

## 同位体選択的振動励起における多準位効果に関する理論的研究

(原子力機構) ○黒崎 譲, 横山 啓一, 横山 淳

【序】近年、量子制御の考え方が様々な物理的・化学的現象に応用され、新しい制御法の一つとして注目を集めている。類似の性質を持つ物質の混合物を純粋な物質に分離するという問題は、単に基礎科学として興味深いというだけではなく、工業的にも古くからある重要なテーマである。最近、Rabitz等[1]によって量子制御に基づく分離法が理論的に提案され、Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法と名付けられた。ODD法は最適制御理論(Optimal Control Theory)[2]を基礎とし、最適レーザーパルスによって物質の性質の微妙な差を増幅することで最終的に高効率での分離を達成するというものである。本研究では、ヨウ化セシウム(CsI)分子の同位体混合物( $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ )を対象として、ODDの考え方にに基づき同位体選択的振動励起について理論的に考察した。特に、考慮する振動準位の数と完全選択的励起を達成するのに必要なパルス時間の関係について詳しく調べた。

【理論計算】本研究では ODD 法に基づき、次のような汎関数  $J$ :

$$J = \sum_A p_A \left| \langle \psi_A(T) | \Phi_A \rangle \right|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - 2 \sum_A p_A \operatorname{Re} \left[ \langle \psi_A(T) | \Phi_A \rangle \int_0^T dt \langle \chi_A(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0^A - \mu \varepsilon(t)) | \psi_A(t) \rangle \right] \quad (1)$$

を考える。 $J$ は三つの項からなる：(1) 波動関数 $\psi_A(t)$ のターゲット状態 $\Phi_A$ への遷移確率の同位体 $A$ についての和。ここで、 $p_A$ は同位体 $A$ の存在確率、 $T$ はパルス時間である；(2)電場 $\varepsilon(t)$ のフルエンスに対するペナルティ項。 $\alpha_0$ は正の数である；(3)  $\psi_A(t)$ がSchrödinger方程式を満たすという拘束条件に起因する項。ここで、 $\chi_A(t)$ は Lagrange未定乗数、 $H_0^A$ はfield-free Hamiltonian、また、 $\mu$ は双極子モーメントである。本研究の主な目的の一つは、 $J$ を最大にする電場 $\varepsilon(t)$ を変分法により求めることである。

具体的には $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ の1:1混合気体( $p_{^{133}\text{CsI}} = p_{^{135}\text{CsI}} = 0.5$ )を考え、二つの同位体分子がともに基底状態( $X0^+$ )のポテンシャル曲線(PEC)上の振動基底状態にある状態( $^{133}\text{CsI} (v=0)$ ;  $^{135}\text{CsI} (v=0)$ )を時刻  $t=0$  における初期状態とし、 $^{135}\text{CsI}$ のみが第一振動励起状態に上がった状態( $^{133}\text{CsI} (v=0)$ ;  $^{135}\text{CsI} (v=1)$ )を $t=T$ におけるターゲット状態とした。 $\psi_A(t)$ 、 $\chi_A(t)$ 、 $\varepsilon(t)$ に関する $J$ の変分が0 ( $\delta J=0$ )という条件より得られる式を、適当な $\varepsilon(t)$ の初期値に対して $J$ が収束するまで繰り返し積分することで最適電場 $\varepsilon(t)$ を得た。PECと双極子モーメントは我々が過去に計算したものを利用した[3]。ただし、本計算では電場の分極ベクトルと分子軸は平行に固定した。波動関数の時間発展の計算には二つの方法を用いた：基底関数を用いる密度行列法と空間的グリッド上で波束を時間発展させる通常のsplit-operator法である。

【結果と考察】表1に密度行列法とsplit-operator法において実際に設定したパルス時間( $T$ )と基底関数の数( $N_{\text{basis}}$ )、ならびに得られた遷移確率(yield)を示す。時間230,000 au (~5.6 ps)は、CsI分子が古典的に20回振動するのに要するおおよその時間である。まず、2準位系( $N_{\text{basis}}=2$ )においては、case A1 ( $T=3,680,000$  au) およびA2 ( $T=1,840,000$  au)では100%の遷移確率が達成されているが、最も

