

## 異性化反応の量子制御における分子回転の効果

(量子科学技術研究開発機構<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>

## Rotational effects on the quantum control of isomerization

(QST<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】**我々はこれまでにオゾン分子(O<sub>3</sub>)の open-cyclic 異性化について、一次元モデルに基づく量子制御計算に取り組んできた[1-3]。その結果、open 体から cyclic 体への異性化を高効率で実現するパルス(電場)を理論的に予測すると同時に、異性化の重要な反応経路と励起状態が反応制御に与える影響について明らかにしてきた。しかしこれまでの計算では、分子の回転運動は凍結し双極子モーメントとパルスの偏光の向きは平行に固定していた。そこで本研究では分子回転の効果をも sudden approximation により考慮し、回転が制御機構に与える影響について最適制御理論(OCT)に基づき考察する。

**【理論と計算】**sudden approximation はパルスの照射時間内では回転運動は凍結しているとみなす近似である。最低の回転遷移エネルギーの逆数として定義される回転周期は、オゾン分子では非対称コマ分子の回転エネルギー準位よりごく大まかに  $1.8 \times 10^6$  a.u.程度と見積もられる。本研究では下記のように全時間  $T = 80000$  a.u.のパルスを用いるのでこの近似はさほど悪くないと思われる。この近似の下で回転の効果を検討するためにはパルスの偏光方向に対してランダムな向きを持つ分子の混合アンサンブルを考え、このアンサンブル全体に対する制御計算を実施する必要がある。そこで、パルスの偏光方向と分子の双極子モーメントがなす角を  $\theta$  とし、 $N_\theta$ 個のグリッドを置いて  $\theta$  に依存する波束  $\psi(t, \theta)$ ,  $\theta = 2\pi(i-1)/(N_\theta-1)$ ,  $i = 1, \dots, N_\theta$  を考えると、最大化すべき汎関数は

$$J = \frac{\sum_i^{N_\theta} \left| \langle \psi(T, \theta_i) | \Phi \rangle \right|^2 \sin \theta_i}{\sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i} - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - \frac{2}{\sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i} \sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i \operatorname{Re} \left[ \langle \psi(T, \theta_i) | \Phi \rangle \int_0^T dt \left\langle \chi(t, \theta_i) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0 - \cos \theta_i \mu \varepsilon(t)) \right| \psi(t, \theta_i) \right\rangle \right]$$

と書くことができる。 $J$ の第1項は最大化される項で、ターゲット状態 $\Phi$ への sine 関数で重み付けされた遷移確率の和から成る。第2項は最小化される項でパルス $\varepsilon(t)$ のフルエンスを表す。ここで $\alpha_0$ は正の数である。第3項は $\psi$ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件を表す項で、 $\chi(t, \theta)$ は角度に依存する Lagrange 未定乗数である。ここで Re は実部を意味し、 $H_0$ は field-free Hamiltonian、 $\mu$ は双極子モーメントである。 $\psi$ ,  $\chi$ ,  $\varepsilon$ それぞれに関して $\delta J = 0$ の条件より得られる連立方程式を $J$ 値が収束するまで繰り返し解くことで最適パルスを得る。本研究では1次元3状態モデル(図1)を用い、波束の時間発展計算を行列形式に基づき split-operator 法により行う：

