

2A10

時間分解 3 次元 X 線回折イメージングに向けた非対称コマ分子の最適整列制御

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Optimal alignment control of asymmetric top molecules toward time-resolved 3D X-ray diffraction imaging

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

【Abstract】 Because of the recent development of the generation of X-ray free-electron laser (X-FEL) pulses, the photochemical reactions could be monitored by using time-resolved X-ray diffraction patterns [1]. As each measurement damages the sample molecules, before the next measurement, we have to exchange the samples that should be prepared in the same initial state as before. The present study focuses on rotational degrees of freedom and aims at aligning molecules in a field-free condition. The alignment control is also essential to induce molecular dynamics in a molecule-fixed frame and to improve the signal-to-background ratio. As a case study, we consider a SO_2 molecule modeled by an asymmetric top and design an optimal pulse to achieve the high degree of alignment. We simulate the time-dependent diffraction patterns of the optimally aligned SO_2 , and show that the molecular structure is directly constructed by the Fourier transform.

【序】 高い光子フラックスの超短 X 線自由電子レーザー (XFEL) 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向きを揃えなければ、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 ($\sim \text{GV/m}$) のパルスを得ることが容易である。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よく発達しており、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、3 次元的に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。

本研究では SO_2 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、回折パターンと回折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。

【理論】 剛剛体モデルで近似した SO_2 に、レーザーパルス $\varepsilon_Y(t), \varepsilon_Z(t)$ を照射する。なお本研究では偏光条件も最適化する。各慣性主軸と空間固定軸 (図 1) のなす角をそれぞれ $\theta_{aX}, \theta_{bY}, \theta_{cZ}$ とし、整列度合いは $\cos^2 \theta_{aX}, \cos^2 \theta_{bY}, \cos^2 \theta_{cZ}$ の期待値で評価する。整列度合いを最大にするレーザーパルス $\varepsilon_Y(t), \varepsilon_Z(t)$ は、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適化

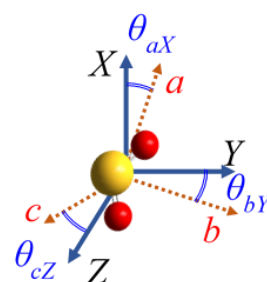


図 1: 空間固定軸と SO_2 の慣性主軸

シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーと目的時刻における整列度合いが収束するまで繰り返し計算を行う。

また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列分子より得られる回折パターンをシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^{\infty} dt A(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで $F_m(\mathbf{Q})$, \mathbf{R}_m はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t)$, $\rho(t)$ はX線の包絡線関数、および回転波束の時間発展を表す密度演算子である。

【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 600 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。最適レーザーパルスを照射することで a, b, c 軸方向の整列度合いをそれぞれ0.72, 0.63, 0.63まで高められる。最適パルスの照射時刻はY方向成分とZ方向成分で時間的重なりをほとんど持たないことから、最適パルスは互いに垂直に偏光した直線偏光パルスの組み合わせからなる。また、それぞれの照射時刻を見ると、主に、最も分極率成分の大きい a 軸がそれぞれY軸方向およびZ軸方向へ整列しようとしているタイミングで照射され、より高い準位への遷移を効果的に誘起している。

また、目的時刻に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 (0.62 Å)、時間幅は50 fs、伝播方向はZ軸方向とした。目的時刻においてX線パルスを照射すると、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。これを逆フーリエ変換することで、図3のように2つのピークを持つ分子イメージングが得られる。このピークは、 SO_2 の片方のOを原点とみた場合、Sともう片方のOの位置に対応している。これより、整列制御した分子にX線回折を適用することで、分子の3次元構造が高い時間・空間分解能で得られる。

【参考文献】 [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* 114, 255501 (2015). [2] Y. Ohtsuki et al., *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, World Scientific, vol. 23 (2016). [3] J. Itatani et al., *Nature* 432, 867 (2004). [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* 90 013415 (2014).

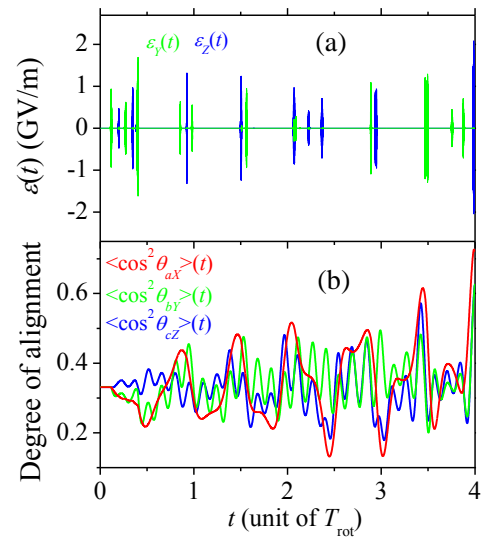


図2：最適化シミュレーションの結果
(a)最適なレーザーパルス波形
(b)整列度合いの時間発展

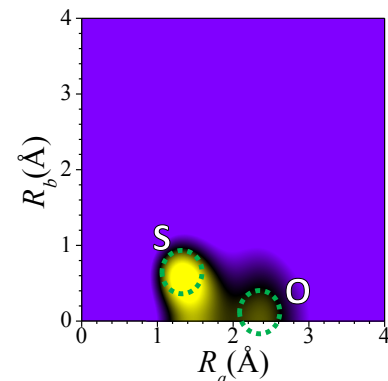


図3：整列制御した SO_2 のX線回折像より得られる分子イメージング