

**フロケの定理および進化的計算を応用した
分子制御レーザー場の理論的設計
(慶大院理工)○山内真之・菅原道彦・藪下聡**

【序】本研究では、フロケの定理と進化的計算を応用した分子制御レーザー場の理論的設計法を開発した。これを用いて、同位体を含む分子を選択的に励起するレーザー場を設計し、その性質および選択的励起の機構が、分子の換算質量比の違いにどのように依存するかについて、解析を行った。

【理論】進化的計算では、レーザーの強度や周波数といったパラメータの組を個体と見なし、その集合に対して交叉・淘汰を繰り返し行う。これにより、分子制御を実現するレーザーのパラメータを得る。利点としては、分子制御がどの程度実現されるかという評価を、個体に対して行うことさえできれば設計が可能であるという点、評価の際に様々な条件を付加することにより、実験での実現性を加味した設計が可能であるという点の二つを挙げることができる。

しかし、個体の評価のためには、時間依存のシュレディンガー方程式

$$\frac{d}{dt}\psi(t) = -\frac{i}{\hbar}H(t)\psi(t) \quad (1)$$

を解く必要がある。電気双極子近似の下、単色光パルスを仮定すれば、

$$H(t) = H_0 - \mu \cdot E(t) = H_0 - \mu \cdot E_0(t) \cos(\omega t + \theta) \quad (2)$$

である。ここで、 H_0 は分子ハミルトニアン、 μ は双極子モーメント演算子、 $E_0(t), \omega, \theta$ はそれぞれ光電場の振幅、周波数、初期位相である。

(1)式を解く際に数値解法、例えば Runge-Kutta 法を用いる場合、その刻み幅は光の周期 $2\pi/\omega$ (電子遷移では数 fs) よりも十分に短くする必要がある。よって、一回の評価にかかる時間は非常に長くなる。進化的計算では一般に評価を数千回行う必要があるので、これは計算コストの面で非常に大きな問題となる。

そこで、本研究では(1)式の数値解法にフロケの定理を応用した。すると、(1)式に対応する時間発展演算子 $U(t)$ の行列要素の時間発展は、

$$U_{\beta\alpha}(t) = \sum_n \langle \beta n | \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H_F(t') \right] | \alpha 0 \rangle \quad (3)$$

となる。ここで $|\alpha 0\rangle, |\beta n\rangle$ はフロケ状態、 H_F はフロケハミルトニアンである。フロケハミルトニアンの時間変化は(2)式の振幅 $E_0(t)$ に対応し、(2)式の半古典的ハミルトニアン $H(t)$ よりも緩やかである。よって、数値解法における刻み幅を数十倍あるいはそれ以上長く取ることが可能となり、計算コストを減少させることができる。

【対象】モデル系は、2つの断熱ポテンシャル $E_\alpha(x) = k_\alpha x^2/2$, $E_\beta(x) = k_\beta(x - \Delta x)^2/2 + E_{\beta\alpha}$ を持つ回転しない二原子分子とした ($E_{\beta\alpha} = 2.721\text{eV}$, $k_\alpha = 64.45\text{N/m}$, $k_\beta = 32.23\text{N/m}$, $\Delta x_\beta = 1.058\text{\AA}$)。双極子モーメントは $\mu_{\alpha\beta} = 2.542\text{D}$ とし、一方の分子の換算質量を M_1 , もう一方を M_2 とした。

進化的計算における評価は

$$\rho_\beta^{(1)}(\infty) - \rho_\beta^{(2)}(\infty) \quad (4)$$

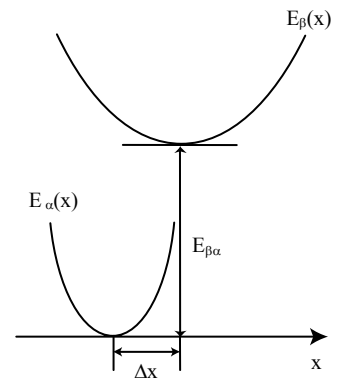


図 1 モデル系

によって行った．ここで， $\rho_\beta(\infty)$ は時間無限大における励起電子状態の分布であり，上付き添え字は換算質量 M_1 あるいは M_2 の分子に対応することを示す．

