2P119

異なる field-free ハミルトニアンを持つランダム配向した分子アンサンブルの量子制御

（原子力機構）　○黒崎 譲，市原　晃，横山 啓一

【序】近年の量子制御研究の発展により、混合アンサンブル全体を単一のレーザー場で完全に制御できる可能性が示されつつある。例えば、最近 Rabitz ら[1]によって提案された Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法は、混合物に含まれる各物質の性質の微妙な差を量子制御法によって増幅することで、高効率の分離を達成する最適レーザー場を理論的に与えるものである。また 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アンサンブルに対する制御可能性について考察し、ある条件の下では混合アンサンブル全体の完全な制御が可能であることを示した。本研究では、Turinici と Rabitz [2]が得た研究成果の一つの発展を試みる。すなわち、ランダム配向した異種分子からなるアンサンブルの量子制御について、ODD 法の考えを取り入れた最適制御理論(Optimal Control Theory, OCT)に基づいて理論的に考察する。応用例として、ランダム配向したヨウ化セシウム分子 ^{133}CsI と ^{135}CsI の混合気体を取り上げ、同位体選択的振動励起を実現する最適レーザー場を OCT により数値的に求める。

【理論と計算】本研究では、異なる field-free ハミルトニアンを持つ（すなわち異種の）ランダム配向した分子からなる混合アンサンブル全体の制御を目的とした OCT 計算を行う。本理論では、分子の回転運動は完全に凍結させている。ここでの OCT 計算では、ターゲットへの遷移確率の平均値 Q（収率）を最大にするようなレーザー場$\varepsilon(t)$を数値的に求めることが目的となる:

$$Q = \frac{\sum_{\nu}^{N} p_\nu \int_0^\pi \left| \left\langle \psi^\nu(T,\theta) \middle| \Phi^\nu(\theta) \right\rangle \right|^2 \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta d\theta} = \frac{1}{2}\sum_{\nu}^{N} p_\nu \int_{-1}^{1} \left| \left\langle \psi^\nu(T,x) \middle| \Phi^\nu(x) \right\rangle \right|^2 dx,$$

ここで、θは分子の双極子モーメントベクトルと電場$\varepsilon(t)$の偏光方向とのなす角度で、$x = \cos\theta$である。Nはアンサンブルに含まれる異なる field-free ハミルトニアン H_0^νの数である。$\psi^\nu(t,x)$は field-free ハミルトニアン H_0^νを持つ系についての波束であり、角度 x 毎に異なると考える。また、$\Phi^\nu(x)$は$\psi^\nu(t,x)$に対して設定されたターゲット状態である。p_νは field-free ハミルトニアン H_0^νを持つ系の存在確率であり、Tはレーザー電場の全時間である。通常、OCT 計算では変分法的に最適レーザー場を求める。このため、次の汎関数 J を考える:

$$J = Q - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2$$
$$-\frac{2}{A}\sum_{\nu}^{N} p_\nu \sum_{\lambda}^{M} q_\lambda \,\mathrm{Re}\left[\left\langle \psi^\nu(T,x_\lambda) \middle| \Phi^\nu(x_\lambda) \right\rangle \int_0^T dt \left\langle \chi^\nu(t,x_\lambda) \middle| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0^\nu - x_\lambda \mu^\nu \varepsilon(t)) \middle| \psi^\nu(t,x_\lambda) \right\rangle \right].$$

J の第二項は$\varepsilon(t)$のフルエンスに対するペナルティー項で、α_0 は正の数である。第三項は$\psi^\nu(t,x_\lambda)$が Schröginger 方程式を満たすという拘束条件に起因する項で、$\chi^\nu(t,x_\lambda)$は Lagrange の未定乗数である。

