

局所最適化理論による分子配向制御レーザー場の理論的設計

(慶大院理工) ○加藤 大輝、菅原 道彦、藪下 聡

[序] 通常、気相中でランダムに配向している極性分子を実験室系に配向させることができれば、立体化学が関係する反応機構の詳細を明らかにし、高い生成物選択性を実現することができる。本研究では、分子を変形する外場が存在しない環境下で実験室系に対して周期的な配向を得るため、自由回転波束を生成するレーザー場の設計を行った。この際、従来の大域的な制御理論^[1]を利用した設計手法に比べて計算時間を短縮できる局所最適化理論を適用した。また、従来の局所最適化理論では考慮されていなかった 2 光子遷移過程について拡張を試みた。具体的には、1 光子過程と 2 光子過程の両方を考慮しなければならない振動回転遷移による配向法についてモデル分子を用いて検証した。

[理論] 極性直線分子を剛体回転子とみなし、電場印加による分極の影響を無視できるとすると、レーザー照射下の系のハミルトニアン $H(t)$ は、

$$H(t) = B\mathbf{J}^2 - \mu E(t) \cos \theta. \quad (1)$$

ここで、 B は回転定数、 \mathbf{J} は角運動量演算子、 $E(t)$ はレーザー場、 θ は μ と Z 軸正方向のなす角を表す。シュレディンガー方程式は、

$$i\partial_s |\psi(s)\rangle = (H_0 + Vu(s)) |\psi(s)\rangle. \quad (2)$$

ただし、 $s = Bt/\pi$, $u(s) = \mu E(t)/B$, $H_0 = \pi \mathbf{J}^2$, $V = -\pi \cos \theta$ として無次元化している。ここで分子の Z 軸配向の度合い $\langle \cos \theta \rangle$ を最大にする状態 $|\chi\rangle$ を固有値問題の解より求め、レーザー照射後の目標状態とする^[2]。最終時刻で $|\chi\rangle$ となる自由回転波束 $|\chi(s)\rangle$ を用いて評価関数 $y(s) = \langle \sigma(s) \rangle$ を設定し、局所最適化理論を適用することにより $y(s)$ を単調増加させるレーザー場 $u(s) = \text{Im}\langle \sigma(s) | V \rangle$ を得る。ただし、 $\sigma(s) = |\chi(s)\rangle \langle \chi(s)|$ であり、 $y(s)$ は $|\langle \chi(s) | \psi(s) \rangle|^2$ を表している。

また、極性直線分子の振動運動と回転運動が独立であるとみなし、振動基底状態と振動第 1 励起状態の間で振動回転遷移させることで、 $\langle \cos \theta \rangle$ が最大値を示すような自由回転波束 $|\chi(s)\rangle$ を構築する。このとき、レーザー照射下のハミルトニアン $H(t)$ は分極率の項まで考慮する。

$$\begin{aligned} H(t) &= H_0 + V_1 E(t) + V_2 \{E(t)\}^2 \\ &= B\mathbf{J}^2 - \mu E(t) \cos \theta - \frac{1}{2} \{E(t)\}^2 (\alpha^{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha^{\perp} \sin^2 \theta) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 α^{\parallel} は分極率の平行成分、 α^{\perp} は分極率の垂直成分を表す。局所最適化理論を分極の項まで拡張し、 $y(s)$ を単調増加させるレーザー場 $E(s) = \text{Im}\langle \sigma(s) | V_1 \rangle / \{A - \text{Im}\langle \sigma(s) | V_2 \rangle\}$ を得る ($A > 0$)。

[結果] $\mu = 0.044$ a.u., $B = 8.760 \times 10^{-6}$ a.u. を持つ CO 分子について、基底状態から純回転遷移を利用して目標状態を得る場合を想定した。図 1 は制御レーザー照射下での配向度の時間発展を表している。配向度の極大値が現われる周期は 8.675 ps となる。被制御状態の最終時刻 $s=20$ における配向度は 0.90561 であり、目標状態の最大配向度 0.90618 をほぼ実現している。図 2

に設計された制御レーザー場 $u(s)$ の時間変化を示す。時刻 $s=15$ 以降レーザー場はほぼ存在しないため、自由回転状態における周期的な Z 軸配向の実現が確認できる。実際の CO 分子について換算したレーザー場の最大振幅はおよそ $9.2 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ となる。さらに、振動数を解析すると、 $u(s)$ は目標状態を得るために必要な回転遷移に相当する角振動数成分を持つことが明らかとなった。

