

化学反応の量子制御における非線形電場効果

(原子力機構¹, プリンストン大²) ○黒崎 譲¹, Tak-San Ho², Herschel Rabitz²

Nonlinear field effects on the quantum control of chemical reactions

(JAEA¹, Princeton Univ.²) ○Yuzuru Kurosaki¹, Tak-San Ho², Herschel Rabitz²

【序】 電場の存在下では、一般に分子の双極子モーメントが誘起される。この効果は特に電場が強い場合に顕著となり、理論計算の際にハミルトニアンに非線形項を加える必要が生じてくる。本研究では、オゾン分子(O₃)の open-cyclic 異性化の量子制御を例として、非線形電場効果の影響を理論的に考察する。よく知られているように、オゾン分子の open 体は global minimum、cyclic 体は local minimum であり、両者を結ぶ反応経路上の遷移状態(TS)において基底状態と第一励起状態のポテンシャル曲線が avoided cross (AC)する。ここでは、基底および第1励起状態の2本のポテンシャル曲線を考慮して、open 体を cyclic 体へ効率的に異性化させるレーザー場を最適制御理論(optimal control theory, OCT)により見出し、非線形電場効果が制御機構に与える影響について考察する。

【計算方法】 異性化のポテンシャル曲線は MRSDCI/aug-cc-pVTZ レベルで計算し、OCT 計算に用いるため基底及び第1励起状態からなる diabatic モデルポテンシャルを構築した[1]。図1に異性化の IRC(Intrinsic Reaction Coordinate)に沿った diabatic ポテンシャルの対角項(V_{11}^d , V_{22}^d)及び非対角項(V_{12}^d)を示す。OCT 計算においては、以下に与えられる汎関数 J :

$$J = |\langle \psi(T) | \Phi \rangle|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - 2 \operatorname{Re} \left[\langle \psi(T) | \Phi \rangle \int_0^T dt \langle \chi(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0 - \mu \varepsilon(t)) | \psi(t) \rangle \right] \quad (1)$$

を考え、これを最大にするレーザー場 $\varepsilon(t)$ を求める。 $\varepsilon(t)$ は直線偏光しているとし、その向きはオゾン分子の頂角の2等分線と平行に固定する。式(1)において Φ は target 状態、すなわち cyclic 体の振動基底状態を表す。第2項はレーザーのフルエンスを表し、 α_0 は正の整数である。第3項の $\chi(t)$ は Lagrange の未定乗数である。電場存在下での分子の誘起双極子モーメントは、summation convention

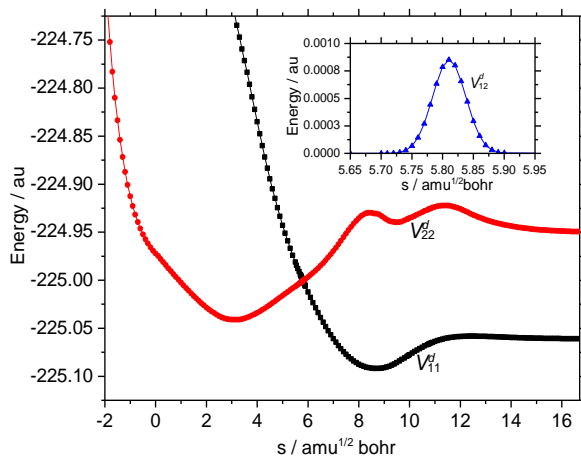


図1. IRCに沿った diabatic ポテンシャル曲線

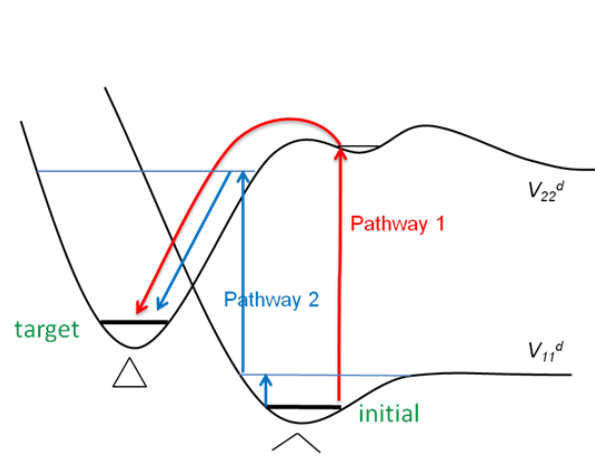


図2. 2つの反応経路

を用いて一般に次のように書ける：

$$\mu_i = \mu_i^0 + (2!)^{-1} \alpha_{ij} \varepsilon_j + (3!)^{-1} \beta_{ijk} \varepsilon_j \varepsilon_k + \dots, \quad i, j, k = x, y, z \quad (2)$$

