

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550004

研究課題名(和文)パルス伝播を取り入れた時空間量子最適制御シミュレーション法の開発と応用

研究課題名(英文)Development and applications of spatial and temporal optimal control simulation with pulse propagation

研究代表者

大槻 幸義(Ohtsuki, Yuki Yoshi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40203848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：非共鳴なレーザーパルスを利用することで光吸収の影響を避け、ラマン遷移により分子ダイナミクスを制御する方法を開発した。特に、分子固定系での実験に必須である回転制御に着目し、分子の向きを任意の方向に揃えるための偏光方向制御、「分子整列が誘起する高配向状態の生成機構」の提案、回転波束を利用する同位体分離、パルス振幅・エネルギー指定のシミュレーション・アルゴリズム開発を行った。更に、分子振動ラマン遷移への応用として、高強度パルス誘起の量子干渉シグナル解析を行った。パルス伝播のオリジナルコードを作成し、非共鳴パルスを利用する場合、伝播しても同位体分離の効果が持続することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed control schemes that utilize Raman transitions, which can minimize undesirable effects due to absorption by using non-resonant laser pulses. Focusing on the rotational control, which is essential prior to molecular-fixed-frame experiments, we have proposed/developed the polarization control to align molecules in a specified direction, the molecular orientation control highly enhanced by alignment, isotope separation that utilize rotational wave packet motion, and pulse-amplitude/fluence-specified optimal control simulation algorithms. As an application of vibrational Raman transitions, quantum interference signals induced by strong laser pulses are also examined. We developed our own original codes to calculate pulse propagation, and clarified the effectiveness of the isotope separation after propagation when we use non-resonant laser pulses.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：コヒーレント制御 レーザーパルス 最適化 パルス伝播 回転波束 偏光 量子干渉 同位体分離

1. 研究開始当初の背景

量子最適制御法は、外場下での分子ダイナミクスに対し、最も一般的なシミュレーション法（ここでは最適制御シミュレーションとよぶ）を与える。すなわち、分子を初期状態から目的の状態に遷移させる最適な外場（通常は、レーザーパルス）を設計する。ハミルトニアン情報だけを必要とする第一原理シミュレーション法であり、もともと光化学反応の（量子）制御を目的に物理化学において誕生・開発されてきた研究分野である。

非線形の連立微分方程式を解く必要があり、数値アルゴリズム開発と一体でシミュレーション対象を広げてきた。研究代表者は最適制御シミュレーション法に関してオリジナルの基本アルゴリズムを開発してきた。本研究課題では、代表者が世界に先駆けて開発した非線形相互作用の最適制御シミュレーションをラマン遷移を伴う分子ダイナミクスに適用する。この手法の更なる拡張を進めると同時に、パルスの伝搬も陽に取り入れる手法の開発を目指した。

特に、化学反応への応用を念頭に置いた場合、パルス伝播の取り込みは重要になる。実際、四塩化炭素およびメタノール溶液において、選択的な振動励起に関する制御実験が報告された。しかし、実験では閉ループ法を用いているために、機構などに関する知見は得られない。そのため、最適制御シミュレーションを適用し、制御機構を明らかにすることが期待されていた。

ただし、本課題開始と前後して、フランス・米国のグループが非線形相互作用を扱う（代表者のアルゴリズムと類似はしているが）別の最適化計算アルゴリズムを報告した。そのため、ラマン遷移を利用する分子ダイナミクス制御をターゲットに機構探索の競争が起きた。

2. 研究の目的

代表者がオリジナル開発した非線形相互作用下での最適制御シミュレーション法を発展・拡張し、最終的に、パルス伝播を組み込んだシミュレーション法を開発する。ただし、背景に記したライバルの出現に伴い、ラマン遷移を伴う分子ダイナミクスの知見獲得に重点を置いた。回転ラマン遷移においては、分子整列・配向制御として、異なった光源の組み合わせの有効性および制御機構を明らかにする。

