

強レーザー場による空間分割を利用した
分子内振動緩和過程の抑制と振動ダイナミクスの量子制御

(慶大院・理工) ○菅原道彦

【序】レーザーによる分子振動のコヒーレント量子制御を困難にしている要因として、分子内振動緩和過程の存在が挙げられる。特に、多原子分子における高振動励起状態では、光学的に許容である振動モードから、非線形結合を通して他モードへ振動エネルギーが不可逆に移動する分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational Relaxation = IVR) が顕著である。この過程はインコヒーレントな過程であるため、コヒーレント制御理論を適用しレーザー照射によって直接的に IVR 過程を抑制することは困難である。一方で、我々は一般的な多準位量子系を強いレーザー場を適当な条件で照射することにより、見かけ上『制御対象の量子状態空間』と『その補空間』に分割出来ることを示してきた[1]。この手法を利用すると、分子内振動緩和過程に関与する振動状態空間を強レーザー場照射によって間接的に排除することができる。さらに、分離・孤立化する制御対象空間として少数 (2, 3) 準位系をとることにより、物理描像が明確である π パルス法や誘導ラマン断熱通過法などの既存の制御手法が適用可能となる。

本研究では、IVR 過程を現象論的に考慮したモデル準位系に上述の手法を適用し、実質的な IVR 過程の排除が可能であることを理論的に示す。さらに、具体的分子として SCCl_2 を取り上げ、C-S 伸縮振動モードの IVR 過程の抑制およびその振動ダイナミクスの制御可能性について考察する。

【理論及び結果】取り扱う量子系の時間発展演算子を $\hat{U}(t)$ 、レーザー場を量子化した描像の下での全系のハミルトニアンを \hat{H} とすると、 $\hat{U}(t)$ は時間に依存するシュレディンガー方程式 $(d/dt + i\hat{H})\hat{U}(t) = 0$ を満たす ($\hbar = 1$)。これをラプラス変換するとグリーン関数 $\hat{G}(z)$ の満たす方程式 $(z - \hat{H})\hat{G}(z) = 1$ が得られる。ここで、系を制御対象の P 空間とその補空間である Q 空間に分割し射影演算子法を適用すると、P 空間のグリーン関数 $\tilde{G}(z) \equiv \hat{P}\hat{G}(z)\hat{P}$ の形式解 $\tilde{G}(z) = (z - \tilde{H}(z))^{-1}$ が得られる。但し、

$$\tilde{H}(z) \equiv \hat{P}\hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H}\hat{Q}[\hat{Q}(z - \hat{H})\hat{Q}]^{-1}\hat{Q}\hat{H}\hat{P} \quad (1)$$

である。ここで、 $\tilde{H}(z) \cong H^{(\text{eff})}$ の様に $\tilde{H}(z)$ の z 依存性を近似的に無視できる場合は、P, Q 空間が分割されそれぞれ見かけ上独立な空間として振舞う。この際、P 空間内の時間発展は有効ハミルトニアン $H^{(\text{eff})}$ が与えるシュレディンガー方程式に従う[1]。

図 1 に本研究で取り扱う SOCl_2 分子のエネルギー準位の概略図 (横軸は C-S の結合距離) を示す[2]。電子基底状態 \tilde{X} の上の振動基底状態 $|i\rangle$ (初期状態) から IVR が付随する中間状態 $|m\rangle$ を経て目標状態のローカルモード振動高励起状態 $|f\rangle$ への遷移を考える。今、 $|i\rangle$ と $|m\rangle$ 、 $|m\rangle$ と $|f\rangle$ の間の光学遷移は共鳴からのずれが Δ である定常レーザー場との弱い光学的相互作用、 V_1 及び V_2 、によって引き起こされるとする。さらに、 $|m\rangle$ を制御対象空間から排除するために補助準位として電子励起状態 \tilde{A} 上の振動準位 $|h\rangle$ を導入し、強レーザー場による強い相互作用 Ω で $|m\rangle$ と $|h\rangle$ を結合させる。 $|m\rangle$ から他の振動モードへの IVR 過程を緩和定数 Γ で考慮すると全系のハミルトニアン行列 \mathbf{H} は、レーザー場を量子化した基底系の下で

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & \Delta & V_2 & 0 \\ V_1 & V_2 & -i\Gamma & \Omega \\ 0 & 0 & \Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\Omega \gg V_1, V_2$ の条件下で(1)式中の z は 0 次近似値 $z \cong \Delta$ で置き換えることが可能であり、(1)式より有効ハミルトニアン

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(\text{eff})} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \frac{\Delta}{\Delta(\Delta + i\Gamma) - \Omega^2} \begin{pmatrix} V_1^2 & V_1 V_2 \\ V_1 V_2 & V_2^2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

