

## 非断熱遷移過程を含む異性化反応の量子最適制御

(原子力機構<sup>1</sup>, プリンストン大<sup>2</sup>) 黒崎 譲<sup>1</sup>, Tak-San Ho<sup>2</sup>, Herschel Rabitz<sup>2</sup>

## Optimal quantum control for isomerization including nonadiabatic processes

(JAEA<sup>1</sup>, Princeton Univ.<sup>2</sup>) Yuzuru Kurosaki<sup>1</sup>, Tak-San Ho<sup>2</sup>, Herschel Rabitz<sup>2</sup>

【序】本研究では、交差する2本のポテンシャル曲線上における反応のレーザー場による量子制御について、最適制御理論(optimal control theory, OCT)に基づき考察する。ポテンシャル曲線の交差点付近では非断熱遷移が起り得るが、最近これをレーザー場による dynamic Stark 効果を用いて制御するアイデアが出され、アルカリハライド分子を対象に光解離機構について理論的検討が行われている。ここでは、分子の異性化反応において遷移状態(transition state, TS)近傍での非断熱遷移過程が重要となる場合を考える。例としてオゾン(O<sub>3</sub>)分子の open-ring 異性化を対象とし、open 体を ring 体へ効率的に異性化させるレーザー場を理論的に見出すことを試みる。先に著者ら[1]は同じ系の制御について、基底状態のポテンシャル曲線のみを考えて検討した。その結果、100%近い遷移確率を与える最適レーザー場が得られたものの、その強度はイオン化が懸念されるほど大きなものであった。今回、励起状態のポテンシャル曲線を考慮することで、より強度の小さい最適レーザー場が得られることが期待される。

【計算方法】OCT 計算に用いるため、先に求めた ring 体、TS、open 体、O<sub>2</sub> + O を通る IRC(Intrinsic Reaction Coordinate)[1]上の点で <sup>1</sup>A' 対称性の基底状態から第 4 励起状態までのエネルギーを MRSDCI/aug-cc-pVTZ レベルで計算し、これを元に基底及び第 1 励起状態からなる diabatic モデルポテンシャルを構築した。図 1 に、IRC に沿った diabatic ポテンシャルの対角項( $V_{11}^d, V_{22}^d$ )及び非対角項( $V_{12}^d$ )を示す。図 2 に IRC に沿った diabatic 双極子モーメント  $\mu^d$  の頂角の 2 等分線上への射影値を示す。OCT 計算においては、以下に与えられる汎関数  $J$

$$J = \left| \langle \psi(T) | \Phi \rangle \right|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - 2 \operatorname{Re} \left[ \langle \psi(T) | \Phi \rangle \int_0^T dt \left\langle \chi(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0 - \mu \varepsilon(t)) \right| \psi(t) \right\rangle \right] \quad (1)$$

を考え、これを最大にするレーザー場  $\varepsilon(t)$  を求める。 $\varepsilon(t)$  は直線偏光しているとし、その向きはオ

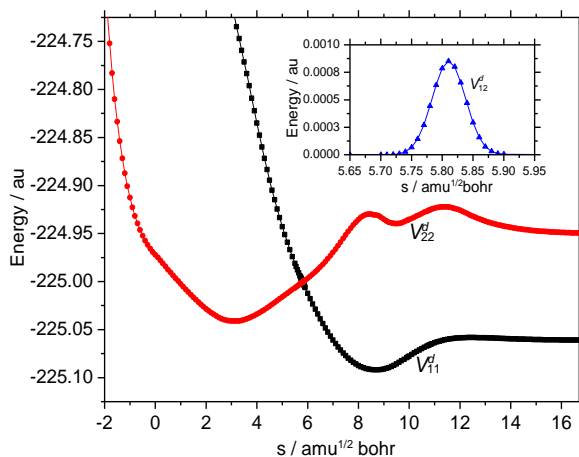


図 1. IRC に沿った diabatic ポテンシャル曲線

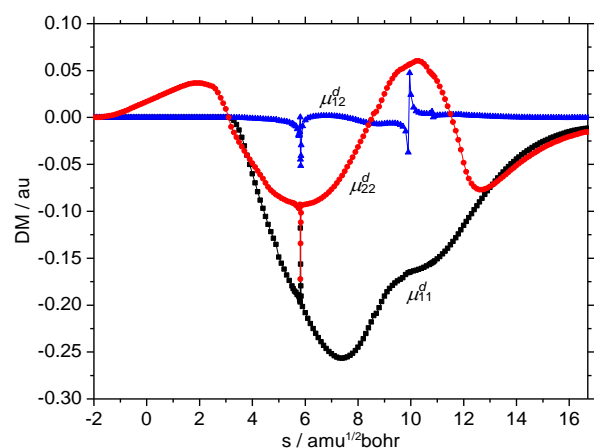


図 2. IRC に沿った diabatic 双極子モーメント

ゾン分子の頂角の2等分線と平行に固定する。式(1)において $\Phi$ は target 状態、すなわち ring 体の振動基底状態を表す。 $\alpha_0$ は正の整数であり、第2項はレーザーのフルエンスを表す。 $\chi(t)$ は Lagrange の未定乗数である。wave packet の時間発展は行列形式の Schrödinger 方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathbf{H} \Psi \quad (2)$$

