

1P109

非共鳴動的シュタルク効果による IBr の選択的光解離の最適制御

(東北大院理) ○田代 智大, 吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Optimal control of selective photodissociation of IBr by the non-resonant dynamic stark effect

(Tohoku Univ.) ○Tomohiro Tashiro, Masataka Yoshida, Yukiyo Ohtsuki, Hirohiko Kono

【序】 化学反応では反応物分子同士や触媒との衝突を通し、互いに強い静電場を及ぼし合う。これにより電子の分布変化が誘起され、化学結合は切断され新たな結合が生成する。レーザーパルスを用いれば同程度の制御された強電場を直接分子に印加できる。共鳴パルスを利用する場合、振動数やフランク・コンドン領域などの制限を受ける。一方、非共鳴パルスを用いればこれらの制約を受けないため、分極相互作用を用いて目的の状態を直接制御できる。回転ラマン散乱を利用した分子の整列制御は代表的な応用例である。光化学反応における非断熱遷移に対しては、

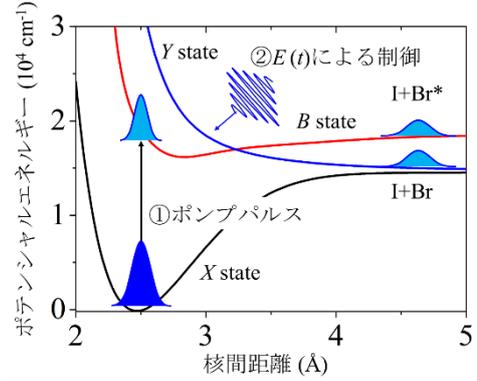


図1 IBr の透熱ポテンシャル曲線

分極相互作用を通して誘起される光誘起ポテンシャル(動的シュタルク効果)による制御が期待される。IBrの選択的光解離を目的に動的シュタルク制御実験[1]が報告されたが、詳細な機構や最適な制御法は明らかになっていない。そこで本研究は、我々が開発した非線形の最適制御シミュレーション[2]を適用し、IBrにおける選択的光解離の最適な制御機構を明らかにする。

【理論】 IBr の光解離を図 1 に示す 3 電子状態(X , B , Y)で記述する。まず①共鳴ポンプパルス $E_{\text{pump}}(t)$ により B 状態に振動波束を生成する。これに②最適な非共鳴レーザーパルス $E(t)$ を照射し、Br または Br^* の一方を選択的に生成する。そこで以下のシュレーディンガー方程式を考える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} H_Y^0 - \frac{\alpha_Y}{2} [E(t)]^2 & V_{YB} & 0 \\ V_{YB} & H_B^0 - \frac{\alpha_B}{2} [E(t)]^2 & -\mu_{BX} E_{\text{pump}}(t) \\ 0 & -\mu_{BX} E_{\text{pump}}(t) & H_X^0 - \frac{\alpha_X}{2} [E(t)]^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_Y(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで H_X^0 , H_B^0 , H_Y^0 は X , B , Y 状態の振動ハミルトニアン, $|\psi_X(t)\rangle$, $|\psi_B(t)\rangle$, $|\psi_Y(t)\rangle$ は各電子状態の振動波束であり、分極率関数 α_X , α_B , α_Y を通して $E(t)$ と相互作用する。また、 μ_{BX} は X - B 状態間の遷移双極子モーメント関数である。

最適なパルスを設定するために目的時刻 t_f における目的汎関数 F を次のように設定する。

$$F = \langle \Psi(t_f) | W | \Psi(t_f) \rangle \quad (2)$$

$$W = \int dr |Dr\rangle w(r) \langle Dr|, D = B \text{ または } Y \quad (3)$$

ここで W はターゲット演算子であり、 $w(r)$ は解離とみなす核間距離を指定する重み関数である。最適なパルスは目的時刻 t_f における B 状態または Y 状態の解離確率を最大にするパルスと定義される。この目的汎関数 F をシュレーディンガー方程式の拘束条件下で変分法を用いて解くことで、次のレーザーパルス設計方程式が導出される。

$$\text{Im} \left\langle \Xi(t) \left| \begin{pmatrix} \alpha_Y & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_B & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_X \end{pmatrix} \right| \Psi(t) \right\rangle E(t) = 0, \quad |\Xi(t)\rangle = \begin{pmatrix} |\xi_Y(t)\rangle \\ |\xi_B(t)\rangle \\ |\xi_X(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (4)$$

ただし、 $|E(t)\rangle$ は(1)式の拘束条件を表すラグランジュ未定乗数である。最適制御シミュレーションでは、レーザーパルス設計方程式を解きながら、系の時間発展をシミュレーションする。目的汎関数 F の値が収束するまで繰り返し計算を行う。なお、系の時間発展はスプリットオペレータ法と拘束フーリエ変換(FFT)を組み合わせることで数値的に計算する。

