

## 二原子分子の同位体選択的振動回転励起の量子最適制御

<sup>1</sup>量研機構, <sup>2</sup>原子力機構  
○黒崎 譲<sup>1</sup>, 横山 啓一<sup>2</sup>

### Quantum optimal control of the isotope-selective rovibrational excitation of diatomic molecules

○Yuzuru Kurosaki<sup>1</sup>, Keiichi Yokoyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Quantum Beam Science Research Directorate, Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan*

<sup>2</sup> *Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan*

**【Abstract】** We carry out optimal control theory calculations for isotope-selective pure rotational and vibrational-rotational excitations of diatomic molecules. The fifty-fifty mixture of diatomic isotopologues,  ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  and  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ , is considered and the molecules are irradiated with a control pulse. In the wave packet propagation we employ the method quantum mechanically rigorous for the two-dimensional system including both the radial and angular motions. We investigate quantum controls of the isotope-selective pure rotational excitation for two total times, 1280000 and 2560000 a.u., (31.0 and 61.9 ps) and the vibrational-rotational excitation for three total times, 640000, 1280000, and 2560000 a.u. (15.5, 31.0, and 61.9 ps) The obtained final yields are quite high and those for the longest total time are calculated to be nearly 1.0. We thus theoretically succeed in controlling the isotope-selective excitations of diatomic molecules using the method including both radial and angular motions quantum mechanically.

**【序】**本研究では量子制御の手法を混合物の分離の問題に適用する。以前我々[1]は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、高効率でターゲット状態への遷移を可能とする最適電場を求めた。本計算では塩化リチウム(LiCl)分子の同位体混合物( ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ と ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ )を対象として、振動と回転の自由度をともに量子力学的に取り扱い同様の計算を実施する。ここでは純回転励起と振動回転励起について考察する。初期状態は両同位体分子の振動回転の基底状態( $v=0, J=0$ )とする。ターゲット状態については、純回転励起では ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  ( $v=0, J=1$ );  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  ( $v=0, J=0$ )、振動回転励起では ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  ( $v=1, J=1$ );  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  ( $v=0, J=0$ )とする。パルスの全時間(T)を純回転励起では 1280000, 2560000 a.u. (31, 61.9 ps)、振動回転励起では 640000, 1280000, 2560000 a.u. (15.5, 31.0, 61.9 ps)と変化させて制御機構の違いを調べる。

**【方法 (理論)】**本計算では最適制御理論(Optimal Control Theory, OCT)[2]に基づき、以下の汎関数  $J$  を最大にする電場を求める：

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

第一項は波動関数  $\psi_A(t)$  のターゲット状態  $\Phi_A$  への遷移確率の (同位体  $A$  についての)

和で、 $p_A$  は同位体  $A$  の存在確率、 $T$  はパルス時間である。第二項は電場  $\varepsilon(t)$  のフルエンスに対するペナルティ項で、 $\alpha_0$  は正の数である。第三項は  $\psi_A(t)$  が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件に起因する項で、 $\chi_A(t)$  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。ここでは  $\psi_A(t)$ ,  $\chi_A(t)$ ,  $\varepsilon(t)$  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き、最適電場を得る。

本計算では核波動関数を動径・角度部分に変数分離し、二次元の時間依存 Schrödinger 方程式をグリッド法で数値的に解く。動径方向のグリッド数を 32、角度方向のそれを 20 とする。計算に必要なポテンシャルおよび双極子モーメントは、過去に MRSDCI 法により計算したデータ[3]を用いる。

**【結果・考察】** Table 1 に OCT 計算の結果をまとめる。Yield は式(1)第一項の値で、最適電場によるターゲット状態への遷移確率である。純回転励起については、二つの frequency cutoff: (i)  $6 \times 10^{-6}$  a.u.  $< \omega < 0.1$  a.u.; (ii)  $6 \times 10^{-6}$  a.u.  $< \omega < 1 \times 10^{-3}$  a.u. を設け、特に(ii)では振動遷移を完全に除去した。Table に示すように frequency cutoff(i)と(ii)を用いた結果の差は大きくない。一方で  $T = 1280000$  a.u. と  $2560000$  a.u. の結果の差は明確で、 $T = 2560000$  a.u. のときの yield は 1 に近い。振動回転励起では同様に  $T$  の増加に伴い yield も増加し、 $T = 2560000$  a.u. のときほぼ 1 となる。 $T = 1280000$  a.u. のときの結果を純回転励起と比較すると、振動回転励起の方が明らかに大きな yield が得られた。振動回転励起の  ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  と  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  の遷移エネルギー差 (同位体シフト) は  $1.4 \times 10^{-5}$  a.u. であるが、純回転励起の同位体シフトは二けた以上小さく  $6.0 \times 10^{-8}$  a.u. である。このことが純回転励起の制御がより困難であることの原因である。にもかかわらず、純回転励起においても 0.9 以上の高い yield が得られたことは注目に値する。計算結果の詳細は当日発表の予定である。

**Table 1.** Yields and properties of the resultant optimal electric fields

$T / \text{au}$	$\alpha_0$	$\delta$	$\eta$	Max. field amp. / a.u.	Fluence / a.u.	Yield
Rotational excitation: ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ ); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ ) $\rightarrow$ ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 1$ ); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ )						
1,280,000 (~ 31.0 ps) <sup>a</sup>	10.0	0.01	0.01	$3.014 \times 10^{-3}$	$2.606 \times 10^{-1}$	0.903
1,280,000 (~ 31.0 ps) <sup>b</sup>	0.5	0.01	0.01	$6.552 \times 10^{-4}$	$6.201 \times 10^{-2}$	0.921
2,560,000 (~ 61.9 ps) <sup>a</sup>	10.0	0.01	0.01	$1.019 \times 10^{-4}$	$2.384 \times 10^{-3}$	0.998
2,560,000 (~ 61.9 ps) <sup>b</sup>	100.0	0.01	0.01	$3.285 \times 10^{-5}$	$2.861 \times 10^{-4}$	0.983
Vibrational-rotational excitation: ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ ); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ ) $\rightarrow$ ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ( $v = 1, J = 1$ ); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ( $v = 0, J = 0$ )						
640,000 (~ 15.5 ps)	1.0	0.05	0.05	$2.500 \times 10^{-3}$	$9.730 \times 10^{-2}$	0.765
1,280,000 (~ 31.0 ps)	50.0	0.01	0.01	$7.289 \times 10^{-5}$	$1.206 \times 10^{-3}$	0.988
2,560,000 (~ 61.9 ps)	50.0	0.01	0.01	$4.860 \times 10^{-5}$	$8.151 \times 10^{-4}$	0.999

<sup>a</sup>Using frequency cutoff (i). <sup>b</sup>Using frequency cutoff (ii).

### 【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **131**, 144305 (2009).  
 [2] S. Shi and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **92** (1990) 364.  
 [3] Y. Kurosaki and K. Yokoyama, J. Chem. Phys. **137**, 064305 (2012).