

## 非共鳴レーザーパルス誘起の分極相互作用を用いた IBr光解離の分岐比の最適制御

東北大院・理

○田代 智大, 吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

### Optimal control of the branching ratio of IBr photo-dissociation using the polarizability interaction induced by non-resonant laser pulses

○Tomohiro Tashiro, Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono  
*Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan*

**【Abstract】** Strong non-resonant laser pulses induce large dynamic Stark shifts due to the polarizability interaction in a fs time resolution. As it considerably deforms the potential shapes around the nonadiabatic-transition regions, it can be a control knob to improve the selectivity, product yield and so on. As a case study, the present study aims at controlling the branching ratio of the photo-dissociation products of IBr by the combination of the resonant electronic excitation by a weak pump pulse and the dynamic Stark shift. We design optimal non-resonant laser pulses within the framework of control theory in the presence of fixed gaussian pump pulses with several central frequencies. The numerically designed optimal pulses are composed of three pulses. The first pulse creates a vibrational wave packet in the ground electronic state. The second pulse, which temporally overlaps with the pump pulse, increases the electronic excitation probability. The third pulse shapes the potential curves to improve the selectivity of the target product.

**【序】** 高強度の非共鳴レーザーパルスを用いれば大きな動的シュタルクシフトをフェムト秒の時間の精度で誘起できる。この代表的な応用例として分子の整列制御と光化学反応における生成物の分岐比の制御が挙げられる。特に後者については、分極相互作用を通して  $100\text{ cm}^{-1}$  程度の動的シュタルクシフトを誘起できるため、非断熱遷移の直接の制御が可能となる。また、双極子相互作用を利用する制御と異なり、振動数やフランク・コンドン領域の制限を受けないため、さまざまな分子への適用が期待される。実際に、Sussman 等 [1] はポンプパルスを照射して IBr の光解離を誘起した後、遅延時間が制御された非共鳴の強レーザーパルスを照射することで、解離生成物の分岐比の制御を実証した。しかし、最適な制御法は明らかにされていない。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、詳細な機構や最適な制御法を明らかにする。

**【理論】** IBr の光解離を Fig. 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。次に②最適な非共鳴レーザーパルス  $E(t)$  を照射し、 $\text{Br}$  または  $\text{Br}^*$  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。

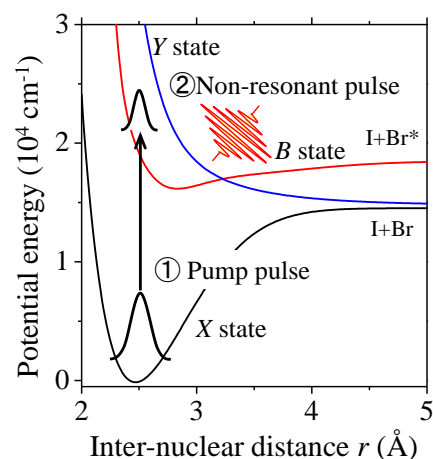


Fig. 1. Diabatic potential curves of IBr

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \left[ H^0 - \mu_{BX} E_{\text{pump}}(t) - \frac{1}{2} \alpha(r) E^2(t) \right] |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

ここで  $H^0$  は分子ハミルトニアン、 $|\Psi(t)\rangle$  は各電子状態での振動波束をまとめて表している。 $\mu_{BX}$  は  $X$ - $B$  状態間の遷移双極子モーメント関数、 $\alpha(r)$  は各電子状態における分極率関数をまとめて表している。最適なパルス  $E(t)$  を設計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。

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

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

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。

$$\text{Im}\langle \Xi(t) | \alpha(r) | \Psi(t) \rangle E(t) = 0 \quad (4)$$

ただし、 $|\Xi(t)\rangle$  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ことで最適なパルスが得られる[2]。なお、系の時間発展はスプリットオペレータ法と高速フーリエ変換(FFT)を組み合わせることで数値的に計算する。

**【結果・考察】** 時刻 200 fs に中心波長 520 nm、半値全幅 30 fs のポンプパルス照射する。このときの最適パルスを Fig. 2 に示す。最適パルスは  $\text{Br}^*$  への解離を促進する場合[Fig. 2(a)]と  $\text{Br}$  への解離を促進する場合[Fig. 2(b)]のいずれにおいても3つのサブパルスから構成される。ポンプパルスによる電子励起の確率を高めるために、最初のパルスは初期状態を振動励起する。2番目のパルスはポンプパルスと同時に照射され、動的シュタルク効果により  $X$ - $B$  状態間のエネルギー差を調整して  $X$  から  $B$  状態への励起確率を高める。3番目のパルスは目的の解離生成物に応じて異なる時刻にあらわれる。 $\text{Br}^*$  への解離を促進する場合、 $B$  状態上の解離波束がポテンシャル交差点を通過する際に照射される。このときポテンシャルの勾配の差を大きくする(Fig. 3)ことで  $B$ - $Y$  遷移を抑制している。また  $\text{Br}$  への解離を促進する場合、波束の中心がポテンシャル交差点を通過した後に照射される。 $B$  状態上の解離波束の運動を追跡して  $B$ - $Y$  遷移を誘起することで、目的の解離確率を高める。

### 【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).

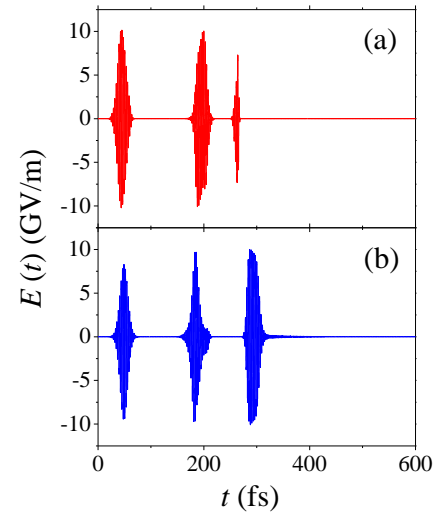


Fig. 2. Optimal pulses that increase (a)  $\text{Br}^*$  product and (b)  $\text{Br}$  product.

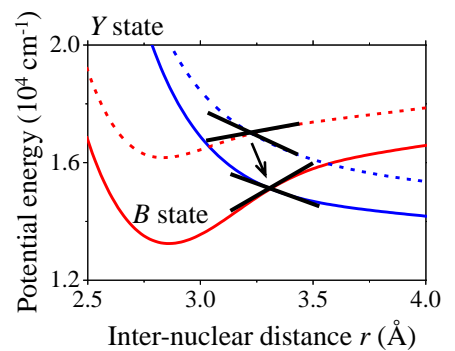


Fig. 3. (solid lines) Potential curves modified by non-resonant laser pulses.