

## 動的シュタルク効果を用いる IBr 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

### Optimal control of IBr photodissociation by dynamic Stark effects

Tomohiro Tashiro, Masataka Yoshida, ○Yukiyoshi Ohtsuki

*Department of Chemistry, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** Nonlinear optimal control simulation is applied to the design of non-resonant laser pulses that manipulate induced-dipole interactions in the IBr photodissociation dynamics. In the presence of pre-determined pump pulses, we show how optimally designed non-resonant pulses enhance the specified dissociation by utilizing the non-resonant dynamic Stark effect as well as Raman transitions. As the optimal non-resonant pulses are composed of several subpulses, we use the pulse-partitioning analyses to clarify the degrees of inter-subpulse cooperation. We show that the subpulses largely cooperate with the pump pulse, where by their irradiation timings are determined.

**【序】** 分子は電荷をもった電子と原子核から構成されるので、すべての化学現象には電氣的な力が背景にある。そのため高強度の電場を印加できれば、化学変化に大きな影響を与えることができる。特に、レーザーパルスは制御された強電場を高い時間分解能で印加できるため、化学反応の操作に適している。近年の超短・高強度レーザーパルスを用いる実験技術の発展により、共鳴遷移を利用するドレストポテンシャルの生成[1, 2]や非共鳴動的シュタルク効果を使ったポテンシャル形状の整形[3]による制御実験が報告されている。前者では、共鳴効果により比較的低い電場強度であっても高い確率で励起を誘起できるものの、光遷移の選択則の制限を受ける。非共鳴パルスを用いた場合、そのような選択則の影響を受けないため、さまざまな反応への応用が期待できる。ただし、共鳴効果がないため、ポテンシャルの形状整形には高強度のレーザーパルスが必要となる。一方、イオン化などを避けるためには、レーザーピーク強度をできるだけ抑えることが望ましい。例えば、数 GV/m 程度に制限すると、 $10 \text{ \AA}^3$  の分極率に対して  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度のシフトが誘起される。このシフトを効果的に利用する観点から、動的シュタルク効果を用いる制御においては、非断熱遷移を伴うダイナミクスがターゲットの一つになっている。実際、無放射過程[4]や光解離[5]などの円錐交差を通じた非断熱遷移ダイナミクスに対し、非共鳴パルスの照射による変化の様子をシミュレーションした報告はある。しかし、これらは時間幅の広いレーザーパルスを仮定しており時間分解能を活用しきれてない。そこで、本研究では IBr の前期解離を場合研究に、最適制御シミュレーションを使って目的の光解離を誘起する非共鳴パルス列を数値設計し、最適な動的シュタルク制御機構を明らかにする[6]。

**【理論】** 中心波長 $\sim 500 \text{ nm}$ の可視光励起により IBr は前期解離を示すことが知られている。非断熱交差はスピン軌道相互作用に由来し、光解離生成物として基底状態の Br と電子励起状態の Br\* が得られる。このダイナミクスは3電子状態モデルで半定量的に再現できることが知られており、本研究でもこのモデルを仮定する。すなわち、IBr はポンパルスにより電子基底  $X$  状態から  $B$  状態への遷移が誘起され、 $B$  状態波

束が電子励起  $Y$  状態との非断熱遷移を經由して光解離する。このポンプパルス励起の条件下で、最適な非共鳴パルスを数値的に設計する。

3 電子状態モデルにおける振動波束の組を波動関数  $|\Psi(t)\rangle$  で表すとシュレーディンガー方程式（透熱描像）は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \mathbf{H}(t) |\Psi(t)\rangle = \begin{bmatrix} H_Y(t) & V_{YB} & 0 \\ V_{BY} & H_B(t) & -\mu_{BX}(r)E_{\text{pump}}(t) \\ 0 & -\mu_{XB}(r)E_{\text{pump}}(t) & H_X(t) \end{bmatrix} |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

となる。非共鳴パルスとの分極相互作用を含む各電子状態の振動ハミルトニアンは

$$H_D(t) = H_D^0 - \frac{1}{2} \alpha_D(r) [E(t)]^2 \quad (D = X, B, Y) \quad (2)$$

と表せる。ここで、 $\alpha_D(r)$  は分極率関数である。IBr  $\rightarrow$  I + Br または IBr  $\rightarrow$  I + Br\* それぞれの解離確率  $P(\text{Br})$ ,  $P(\text{Br}^*)$  を演算子  $W(\text{Br})$ ,  $W(\text{Br}^*)$  の期待値で表す。最適な非共鳴パルスは終時刻  $t_f$  において目的の解離確率を最大にするパルスと定義でき、変分法により数値的に求めることができる[7]。

**【結果と考察】** ポンプパルスに関しては、ポンプ励起後に非断熱遷移が起こるように超短パルスを仮定する。具体的には、十分に強度が低い（励起分布が強度に比例する）半全幅 30 fs のガウスパルスとする。なお、中心波長は 480 nm から 540 nm の間の 6 または 7 通りを仮定して最適制御シミュレーションを行った[6]。

目的の生成物の生成確率を非共鳴パルスを照射しない場合の確率で割った比を Fig. 1 に示す。結果はポンプパルスの中心波長に大きく依存しており、吸収ピークである 504 nm よりも長波長側でだけ制御の効果が顕著になる。これは、非共鳴パルス誘起の動的シュタルクシフトにより電子遷移エネルギーが低下するため、504 nm よりも短波長側では  $B$  状態への励起確率が減少してしまうためである。520 nm よりも長波長側では目的の解離生成物に依らず、ほぼ同様な制御効果が見られる。しかし、最適な非共鳴パルスの構造は両者で大きく異なる。当日は制御機構の詳細および非共鳴パルス間の量子干渉の効果をパルス分割解析法[8]で議論する。

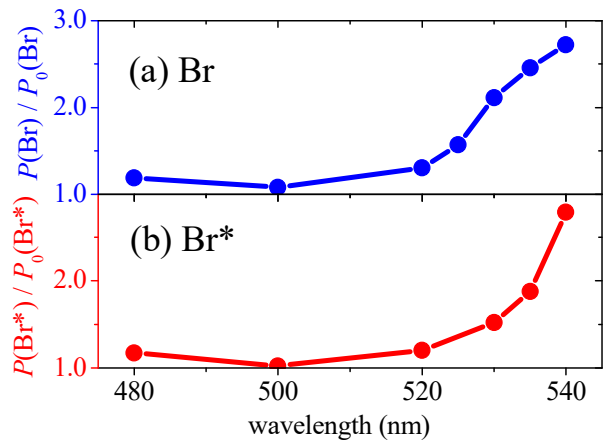


Fig. 1 Optimized dissociation probabilities as a function of pump-pulse wavelength

## 【参考文献】

- [1] M. E. Corrales et al., *Nat. Chem.* **6**, 785 (2014).
- [2] A. Natan et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 143004 (2016).
- [3] B. Sussman, D. Townsend, M. Yu. Ivanov, and A. Stolow, *Science* **314**, 278 (2006).
- [4] M. Sala, M. Saab, B. Lasorne, F. Gatti, and S. Guérin, *J. Chem. Phys.* **140**, 194309 (2014).
- [5] G. W. Richings and G. A. Worth, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11228 (2012).
- [6] T. Tashiro, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, *J. Chem. Phys.* in press (2018).
- [7] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011).
- [8] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, and Y. Ohtsuki, *Mol. Phys.* **115** 1730 (2017).