

## 同位体選択的振動励起における分子配向効果に関する理論的研究

(原子力機構) ○黒崎 譲, 市原 晃, 横山 啓一

【序】類似した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、科学の基礎から応用にわたる重要テーマの一つである。近年、この問題に量子制御の手法を用いて取り組む試みが提案され、その実現可能性が広く検討されている。Rabitz ら[1]によって提案された **Optimal Dynamic Discrimination (ODD)**法は、量子制御の手法によって物質の性質の微妙な差を増幅することで高効率の分離を達成する最適レーザーパルスを理論的に与えるものである。本研究では、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する。特に、電場の偏光方向に対して双極子モーメントベクトルがランダムに配向した分子の **ensemble** 全体に対して、高効率での制御を可能とする単一の最適レーザーパルスの理論予測を試みる。

【理論計算】Turinici と Rabitz[2]は、電場に対してランダムに配向した同種分子からなる **ensemble** に対する制御可能性について考察した。この研究では、簡単のため分子の回転運動は凍結させているが、これは分子が重い、分子のサイズが大きい、そしてパルス時間が短い場合に大変良い近似となる。ここで、**ensemble** が制御可能であることの定義は、時刻  $t=0$  において配向が  $x_k = \cos\theta_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, N, x_k \neq 0$  である分子が  $\psi(t=0, x_k) = \psi_A(x_k)$  で記述される状態にあるとき、すべての  $k$  について、 $t = T$  において  $\psi(t, x_k)$  がターゲット状態  $\Phi(x_k)$  に確率 1 で遷移すること、すなわち  $\langle \psi(T, x_k) | \Phi(x_k) \rangle = 1, k = 1, 2, \dots, N$ , で与えられる。考察の結果、彼ら[2]は、準位間の遷移エネルギーについて  $\omega_{ab} \neq \omega_{a'b'}$  for all  $(a, b) \neq (a', b')$  であって、 $|x_1|, |x_2|, \dots, |x_N|$  がすべて異なっているならば、上の **ensemble** は制御可能であることを数学的に示した。

本研究では、ランダムに配向した異種分子（同位体混合）からなる **ensemble** について上と同様のことを考える。このような **ensemble** についても制御可能性が数学的に示せることが推測されるが、ここでは、**ensemble** 全体を高効率で制御する単一の最適パルスを ODD 法に基づいて数値的に求めることを目的とする。このため、次の汎関数  $J$ :

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

を考え、これを最大にする電場  $\varepsilon(t)$  の予測を変分法により試みる。 $J$  は三つの項からなる：(1) 波動関数  $\psi_A(t, x)$  のターゲット状態  $\Phi_A(x)$  への遷移確率の分子配向  $x = \cos\theta$  および同位体  $A$  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)  $\varepsilon(t)$  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)  $\psi_A(t, x)$  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、 $\chi_A(t, x)$  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。 $\psi_A, \chi_A, \varepsilon$  についての  $J$  の変分がゼロ ( $\delta J = 0$ ) であるという条件から得られる三つの式を  $J$  が収束するまで繰り返し解くことにより、 $J$  を最大にする  $\varepsilon(t)$ 、すなわちランダムに配向した異種分子からなる **ensemble** 全体を制御する単一の最適電場が求まる。

ここでは例として、ヨウ化セシウム分子  $^{133}\text{CsI}$  と  $^{135}\text{CsI}$  の 1:1 混合気体 ( $p_{^{133}\text{CsI}} = p_{^{135}\text{CsI}} = 0.5$ ) を取

り上げ、これらがともに基底状態( $X0^+$ )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、 $^{135}\text{CsI}$  のみが振動励起状態に上がった状態( $^{133}\text{CsI}(v=0)$ ;  $^{135}\text{CsI}(v=1,2,\dots)$ )を  $t=T$  におけるターゲット状態とする。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する[3]。

