

最適制御理論によるオゾン(O₃)の異性化反応の制御

(原子力機構¹, Princeton Univ.²) 黒崎 譲¹, Artamonov Maxim², Ho Tak-San², Rabitz Herschel²

【序】オゾン(O₃)は大気化学において最も重要な分子の1つであり、現在まで非常に多数の研究が行われてきた。近年の理論計算の結果から、オゾンの電子基底状態(¹A')のポテンシャル面上には2つのminimumが存在することが明らかとなっている。1つはglobal minimumであるopen体で、C_{2v}対称性を持ち頂角は約117°であることが知られている。もう1つはcyclic体で、D_{3h}対称性(すなわち正三角形)を持つ。エネルギー的に、cyclic体はopen体よりも約0.050 hartree高く、open体からcyclic体への異性化の経路にはopen体から見て約0.086 hartreeの反応障壁が存在することが予測されている。また、電子基底状態のポテンシャル面上には2つの解離経路が存在し、1つはcyclic体の1つのO原子がC_{2v}対称性の経路に沿って解離しO₂+Oへと至る経路で、もう1つはopen体の端に位置するO原子がC_s対称性の経路に沿って解離し同じくO₂+Oへと至る過程である。前者はエネルギー的に非常に高い経路であることがすでに分かっているので、ここでは無視する。後者はopen体からcyclic体への異性化に競合する経路であり、解離極限O₂+Oはopen体より約0.037 hartree高く、cyclic体より約0.013 hartree低いことが明らかとなっている。このようなポテンシャル面の特徴から、cyclicオゾンは気相中では安定に存在できないため未だ観測されていない。ただし、固体酸化物表面上で観測されたcyclicオゾンに関する報告はある[1]。本研究では、オゾン分子を高効率でopen体からcyclic体へ異性化させるレーザー場を、1次元モデルを用いて最適制御理論(Optimal Control Theory、OCT)に基づき見出すことを目的とする。

【理論計算】Siebert等[2]によりMRCI+Q/cc-pVQZレベルで計算された基底状態のポテンシャルデータを用いて、cyclic体、TS、open体、O₂+Oを通るIRC(Intrinsic Reaction Coordinate、最小エネルギー経路)を求めた。これを図1に示す。図2にはIRCに沿った双極子モーメントの値を示す。ただし、これは頂角の二等分線上へ射影された値である。TS付近で双極子モーメントの値に不連続性が見られるが、これはTSにおいて基底状態と励起状態のポテンシャル面間のavoided crossingがあり、電子状態の性質が入れ替わることによる。これらのデータは、OCT計算において用いられる。

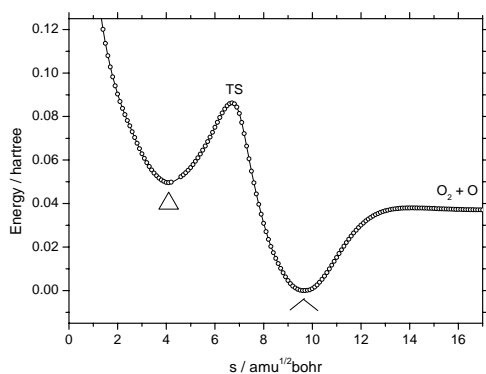


図 1. IRC に沿ったポテンシャルエネルギー

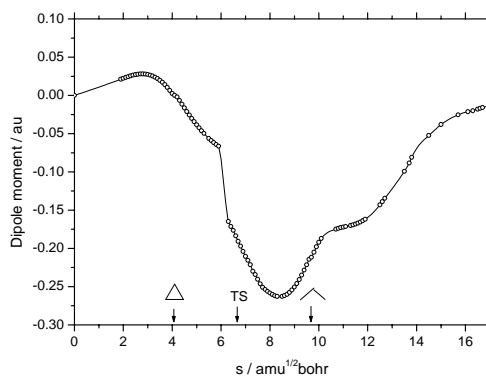


図 2. IRC に沿った双極子モーメント

OCT 計算においては、以下に与えられる汎関数 J [3]