レーザーパルスは

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i^p \sin^2 \left[\frac{\pi(t-t_i^0)}{\tau_i} \right] \cos[\omega_i(t-t_i^0) + \theta_i] \quad (5)$$

とし，パルスのピーク強度 E_i^p ，時間幅 τ_i ，周波数 ω_i ，入射時刻 t_i^0 ，初期位相 θ_i を進化的計算において探索するパラメータの組とした．また，パルスの数 N は最大で 2 とした．

【結果】進化的計算によって得られたレーザー場とそれによる励起電子状態分布の時間変化を図 2 および図 3 に示す．

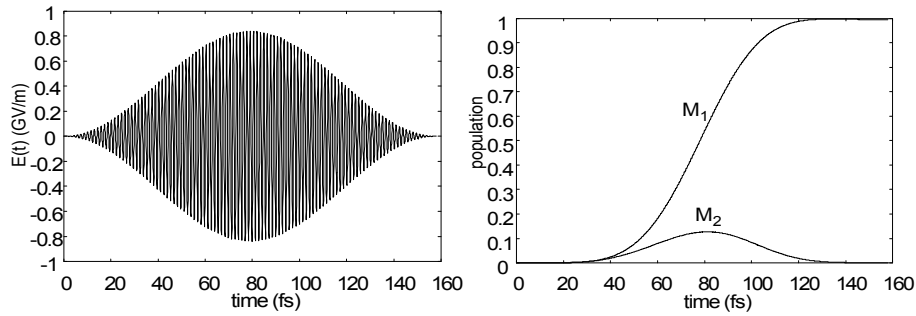


図 2 換算質量比が大きい場合 ($M_1 = 9.11 \times 10^{-27}$ kg, $M_2 = 2 \times M_1$)

換算質量の比が大きい場合，一つのパルスのみによって選択的励起が実現されるという結果を得た．図 2 のパルスは，一方の分子に対して π パルスとなっており，もう一方の分子に対しては，前半では吸収を起こすが，後半で誘導放出を発生させて最終的に電子基底状態へと戻すパルスとなっている．

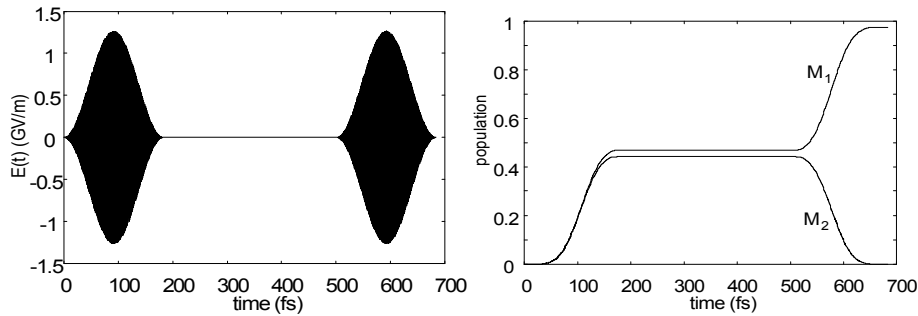


図 3 換算質量比が小さい場合 ($M_1 = 9.11 \times 10^{-27}$ kg, $M_2 = 1.01 \times M_1$)

換算質量の比が小さい場合には，入射時刻 t_i^0 だけが異なる二つのパルスによって選択的励起が実現されるという結果を得た．この場合，振動状態のエネルギーのわずかな違いによって生じる波動関数の位相差の違いが重要な役割を果たしていた．

【まとめ】進化的計算を応用した分子制御レーザー場の設計法を開発した．進化的計算では，シュレディンガー方程式を多数回解く必要があるが，フロケの定理を応用することによって，その計算コストを削減した．応用として，換算質量だけが異なる 2 つの分子について選択的励起を実現するパルスレーザーを設計し，その性質および選択的励起のメカニズムを解析した．この計算手法は，分散並列化による計算時間の削減も容易であり，同位体を含む分子の選択的励起以外にも，様々な反応制御に応用することが可能である．