一方、分子振動ラマン遷移への応用として、高強度パルス誘起の量子干渉シグナル解析を行い、新しいタイプの干渉機構を調べる。同時に、マクスウェル方程式と組み合わせたマクスウェル・リウヴィル方程式の数値解析コードを独自開発しパルス伝播の影響を明らかにする。同位体混合物をターゲットに選び、回転ラマン遷移を利用した波束制御による選択励起・分離機構を明らかにする。

3. 研究の方法

代表者がオリジナル開発した非線形相互作用下での量子最適制御シミュレーション法を拡張する。まず、異なる光源を組み合わせた分子配向制御を考える。反転対象を持たない相互作用として双極子相互作用・超分極率相互作用をとりあげる。更に、実験で使われる光源スペックとして、強度およびエネルギーを陽に指定できる新たなアルゴリズムを開発する。

時間空間制御として、分子内スケールおよび巨視的スケール2つの異なる観点からアプローチする。前者の例として高強度パルス誘起の量子干渉実験シグナルの解析、後者として、CO および N₂（核スピン異性体含む）同位体混合物の選択励起をシミュレーションする。

4. 研究成果

(1) 位相ロック 2色レーザーパルスを用いる CO 分子の配向制御

分子を1方向に揃える整列制御は、最低次の誘起双極子相互作用（反転対称あり）で実現できるため、現在までに種々の制御法が提案され、実験も最適化や応用に興味移っている。一方、分子の向きまで揃える配向制御は、いまだ低い達成度に留まっている。この難問に答えるために、3次の超分極相互作用を利用するスキームの有効性をシミュレーションにより明らかにした。

図1に結果を示す。(a)シミュレーションから求められた最適パルス、(b)整列・配向度合いの時間変化、(c)平均の回転量子数および奇数・偶数の量子数を持った状態の分布の時間変化を示す。これらの数値データを比較することで以下の新規知見を得ることができた。①高い配向度合いを得るためには、プレパルス誘起の分子整列とタイミングを合わせて配向パルスを照射することが重要である。②偶奇状態を等しく励起するパルス強度が重要であり、単に強度を高めると逆に

配向度を低下させてしまう。③2色パルスの強度比が1:1から多少ずれても配向制御はあまり影響を受けない。以上の機構を「分子整列が誘起する高配向状態の生成機構」として提案することができた。今後の実験検証されれば、分子配向の有力な方法になると期待している。

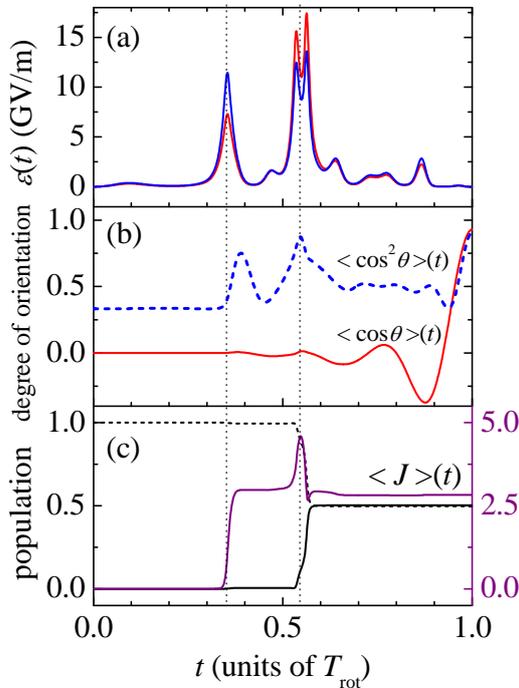


図1: 2色レーザーパルスを用いたCO分子の配向制御に対する最適制御シミュレーション結果(説明は本文参照)。

(2) 1サイクルTHzおよびレーザーパルスを組み合わせたCO分子の配向制御

(本成果は現在, Phys. Rev A 誌に投稿中)

