

## 強レーザー場による反応制御における量子ダイナミクス

(北大電子研) ○河合 信之輔, 小松崎 民樹

【序】近年のレーザー技術と最適化アルゴリズムの発展により、レーザーパルス形をうまく設計して化学反応を制御することが可能になってきた。望みの生成物を与えるよう最適化されたレーザーパルスは多くが複雑な形をしているが、本研究ではそれがなぜ反応を促進するのかを理解するため、最近特に遷移状態理論の文脈から研究が進められている力学系理論の手法を用いてレーザー場中の反応ダイナミクスを解析する。任意の時間依存性を持つ外場の効果と系の非線形性および量子効果を全て取り込んだ理論により、反応の進行に対するこれらの効果を議論する。

多くの化学反応のポテンシャル面には、反応物領域と生成物領域の間に鞍点が存在し、反応の障壁として働いている。反応が起こるか否かは、第一にはこの鞍点近傍において障壁を超えることができるかどうかによって決定される。以下では、鞍点付近のダイナミクスを(1)外場無し・調和近似・古典力学の場合、(2)量子効果を入れた場合、(3)さらに外場及び非調和性の影響を考慮した場合の3段階に分けて説明する。

### 【外場無し・調和近似の下での古典力学】

外場が無く、モード間の非線形相互作用も無視できる場合には、基準振動座標( $q_1, q_2, \dots$ )と共役運動量( $p_1, p_2, \dots$ )およびポテンシャルの曲率 $\lambda^2, \omega_\ell^2$ を用いてハミルトニアンは

$H = H_{\text{harmonic}} = \frac{1}{2} p_1^2 - \frac{1}{2} \lambda^2 q_1^2 + \sum_{\ell \geq 2} \left( \frac{1}{2} p_\ell^2 + \frac{1}{2} \omega_\ell^2 q_\ell^2 \right)$ と近似できる。相互作用が無いので

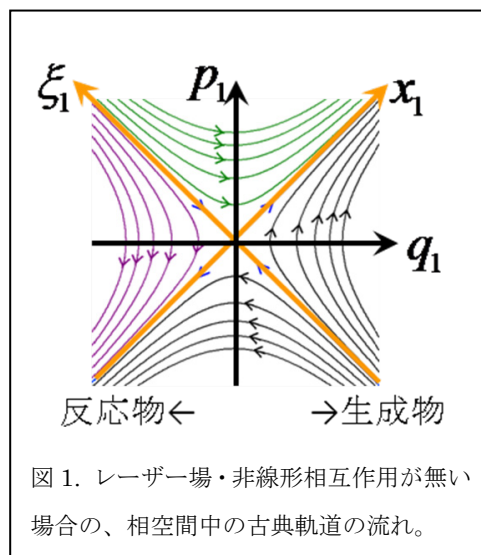
「反応座標方向のエネルギー」 $\frac{1}{2} p_1^2 - \frac{1}{2} \lambda^2 q_1^2$ が保存量となり、古典的には軌道は図1のような双曲線を描く。図の上部が、エネルギーが十分高く反応障壁を超えて反応物側から生成物側に至る軌道に対応する。漸近線に沿った斜め方向の座標

$x_1 = (\lambda q_1 + p_1)/\sqrt{2}$  と  $\xi_1 = (p_1 - \lambda q_1)/\sqrt{2}$  を導入すると、初期条件で  $x_1 > 0$  であれば時刻  $t \rightarrow +\infty$  で生成物側に、 $x_1 < 0$  であれば反応物側に行く事が分かり、 $x_1 = 0$  が反応の境界を与える。

### 【量子力学】

量子力学的には、系の波動関数 $\psi$ に対応する Wigner 分布 $\rho_w(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ を用いて相空間積分

$\int \rho_w(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \Theta(x_1) d\mathbf{q} d\mathbf{p}$  によって反応確率を与えられる。ここで $\Theta(x_1)$ は Heaviside のステップ関数で  $x_1 > 0$  のときに1、 $x_1 < 0$  で0である。古典力学との違いは、1本の軌道を考えることがで



まず相空間に広がった分布  $\rho_w(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  として扱う必要がある事だが、「 $x_1 > 0$  の領域が生成物に至る」という点については古典力学と全く同じである[1]。

### 【レーザー場と非調和性の影響】

レーザー場および非線形相互作用の効果を考慮すると、ハミルトニアンは

$$H = H_{\text{harmonic}} + \sum_m a_m q_1^{m_1} q_2^{m_2} \cdots q_n^{m_n} + \mathcal{E}(t)\mu(\mathbf{q}) + \mathcal{E}(t)^2 \alpha(\mathbf{q}) + \cdots$$

