

平成 30 年 5 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05373

研究課題名(和文) 強レーザー誘起の分極相互作用下での分子ダイナミクスの最適化とX線回折像の解析

研究課題名(英文) Optimizing molecular dynamics and simulating X-ray diffraction patterns under strong-laser-induced polarizability interactions

研究代表者

大槻 幸義(Ohtsuki, Yuki Yoshi)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：40203848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年の高強度レーザーパルス発生技術の進歩を背景に、本課題では分極相互作用が重要な分子ダイナミクスに対し、最適制御理論に基づいた解析により効果的な操作法や機構を明らかにする。分子の3次元整列制御では互いに直交する直線偏光パルスの組が最適解であることを明らかにするとともに、整列制御により高い時・空間分解能で分子ダイナミクスのX線回折像が得られることをシミュレーションで示した。非断熱遷移の制御によりIBr分子の光解離を選択し、共鳴と分極相互作用間の量子干渉の重要性を半定量的に評価した。更に、量子演算に対するスケーラブルな実装シミュレーション法の開発や分子整列を利用する同位体分離を報告した。

研究成果の概要(英文)：Because of the recent development of the strong laser pulses, the present study explores the effective manipulation methods and the control mechanisms of molecular dynamics in which the polarizability interaction plays an important role. In the case study of the three-dimensional alignment control of molecules, we showed that a set of mutually orthogonal linearly polarized laser pulses is an optimal solution. We reveal in the simulation that X-ray diffraction patterns of molecular dynamics with high spatio-temporal resolution can be obtained from the aligned samples. The selective photodissociation of IBr was achieved by controlling the non-adiabatic transitions, in which the importance of quantum interferences between the resonant and polarizability interactions is semi-quantitatively examined. In addition, we developed the scalable optimal-pulse-design scheme that simulates with quantum computation, and the isotope-selective molecular alignment toward isotope separation.

研究分野：理論化学

キーワード：最適制御 コヒーレント制御 分極相互作用 レーザーパルス 分子整列 X線回折 動的シユタルク効果 非断熱遷移

## 1. 研究開始当初の背景

近年のレーザーパルス発生技術の発展により、整形された高強度のパルスが実験で用いられるようになってきた。その結果、非共鳴パルスにより誘起される動的シュタルク効果やラマン散乱を通じた新たな分子ダイナミクスが注目されるようになってきている。

代表的な応用例として分子の整列・配向制御があげられる。これは分子の向きを空間固定軸に揃える制御であり、配向平均を伴わない分子固定系での観測や操作を可能にする重要な基礎研究である。実際、直線分子に対する整列制御は良く研究されており、応用に興味が移りつつある。しかし、分子の向きまで揃える配向制御や直線分子以外に対する3次元整列・配向制御に関しては、特定の系を対象にしたものや低い制御度合いなどの課題があり、方法の確立には至っていない。

分子の3次元整列・配向制御が確立できれば、化学反応の実時間測定が期待される。実際、化学反応の実時間変化を実空間で捉えた実験も課題期間中に報告された。変化を捉えるだけではなくいわゆる「分子ムービー」を作成するには、X線や電子線を用いて分子構造を反映した回折像を測定する必要がある。現在、自由電子X線レーザー(XFEL)の開発が急速に進んでいることから、本課題ではX線回折を取り上げた。分子のイメージ像を得るのに必要な3次元整列度合いを明らかにすることを目指した。

分子の整列・配向制御に加えて、分極相互作用を利用した非断熱遷移の制御も注目を集めている。光化学過程において、しばしば非断熱遷移が励起後のダイナミクスを決定づける。非断熱遷移が重要になるのはポテンシャル曲線がほぼ交差する領域であり、そのため $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる動的シュタルクシフトは非断熱遷移を制御するのに十分である。さらに重要なことは、非共鳴パルスが誘起する動的シュタルクシフトは(共鳴遷移とは異なり)フランク・コンドン領域の制約を受けないので、光で直接非断熱遷移を制御できる。レーザーパルスを使えば照射時間も正確に制御できる。このアイデアに基づき、単一の非共鳴レーザーパルスの照射の有無により、ダイナミクスの変化の様子が種々の系で調べられ、有効性が報告されてきた。しかし、更に踏み込んで、パルス列や整形パルスを利用し積極的にダイナミクスを制御するという視点からの研究は報告されていなかった。

