパラメータをステップごとに変えながら、結果が収束するまで繰り返し計算を行う。

【結果】目的時刻 t_f は、 $J=1 \leftarrow J=0$ の遷移振動数の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=8.68$ psに対して2周期分とした。このときの最適なパルス波形を図2(a)に示す。なお系の温度を5 K、フェムト秒パルスのフルエンスを 4 J/cm^2 、THzパルスの最大強度を $|E(t)|_{\text{max}}=100 \text{ MV/m}$ とした。THzパルス単独で最適化した場合の配向度合いが0.33であるのに対し、フェムト秒パルスと組み合わせることで0.49まで配向度合いを高めることができた(図2(b))。THzパルスは静電成分をほとんど含まない1サイクルパルスとなり、中心周波数は $3.7B$ ($J=2 \leftarrow J=1$ の遷移振動数 $4B$ に対応)と、パリティの異なる状態の重ね合わせ状態を効果的に作っている(図2(c))。一方、フェムト秒パルスはTHzパルスとは重ならない3本のサブパルスからなり、ラマン遷移により回転波束の平均量子数を高めている。

次に、系の温度とTHzパルスの最大強度をそのままに、配向度合いのフェムト秒パルスのフルエンス依存性を計算した。フルエンスを大きくすると、得られる配向度合いは飽和値に近づく(図3)。これはTHzパルスにより生成する異なるパリティの重ね合わせ状態が配向制御の基本にあり、フェムト秒パルスはその中で最適な配向度合いを実現するように回転波束を整形するためである。また、フルエンスが異なっても、フェムト秒パルスのピーク数およびTHzパルスの形状はほぼ変化しなかった。

そこで、フェムト秒パルスのフルエンスは一定にし、THzパルスの最大強度と系の温度を変えた計算を行った。図4に示すように、配向度合いは計算条件により大きく変化する。ただし、いずれの場合でもフェムト秒パルス・THzパルスは常に図2(a)に示すような波形と同様の特徴(波形、出現時刻)を持つことが分かった。これより今回の計算の範囲内では、特定の位置に出現する3つのフェムト秒パルス列と、共鳴遷移を誘起する1サイクルTHzパルスの組み合わせが配向制御に極めてとても有効であることが分かった。

【参考文献】

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Chem. A 116, 11219 (2012).
- [2] Z. Zhao et al., J. Chem. Phys. 139, 044305 (2013).
- [3] K. Kitano et al., Phys. Rev. A. 84, 053408 (2011).
- [4] H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 83 053410 (2011).
- [5] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 90 013415 (2014).

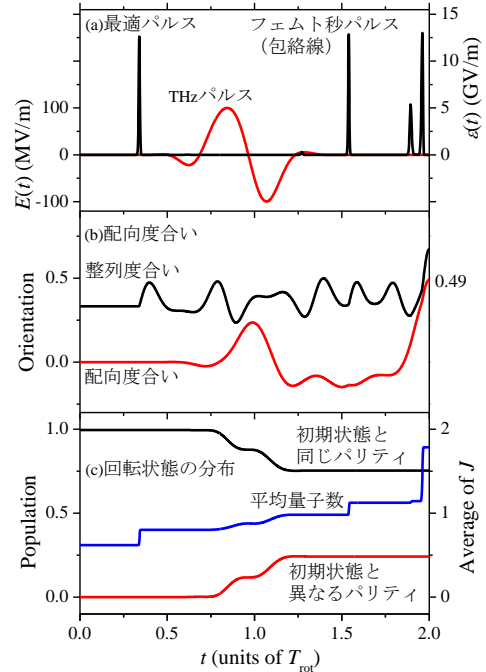


図2：最適制御シミュレーションの結果
(a)最適なフェムト秒・THzパルス
(b)配向・整列度合いの時間発展
(c)回転状態の分布の時間発展

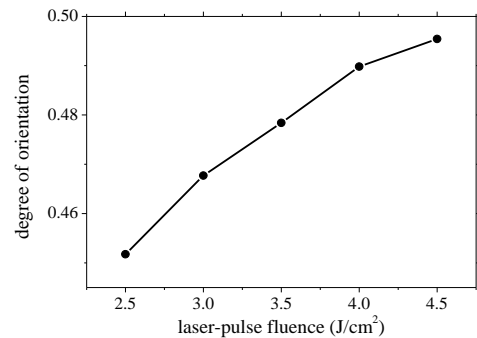


図3：配向度合いのフルエンス依存性

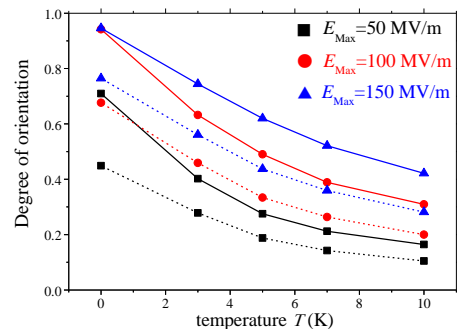


図4：配向度合いの温度、THzパルス強度依存性