に従い、 $\Psi = {}^t(\psi_1(t) \psi_2(t))$ である。ここで、 $\psi_1(t)$ 、 $\psi_2(t)$  はそれぞれ wave packet の diabatic ポテンシャル  $V_{11}^d$ 、 $V_{22}^d$  上の成分である。Hamiltonian 行列は

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11}^d - \mu_{11}^d \varepsilon(t) & V_{12}^d - \mu_{12}^d \varepsilon(t) \\ V_{21}^d - \mu_{21}^d \varepsilon(t) & V_{22}^d - \mu_{22}^d \varepsilon(t) \end{pmatrix} \quad (3)$$

と書ける。したがって、この系では2つの diabatic ポテンシャル間の遷移は diabatic coupling と dipole coupling の両方により起こり得る。wave packet の時間発展計算は split-operator 法により行う：

$$\Psi(t + \Delta t) = \exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) \exp(-i\mathbf{T}\Delta t) \exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) \Psi(t) + O(\Delta t^3) \quad (4)$$

ポテンシャル行列  $\mathbf{V}$  は nondiagonal であるが、Broeckhove ら[2]による次の表式

$$\exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) = \exp(-i\nu_0\Delta t/2) \left( \sigma_0 \cos(|\nu|\Delta t/2) - i \frac{\sin(|\nu|\Delta t/2)}{|\nu|} \sum_{i=1}^3 \nu_i \sigma_i \right) \quad (5)$$

により diabatic ポテンシャルを直接用いる。ここで、 $\sigma_i$  は Pauli 行列であり、

$$|\nu| = \left( \sum_{i=1}^3 \nu_i^2 \right)^{1/2}, \quad \nu_0 = \frac{V_{11} + V_{22}}{2}, \quad \nu_1 = V_{12}, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = \frac{V_{11} - V_{22}}{2} \quad (6)$$

【結果】結果の1例として、図3に最適レーザー場、図4にそのスペクトルを示す。このレーザー場は target への遷移確率 0.982 を与える。その振動数は時刻  $t = 20000$  au 付近を境に減少し (図3)、スペクトルは  $\omega = 0.15$  および  $0.01$  hartree 付近に主な成分を持っている (図4)。よって、このレーザー場による異性化の機構は、初期の wave packet がまず基底状態から励起状態に励起され、そこからポテンシャルの坂を下って交差点を経由し最終的に target に至るものであると理解できる。レーザー場の最大振幅は  $0.212$  au であり、基底状態のポテンシャルのみを考慮した場合[1]の2割程度の大きさである。その他の異性化機構や交差点付近のダイナミクスの詳細については当日議論したい。

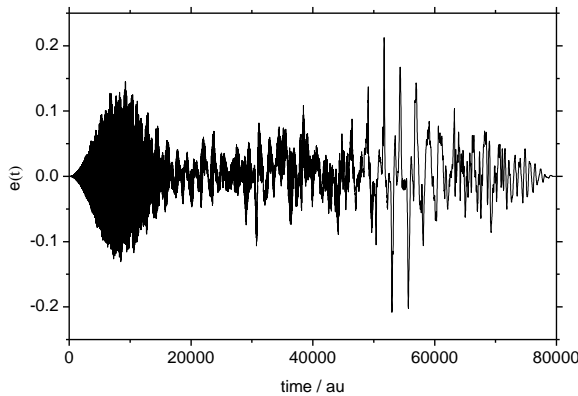


図3. 最適レーザー場

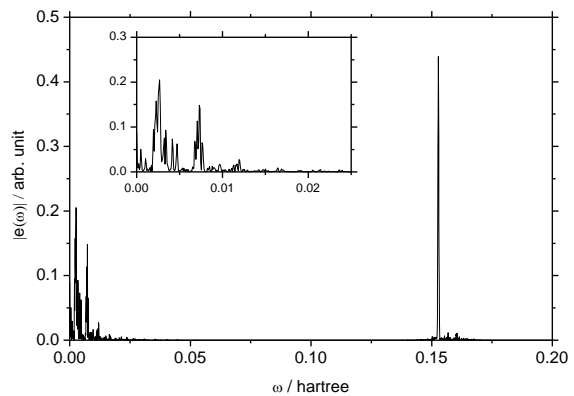


図4. 最適レーザー場のスペクトル

#### 【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki, M. Artamonov, T-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **131**, 044306 (2009).  
 [2] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx, and P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. **174**, 504 (1990).