

【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、光学励起された状態に含まれる多数の固有状態間の干渉に起因する位相緩和によって引き起こされる。レーザーを用いた IVR 抑制・制御に関する研究は、過去にいくつかなされているが、これらのアプローチでは主に IVR 過程そのものを抑制することに焦点が当てられていた。そこで、本研究では IVR 抑制しつつ注目している振動モードに関するダイナミクスの量子制御を可能にする制御法を提示する。また、その手法を IVR 過程を考慮した散逸モデル量子系に適用することにより、その有用性及び特徴を明らかにする。

【理論】図1のようなモデル準位系を考える。初期状態 $|i\rangle$ と中間状態 $|m\rangle$ 、終状態 $|f\rangle$ と $|m\rangle$ の間の光学遷移は光学的相互作用、 V_1 及び V_2 によって引き起こされるとする。中間状態に関する IVR の理論的なモデルとしては、 $|m\rangle$ が等間隔 ε で分布しているバックグラウンド準位と等しい強度 v で結合しているとする Bixon-Jortner (BJ)モデル[1]を $|i\rangle$

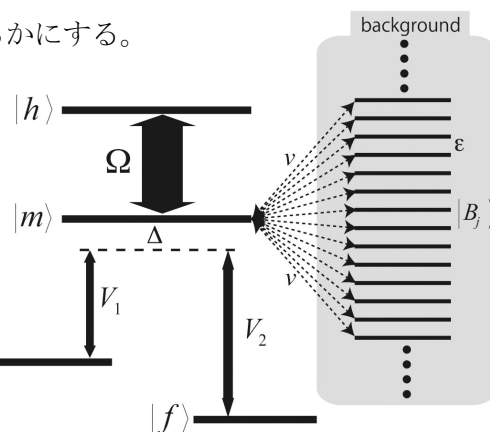


図1 BJモデルを用いたIVRモデル系の準位図

と表される。但し、ここで \hat{H}_0 はレーザー場が存在しないときの分子系のハミルトニアン、 \hat{V} は双極子モーメント演算子、 $u(t)$ が外部レーザー場である。本研究では、IVR抑制・振動量子制御法として以下に挙げる2種類の方法の適用を試みた。

(1) 局所制御理論

中間状態 $|m\rangle$ は分子系の固有状態の線形結合で表される非定常状態である。そこで、ある目標時刻 t_f で系をIVRが抑制された状態である $|m\rangle$ に移行させるために、制御の基準としての評価関数 $y(t) = \langle \hat{W}(t) \rangle \equiv \langle \Psi(t) | \hat{W}(t) | \Psi(t) \rangle$ を導入する。但し、 $\hat{W}(t)$ は運動方程式 $d\hat{W}(t)/dt = i[\hat{W}(t), \hat{H}_0]$ 、及び終条件 $\hat{W}(t_f) = |m\rangle\langle m|$ を満たしている。 $y(t)$ の単調増加を保証するレーザー場は局所制御理論より $u(t) = A_0 \text{Im} \langle W(t) \hat{V} \rangle$ と与えられる。この様にして設計されたレーザー場を照射することにより、目標時刻 t_f において状態 $|m\rangle$ に系を誘導することが可能となる。

(2) 強レーザー場による空間分割

IVR過程を制御対象空間 ($|i\rangle$, $|f\rangle$) の動力学から実質的に排除するために補助準位 $|h\rangle$ を導入する。強度の大きい定常レーザー場 (相互作用 $\Omega \gg V_1, V_2$) を照射し $|m\rangle$ と $|h\rangle$ を結合させる

とともに、 V_1 及び V_2 のレーザー場に対して共鳴からのずれを共通のパラメータ Δ として設定することにより、 $|i\rangle$ と $|f\rangle$ の動力学は有効ハミルトニアン

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

で記述される[2]。ここで、 Γ は IVR 過程によって状態 $|m\rangle$ に付随する緩和定数に対応している。(2)式は、中間状態が系の動力学から実質的に排除され $|i\rangle$ 及び $|f\rangle$ が擬似孤立2準位系として振る舞うことを示している。特に、 $\Omega \gg \Delta, \Gamma$ の条件下では相対的に Γ 依存性が小さいと近似できるため、状態 $|m\rangle$ からの IVR 過程が抑制される。

