

非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 asymmetric top molecules  
and simulation of the time-resolved X-ray diffraction patterns

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

【序】高い光子フラックスの超短X-FELパルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を時間分解X線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]。しかし、繰り返し測定を行う際に試料分子の初期状態を向きも含め揃えなければ、高い分解能で分子構造を追跡することは難しい。分子配向を特定の空間固定系に対して揃える整列制御には高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。

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（～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[3]。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、非対称コマ分子の慣性主軸のうち1つを特定方向にそろえる、1次元整列制御について考える。

【目的】本研究ではSO<sub>2</sub>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、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。

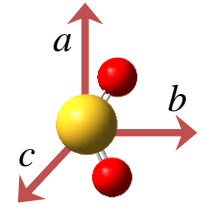


図1: SO<sub>2</sub>の慣性主軸

【理論】剛体モデル化したSO<sub>2</sub>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 $\omega$ はレーザーパルスの包絡線と振動数である。各慣性主軸（図1）とパルスの偏光方向 $\hat{\mathbf{e}}$ のなす角をそれぞれ $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ とすると、整列度合いはそれぞれ $\cos^2 \theta_{a\sim c}$ の期待値で評価する。レーザーパルスの振動数 $\omega$ 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 $\omega$ 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。

$$H = H_0 - \frac{1}{4} \{ \alpha_a \cos^2 \theta_a + \alpha_b \cos^2 \theta_b + \alpha_c \cos^2 \theta_c \} [\varepsilon(t)]^2 \quad (1)$$

$\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ は分極率テンソルの $a, b, c$ 軸方向成分である。また $H_0$ はField-freeにおける回転のハミルトニアンであり、次式で与えられる。

$$H_0 = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 = \frac{A+C}{2} J^2 + \frac{2B-A-C}{2} J_b^2 + \frac{A-C}{4} (J_+^2 + J_-^2) \quad (2)$$

$A, B, C$ はそれぞれ $a, b, c$ 軸周りの回転に対応する回転定数、 $J_a^2, J_b^2, J_c^2$ はそれぞれ $a, b, c$ 軸周りの角運動量演算子である。またハミルトニアンを、回転行列 $|JKM\rangle$ を基底として展開すると、 $J_+^2, J_-^2$ の作用により $|JKM\rangle$ は定常状態にならず、 $\Delta K = \pm 2$ の遷移が起きる。また、レーザーパルスによる分極相互作用は、 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0, \pm 2, \Delta M = 0$ の遷移を誘起する。

系の時間発展は以下の量子力学的Liouville方程式により求められる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (3)$$

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。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos^2 \theta_a] \quad (4)$$

これは目的時刻 $t_f$ における  $a$  軸の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(3)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。

$$0 = \text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\{\alpha_a \cos^2 \theta_a + \alpha_b \cos^2 \theta_b + \alpha_c \cos^2 \theta_c\}\rho(t)]\} \quad (5)$$

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 $U(t, 0)$ を用いれば $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f) \mathcal{E}(t_f) U^\dagger(t, t_f) = U(t, t_f) \cos^2 \theta_a U^\dagger(t, t_f)$  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。

また、以下の微分散乱断面積 $\partial\sigma/\partial\Omega$ 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。

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d\sigma_{\text{th}}}{d\Omega} j_X(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (6)$$

ここで $\mathbf{Q}$ は運動量移行ベクトルである。また、 $F_m(\mathbf{Q})$ ,  $\mathbf{R}_m$ はそれぞれの原子についての原子形状因子および核座標であり、 $j_X(t)$ 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。 $\rho(t)$ に最適化シミュレーションで得られた情報を代入することで、時間分解 X 線回折のシミュレーションを行う。

**【結果】** 目的時刻は、回転定数 $2(B + C)$ の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=26.1$  ps を用いて、 $t_f = 4T_{\text{rot}}$ 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 1 K、レーザーパルスのフルエンスを  $300 \text{ mJ/cm}^2$ とした。この時、 $a, b, c$  軸方向に対するそれぞれの整列度合いを図 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照射することで  $a$  軸方向の整列度合いを 0.84 まで高めることができた。最適パルスは  $a$  軸方向の整列度合いが増加するタイミングに照射され、より高い準位への遷移を効果的に誘起している(図 2 (c))。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(a)に示した構造と同様であった。これより、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 X 線パルス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、伝播方向は Y 軸方向、分子の整列方向は Z 軸方向とした。この時、時間分解 X 線回折像には分子の整列方向に対して明瞭な異方性が現れることから、角度分布の異方性を鋭敏に捉えられることが分かる。

#### 【参考文献】

- [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* 114, 255501 (2015).
- [2] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012).
- [3] J. Itatani et al., *Nature* **432**, 867 (2004).
- [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014).

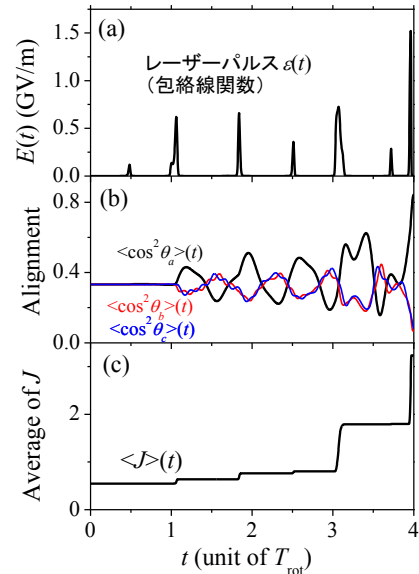


図 2 : 最適化シミュレーションの結果  
(a)最適なレーザーパルス波形  
(b)整列度合いの時間発展  
(c)量子数  $J$  の期待値の時間発展

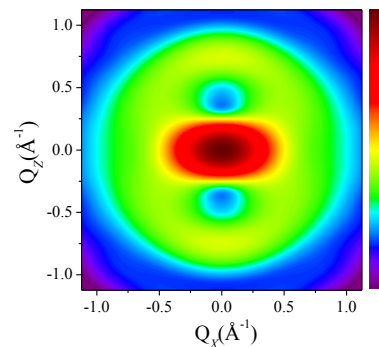


図 3 : 目的時刻での時間分解 X 線回折像