ここでは M 個の離散化した角度 x_λを用いており、$q_\lambda = \sqrt{1-x_\lambda^2}$, $A = \sum_\lambda^M q_\lambda$ である。汎関数 J の $\psi^v(t, x_\lambda)$、$\chi^v(t,x_\lambda)$、$\varepsilon(t)$に関する変分がゼロという条件から得られる 2NM+1 個の連立方程式を繰り返し数値的に積分することにより、最終的に最適レーザー場$\varepsilon(t)$を得る。

応用例として、ランダム配向した ^{133}CsI と ^{135}CsI の 1:1 混合気体($p_{133CsI} = p_{135CsI} = 0.5$)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(potential energy curve, PEC)上の振動基底状態にある状態(^{133}CsI (v = 0); ^{135}CsI (v = 0)) を時刻 $t = 0$ における初期状態とし、^{135}CsI のみが第一振動励起状態に上がった状態(^{133}CsI (v = 0); ^{135}CsI (v = 1)) 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]。ここでは、T = 460000, 920000 au (~11.1, 22.2 ps), M = 20 とする。

【結果と考察】表 1 に、パラレル配向およびランダム配向したアンサンブルに対する最適レーザー場による収率 Q を示す。ランダム配向したアンサンブルに対し、本研究では Q = 0.706 (T = 460000 au)、0.815 (T = 920000 au)という値を得た。これらは、パラレル配向に対して得られた Q 値よりも小さいものの、特に T = 920000 au のときには 0.8 を上回っており、全混合アンサンブルの単一のレーザー場による制御が概ね成功していることを示している。図 1 には、T = 920000 au のときの全アンサンブルに対して得られた最適レーザー場およびパラレル配向に対して得られたそれを用いた、Q の配向角依存性を示す。パラレル配向に対するレーザー場による Q (●) は、配向角が x = 1 のときほぼ 1 であるが、それ以外のときは 1 よりもかなり小さく、x = 0 を中心にほぼ対称を保つ。全アンサンブルに対するレーザー場による Q (■)は、x = 0, ±1 であるときを除いては、パラレル配向に対するレーザー場による Q を大きく改善していることが分かる。すなわち、ここで得られた最適レーザー場は、配向角の広い範囲にわたって比較的大きな収率を与えることで、結果的に高い平均収率 Q をもたらしているといえる。この結果は、全混合アンサンブルの単一レーザー場による量子制御が可能であることを強く示唆するものである。

表 1. アンサンブルと収率 Q

アンサンブル	T / au	収率 Q
parallel[a]	460000 au (~11.1 ps)	0.962
parallel	920000 au (~22.2 ps)	0.999
random[b]	460000 au (~11.1 ps)	0.706
random	920000 au (~22.2 ps)	0.815

[a] パラレル配向したアンサンブル[4]。
[b] ランダム配向したアンサンブル[5]。

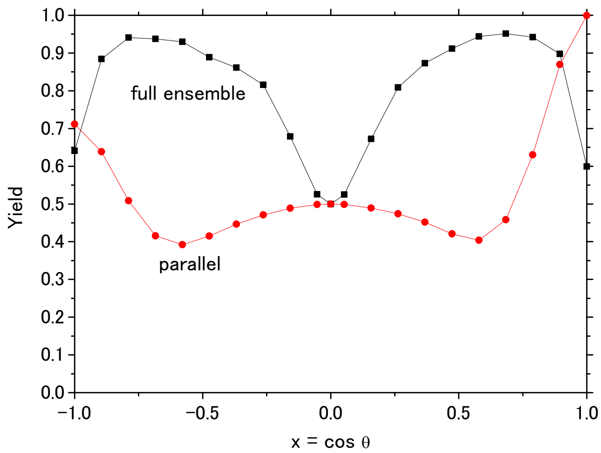

図 1. 収率 Q の配向角依存性(T = 920000 au)：■全アンサンブルに対して得られた最適レーザー場による；●パラレル配向に対して得られた最適レーザー場による。

【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. Chem. Phys. **131**, 144305 (2009).
[5] Y. Kurosaki, A. Ichihara, and K. Yokoyama, J. Chem. Phys. **135**, xxxxxx (2011) in press.