

氏 名 寺 西 慶 哲

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第382号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 時間依存非断熱遷移とその制御の理論的研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 平 田 文 男
教 授 中 村 宏 樹
助 教 授 岡 本 祐 幸
助 教 授 田 原 太 平
教 授 藤 村 勇 一（東北大学）

論文内容の要旨

本研究は、時間依存の非断熱遷移とその制御に関する新しい理論の構築を目指したものである。非断熱遷移は自然界における様々な相変化や状態変化の根本原因をなす基本メカニズムのひとつであり、科学のあらゆる分野で現われる学際的な概念である。従って、非断熱遷移の理論を構築しその知見を深めることは非常に重要であり、しかもそれを制御することは自然界における様々な過程を制御する事を意味し、その意義は大きい。以下、本研究の3つの主要な成果を簡潔に説明する。

(時間依存非断熱遷移の新理論)

系を記述するある変数(断熱変数)がゆっくりと時間変化する場合、その系はその断熱変数を固定して定義される断熱状態に沿って変化していくと考えられる(断熱近似)。しかしながら、断熱変数の変化速度が大きくなるにしたがいこの近似は破綻し始め、断熱状態間の遷移、つまり非断熱遷移が起こるようになる。このような時間依存の非断熱遷移についての研究は60年以上の長い歴史を持ち、2準位直線交差型(2つの透熱エネルギー準位が時間の一次関数で交差)のLandau-Zenerモデルを始めとするいくつかのモデルがその厳密解と共に提唱されてきた。しかしながら、それらのいずれのモデルも2つの準位が互いに接近した交差点を持つ場合や透熱準位曲線が擬交差する場合には成り立たない。本研究では、接近した二つの交差や透熱擬交差を記述する2次式ポテンシャルの交差問題を、最近ZhuとNakamuraによって完成された時間非依存の非断熱遷移の理論に基づいて考察し、その厳密解を求めるとともに簡便な半古典公式を導出する事に成功した。更に、この理論を拡張し、より一般的な様々な問題への適用を可能ならしめた。この理論は複素解析などの複雑な数学を必要としない簡便なものであり、実用上便利で今後の広範囲な応用が期待される。

(非断熱過程の制御)

非断熱遷移確率を0または1に望み通りに操作することができれば、様々な動的過程を自在に制御できることになる。最も単純な方法は、断熱パラメータ(例えば外場の強度)の変化速度を無限小または無限大にするものである。実際、断熱パラメータの変化速度を非常に小さくする断熱追従によって状態遷移を制御しようとする研究は、理論、実験の両面から数多く報告されている。

しかし、このような方法では制御に要する時間が長くなるなど、非常に効率が悪い。我々は、有限の変化速度で非断熱遷移確率を自由に制御することの出来る非常に一般的な理論を構築した。非断熱遷移が断熱パラメータ F のある値 F_x (透熱準位の交差点) の近傍で起こるとして、 F_x を中心に F を振動させると遷移が2度起き、丁度2重スリットの問題のように、1度目と2度目の遷移の間で生じる波の干渉が最終確率に影響を及ぼす。一般に F を n 回振動させると 2^n 回のいろいろな履歴をもった波が干渉し合い最終遷移確率が様々な値を取り得る。本研究では、 F を周期的に振動させた場合の非断熱遷移を理論的に考察し、 F_x での遷移確率が何であっても、 F の振幅と振動の回数を調節することによって最終遷移確率を望みの値(0あるいは1)に制御しうることを示し、その条件を簡便な

式に書き下すことに成功した。さらに振幅と回数だけでなく F の変化速度をも調節することでさらに自由度の高い制御法を確立することが出来る。例として単分子磁性体の磁化反転の問題を取り上げ、この理論の有効性を確認し、多準位問題の制御も可能であることを示した。

非断熱遷移が様々な物理・化学過程の重要な基本メカニズムであることを考えると、本理論は広範囲な分野に適用できる一般的なものであることが期待される。しかも、制御に用いる外場は、磁場、電場、あるいはレーザー場などのどれであってもよい。

(分子過程制御への応用)

最近のレーザー技術の進歩に刺激され、レーザー場による分子過程の制御理論が様々な形で提唱されている(コヒーレント制御、パンプ・ダンプ法、最適制御法、チャープト・パルス法、 π -パルス法、断熱追従法など)。上述の我々の新理論を用いると、これらの中のいくつかを極限の場合として包含する分子過程の新しい制御理論を構築することが出来る。本理論の基本的な考え方は、非断熱遷移を複数回引き起こし、それによって生じる干渉の効果を利用するというものであり、個々の非断熱遷移がどのようなものであっても構わない。つまり、理論体系自身は断熱変数をどう定義するか、またそれをどのように時間変化させるかに対して全く独立であり、それだけ多様な制御法を考えることを可能にしてくれる。レーザー場による分子の振動遷移と異性化反応を例に挙げ、レーザー場の時間変化の様々な様式に応じた多様な制御法を提唱し考察した。