近年の1サイクルTHzパルス光源開発の進歩に伴い、分子配向への応用が興味を持たれている。ただし、十分な配向を実現するには強度が足りないため、レーザーパルスとの組み合わせが期待されている。そこで、我々の最適制御シミュレーションを使い、その有効性を議論することにした。更に、実験で用いられる光源スペックと直接対応させられるように、パルス振幅およびエネルギー(フルエンス)を陽に指定できるようにシミュレーションを拡張した。

成果として、新規アルゴリズムの計算パフォーマンスが実用的であることを示す。具体例として、5KのCO分子に対し、THzパルスのピーク強度を100MV/m、レーザーパルスのフルエンスを4.0J/cm²に設定した場合の収束の様子を図2に示す。なめらかな収束の様子が分かる。

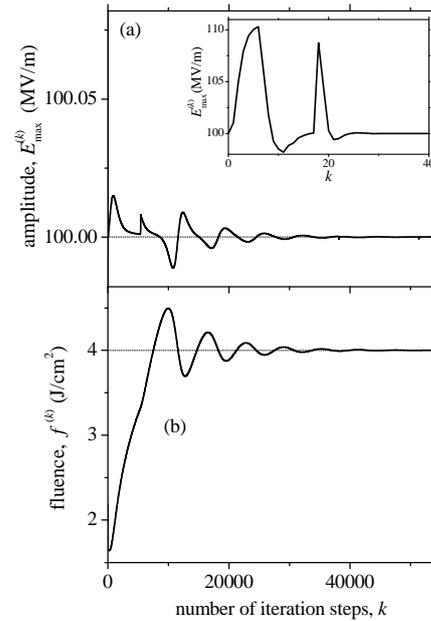


図2: (a) THzピーク強度および(b)レーザーパルス・フルエンスの収束の様子(挿入図は強度の収束の拡大図)

図2からこの新規アルゴリズムの有効性を示すことができた。

制御機構に対する知見として、0K~10Kの温度範囲では、最適レーザーパルスは3つのサブパルスからなることが分かった。我々が提唱している周波数ネットワークの観点から[H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 83, 053410 (2011)], 複数の回転ラマン遷移を誘起するのに必要な最小のサブパルス数であると意味づけられる。

一方、1サイクルTHzパルスは正弦関数に近い形をもち、レーザーパルスとの時間重なりは無視できる。前者は、静電場成分を含まないことを意味しており、共鳴励起を誘起する。半サイクルTHzパルスとレーザーパルスとの組み合わせの先行研究では、両者の重なり的重要性が強調されている。THzパルス形状のわずかな差が制御機構の大きな差として現れる興味深い知見を得ることができた。

本シミュレーションは励起光源のスペックを陽に指定しているため、今後の実験検証や理論解析の重要な参考データになると期待している。更に、1サイクルTHzおよび(非共鳴)レーザーパルスの組み合わせであれば溶液中を伝播も可能である。

(3) 量子干渉シグナルの解析

強レーザー場により誘起される新しいタイプの量子干渉が実験報告された[H. Goto et al. Nat. Phys. 7, 373 (2011)]. この実験は、分子サイズでの時空間制御を示唆するものと考え、本課題の一部として研究に取り組んだ。その結果、波動関数の空間パターン