パルス時間の短いcase A3 ( $T = 920,000$  au)では約90%止まりであった。準位の数 を 12 に増やすと、2 準位系のcase A3 よりも短時間であるにもかかわらず、case A4 ( $T = 460,000$  au)では100%の遷移確率が達成され、case A5 ( $T = 230,000$  au)でも100%近いそれが達成されている。さらに準位の数 を 20 まで増やしても(case A6,  $T = 460,000$  au)、結果は case A4 とほぼ同じであった。このように、準位の数 を 2 準位系から増やすことによって、より短時間内で高効率の同位体選択的振動励起が達成可能であることが示唆された[4]。この“多準位効果”は、二つの同位体分子の振動レベルの同位体シフト（同じ振動レベルのエネルギー差）が高振動励起状態で大きくなることを巧みに利用した結果現れると解釈できる。実際、振動準位が比較的低い領域で、同位体シフトが単調に増加することが示されている[3]。一方、split-operator法ではグリッド数を十分大きくとればすべての振動状態を考慮できるので、この方法で密度行列法の $N_{\text{basis}} = 12$  および 20 の場合と同様の結果が得られれば、上記の多準位効果が再確認できたことになる。表 1 に示すように、case B1 ( $T = 920,000$  au)ではほぼ100%の遷移確率が達成され、case B2 ( $T = 460,000$  au)でも100%近いそれが達成されており、密度行列法による結果とほぼ一致している。こうして、 $v = 0$  から $v = 1$  への遷移であっても、より高レベルの振動状態を利用することでより短時間での高効率遷移を達成できるという多準位効果が確認できた。図 1 には、case B1 についての最適パルスによる $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ の振動レベルのポピュレーション変化を示す。ポピュレーション変化の様子は、パルスの前半では $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ でほとんど同様であるが、後半に明確な差異が現れ、最終的に $^{133}\text{CsI}$ の $v = 0$  と $^{135}\text{CsI}$ の $v = 1$  状態のポピュレーションが100%となっている。図から、主に $v = 5$  付近までの状態が波束の生成に使われていることがわかる。

#### 【参考文献】

- [1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8125 (2002).
- [2] S. Shi and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **92**, 364 (1990).
- [3] Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **128**, 024301 (2008).
- [4] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* in press (2009).

表 1. 設定したパルス時間( $T$ )、基底関数の数( $N_{\text{basis}}$ )、得られた遷移確率(yield)

case	$T$ / au	$N_{\text{basis}}$	yield / % <sup>a</sup>
密度行列法			
A1	3,680,000 (~ 89 ps)	2	100.0, 100.0
A2	1,840,000 (~ 45 ps)	2	100.0, 100.0
A3	920,000 (~ 22.2 ps)	2	89.6, 89.7
A4	460,000 (~ 11.1 ps)	12	100.0, 100.0
A5	230,000 (~ 5.6 ps)	12	98.6, 98.5
A6	460,000 (~ 11.1 ps)	20	99.2, 99.1
split-operator法			
B1	920,000 (~ 22.2 ps)		99.9, 99.9
B2	460,000 (~ 11.1 ps)		97.7, 97.3

<sup>a</sup> 左と右はそれぞれ  $^{133}\text{CsI}$ ,  $^{135}\text{CsI}$  に対する値

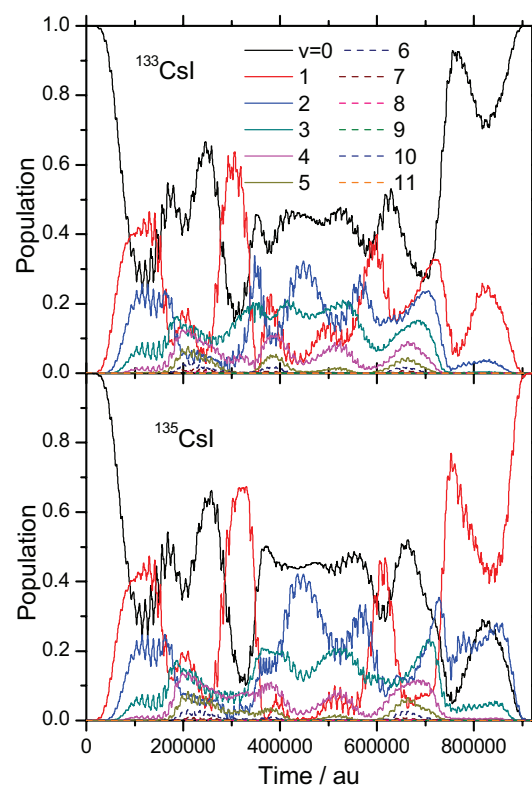


図 1. 最適パルスによる $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ の振動レベルのポピュレーション変化

図 1. 最適パルスによる $^{133}\text{CsI}$ と $^{135}\text{CsI}$ の振動レベルのポピュレーション変化