【結果】BJ モデル系のパラメータを $\nu = 0.01$ 、 $\varepsilon = 0.01$ とし、 $V_1 = V_2 = 0.05$ の共鳴 ($\Delta = 0$) 定常レーザー場を照射した場合の準位分布の時間変化を図2に示す。初期状態 $|i\rangle$ から光学励起を通して状態 $|f\rangle$ へ分布が遷移しているが、バックグラウンド状態への不可逆的な分布の移動、すなわち IVR が起こっており状態 $|f\rangle$ の収率は 25%程度に留まっている。そこで、局所制御理論を用いて系が終時刻で状態 $|m\rangle$ に到達する様にレーザー場を設計し、そのときの準位分布の時間発展を計算したものが図3である。終時刻において、目標状態である $|m\rangle$ と 40%程の重なりが実現されており、この時刻で図1と比較すると IVR による分布の流出が抑制されている。しかし、準位分布が $|m\rangle$ に固定されてしまうため終状態 $|f\rangle$ の収率はやはり 25%程度に留まった。そこで、補助準位 $|h\rangle$ を導入し $|m\rangle$ と強レーザー場で強く結合 ($\Omega=1$) させ空間分割の制御描像を適用した。この条件下での準位分布の時間変化を図4に示す。図3と同様に準位分布の流出がごく少量であり IVR 過程が抑制されていることがわかる。また、中間準位 $|m\rangle$ に準位分布が固定されないため、状態 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への分布の 100%移動 (π パルス制御法等の適用) が可能であることを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. Bixon and J. Jortner, J. Chem. Phys., **48**, 715 (1968).
 [2] M. Sugawara, J. Chem. Phys., **130**, 094103 (2009).

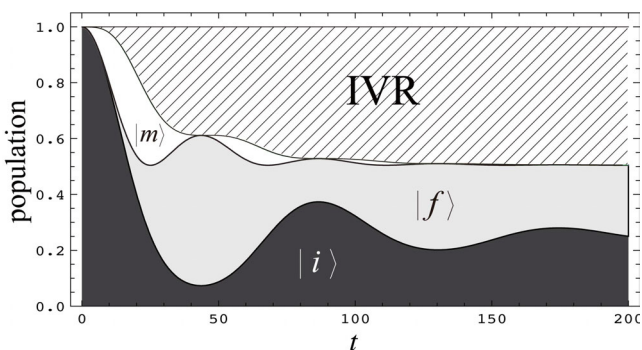


図2 2色定常レーザー場の下での準位分布の時間発展 (黒：初期状態、灰色：中間状態、斜線部：IVRによって他のモードに流失した準位分布)

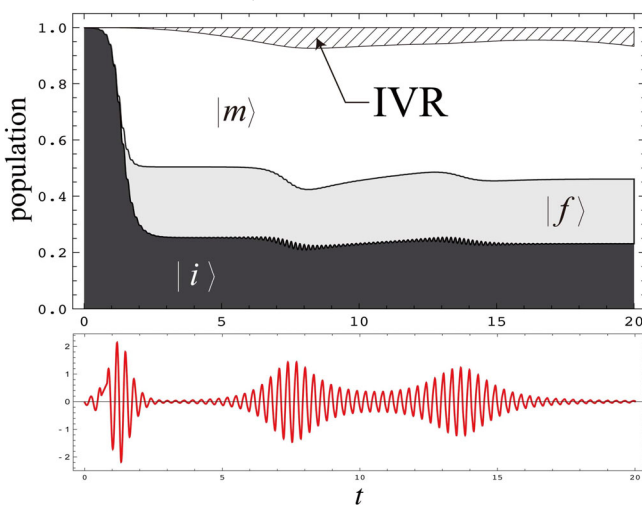


図3 局所制御レーザー場及び準位分布の時間発展

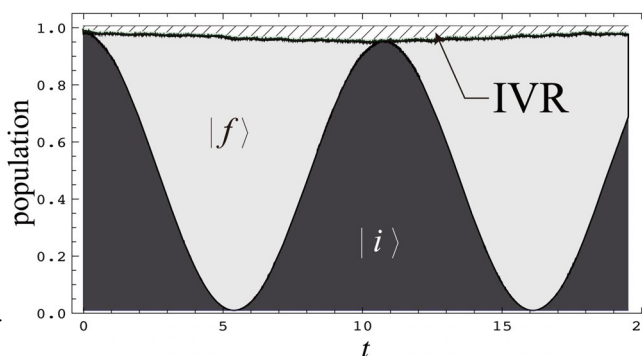


図4 補助準位を使用した場合の準位分布の時間発展