(量子干渉)が、ラマン散乱により時間パターンとして振動固有状態に転写されていることを明らかにできた。図3に実験シグナルと理論シグナルの一致を示す。

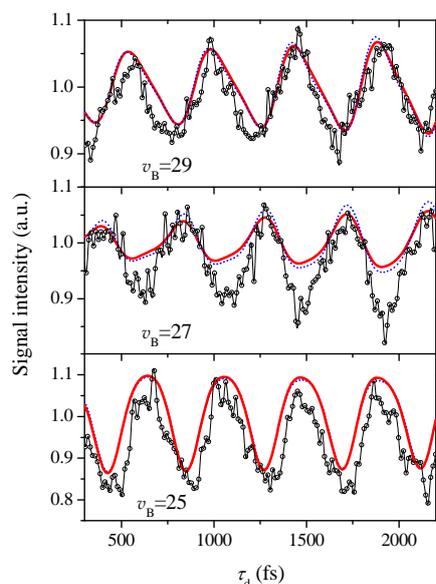


図3：実験シグナル（黒線）と理論シグナル（赤線）の比較。

また、この一致はパルス伝播により、分子アンサンブルの中に重ね合わせ状態が生成することを意味している。すなわち、マクロな時空間制御の実例にもなっている。

(4) 同位体選択的励起とパルス伝播 (成果は現在、投稿準備中)

回転ラマン遷移を同位体混合アンサンブルに適用し、同位体選択的に分子を整列させることを目指した。これは、最近の実験報告 [H. Akagi et al., Appl. Phys. B 109, 75 (2012)] にも対応したシミュレーションである。得られた成果は以下の通りである。質量数が大きな原子を含む分子を整列、他方を反整列させる制御では、単一パルス励起が最適である。ところが制御ターゲットを入れ替えるとパルス列から成る最適解が得られる。このように、インコヒーレントなアンサンブルをコヒーレンスを利用して制御する場合、分子の性質のわずかな差が大きな制御機構の違いとして現れてくることを示すことができた。また、得られた結果は、実験グループに提供し検証してもらう予定である。

次にパルス伝播効果を解析するために、マクスウェル・リウヴィル方程式のコードを独自作成した。数準位系および先行研究の再現を通して動作確認が完了しており。現在、得られた最適パルスが分子アンサンブル中を伝播する際の制御度合いの変化を解析中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Y. Ohtsuki, H. Goto, H. Katsuki, and K. Ohmori, Theoretical/numerical study on strong-laser-induced interference in the B state of I₂, Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有, **16**, 5689-5697 (2014).

DOI:10.1039/c3cp54023e

② K. Nakajima, H. Abe, and Y. Ohtsuki, Optimal control simulation of field-free molecular orientation: Alignment-enhanced molecular orientation, J. Phys. Chem. A 査読有, **116**, 11219-11227 (2012).

DOI: 10.1021/jp3052054

③ H. Abe and Y. Ohtsuki, Development of nonresonant optimal control simulation to include polarization effects of laser pulses, Chem. Phys. 査読有, **400**, 13 (2012).

DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.01025

[学会発表] (計 38 件)

① Y. Ohtsuki, Optimal control simulation with nonlinear interactions: A case study of molecular alignment/orientation as a prerequisite for attoscience, International Workshop on Attoscience: Challenges for Theoretical Research, POSCO International Center in POSTECH, Pohang, Korea, June 24-25 (2013). (招待講演)

② Y. Ohtsuki, Optimal control study on quantum operations under the influence of dissipation, Symposium on Quantum Dissipation and Control, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, Jul. 11 (2012). (招待講演)

③ Y. Ohtsuki, Path integral MD of quasi-free rotational motion of CO doped in a cluster, Matrix2011, University of British Columbia, Vancouver, Canada, Jul. 10-15 (2011). (招待講演)

④ Y. Ohtsuki, Application of nonresonant

optimal control simulation to molecular alignment / orientation, Gordon Research Conference “Quantum Control of Light and Matter”, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA, Jul. 31- Aug. 5 (2011). (招待講演)
他。

〔図書〕(計 1 件)

[1] Y. Ohtsuki and W. Domcke, Laser control of ultrafast dynamics at conical intersections, (Chapter 14) in Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment, Advanced Series in Physical Chemistry vol. 17, pp. 569-600 (World Scientific, Singapore, 2011).
ISBN-13 978-981-4313-44-5

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大槻 幸義 (OHTSUKI, Yuki-yoshi)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40203848