【結果と考察】我々はすでに、分子軸が電場の偏光方向と平行である場合の同位体選択的振動励起の最適制御問題について議論している[4,5]。まずはこのとき求められた最適電場をそのまま用いて、遷移確率(yield)の配向角度依存性を調べた。計算結果を図1に示す。図1a-1dは、それぞれターゲット状態が  $(v_{133}, v_{135}) = (0,1), (0,2), (0,3), (0,4)$  である場合の結果を示す。設定したパルス時間  $T$  は、460,000, 920,000, 1,840,000 au (11.1, 22.2, 44.5 ps)である。配向角が  $90^\circ$  のとき電場と分子との相互作用はゼロとなるため何も起こらないが、遷移確率は  $(|\langle \psi_{133}(T) | \Phi_{133} \rangle|^2 + |\langle \psi_{135}(T) | \Phi_{135} \rangle|^2) / 2$  で定義しているため0.5となる。図中に示された値は、

$$\sum_A p_A \int_0^\pi d\theta \sin\theta |\langle \psi_A(T, \theta) | \Phi_A(\theta) \rangle|^2 / \int_0^\pi d\theta \sin\theta$$

により求めた平均値である。ターゲット状態が  $(v_{133}, v_{135}) = (0,1)$  および  $(0,2)$  で  $T = 920,000$  au のとき、配向角の増加に対する遷移確率の減少は比較的緩やかであることがわかる。その平均値はそれぞれ 0.544, 0.527 と算出され、明らかに 0.5 を上回っている。このことは、分子軸と電場が平行な場合に求められた最適電場であっても、ランダムに配向した分子の ensemble 全体に対してある程度の制御性があることを示している。ensemble 全体に対する最適電場の予測を含む詳細な計算結果については、当日発表の予定である。

#### 【参考文献】

- [1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, J. Phys. Chem. B **106**, 8125 (2002).
- [2] G. Turinici and H. Rabitz, Phys. Rev. A **70**, 063412 (2004).
- [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 **913**, 38 (2009).
- [5] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **131**, 144305 (2009).

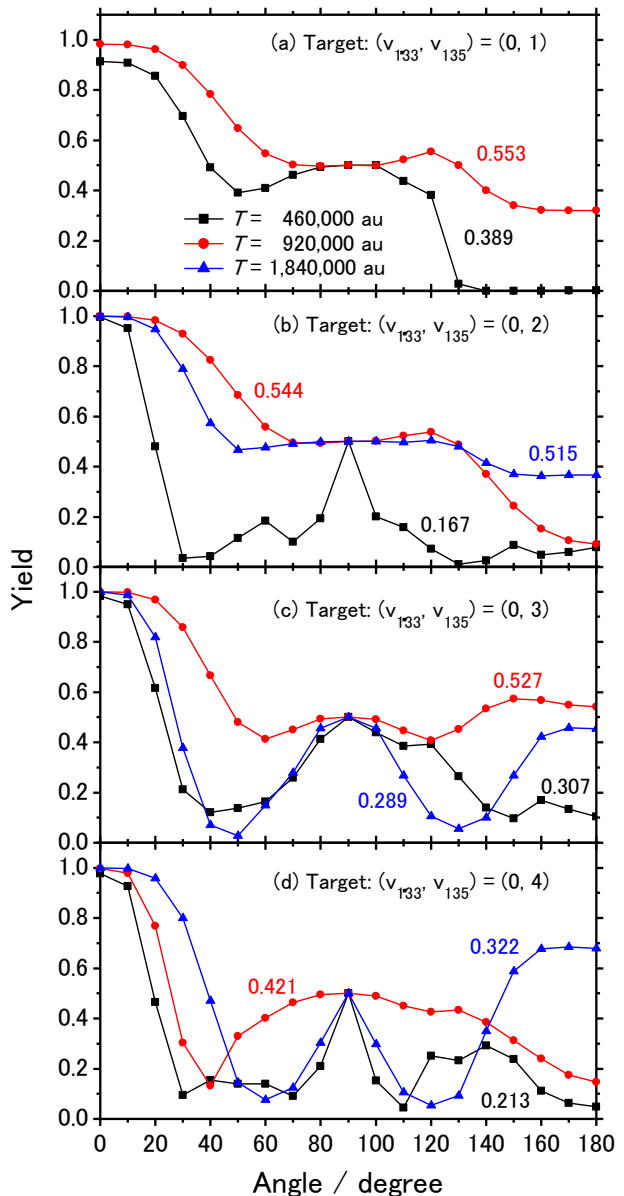


図1. 遷移確率の配向角度依存性