

対称コマ分子に対する整列制御の最適化と 時間分解 X 線回折像のシミュレーション

○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

masataka.yoshida.p8@dc.tohoku.ac.jp

【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]。X 線照射ごとに試料分子は解離・イオン化してしまうため、測定ごとに新しい測定ごとに新しい試料分子を用意する必要がある。しかし、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]。本研究では生体分子の例としてポルフィリンに着目し、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[3]により、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。さらに整列分子から得られた回折パターンと分子構造の関係をシミュレーションする。

【理論】剛体回転子でモデル化したポルフィリンに、直線偏光したレーザーパルスを照射する。分子軸とレーザーパルスの偏光方向のなす角を θ とする(図 1)と、整列度合いは $\cos^2 \theta$ の期待値で評価される。整列度合いを最大化するレーザーパルス $E(t)$ 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。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】制御時刻は $J=1 \leftarrow 0$ の遷移周波数の逆数で与えられる回転周期 $T_{\text{rot}}=1.9$ ns を用いて 2 周期分とした。なお試料の冷却に超流動ヘリウムを用いることを想定し、系の温度を 0.15 K とした。最適パルス(図 2)は主に整列度合いが低下するタイミングで照射され、目的時刻において整列度合いを 0.79 まで高めることができる。また図 3 に、整列制御の前後での X 線回折強度の差を示す。X 線の光子エネルギー $|k_{\text{in}}|$ は 20 keV (0.63 Å) とした。制御の前後において回折パターンに明瞭な違いが現れることから、回折像は分子の角度分布の異方性を十分に反映できると言える。さらに、整列度合いを十分に高めておけば、位相回復アルゴリズム[4]により、分子内の原子間距離に関する情報を精度よく得ることができる。

【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] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014)
- [4] P. J. Ho et al., *J. Chem. Phys.* **131**, 131101 (2009)

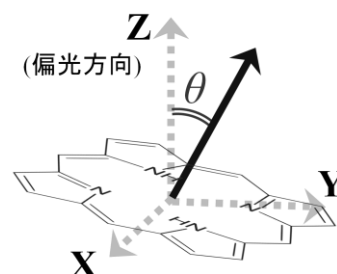


図 1: 慣性主軸 z 軸と偏光方向 Z 軸のなす角 θ

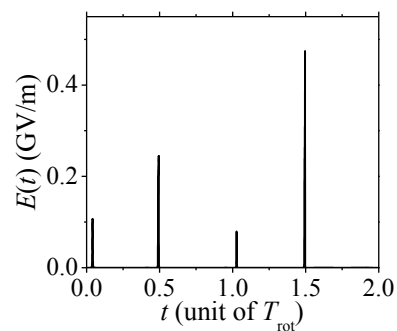


図 2: 最適化したレーザーパルスの包絡線 $E(t)$

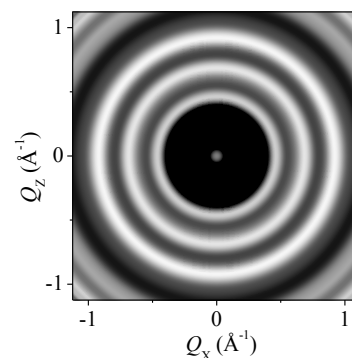


図 3: 整列制御の前後での X 線回折像の変化