またモデル分子において、振動回転遷移により $\langle \cos \theta \rangle$ が最大値を示すような自由回転波束 $\chi(s)$ を構築したときの計算結果は図 3, 4 のようになった。このモデル分子は、振動基底状態における回転定数 B_0 と振動第 1 励起状態における回転定数 B_1 の比 $B_r (B_1/B_0) = 0.98$ とし、バンドオリジン ω_0 と回転定数 B_0 の比 $\omega_r (\omega_0/B_0) = 10$ とし、振動準位間の遷移双極子モーメント $\mu_{01} = 1 \text{ a.u.}$ 、遷移分極率 $\alpha_{01}^{\parallel} = 2 \text{ a.u.}$ 、 $\alpha_{01}^{\perp} = 1 \text{ a.u.}$ とした。図 3 において、被制御状態の最終時刻 $s=20$ における配向度は 0.90009 であり、目標状態の最大配向度 0.90618 をほぼ実現している。また、図 3 において、時刻 $s=20$ においてレーザー場はほぼ存在しないため、自由回転状態における Z 軸配向の実現が確認できる。これより、局所最適化理論が分極率の関与する 2 光子遷移過程についても適用できることが明らかとなった。

この他にも、非直線分子を配向させる場合や、温度分布を考慮した場合について配向制御レーザー場の設計を行った。

[参考文献] [1] Salomon, J., Dion, C.M., Turinici, G.: *J. Chem. Phys.* **123**, 144310 (2005)
 [2] Sugny, D., Keller, A., Atabek, O., et al.: *Phys. Rev. A* **69**, 033402 (2004)

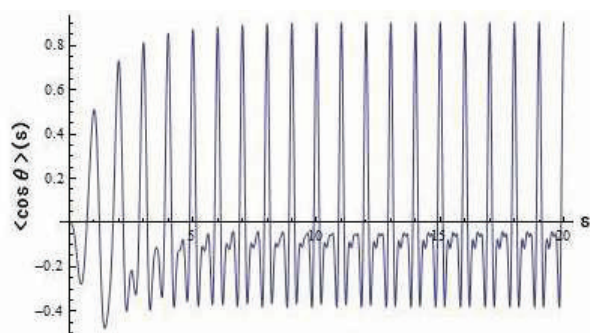


図1. 配向度の時間発展

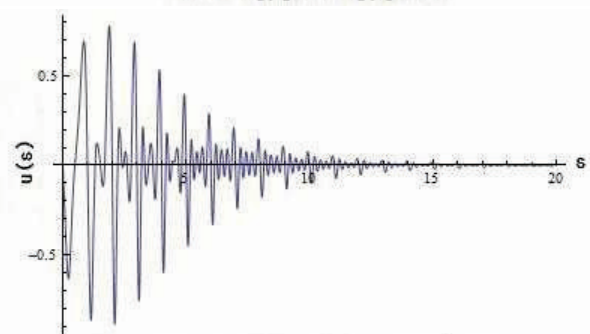


図2. 照射レーザー場 $u(s)$ の時間発展

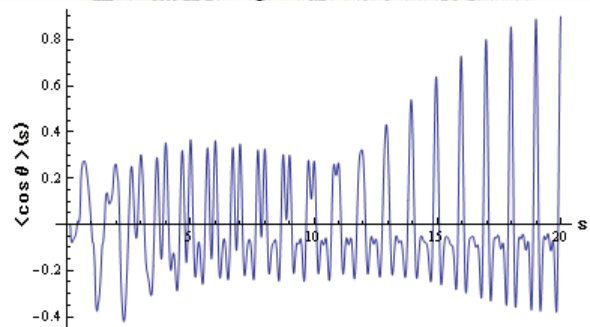


図3. 配向度の時間発展

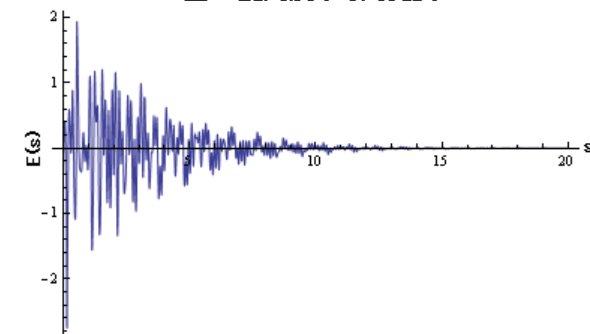


図4. レーザー場 $E(s)$ の時間発展