Dynamic Stark 効果による同位体選択的光解離の量子制御

(原子力機構) 〇黒崎 譲,赤木 浩,横山 啓一

Quantum control of isotope-selective photodissociation based on dynamic Stark effect

(JAEA) OYuzuru Kurosaki, Hiroshi Akagi, Keiichi Yokoyama

【序】近年、Dynamic Stark 効果(DSE)による量子制御法が注目されている[1]。DSE による量子制 御では、レーザー場が化学反応のポテンシャルエネルギー曲線(PEC)をシフトさせる効果を利用す る。レーザー場の振動数により、DSE は共鳴、非共鳴の二つのタイプに分けられるが、一般に非 共鳴タイプがよく用いられる。非共鳴タイプにはさらにラマン極限と dipole 極限の二つの極限が 存在する。ラマン極限では、分子とレーザー場の相互作用はレーザー場の envelope に追従するが、 dipole 極限ではレーザー場の瞬間的な振動に直接追従する。本研究では、dipole 極限における非共 鳴DSE に基づいて、アルカリハライド分子の同位体選択的光解離の新しい量子制御法を提案する。

よく知られているように、アルカリハライド分子の基底及び第一励起Σ状態 PEC は、一方がイ オン結合性で他方が共有結合性であり、途中で交差する。交差点における PEC 間の遷移確率は diabatic 状態を考えた場合、diabatic coupling に強く依存する。過去の理論研究[2,3]により、diabatic coupling は核間距離依存性が大きく、平衡核間距離の付近で最大であり、距離が大きいところで急 激に減少することが予測されている。よって、DSE に基づく PEC シフトが交差点を移動させるこ とで交差点における遷移確率が変化することになる[4,5]。本研究では、この効果を利用してヨウ 化セシウム(CsI)分子の同位体選択的光解離の量子制御を試みる。

【計算方法】CsI 分子の基底及び第一励起 Σ 状態 PEC は、過去に MRSDCI 法により計算したもの [6]を用い、dipole moment matrix を対角化するユニタリー行列により diabatization を行う[2,3]。制 御レーザー場 $\epsilon(t)$ としてシングルサイクルの THz 光:

 $\varepsilon(t) = Es(t)\sin(2\pi t/T) \tag{1}$

 $s(t) = \sin^2(\pi t / T) \tag{2}$

を用いる。ここで、Eはピーク強度、Tは全パルス時間、s(t)は envelope 関数である。これを CsI 分子の同位体混合気体(¹³³CsI と ¹³⁵CsI) に照射することを考える。但し、レーザー照射前に既に同位体分子が逆向きに配向しており、レーザー場の偏光方向と分子軸は平行であると仮定する。レーザー場s(t)存在下での wave packet の時間発展は行列形式の Schrödinger 方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{\Psi} = \mathbf{H}\mathbf{\Psi}$$

に従う。ここで、 $\Psi = {}^{t}(\psi_{1}(t) \psi_{2}(t))$ であり、 $\psi_{1}(t)$ 、 $\psi_{2}(t)$ 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

(3)

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} T_1 & 0\\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}\\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1 & 0\\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11}^d - \mu_{11}^d \varepsilon(t) & V_{12}^d\\ V_{21}^d & V_{22}^d - \mu_{22}^d \varepsilon(t) \end{pmatrix}$$
(4)

となる。すなわち、定義により dipole coupling はゼロであり、二つの diabatic ポテンシャル間の遷 移は diabatic coupling のみにより起こる。wave packet の時間発展計算は split-operator 法により行 う:

 $\Psi(t + \Delta t) = \exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2)\exp(-i\mathbf{T}\Delta t)\exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2)\Psi(t) + O(\Delta t^3)$ (5) ここでは、Broeckhove ら[7]による diabatic ポテンシャルを直接用いる方法を用いる。時間発展の 初期状態として、 V_{11}^{d} の振動基底状態の波動関数を V_{22}^{d} 上にそのまま置いたものを採用する。

【結果と考察】図1に CsI 分子の adiabaic (V_{11}^{a} と V_{22}^{a})および diabatic (V_{11}^{d} と V_{22}^{d})PEC と diabatic coupling (V_{12}^{d})を示す。他のアルカリハライド分子(LiF[2], NaI[3])と同様に、 V_{12}^{d} は平衡核間距離付 近で最大値をとる。図2に V_{11}^{d} および V_{22}^{d} 上の核間距離 35 bohr の点における cumulative flux およ び用いたパルス波形(T = 82682 a.u. (2 ps), $E = 5.0 \times 10^{-3}$ a.u.)を示す。同位体分子の逆向き配向のた め、DSE による基底状態 PEC のシフト方向も逆向きとなる。その結果、 133 CsI が V_{22}^{d} 上で直ちに 解離する一方で 135 CsI がポテンシャル井戸に閉じ込められる状況が一時的に見られ、同位体分子 間で解離に要する時間差が生じる。今回のケースでは、図のように時間差が 2 ピコ秒程度となり、 時間的な wave packet の分離が達成されたといえる。この時間差は、分子軸がレーザー偏光方向に 平行でない場合($\theta = 10^{\circ}, 20^{\circ}, 30^{\circ}$)にも大きく変化しない。



図 1. CsI 分子の adiabaic $(V_{11}^a \geq V_{22}^a)$ および diabatic $(V_{11}^d \geq V_{22}^d)$ PEC と diabatic coupling (V_{12}^d)

図 2. 核間距離 35 bohr における cumulative flux.

- [1] D. Townsend, B. J. Sussman, and A. Stolow, J. Phys. Chem. A 115, 357 (2011).
- [2] H.-J. Werner and W. Meyer, J. Chem Phys. 74, 5802 (1981).
- [3] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, N. Balakrishnan, H. R. Sadeghpour, S. T. Cornett, and M. J. Cavagnero, J. Chem Phys. 113, 1514 (2000).
- [4] S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A 116, 2644 (2012).
- [5] S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 140, 244115 (2014).
- [6] Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. 128, 024301 (2008).
- [7] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx, and P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. 174, 504 (1990).