

3P114 水溶液中におけるヨウ素分子イオンの超高速光解離のレーザー最適制御:
混合量子・古典分子動力学シミュレーション

(東北大院理) 大槻幸義, 西山嘉一, 加藤 毅, 藤村勇一

Laser optimal control of ultrafast photo-dissociation of I_2^- in water:

Mixed quantum/classical molecular dynamics simulation

(Tohoku Univ.) Y. Ohtsuki, Y. Nishiyama, T. Kato, and Y. Fujimura

[序] 量子制御においては, レーザーパルスに含まれる情報を分子波動関数に書き込み(コーディング), 強めあう干渉を利用して目的の状態を高確率で生成する。(副反応は弱めあう干渉により取り除く。) 近年のレーザー技術の進歩に伴い, フェムト秒パルスによる分子ダイナミクス量子制御の有効性を示す実験が多く報告されている。凝縮相においても, 色素の光励起ダイナミクス・配位化合物の光化学反応・溶液におけるパルス伝播・結晶ポリマーの振動ダイナミクス・生体系における分子間エネルギー移動など, 広範囲なダイナミクスに適用されている[1]。

本研究では水溶液中におけるヨウ素分子イオンの光解離波束に着目し, 混合量子・古典分子動力学計算を使った微視的な取り扱いにより, 凝縮相における量子制御の有効性を半定量的的に解析する[2]。溶質・溶媒間の強い相互作用は, パルス照射で生成した解離波束を直ちに(位相)緩和させ, 量子干渉効果を容易に打ち消してしまう[3]。この場合研究を通して, 溶液中での化学反応に対する量子制御の限界も示す。制御シミュレーションには最適制御理論に基づくパルス設計法を用いる[4]。但し, 低強度のパルスを仮定し, 線形応答(弱い場)だけを考慮する[5]。

[理論・計算] 全系を系(ヨウ素分子イオン)と熱浴(溶媒)とに分割する。系の状態は密度演算子 $\rho(t)$ で記述され, 量子リウヴィル運動方程式に従う。ここでは, 2電子状態モデル(基底状態 $|g\rangle +$ 励起状態 $|e\rangle$) で系を近似する。系とレーザーとの相互作用は, 双極子近似・回転波近似を仮定し $V_S^I = -\mu_+ \varepsilon(t) - \mu_- \varepsilon^*(t)$ と表す。レーザー電場は $E(t) = \varepsilon(t) + \varepsilon^*(t)$ である。熱浴との相互作用は, 平均場 V_{SB} で与えられる。一方, 熱浴の時間発展は古典運動方程式で記述する。但し, 量子系が熱浴に及ぼす影響は Hellman-Feynman 力として取り込まれる。

制御目的を表すターゲット演算子を導入する。最適パルスは, できるだけ低いエネルギーで, ターゲット期待値を最大にするように求められる。パルス設計方程式は固有値問題

$$\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{t_f} \Phi(t, \tau) \varepsilon(\tau) = \lambda \varepsilon(t) \quad (1)$$

で与えられる。 t_f は制御時間である。最大固有値を与える固有ベクトルが最適パルスである。ここで分子応答関数 $\Phi(t, \tau)$ は N 個の統計平均として次式で与えられる。

$$\Phi(t, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \Phi^{(k)}(t, \tau) = \text{tr} \{ W U_e^{(k)}(t_f, \tau) \mu_+ U_g^{(k)}(\tau, t) \rho(0) \mu_- U_e^{(k)\dagger}(t_f, t) \} \quad (2)$$

$U_g^{(k)}$, $U_e^{(k)}$ は k 番目のサンプルに対する基底・励起状態の時間発展演算子で, 混合量子・古典計算により計算される。

I_2^- の基底(励起)電子状態は, モースポテンシャル(指数解離ポテンシャル)で近似する。溶媒は, SPC/E モデルで表された 254 個の水分子で, 温度は 300 K とする。(シミュレーションの詳細は文献[2]参照) I_2^- の光解離の量子収率はきわめて低い($\sim 12\%$)ことから, 図1に示すスキームに従い, 古典分子動力学計算を使って解離サンプルを集める。