## 2. 研究の目的

上述の研究背景を踏まえ、非直線分子の1・3次元整列に対する最適制御法の開発と機構の解明、整列制御された分子からの実時間X線回折像をシミュレーションし、分子イメージングに向けた時間・空間分解能を明らかにする、および非断熱遷移の動的シュタルク制御の最適化を中心に、分極相互作用

が中心的な役割を果たすダイナミクスの最適な制御を明らかにする。

## 3. 研究の方法

最適制御シミュレーションを用いる点が本研究のオリジナルの方法になっている。最適制御シミュレーションは、分子ハミルトニアンだけに基づく第一原理シミュレーションである。制御目的を最大の確率で実現するレーザーパルスを設計しながらダイナミクスを求める。なお、本課題で扱う分極相互作用はレーザー場の2次以上の非線形項で表される。このような非線形相互作用に対し、偏光条件も含めて最適化できるのは研究代表者が提案している対称分割アルゴリズムだけである。研究目的にある複雑なダイナミクスにおいては、物理化学的な考察だけでは必ずしも十分な制御を実現できない。本最適化アルゴリズムを用いて、効果的な制御法を提案するとともに制御機構を解明する。

一方、近年のXFELや電子線の開発により、化学反応の実空間での実時間追跡が可能になりつつある。気相などランダムな配向をとる試料においては、分子イメージング像を構成するには、測定に際して分子を空間固定軸に対して向きを揃えることが重要である。そのためには分子の整列度合いと回折シグナルの時間・空間分解能を明らかにする必要がある。最適整列制御パルスおよびそこから求めた近似最適パルスに基づき、現在の実験条件下で実現できる分解能を、時間分解X線回折像の系統的なシミュレーションから明らかにする。

## 4. 研究成果

4.1 分子整列制御に関してはまず対称コマ分子の整列制御にとりくんだ。偏平コマ分子としてはポルフィリンを取り上げ、従来有利と考えられてきた円偏光(直観的制御)パルスを仮定した場合と、有利ではないと予想される直線偏光パルス(非直観的制御)を最適化した場合を比較研究した。同様に、偏長コマ分子としては $\text{CF}_3\text{Br}$ を典型例とし、偏平分子とは逆に直観的な直線偏光と非直観的な円偏光を最適化した。パルスエネルギー指定の最適制御シミュレーションを用い、パルスエネルギーを系統的に変えながら直観・非直観制御と単一パルス励起とを比較した。整列度合いは方向余弦の2乗の期待値で評価した。この節の内容は3つのレビューにて報告した(1報は現在投稿中)。

パルスエネルギーが低く整列度合い(ランダムでは $1/3$ 、理想値 $1.0$ )が約 $0.6$ 未満においては、偏光条件やパルス整形に依らずほぼ同じ整列度合いが導かれた。しかし、更に整列度合いを高めるにはパルスの整形制御が不可欠であることを見出した。興味深いのは、非直観的な制御であってもパルス形状を最適化すれば直観的制御に近い整列度合いが実現できることである。制御機構を明らか

にするため、パルス照射タイミングを解析した。その結果、整列度合いの時間変化と回転エネルギーの時間変化は分極率の差に比例すること解析的に導出した。この新たな関係式から、パルスの照射タイミングをほぼすべて説明できることを示した。例えば、偏平・偏長コマ分子においては対応する分極率の差の符号が正負逆になることから、偏平と偏長における直観（非直観）制御機構が類似することも容易に理解できる。更に、回転エネルギーの上昇の度合いから、最適パルスを簡単なパルス列に近似できることも明らかにした。この近似パルス列は実験的にも整形が容易であり、有効な実験法になると期待している。以上の成果は現在投稿準備中である。

次のステップとして、1 KのSO<sub>2</sub>分子を例に、非対称コマ分子の3次元整列を目指した。この際に重要な課題は最適な（時間依存の）偏光条件を求めるとおおよび分子軸と偏光軸の最適な組み合わせを明らかにすることである。に対して答えるために、すべての可能な組み合わせに対して最適制御シミュレーションを行った。その結果、分子軸の選択に依らず常に直線偏光パルスの組が最適解として求められた。長年議論されてきた楕円偏光パルスの有効性に関しては、少なくとも最適解ではないことを数値的に証明できた。分子整列度合いが0.7以上の値になると、より高い整列度合いを実現するには、要するパルスエネルギーおよび構造の複雑さが急激に増加する。ここでも整列度合いの時間変化と回転エネルギーの時間変化を結びつける式を用いて、最適パルスから近似パルス列を導いた。実験が容易な2パルスに近似しても、パルスエネルギー比を関係式から求めた値に調整することで80%程度まで最適な整列度合いを再現できることを明らかにした。この際、2番目のパルスは最初のパルスよりも約3倍エネルギーが高くなった。直線偏光ダブルパルスを用いた3次元整列制御の先行研究とは、全く逆の結果であり、本成果に基づき再検討されるべきと考えている。