ここで、 μ_i^0 は永久双極子、 α_{ij} は分極率テンソル、 β_{ij} は超分極率テンソルである。これらの量も MRSDCI/aug-cc-pVTZ レベルで求め、汎関数 J (1式) 中の μ として分極率および超分極率テンソルまで考慮することで非線形効果を取り込んだ。wave packet の時間発展計算は、Broeckhove ら[2] による diabatic ポテンシャルを直接用いる方法に基づき split-operator 法を用いて実行した。

【結果】 図 2 に OCT 計算で検討した 2 つの反応経路(Pathways 1 and 2)を示す。Pathway 1 は、initial 状態にある wave packet がまず V_{22}^d 上の浅い well に励起され、その後 AC 点を經由して最終的に target 状態に至る経路である。一方 Pathway 2 は、wave packet がまず V_{11}^d 上で振動励起され、次に V_{22}^d 上の深い well の高振動励起状態に励起された後、AC 点を經由して target 状態に至る経路である。表 1 に OCT 計算の主な結果を示す。Pathway 1 に対する遷移確率(yield)は Pathway 2 に対するそれより大きく、また Pathway 1 に対する電場強度は Pathway 2 に対するそれより格段に小さい。非線形電場効果は Pathway 1 に対してはほとんど無視できる程度であるが、Pathway 2 に対しては遷移確率を引き上げ、電場強度を下げるという結果を得た。Pathway 2 に対する最適電場のスペクトルを図 3 および 4 に示す。非線形効果が無い場合(図 3)、 V_{11}^d から V_{22}^d への電子励起に対応するスペクトルが $\omega > 0.8$ a.u. の領域で見られるが、同効果を考慮した場合(図 4)、これらのスペクトルは消失し振動数ゼロの成分の寄与が非常に大きくなっている。制御機構の詳細については発表当日議論する。

表 1. OCT 計算の主な結果

pathway	α_0^a	Max. field amp./a.u.	Fluence/a.u.	Yield
No nonlinear field effects ^b				
1	0.0005	0.222	140.4	0.973
2	0.0001	0.774	1318.6	0.637
Nonlinear field effects ^c				
1	0.0005	0.190	134.3	0.975
2	0.00001	0.855	607.1	0.858

^aWeight in the cost function of Eq. (1). ^b $V_{int} = -\mu\varepsilon$ is adopted. ^c $V_{int} = -(\mu\varepsilon + (2!)^{-1}\alpha\varepsilon^2 + (3!)^{-1}\beta\varepsilon^3)$ is adopted.

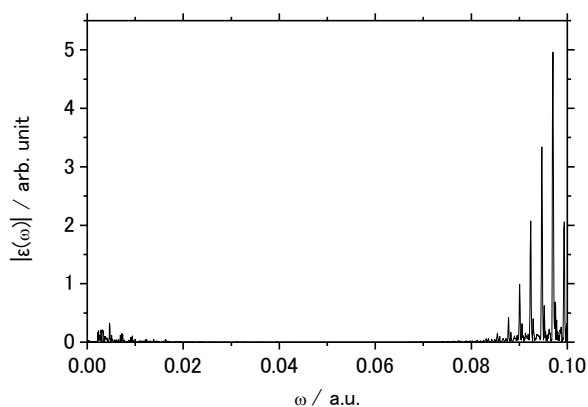


図 3. Pathway 2 に対する最適電場のスペクトル (非線形電場効果無し)

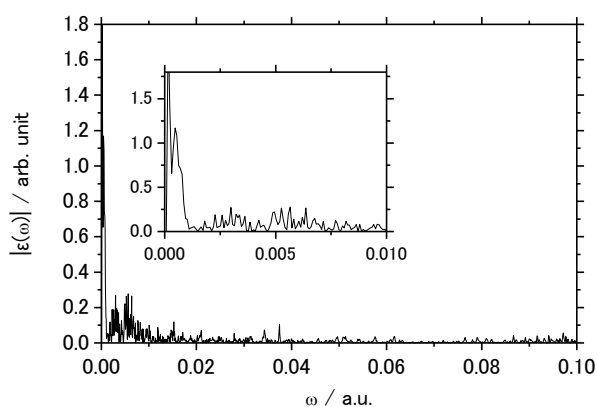


図 4. Pathway 2 に対する最適電場のスペクトル (非線形電場効果有り)

[1] Y. Kurosaki, T-S. Ho, and H. Rabitz, 第 6 回分子科学討論会(2012)東京.

[2] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx, and P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. **174**, 504 (1990).