レーザー場の場合には強度と周波数の2つを断熱パラメータとして利用することが出来、それらを時間の関数としてどのように変化させるかでいろいろな型の非断熱遷移を引き起こすことができる。解析解の知られている、Landau-Zener-Stueckelberg(及び2次式)型、Rosen-Zener-Demkov型、指数関数型のそれぞれのモデルに対応する制御法を提案した。また、これらの方法をレーザー強度や周波数の誤差に対する安定性と効率の観点から比較を行ない、レーザーの条件に応じた最適制御法を考察した。その結果を簡単にまとめると次のようになる。

レーザー強度を遷移が起きる時間間隔に互って一定に保つことが出来る場合には、周波数を共鳴の付近で1往復させるのがよく、その場合 π パルスに比べ10分の1弱の強度での制御が可能となる。強度を一定に保つのが困難でパルス型にしか出来ない場合には、振動数もパルス型で変化させるのが良い。この方法でも π パルスに比べて10分の1強の強度での制御が可能となる。周波数を自由に变化させることが出来ない場合には、周波数を共鳴からずれたある一定の値に固定し、強度をパルス型にして2つ用いるのがよい。 π パルスに比べ、約半分の強度での制御が可能となる。また、この方法は、 π パルス法が周波数の小さな時間変動に対して不安定であるのに対して、安定である。

彼らの制御理論は一般的でしかも解析的なものであり、誤差に対する安定性や効率についての定性的な議論も比較的容易にできる。また、多大な計算機の力を要する最適化などの方法とは異なり、数値計算の労力はさほど必要でなく、効率良く物理的意味が明確な制御条件を見つけることが出来る。しかも、一般的に用いられている π パルスに比べ、1桁程度小さいレーザー強度での制御が可能であることは、今後の応用に新しい1頁を開き得るものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、時間依存の非断熱遷移とその制御に関する新しい理論の構築を目指したものである。非断熱遷移は、自然界における様々な相変化や状態変化の根本原因をなす基本メカニズムのひとつであり、科学のあらゆる分野で現れる学際的な概念である。本論文で述べる研究の主要な成果は、以下の3つにまとめられる。

第一の研究において、出願者は「時間依存非断熱遷移」の問題に関して、これまで未解決の問題である「接近した二つの断熱ポテンシャルの交差」や「透熱疑交差」を記述し得る2次式ポテンシャルの交差問題を Zhu-Nakamura の理論に基づき考察し、その厳密解を求めるとともに簡便な半古典公式を導いた。この理論は、複素解析などの複雑な数学を必要としない簡便なものであり、実用上便利で今後の広範な応用が期待される。

「非断熱過程の制御」を問題とする第二の研究においては、外場（断熱パラメタ）を周期的に変化させた場合の非断熱遷移を理論的に考察し、透熱交差点での遷移確率が何であっても、断熱パラメタの振幅と振動の回数を調節することによって、最終遷移確率を望みの値に制御し得る簡便な式を提案した。非断熱遷移が、様々な物理・化学過程の重要な基本メカニズムであることを考えると、本理論は広範な分野に適用できる一般的なものであり、特に、磁場、電場、レーザーなどを分子過程の解析に用いる分子科学においては、非常に有用な理論的指針を与える可能性がある。

第三の研究で、出願者は上記の理論の「分子過程制御」への応用例として、レーザー場による分子の振動遷移と異性化反応をとりあげ、レーザー場の強度と周波数を時間的に変化させて、その時間変化の様々な様式に応じた多様な制御法を提案した。

これらの研究成果は、既報（2編）および投稿中（1編）の論文3編に発表されている。以上のことから、本論文は理論化学の発展に多大な寄与をするものであり、博士論文として十分な内容を有するものであると判定した。

また、口述試験においては、まず、出願者がその学位論文の内容に基づいて、約1時間の研究発表を行い、その後、約1時間の質疑応答を行った。研究発表は高度な内容を噛砕いて、他分野の審査員にもわかりやすいように工夫されており、要領を得たものであった。また、質問に対する応答も的確であり、研究に対する理解の深さを示した。語学力に関しても、発表論文はすべて英語で書かれており、十分な素養を備えていると判断した。以上により、審査委員全員の一致した評価として、出願者が本学の博士（理学）として適格であると判定した。

さらに、公開発表会においては、出願者が所定時間の研究発表を行った後、質疑応答を行った。この中で、出願者が提案した理論の応用例について、実験家からのいくつかのコメントと質問が出されたが、このことは本学位論文が単に基礎研究としてでなく、実用的意味においても価値を有するものであることを示している。