4.2 非対称コマ分子の3次元整列制御により、時間分解X線回折像の空間分解能の向上をシミュレーションにより解析した。回折像の計算では、最適制御シミュレーションで求められた回転状態の密度演算子を用いた。

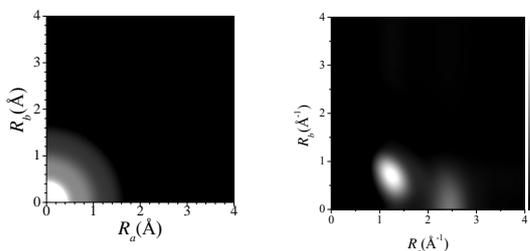


図1（左）整列制御前のランダムなSO<sub>2</sub>（右）整列制御後のSO<sub>2</sub>からのX線回折像のフーリエ変換

整列度合いを0.7程度まで高められれば異方性情報を多く含んだ回折像が得られることを示すことができた。図1に示すように、回折像のフーリエ変換により実空間情報に変換して有効性を確認した。4.1の結果と合わせることで、最適解を近似したパルス列により分子整列を制御すれば、十分な時間・空間分解能で分子イメージのムービー作成のシナリオを描くことができた。

4.3 動的シュタルク効果による IBr 光解離（Br または励起 Br\* が生成）の分岐比制御においては、電子励起を誘起するポンプパルスの時間幅を30 fsに固定し、系統的に中心波長を変えながら非共鳴パルスを最適化した。シミュレーションの結果、吸収スペクトルの中心波長よりも長波長側で制御の効果が顕著になることを見出した。この場合、最適非共鳴パルスは3パルス（Br生成）または2パルス（Br\*生成）からなる。

まず、最初のパルスはポンプパルス照射前に現れる。これは目的の生成物に依らず共通で、電子基底状態での振動励起を誘起することで、電子励起時のフランク・コンドン積分の値を大きくする。2番目のパルスはポンプパルスとほぼ同時に現れるが、目的の生成物により役割が大きく異なる。Br生成を目的にした場合、第2パルスはポンプパルス前半部分とだけ時間重なりを持つ。動的シュタルクシフトにより低エネルギーの振動波束を生成し、ポンプパルス後半部分との量子干渉により、低エネルギーの振動波束を効果的に生成する。低エネルギーの振動波束は、断熱ポテンシャル面に沿って運動する確率が高く、そのためBr生成に有利である。一方、Br\*を目的生成物に選んだ場合、第2のパルスはポンプパルスと時間的に殆ど重なった構造をとり、電子励起状態の分布を増加させる。Br生成を目的にした場合の時だけ第3のパルスが現れる。これは動的シュタルクシフトを通して直接、非断熱遷移を抑制する。

ポンプパルスおよび最適非共鳴パルス列の互いの関係を解析するために、成果[5]で提案したパルス分割法を適用した。その結果、Br\*を目的に選んだ場合、2つの非共鳴パルスはポンプパルスとの間では量子干渉効果を利用するものの、非共鳴パルス間には量子干渉効果は殆どないことが分かった。一方、Br生成を目的にした場合、非共鳴パルス間の量子干渉効果は、生成確率全体の20%程度寄与する。この場合も、ポンプパルスと非共鳴パルス間の量子干渉が制御に主に寄与する。以上を踏まえると、ポンプパルスの中心波長を適切に選択することで、非共鳴パルス誘起の動的シュタルク制御を極めて効果的に利用できることが分かる。本研究はIBr光解離を対象としたが、現象としては一般的であり、非断熱遷移が重要な他の光化学過程にも適用可能と期待している。この成果は現在投稿中である。

