3A02

非縮重π電子状態から定常角運動量の生成

（台湾国立交通大學）八巻昌弘、寺西慶昭、中村宏樹、林　聖賢、○藤村勇一

Generation of Stationary π-Electron Angular Momentum from Nondegenerate Electronic States

(National Chiao-Tung University)　Masahiro Yamaki, Yoshiaki Teranishi, Hiroki Nakamura, Sheng H. Lin, and Yuichi Fujimura

[序]　ベンゼンの様な対称性のよいπ環状分子では、縮重励起状態に円偏光レーザー照射することによって一定方向のπ電子回転が誘起され、定常角運動量が生成される。キラル芳香環分子は縮重状態をもっていないため、パルスレーザーによってコヒーレント（時間的に振動する）角運動量を得ることは可能であるが、定常的な角運動量は生成できない。本研究では、周波数の等しい２つの直交する定常レーザー照射によって、周波数と二つのレーザー電場強度の３つのレーザー変数がある条件を満たせば、非縮重状態をもっていない芳香環状分子でも定常角運動量を生成することができることを理論的及び最適量子制御シミュレーションにより示す。

[本論]　定常角運動量生成の基本原理は、レーザーと電子状態の非線形相互作用によって光ドレスト状態（photon-dressed state）をつり、図１に示されているように、中心周波数（ω）をもつ２つの直線偏光電場 E_1 と E_2　を電子状態１と２に独立に非共鳴相互作用させて、この電子状態が等しい係数をもつような電場を設計することである。この条件下でレーザー電場中での電子系の運動方程式を解き、定常回転角運動量を得る。全ハミルトニアン $\hat{H}(t)$ は電子ハミルトニアン $\hat{H}_0$ とレーザー電場と電子の相互作用 $\hat{V}(t)$ からなる。$\hat{H}_0$ は $\hat{H}_0\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ を満たす。ϕ_i は電子状態関数。相図互作用項の行列要素は $V_{0i}(t) = -\boldsymbol{\mu}_{0i}\cdot\boldsymbol{E}_i(t)$、$\boldsymbol{\mu}_{0i}$ は遷移双極子モーメント、$\boldsymbol{E}_i(t) = \mathbf{e}_i E_i \cos(\omega t + \delta_i)$ はレーザー電場。

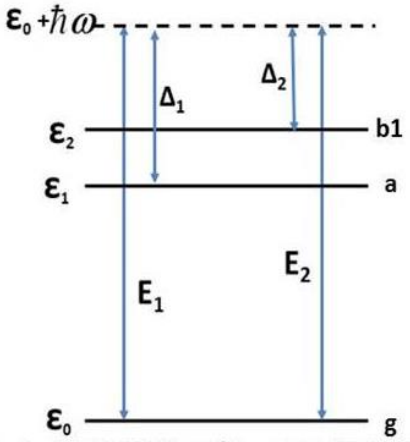

Fig.1. 3電子状態モデル．1と2は対称性低下により縮重状態が解けた2つのπ電子状態．$E_1(E_2)$は 状態1(2)と独立に相互作用するレーザー電場．Δはdetuning.

まず、図１．のモデル内で角運動量期待値に対する解析解と制御電場を求める。そのために、時間依存 Schrödinger 方程式（１）を（解く。

$$i\hbar\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\Phi(t) \qquad (1)$$

ここで、$\Phi(t)$ を次のように展開する。

$$\Phi(t) = c_0(t)\phi_0 \exp[-\frac{i\varepsilon_0 t}{\hbar}] + (c_1(t)\phi_1 + c_2(t)\phi_2)\exp[-\frac{i(\varepsilon_0 + \hbar\omega)t}{\hbar}] \qquad (2)$$

回転波近似のもとで（１）を解いて、ドレスト状態λの係数を得る：

$$c_1^\lambda = \frac{f_1 \mathrm{e}^{-i\delta_1}}{\lambda - \Delta_1} c_0^\lambda, \qquad c_2^\lambda = \frac{f_2 \mathrm{e}^{-i\delta_2}}{\lambda - \Delta_2} c_0^\lambda,$$

c_0^λ は規格化条件より求まる。

$f_i = -\boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \mathbf{e}_i E_i / 2$。状態１と２の係数は、それぞれ、電場、$E_1$、$E_2$ に依存する。２つの状態のコヒーレンスが最大にする条件の電場を得ることが出来る。この条件を用いて、ドレスト状態λの定常回転角運動量に対する式を得る。

$$L^\lambda = <\Phi_\lambda | \hat{\boldsymbol{L}} | \Phi_\lambda> = \hbar L_{21}(1 - |c_0^\lambda|^2)\sin(\delta_1 - \delta_2)。 \qquad (3)$$

最適電場条件（$\mu_{01}E_2 + \mu_{02}E_1 = 0$）を課して、基底状態の存在確率は

$$|c_0|^2 = \frac{1}{1 + 2\left|\frac{(\mu_{01}^2 + \mu_{02}^2)E_1}{\mu_{01}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}\right|^2}$$

と求まる。存在確率を与えると電場が決まる。

電場のエネルギーは　$\hbar\omega = -\frac{\left((\mu_{01})^4 - (\mu_{02})^4\right)}{4(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\mu_{01})^2} E_1^{\,2} + \frac{(\mu_{01})^2\varepsilon_2 + (\mu_{02})^2\varepsilon_1}{(\mu_{01})^2 + (\mu_{02})^2} - \varepsilon_0$。

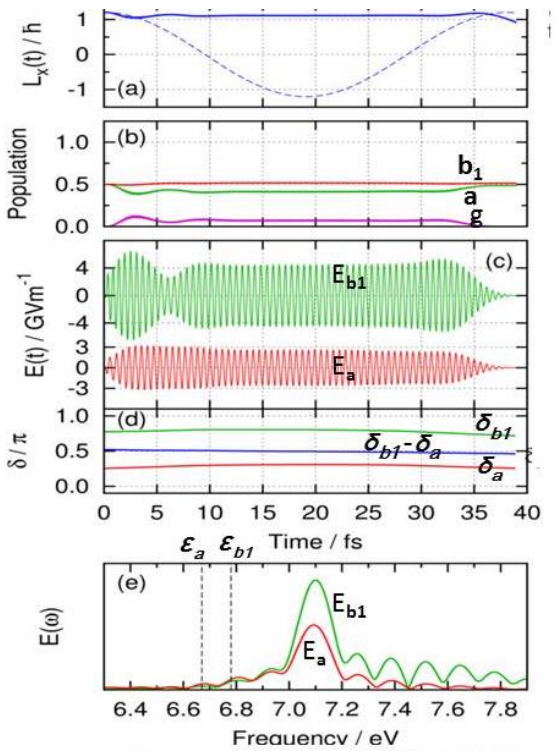

Fig. 2. (P)-2,2'-biphenol の定常角運動量量子最適制御結果.

これらの導出した式を使って、(P)-2',2'-biphenol の量子最適制御による定常角運動量結果（図２）を解析する。遷移モーメントの大きさ等の分子パラメーターは H. Mineo et al., JACS134, 14279 (2012)　からとった。この分子の２つの電子励起状態（a、b1）のエネルギー準位は図２の(e)に示されている。図２の(a)の実線が得られた角運動量期待値の時間依存性（定常な値）を示す。比較のため、電場が無い場合の結果が破線で示されている。解析の結果、２つの電場はエネルギー7.2 eV を持ち、電場振幅 $|E_a| = -1.84$ GV/m と $|E_{b1}| = 4.5$ GV/m で、位相差はπ/2、従って、楕円偏光電場である。詳細は当日述べる。