

2P014

対称コマ分子に対するレーザー誘起の最適整列制御と 時間分解 X 線回折像のシミュレーション

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Laser-induced optimal alignment control of symmetric top molecules and simulation of the time-resolved X-ray diffraction patterns

(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、整列に必要なトルクは双極子、または誘起双極子相互作用を通して分子に加えらる。分子整列制御には回転波束の励起が必要であり、赤外レーザーパルスによる分極相互作用がよく利用される[1]。赤外レーザーパルスは整形技術が進んでおり、制御に十分な強度（ $\sim \text{GV/m}$ ）のパルスを得ることが容易であるという利点がある。特にレーザーパルスをを用いた直線分子の整列制御は既に十分に発達しており、分子軌道の測定などの応用実験が報告されている[2]。しかし非直線分子の場合、全ての空間固定軸に対して分子を整列させるのに最適な制御機構は、明らかになっていない。それに向けた最初の試みとして、対象コマ分子の整列制御を考える。

本研究では CH_3F 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[3]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列ダイナミクスの観測法の1つとして、時間分解X線回折に着目し[4]、回折パターンと回転波束の時間変化の関係をシミュレーションにより考察する。

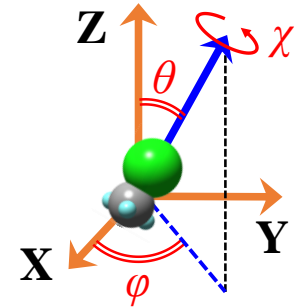


図1：分子軸と偏光方向のなす角 θ, φ, χ

【理論】剛体モデル化した CH_3F 分子に、直線偏光したレーザーパルスを照射する。パルス電場を $\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{e}}\varepsilon(t) \cos \omega t$ と表す。ここで、 $\varepsilon(t)$ と ω はレーザーパルスの包絡線と振動数である。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、整列度合いはそれぞれ $\cos^2 \theta$ 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。

$$H = [BJ^2 + (A - B)J_z^2] - \frac{1}{4}\{\alpha_{\parallel} + \cos^2 \theta (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\}[\varepsilon(t)]^2 \quad (1)$$

ここで A, B はそれぞれ分子座標系における z 軸周りと x, y 軸周りの回転に対応する回転定数、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ 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。整列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。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos^2 \theta] \quad (3)$$

これは目的時刻 t_f における整列度合いの最大化を目的としている。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、レーザーパルス設計方程式が導出される。

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

ただし Lagrange 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 $U(t, 0)$ を用いれれば $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f) \mathcal{E}(t_f) U^\dagger(t, t_f) = U(t, t_f) \cos^2 \theta U^\dagger(t, t_f)$ で与えられる。最適制御シミュレーション

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。

また、以下の微分散乱断面積を用いて X 線パルスの整列パルスに対する遅延時間の関数として回折パターンの変化をシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \frac{d\sigma_{\text{th}}}{d\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt j(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (5)$$

ここで \mathbf{Q} は入射光と散乱光の差ベクトルである。また、 $F_m(\mathbf{Q})$, \mathbf{R}_m はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $\rho(t)$ は回転波束の時間発展を表す密度演算子である。また $j(t)$ は X 線パルスの光子フラックス、 $d\sigma_{\text{th}}/d\Omega$ は Thomson 散乱の微分散乱断面積を表している。

【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 $T_{\text{rot}}=19.58$ ps とした。このときの最適なレーザーパルス波形を図2(a)に示す。なお回転温度を 0 K、レーザーパルスのフルエンスを 4 J/cm² とした。この時、Z 軸方向に対する整列度合いを図2(b)に示す。等方分布状態における整列度合いはいずれも 0.33 であるが、最適なレーザーパルスを照射することで Z 軸方向の整列度合いを 0.94 まで高めることができた。レーザーパルスは主に整列度合いが高まるタイミングで照射され、ラマン遷移の誘起により効果的に回転状態の重ね合わせを作成する (図2(c))。

ここで、レーザーパルスのフルエンスを異なる値に指定した最適化シミュレーションも行ったが、最適なレーザーパルスの照射時刻はいずれの場合も図2(b)に示した構造と同様であった。これより今回の計算の範囲内では、最適なレーザーパルス波形はパルスのフルエンスにより変化しないことが分かる。

また、目的時刻において X 線パルスを照射して得られる時間分解 X 線回折像を図3に示す。X 線パルスの光子エネルギーは 20 keV、時間幅は 100 fs、伝播方向と偏光方向はそれぞれ Y 軸方向、Z 軸方向とした。また、X 線回折において水素原子の寄与は無視できるほど小さいため、C-F の二原子分子と近似した。この時、時間分解 X 線回折像には明瞭な回折パターンが現れることから、角度分布の異方性を鋭敏に捉えられることが分かる。さらに、整列パルスと X 線パルスの遅延時間を変えながら整列ダイナミクスの追跡を行ったところ、高い時間分解能で分子の整列ダイナミクスを捉えられることが確かめられた。

【参考文献】

- [1] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012).
- [2] J. Itatani et al., *Nature* **432**, 867 (2004).
- [3] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014).
- [4] P. J. Ho and R. Santra, *Phys. Rev. A* **78**, 053409 (2008).

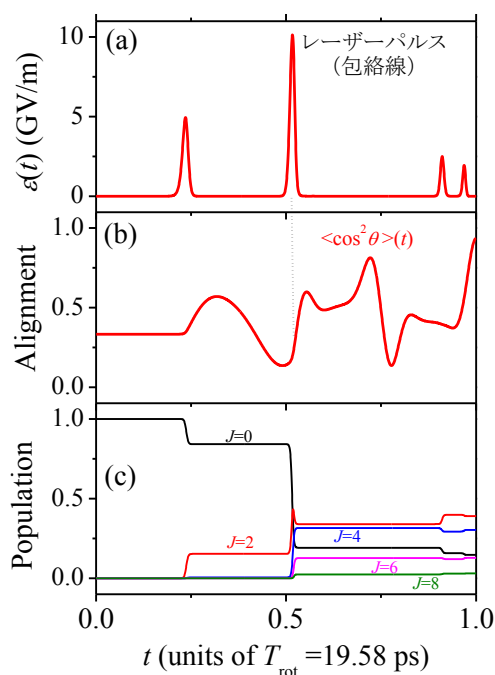


図 2 : 最適化シミュレーションの結果
(a) 最適なレーザーパルス波形
(b) 整列度合いの時間発展
(c) 各回転準位の分布の時間発展

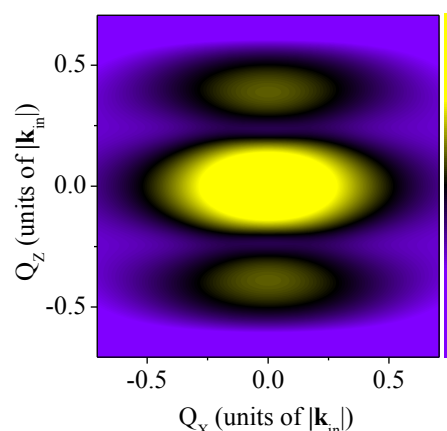


図 3 : 目的時刻での時間分解 X 線回折像