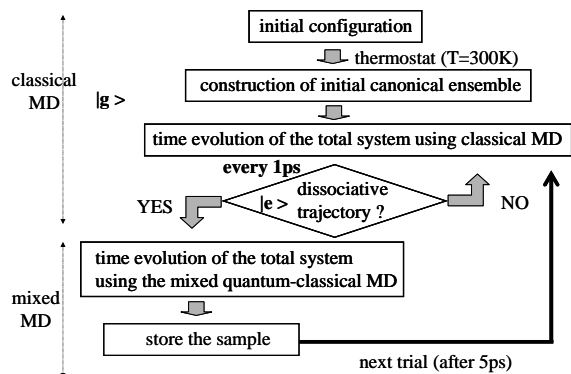


図1 解離アンサンブル作成アルゴリズム

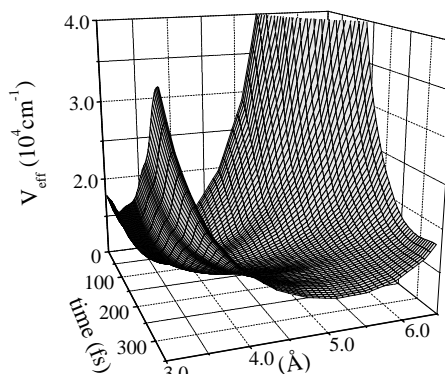


図2 有効解離ポテンシャル [2]

[結果・考察] 最適パルスは統計平均したターゲット期待値を最大にするので、アンサンブル中の代表的な解離サンプルの特徴を強く反映する。そこで、溶媒相互作用を取り入れた統計平均有効解離ポテンシャルを導入する(図2)。初期時刻付近では、一部のサンプルが束縛ポテンシャルを与えることを反映して、有効ポテンシャルも束縛ポテンシャルになっている。しかし、時刻とともにポテンシャル障壁は減少し、ターゲット時刻付近では解離ポテンシャルになっている[2]。核間距離 $R \in [5.0 \text{ \AA}, 5.2 \text{ \AA}]$ への解離波束の局在化をターゲットとした場合の計算例を図3に示す。この核間距離は水和圏内ではあるものの、イオン電荷は一方のフラグメント原子に局在化している。(a)は最適電場、(b)は有効解離ポテンシャルを使って設計された最適電場(ここでは有効最適電場とよぶ)である。(c)には制御達成度(ターゲット領域の分布を励起状態の分布で規格化したもの)が太い実線と破線で表されている。参考のために、Franck-Condon 波束(短パルス励起極限)が与える制御達成度を細い実線で示す。我々が得た結果をまとめると以下ようになる。制御達成度のピーク時の値を比較すると制御パルスは短パルス励起と比較して約2倍大きな達成度を与える。即ち、強い溶質・溶媒相互作用の存在下でも波束の位相制御は有効である。最適パルスと有効最適パルスは、ほぼ同様の制御達成度を与える。図2に示した有効解離ポテンシャルは制御機構の解析に有効である。一方、溶媒和圏を越えた領域に関しては、波束制御は非常に困難であり、新たな制御スキームが必要である。

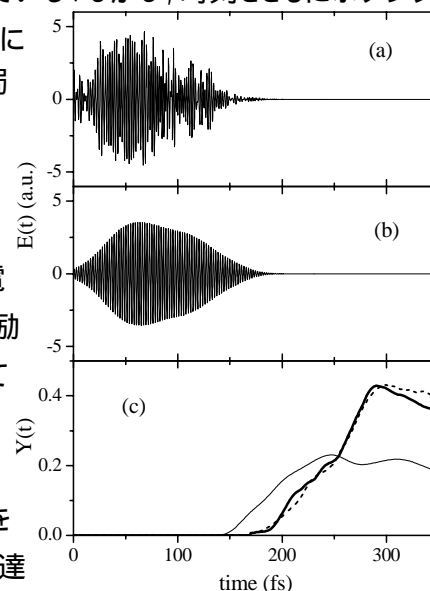


図3 最適パルスと制御達成度 [2]

[参考文献]

- [1] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
- [2] Y. Nishiyama, T. Kato, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* in press (2004).
- [3] Y. Ohtsuki, *J. Chem. Phys.* **119**, 661 (2003); Y. Ohtsuki et al. *Chem. Phys.* **287**, 197 (2003).
- [4] Y. Ohtsuki, G. Turinici, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **120**, 5509 (2004).
- [5] Y.-J. Yan, R. Gillian, R. Whitnell, K. Wilson, S. Mukamel, *J. Phys. Chem.* **97**, 2320 (1993).