4.4 分極相互作用を利用した応用として、上述以外に、量子演算と同位体選択的な分子整列制御を報告した。量子演算への応用として、まず、量子演算を実行するレーザーパルスのスケーラブルな数値設計法を理論提案した。従来法では、 $n$  量子ビットに対してはそれと同数の  $n$  量子ビットに対する「演算パルス」しか扱えなかった。そのため、現在の計算機を使って量子演算の実装シミュレーションを行う際にスケーラビリティの問題が生じ、数量子ビット系への適用にとどまっていた。本研究では縮約アプローチを提案し、 $n$  量子ビットにおいても 1 量子演算や 2 量子演算を実行するパルスの数値設計法を開発した。残りの量子ビットは自由時間発展をするため、原理的には分光情報から、任意の時刻での状態を知ることができる。

光格子が作る分極ポテンシャルに捕捉された 2 原子分子において、回転状態を量子ビットとする量子演算により理論の有効性を実証した。図 2 に 1 例を示す。演算に要する時刻を 2 通り仮定した。368 ps は光格子サイト依存のシュタルクシフトのエネルギー分解が可能な時間、735 ps は量子ビット間の双極子・双極子相互作用のエネルギーの逆数に対応した時間である。1 量子ビット演算であっても、量子ビット間の相互作用の影響を強く受けることが分かる。

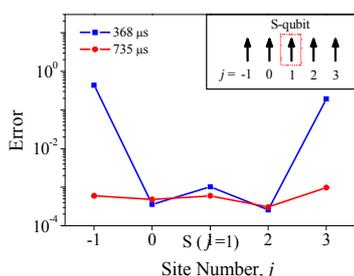


図 2 アダマル変換を実行するパルスの演算誤差。設計には 3 量子ビットを用い、それ以外の 2 量子ビットを加えた場合、各量子ビットに対する演算誤差を示す。

同位体選択的な分子整列制御に関しては  $C^{18}O/C^{16}O$ ,  $^{15}N_2/^{14}N_2$  の 1 : 1 混合物に着目した。 $N_2$  は回転定数や分極率が CO と類似しているが、核スピン異性体を持つ点が大きく異なる。最適制御シミュレーションの結果、いずれの場合も、初期励起パルス、繰り返しキックパルス、終パルスの 3 つの部分から成ることが分かった。はすべての同位体を一斉に回転励起させ、は一方の同位体の回転周期に合わせて選択的に励起する。同位体シフトがある程度蓄積したところで、パルスが最大限まで選択性を高める。この選択励起機構においてパルス間の量子干渉効果を定量的に求めるため、恒等式から導かれるパルス分割法を提案した。その結果、熱分布した各状態からの寄与と量子干渉の寄与とが、ほぼ 1 : 1 であることを明らかにした。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

{ 雑誌論文 } (計 5 件)

- [1] K. Arai and Y. Ohtsuki\*, Reduced-dynamics approach for optimally designing unitary transformations, Phys. Rev A **90**, 013415 (12 pages) (2015).
- [2] M. Yoshida and Y. Ohtsuki\*, Control of molecular orientation with combined near-single-cycle THz and optimally designed non-resonant laser pulses: Carrier-envelope phase effects, Chem. Phys. Lett. **633**, 169-174 (2015).
- [3] Y. Ohtsuki\*, M. Yoshida, K. Nakashima, K. Arai, and K. Nakajima, Optimal control approaches for aligning/orienting linear molecules, Adv. Multiphoton and Spectroscopy, vol. 23, pp. 55-96 (2016).
- [4] Y. Ohtsuki, Laser control of chemical reactions: Theoretical/computational approaches, Reference Modules of Chemistry, Molecular science and Chemical Engineering (Elsevier) 11616 (2017). doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11616-6.
- [5] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, and Y. Ohtsuki\*, Isotope-selective molecular alignment induced by optimal laser pulses, Molecular Physics, 115, 1730-1739 (2017). 他、現在 2 報投稿中。

{ 学会発表 } (計 28 件)

- [1] \*Y. Ohtsuki, Open-System Optimal Control Simulation for Designing Unitary Transformations, CECAM(Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire) Workshop on Numerical methods for optimal control of open quantum systems, Freie Universität Berlin, Germany, Sep. 26 (2016) - Sep. 28 (2016). (招待講演)
- [2] \*Y. Ohtsuki, Optimal control of molecular dynamics by intense non-resonant laser pulses with applications to time-resolved X-ray imaging, ISUILS2017 (International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, Dian Jun Wang Hotel, Lijiang, China, Oct. 29 (2017) - Nov. 3 (2017). (招待講演)
- 他、一般発表が 26 件。

{ 図書 } (計 0 件)

{ 産業財産権 }

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大槻 幸義 (OHTSUKI, Yukiyoshi)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40203848