【結果・解釈】準備評価として、初期時刻 $t = 0$ に B 状態にフランク・コンドン波束が生成したと仮定し、 Br^* と Br の解離を促進する最適パルスと解離確率をそれぞれ求めた(図 2)。目的時刻は $t_f = 1.5$ psに設定した。いずれの場合も最適なパルスは2つのピークを持つパルスとして求められた。

以下に詳細を説明するが、第1パルスは主に波束の速度を増加または減少させ、第2パルスは擬交差点でのポテンシャル間隔を制御すると解釈している。

まず、エーレンフェストの定理(5)式に基づいて、第1パルスによる制御を考える。分極率(図 3b)の勾配が正の領域でパルスが照射されると波束の速度 v は増加し、勾配が負の領域で照射されると波束の速度が減少する。

$$\mu \frac{d}{dt} \langle v \rangle = - \left\langle \frac{\partial V_B}{\partial r} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \frac{d\alpha_B(r)}{dr} \right\rangle [E(t)]^2 \quad (5)$$

ここで μ は IBr の換算質量、 V_B は B 状態のポテンシャルエネルギー、 r は核間距離である。また、Landau-Zener の式によると $B \cdot Y$ 状態間の非断熱遷移の確率は

$$P_{LZ}(B \rightarrow Y) = 1 - \exp \left\{ \frac{-2\pi V_B^2}{\hbar v \partial_r |V_B(r) - V_Y(r)|} \right\} \quad (6)$$

である。つまり波束の速度が増加すると非断熱遷移確率が減少(Br^* が増加)し、波束の速度が減少すると遷移確率が増加(Br が増加)する。よって Br^* への解離促進パルスは分極率の勾配が正の領域($r = 2.8 \text{ \AA}$)に波束があるとき($t = 40 \text{ fs}$)に照射されると解釈できる。また、 Br への解離促進パルスは分極率の勾配が負の領域($r = 3.1 \text{ \AA}$)に波束があるとき($t = 50 \text{ fs}$)に照射される。

一方、後半の高強度のパルスは波束がポテンシャル交差点を通過する前後にそれぞれ照射される。これは動的シュタルク効果による光誘起ポテンシャル(図 3a)を利用して、波束が交差点を通過するタイミングと遷移確率を制御していると考えられる。

X 状態からの共鳴電子遷移を考慮した最適制御シミュレーションの結果と制御機構については当日、報告する。

【参考文献】

- [1] B. J. Sussman *et al.*, *Science* **314**, 278 (2006).
- [2] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

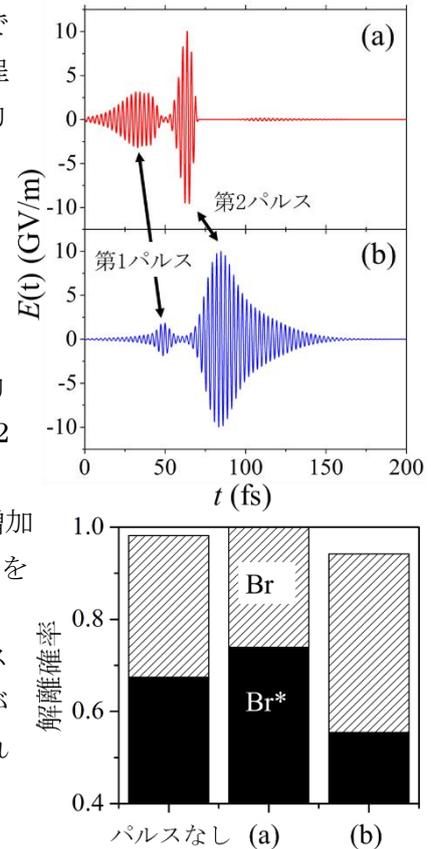


図 2 最適パルスと解離確率(a: Br^* への解離を促進, b: Br への解離を促進)

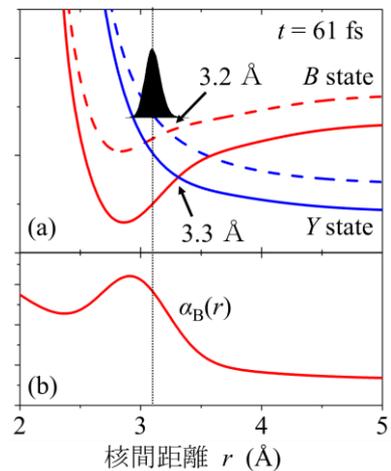


図 3 光誘起ポテンシャル(実線)とパルス照射時の B 状態上の波束の位置(a), および B 状態の分極率関数(b)