

アラニンの3次元整列の最適制御シミュレーション

東北大院理,

○荒川侑太, 吉田将隆, 大槻幸義, 河野裕彦

Optimal control simulation of 3D alignment of alanine

○Yuta Arakawa, Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

【Abstract】

Laser-induced, three-dimensional (3D) alignment of asymmetric top molecules are numerically studied through a case study of alanine, whose principal axis of inertia is slightly tilted from that of the polarizability. The former axis characterizes the rotational motion, while the latter characterizes the induced dipole interaction. We, thus, need to find a suitable combination of pulses as well as their polarization vectors to effectively 3D-align the alanine molecule. To answer this question, we adopt optimal control simulation to design the laser pulse that best achieves the control objective. Our simulation predicts a multipulse excitation scheme beyond the conventional double-pulse schemes to realize high degrees of alignment. We will discuss the alignment control mechanisms by examining the temporal structures of the optimal laser pulses.

【序】 分子座標系で観測や操作を行うためには、分子を特定の空間固定系に対して3次元整列させる必要がある。レーザーパルスは制御された高強度の電場を正確なタイミングで印加できるため、誘起双極子（分極）相互作用を通じた整列制御が盛んに議論されている。非対称コマ分子の3次元整列においても、分極率主軸と慣性モーメント主軸が一致する C_{2v} 対称性を持つ分子を中心に研究が進められ、物理的な考察に基づくいくつかの制御法が提案されている[1]。例えば、2つの互いに直交する直線偏光パルスを用いる方法では、最初のパルスが分極率の最も大きな分子軸を偏光方向に揃え、そのタイミングで2番目のパルスが次に分極率の大きな分子軸の向きを揃え3次元整列を達成する。直観的な制御法であり有効性も実験で確かめられてはいるが、それほど高い整列度合いは得られていない[2]。分子座標系での操作や観測に向けては、より高い整列度合いの実現が望まれる。

本研究では C_{2v} 対称性を持たない（一般的な）非対称コマ分子としてアラニンに着目し、レーザー誘起3D整列の制御機構を最適制御シミュレーションで明らかにする。1次元整列の制御機構と比較することにより、3D整列制御の課題および解決法を議論する。

【理論】 剛体でモデル化したアラニンに、非共鳴レーザーパルスを照射する。図1に示した慣性主軸まわりの回転定数を $A > B > C$, 角運動量演算子の成分を J_a, J_b, J_c とする。密度演算子 $\rho(t)$ は量子リウヴィル方程式に従い、全ハミルトニアン $H(t)$ を用いて

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] = \left[H_0 - \frac{1}{2} \mathbf{E}(t) \alpha \mathbf{E}(t), \rho(t) \right] \quad (1)$$

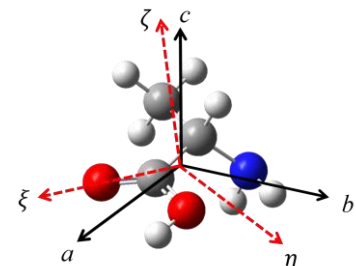


Fig.1 L-alanine

と表させる。ここで、自由回転のハミルトニアン $H_0 = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2$ 、 α は分極率、 $\mathbf{E}(t)$ は非共鳴レーザーパルスの電場ベクトルで空間固定 XY 面上にあるとする。

最適化シミュレーションでは、まず目的汎関数 $F[\mathbf{E}(t)] = \text{Tr}\{W\rho(t_f)\}$ を設定する。 W はターゲット演算子とよばれる演算子、 t_f は目的時刻である。さらに、パルスの強度を抑えるためにハミルトニアンにペナルティ項を加える。具体的には、正の定数 γ を用いて分極率を人為的に $\alpha_\gamma = \alpha(1+i\gamma)$ と表す。高強度のパルスは γ に比例する非エルミート演算子を通して系のノルムを減少させ目的の期待値を減少させる（ペナルティを受ける）[3]。目的汎関数に変分法を適用して、パルス設計方程式

$$\text{Im Tr}\{\Xi(t)\alpha\mathbf{E}(t)(1+i\gamma)\rho(t)\} = 0 \quad (2)$$

を得る。 $\Xi(t)$ はラグランジュ未定乗数であり、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi(t) = [H_\gamma^\dagger(t), \Xi(t)] \quad \text{終時刻条件} \quad \Xi(t_f) = W \quad (3)$$

に従う。ここで、 $H_\gamma(t)$ は分極相互作用を α_γ で表したハミルトニアンである。パルス設計方程式を繰り返し計算により解き、得られる最適パルスの波形から制御機構を解析する。なお、整列度合いは最適パルスを得た後、ペナルティ項を含まないハミルトニアン $H(t) = H_{\gamma=0}(t)$ で再計算する。

【結果・考察】 回転定数は RHF/6-311G** でアラニンの構造を最適化し求めた。表 1 に示した分極率は最適化後、CCSD(T)/cc-pVDZ で計算した。便宜上、回転周期 $T_{\text{rot}} = 1/2(B+C) = 91.3$ ps を単位に時間を表す。目的時刻を $t_f = 2T_{\text{rot}}$ 、系の回転温度を 0.15 K とした。3D 整列制御に向けた準備評価として、1次元整列のシミュレーション結果を示す。目的の整列の軸を c 軸 (図 1) に選んだ場合、シミュレーションの結果を図 2 に示す。最適パルス(a)は目的時刻において整列度合い(b)を 0.57 まで高めている。(c)より、最適パルスは回転エネルギーの期待値を単調に増加させる。分極率 ζ 軸を目的の整列軸に選んでも、ほぼ同様の結果を得た。これは 2 つの軸が近い方向であるからと考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Ohtsuki, M. Yoshida, and Y. Arakawa, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science (PUILS) in press.*
- [2] K. F. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 173001 (2006).
- [3] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011).

Table.1 Polarizability of L-alanine (a.u.)

	a	b	c
a	45.7	1.48	-0.0478
b		46.4	1.01
c			35.4

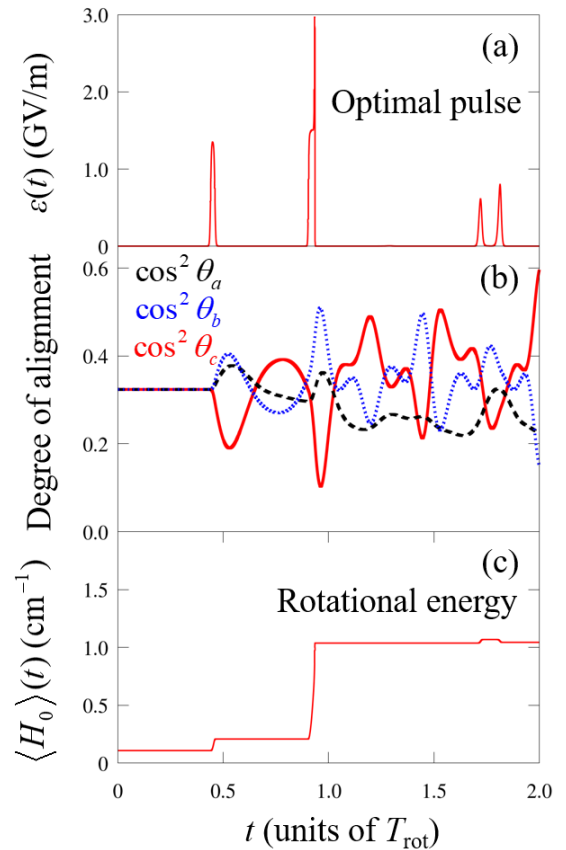


Fig.2 Results of optimal control