

同位体選択的振動回転励起の量子制御

(原子力機構) ○黒崎 譲, 横山 啓一

Quantum control of isotope-selective rovibrational excitation

(JAEA) ○Yuzuru Kurosaki, Keiichi Yokoyama

【序】 近年、物理学・化学の基礎的分野において量子制御研究が活発化してきている。量子制御の適用可能な物理・化学的過程は数多いが、本研究ではこれを混合物の分離の問題に適用する。混合物の分離は基礎研究における一つの対象であるばかりでなく、工業的にも長く取り組まれている重要課題である。Rabitzら[1]によって提案された Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法は、量子制御法により混合物の分離を実現する最適レーザーパルスを理論的に与えるものである。以前、当研究グループ [2] では ODD 法を用いて二原子分子の同位体選択的振動励起の量子制御計算を実施し、制御機構を明らかにした。本研究では、塩化リチウム(LiCl)分子の同位体混合物(${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ と ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$)を対象として、振動に加えて回転も同時に考慮して同位体選択的励起について理論的に考察する。

【計算方法】 LiCl 分子のポテンシャルおよび双極子モーメントは、過去に MRSDCI 法により計算したもの[3]を用いる。本計算では最適制御理論(Optimal Control Theory、OCT)[4]に基づき、以下の汎関数 J を最大にする電場を求める：

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

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 Φ_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。 α_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、 μ は双極子モーメントである。 $\psi_A(t)$ 、 $\chi_A(t)$ 、 $\varepsilon(t)$ それぞれに関して $\delta J = 0$ の条件より得られる方程式を J 値が収束するまで繰り返し解くことで最適電場を得る。

分子の波動関数は動径、角度部分に変数分離でき、時刻 $t=0$ において

$$\psi(0) = \chi_{vJ}(R) Y_{JM_J}(\theta, \phi) \quad (2)$$

と表せる。ここで $Y_{JM_J}(\theta, \phi)$ は球面調和関数で、 $\chi_{vJ}(R)$ は J に依存する動径 Hamiltonian

$$H_J = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) + \frac{1}{2mR^2} J(J+1) \quad (3)$$

の固有関数である。 $M_J=0$ の場合のみを考えると(2)式は

$$\psi(0) = \chi_{vJ}(R) \sqrt{(2J+1)/2} P_J^0(\cos \theta) \quad (4)$$

となる。ここで P^0_J はルジャンドル陪多項式である。波動関数の時間発展は split-operator 法により数値的に行う：

$$\begin{aligned}\psi(t+\Delta t) &= \exp[-i\Delta t(T_R + T_\theta + V + H_I)]\psi(t) \\ &\approx \exp(-i(V + H_I)\Delta t/2)\exp(-iT_\theta\Delta t/2)\exp(-iT_R\Delta t) \\ &\quad \times \exp(-iT_\theta\Delta t/2)\exp(-i(V + H_I)\Delta t/2)\psi(t) + O(\Delta t^3)\end{aligned}\quad (5)$$

ここで T_R 、 T_θ はそれぞれ動径、角度方向の運動エネルギー、 V はポテンシャル、 H_I は電場と分子の相互作用エネルギーであり本計算では、

$$H_I = -\mu(R)\varepsilon(t)\cos\theta \quad (6)$$

とする。 T_R の波動関数への作用には、fast Fourier transformation 法に基づく波動関数の座標－運動量空間の変換を用いる。また T_θ の波動関数への作用には、discrete variable representation 法に基づく波動関数の座標－多項式空間の変換を用いる。動径方向のグリッド数は 64、角度方向は 20 とする。振動と回転を同時に考慮した OCT 計算は非常に高コストである。そこで本研究では、まず振動のみを考慮した OCT 計算を実行して最適電場を求め、次にこれが振動回転波動関数に作用したときにどの程度の制御性があるかを調べることにする。

【結果と考察】初期状態を ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=0$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=0$)、目的状態を ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=0$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=1, J=0$) とし、 $T=640,000$ a.u. (15.5 ps) としてまずは振動のみを考慮した OCT 計算を行った。その結果、ほぼ 100% の確率で目的状態への遷移を達成させる最適電場を得た。この電場の周波数成分は、ほとんど二状態間の遷移周波数のみからなる。次にこの最適電場を振動回転波動関数に作用させ時刻 0 から T まで時間発展させた。その結果を表 1 に示す。初期状態として、振動準位は両分子とともに基底状態で、回転準位を 0 から 20 まで変化させた。表から分かるように、回転準位が低い初期状態についてはある程度同位体選択的励起が達成されているものの、回転準位が高くなるとほとんど $\nu=0$ から $\nu=1$ の遷移が起こらないと同時に同位体選択性も見られなくなる。これは、振動遷移と同時に回転遷移も起こるが、回転準位が高くなると準位間エネルギーも大きくなる結果、遷移エネルギーと最適電場の周波数のずれが大きくなること大きな理由と考えられる。より詳しい結果は当日発表の予定である。

表 1. LiCl 分子の振動のみを考慮して得た最適電場による振動回転状態の遷移確率

Initial state	${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$		${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$	
	$\nu=0$	$\nu=1$	$\nu=0$	$\nu=1$
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=0$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=0$)	0.6572	0.2694	0.4017	0.5199
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=1$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=1$)	0.2923	0.4295	0.2259	0.6228
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=2$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=2$)	0.5407	0.1952	0.5209	0.3308
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=3$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=3$)	0.5633	0.2501	0.6533	0.2444
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=4$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=4$)	0.5869	0.2838	0.8291	0.1032
${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=5$); ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu=0, J=5$)	0.8483	0.0724	0.9636	0.1960

[1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, J. Phys. Chem. B **106**, 8125 (2002).

[2] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **131**, 144305 (2009).

[3] Y. Kurosaki and K. Yokoyama, J. Chem. Phys. **137**, 064305 (2012).

[4] S. Shi and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **92** (1990) 364.