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

**【結果と考察】**初期状態を open 体の振動基底状態、ターゲット状態を cyclic 体の振動基底状態とする。また、反応座標上に 256 個のグリッドポイントを置き、全時間  $T = 80000$  a.u. (1.9 ps) に対し時間ステップ数を 8192 とする。OCT 計算では 2 つの収束法(Monotonic convergence, MC; Conjugate gradient, CG)を採用し、MC 法では  $N_\theta = 9$ 、CG 法では  $N_\theta = 13$  とする。主な結果を表 1 に示す。MC 法では収率 0.451 を得たが、最適パルスの最大振幅とフルエンスはそれぞれ 2.852 と 5654.3 a.u. となり極めて大きい。CG 法での収率は 0.171 と小さく、最大振幅とフルエンスは 0.305 と 288.2 a.u. となり MC 法の結果と比較してかなり小さい。アンサンブル中には  $\theta$  が  $\pi/2$  に近くパルスとの相互作用が非常に小さい分子も含まれることから、ある程度大きな収率を得るには必然的にパルス強度が大きくなる。CG 法で得た最適パルスを図 2 に、そのスペクトルを図 3 に示す。最適パルスの前半は振動数が高く、基底状態から励起状態への励起が主なプロセスである。一方後半では、同一状態での振動遷移が主に起こっている。最適パルスのスペクトルははっきりと 2 つのエネルギー領域に分かれている。 $\omega = 0.15$  a.u. 付近の振動数成分は open 体の  $V_{11}$  状態から  $V_{22}$  状態への励起に対応している(図 1 参照)。 $\omega = 0.05$  a.u. 付近の低い振動数成分は  $V_{22}$  上で波束がターゲット状態へ向かう過程での振動遷移に対応している。より詳細な計算結果は当日発表の予定である。

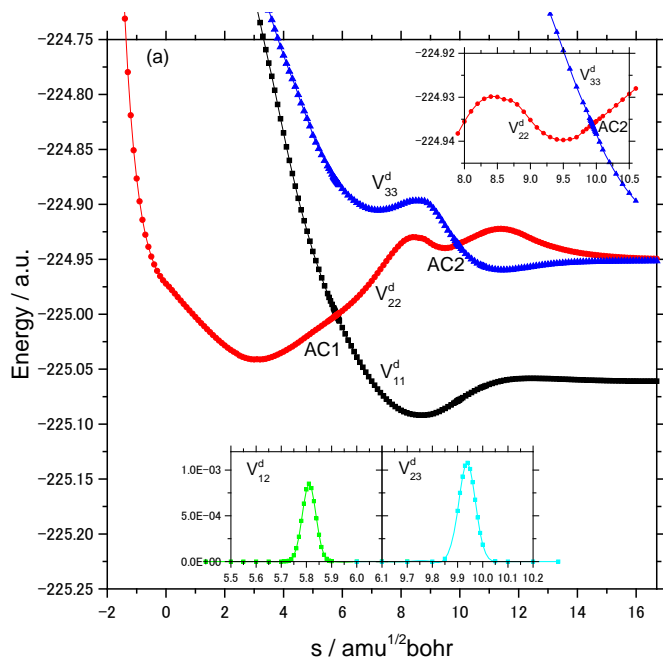


図 1. 1 次元 3 状態モデルポテンシャル

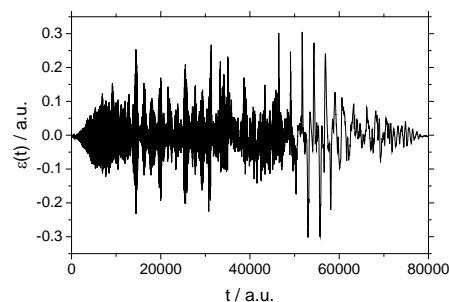


図 2. 最適パルス

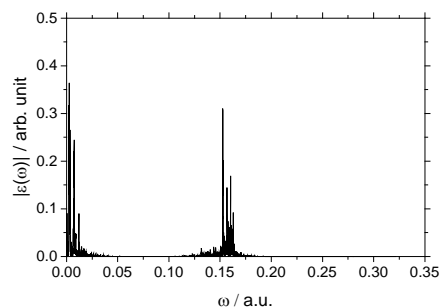


図 3. 最適パルスのスペクトル

表 1. OCT 計算の結果

Results	Method	$\alpha_0$	Max. field amp. /a.u	Fluence/a.u.	Yield
1	MC	0.00005	2.852	5654.3	0.451
2	CG	0.00001	0.305	288.2	0.171

### 【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki, M. Artamonov, T.-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **131**, 044306 (2009).
- [2] Y. Kurosaki, T.-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **140**, 084305 (2014).
- [3] Y. Kurosaki, T.-S. Ho, and H. Rabitz, Chem. Phys. **469**, 115 (2016).