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

を考え、これを最大にする電場 $\varepsilon(t)$ を求める。ここで、 Φ はターゲット状態を表し、今の場合 cyclic 体の振動基底状態である。よって第 1 項は、時刻 0 において open 体の振動基底状態を出発した核波束 $\psi(t)$ が、電場 $\varepsilon(t)$ に導かれて時間 T の後に cyclic 体の振動基底状態に遷移する確率を表す。第 2 項の積分はレーザーのフルエンスを表し、 α_0 は正の整数である。この項はフルエンスの増大を抑える効果がある。第 3 項は核波束 $\psi(t)$ が時間に依存する Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件から加えられたもので、 $\chi(t)$ は Lagrange の未定乗数である。

【結果と考察】結果の 1 例として、図 3 に (a) 最適化された電場、(b) ハミルトニアン の期待値、(c) 位置の期待値、を示す。ここでは、 $T = 40000$ au、 $\alpha_0 = 0.0001$ とし、IRC 上の grid 数を 256、時間ステップ数を 16384 としている。また、電場の方向は頂角の二等分線と平行になるように固定している。ここで最適化された電場による遷移確率は 0.99 とほぼ 1 に近いものであった。図 3a から、 $t = 20000$ au 付近で電場の振幅が急激に増大しており、これとほぼ同時にハミルトニアン の期待値が急激に増加し、また位置の期待値が急激に減少していることが見てとれる。これらのことから、オゾン を open 体から cyclic 体へ効率的に異性化させるためには、短時間の内に反応障壁を越える必要があることが示唆される。これは、競合する $O_2 + O$ への解離の方向へ波束が逃げ去ってしまう前に反応を完了する必要があるためであり、瞬間的に電場の振幅が増大することで系に素早くエネルギーを注入していると解釈できる。もし、遷移確率が 1 ではなく 0.5 程度で妥協するならば、よりフルエンスの小さい電場により、もう少しゆっくりと反応障壁を越えるという機構もあり得る。

【参考文献】

1. R. Plass, K. Egan, C. collazo-Davila, D. Grozea, E. Landree, L. D. Marks, and M. Gajdardziska-Josifovska, Phys. Rev. Lett. **81**, 4891 (1998).
2. R. Siebert, P. Fleurat-Lessard, R. Schinke, M. Bittererová, and S. C. Farantos, J. Chem. Phys. **116**, 9749 (2002).
3. W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998).

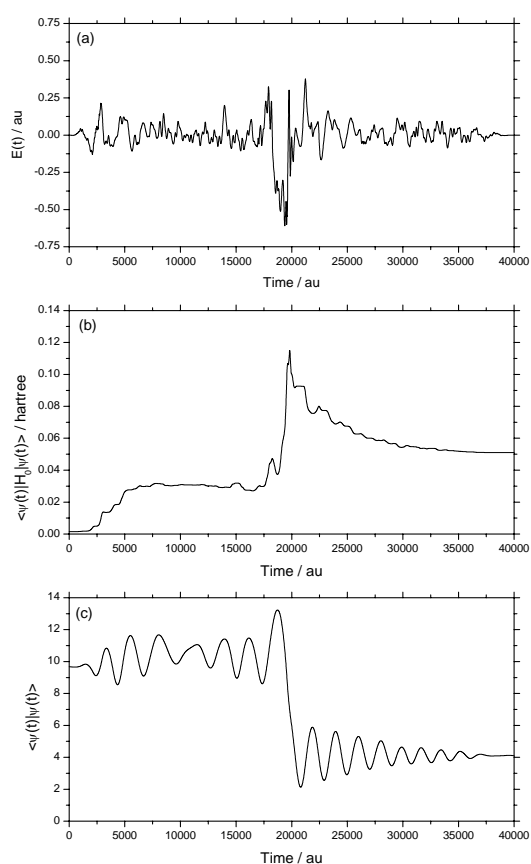


図 3. (a)最適化された電場；(b)ハミルトニアン の期待値；(c)位置の期待値