が得られる。(3)式は、 \mathbf{P} 空間が擬似 2 準位系として取り扱い可能であり、その動力学が $\tilde{\mathbf{H}}^{(\text{eff})}$ に支配されることを意味している。特に、 $\Omega \gg \Delta, \Gamma$ の条件下では Γ 依存性が小さくなるため、 $|m\rangle$ からの IVR 過程が抑制可能であることを示唆している。

【結果】 具体的な計算は SCCl_2 分子の IVR 過程を定量的に表現するために、C-S 伸縮モード（基本振動数 = 1138cm^{-1} ）と結合している 5 種類の振動モードを考慮して計算を行った[2]。光学過程は C-S 伸縮モードのみが許されるとし、中間状態 $|m\rangle$ としては量子数 8 の状態を主成分とする状態を選択した。 $\Delta = 50\text{cm}^{-1}$ 、 $V_1 = V_2 = 30\text{cm}^{-1}$ とし、補助準位 $|h\rangle$ を利用しない条件（ $\Omega = 0\text{cm}^{-1}$ ）において準位分布の時間変化を計算したものが図 2 である。他のモードへの不可逆的な分布の移動、すなわち IVR が起こっており、その時間スケールは数百フェムト秒である。このため、光学過程を通して初期状態 $|i\rangle$ から目標状態 $|f\rangle$ へ分布が遷移しているが、その準位分布は最大でも 45%程度に留まっている。一方で、 $|h\rangle$ と $|m\rangle$ を強レーザー場で強く結合（ $\Omega = 300\text{cm}^{-1}$ ）させた条件下での準位分布の時間変化を図 3 に示す。図 2 と比較すると準位分布の流出がごく少量であり、強レーザー場による空間分割によって IVR 過程が抑制されていることがわかる。また、制御対象である初期準位 $|i\rangle$ と目標準位 $|f\rangle$ が擬似孤立 2 準位系として振舞うため、準位分布の動力学は単一のラビ振動で表現される。これは、この擬似孤立系に対して単純な π パルス制御が可能であることを示唆している。

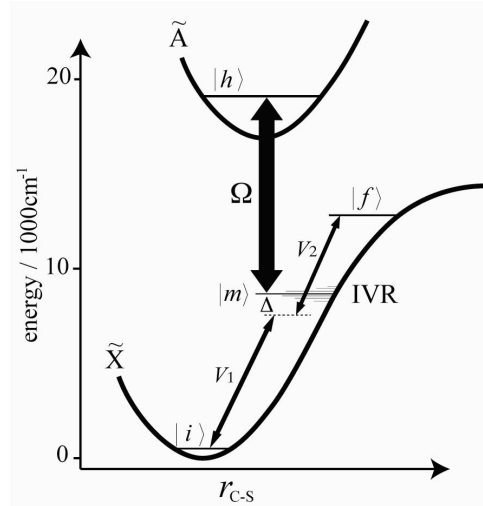


図1 SCCl_2 分子のエネルギーレベルの概略図

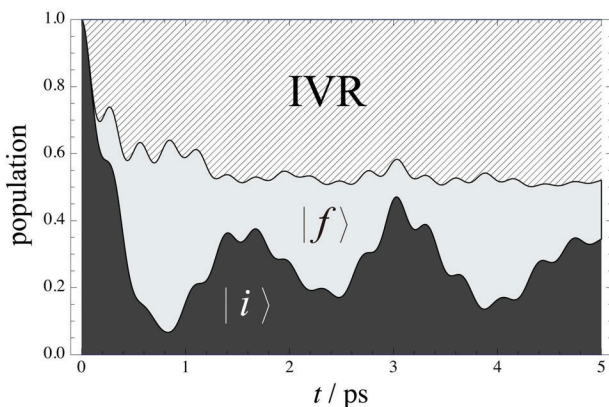


図2 補助準位を使用しない場合の準位分布の時間変化

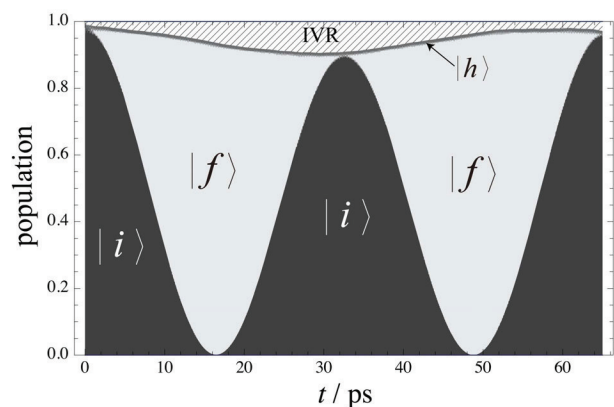


図3 補助準位を使用した場合の準位分布の時間変化

(黒：初期状態、灰色：中間状態、斜線部：IVRによって他のモードに流失した準位分布)

[1] M. Sugawara, J. Chem. Phys., **130**, 094103 (2009).

[2] R. M. Bigwood, M. Gruebele, J. Mol. Struct. (Theochem), **589-590**, 447 (2002).