

SO₂分子に対する3次元整列制御の最適化と 超短パルス電子線による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

Optimal 3D alignment control of sulfur dioxide and simulation of the diffraction patterns by an ultrashort electron pulse

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

【Abstract】 The photochemical reactions could be monitored by using time-resolved electron 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 SO₂ molecule modeled by an asymmetric top and design an optimal pulse to achieve the high degree of alignment. We simulate the time-dependent electron diffraction patterns of the optimally aligned SO₂, and show that the molecular structure is directly constructed by the Fourier transform.

【序】 高いエネルギーの超短パルス電子線を用いれば、反応に伴う分子構造の変化を時間分解電子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（～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SO₂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】 剛体モデルで近似した SO₂ に、レーザーパルス $E_X(t), E_Y(t)$ 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 $E_X(t), E_Y(t)$ 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

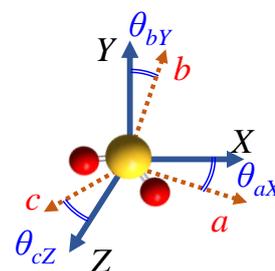


図1：空間固定軸とSO₂の慣性主軸

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。

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

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、 $A(t, \tau)$, τ はパルス電子線の包絡線関数とその中心時刻、 $\rho(t)$ は回折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)(b)に示す。

なお回転温度を1 Kとした。この時、回転エネルギーの期待値と a, b, c 軸方向に対するそれぞれの整列度合いの平均値をそれぞれ図2(c)(d)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の平均値を0.75まで高められる。最適パルスの照射時刻は X 軸方向成分と Y 軸方向成分で時間的重なりを持たないことから、最適パルスは互いに垂直な直線偏光パルスの組み合わせからなる。また回転エネルギーの期待値が単調に増加していることから、最適パルスは主に整列度合いの時間微分が正值となる時刻に照射され、効果的に回転励起を誘起している。

また、目的時刻にパルス電子線を照射して得られる時間分解電子線回折像を図3に示す。パルス電子線のエネルギーは20 keV

(0.086 Å)、時間幅は100 fs、伝播方向は Z 軸方向とした。目的時刻においてパルス電子線を照射すると、時間分解電子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構造情報が得られる。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電子線回折を適用することで、各原子間の距離を明確に表した構造情報を得ることができる。

【参考文献】 [1] J. Yang et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 153002 (2016). [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).

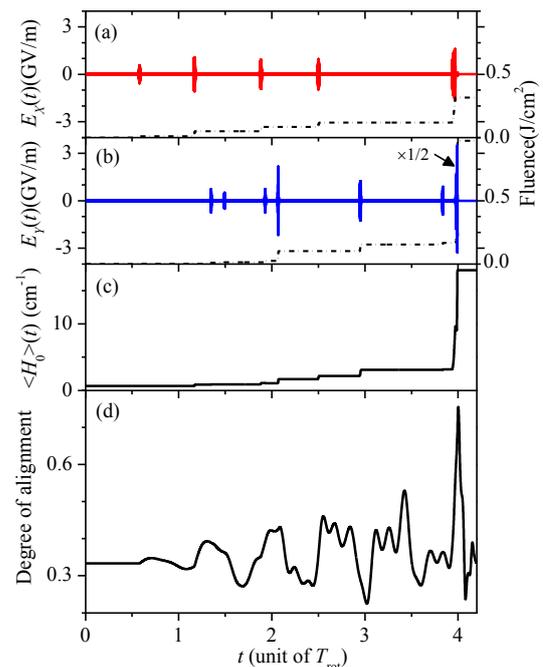


図2：最適化シミュレーションの結果
(a)最適パルスの X 軸方向成分
(b)最適パルスの Y 軸方向成分
(c)回転エネルギーの期待値の時間発展
(d)整列度合いの平均値の時間発展

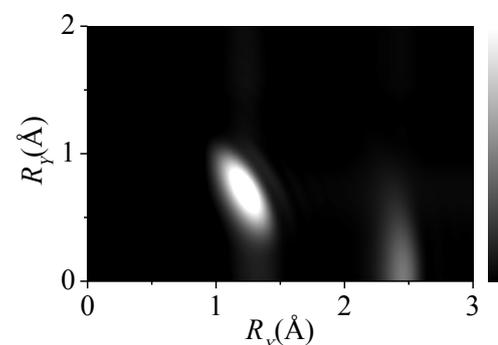


図3：整列制御した SO_2 の電子線回折像より得られる分子構造情報