のような形になる。展開係数  $a_m$  はポテンシャルの高次項から来るもので、 $\mathcal{E}(t)$  は電場、 $\mu(\mathbf{q})$  と  $\alpha(\mathbf{q})$

はそれぞれ双極子と分極率である。この場合、モード間の相互作用の存在により  $\frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{2}\lambda^2 q_1^2$

はもはや保存量ではない。本研究では量子標準形理論[2]と呼ばれる理論を時間依存の系に拡張する[3]ことにより、特別な時間依存ユニタリ変換  $\hat{U}$  を構成し、 $\hat{U}\left(\frac{1}{2}\hat{p}_1^2 - \frac{1}{2}\lambda^2\hat{q}_1^2\right)\hat{U}^\dagger$  が

ハミルトニアンと可換になるようにする。このとき  $\hat{H}$  の固有状態と  $\hat{U}\left(\frac{1}{2}\hat{p}_1^2 - \frac{1}{2}\lambda^2\hat{q}_1^2\right)\hat{U}^\dagger$  の固有状態が同じになるので、解析を上記の調和近似の場合と同様にすることができる。 $\Theta(x_1)$  を  $\hat{U}$  の逆変換で戻せばハミルトニアン  $\hat{H}$  に対する反応境界が得られる。

### 【計算例】

計算例として、ポテンシャルが4次多項式で表される1自由度の系について、レーザー場の最適化計算と、標準形理論の計算を行った。得られたレーザー場の下で時間発展させた波動関数の Wigner 分布のスナップショットと、標準形理論で得られた反応境界とを重ねたものを図2に示す。分布が左（反応物側）にあるとき反応境界が左に移動して分布を「迎えに行き」、その後右に移動して分布を生成物側へと「導いている」様子が観察される。

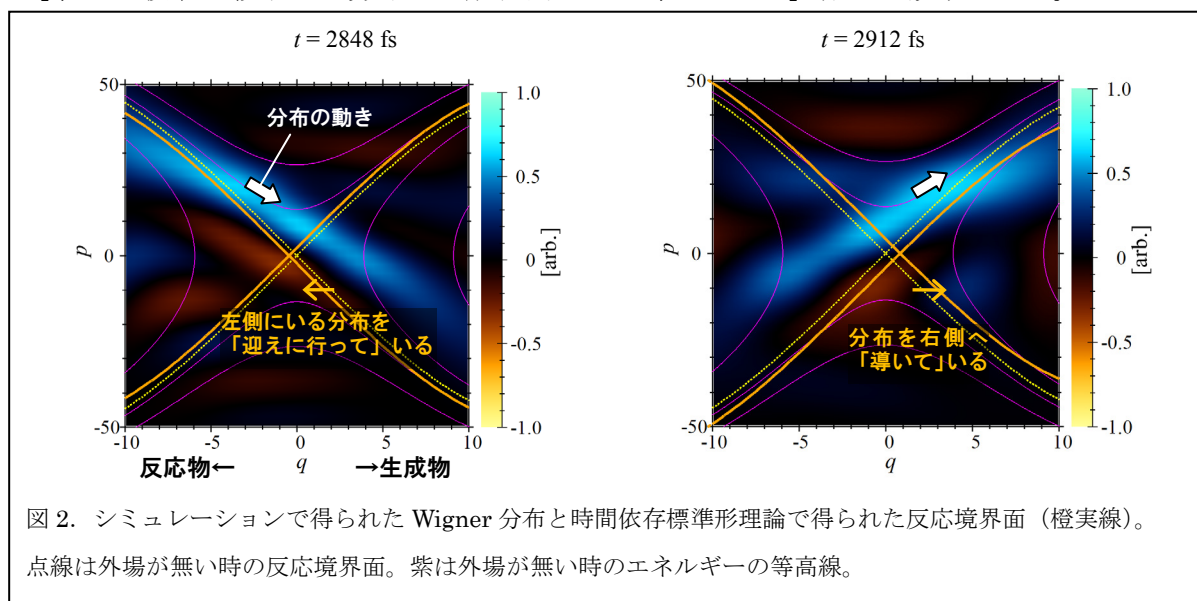


図2. シミュレーションで得られた Wigner 分布と時間依存標準形理論で得られた反応境界面（橙実線）。点線は外場が無い時の反応境界面。紫は外場が無い時のエネルギーの等高線。

[1] N. L. Balazs and A. Voros, *Annal. Phys.*, **199**, 123-140 (1990)

[2] Waalkens *et al.*, *Nonlinearity*, **21**, R1-R118 (2008)

[3] Kawai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 164306 (2007)