4P117

最適化レーザーパルスシークエンスによる分子振動位相緩和の制御

（慶大院・理工）○菅原道彦

【序】レーザーによる多原子分子の振動量子制御を困難にしている要因として、分子内振動エネルギー再分配（Intramolecular Vibrational Relaxation = IVR）に代表される分子内振動緩和の存在が挙げられる。本研究では、IVR の初期過程が振動固有状態間の干渉による位相緩和に起因していることを考慮し、レーザーパルスの可干渉性を利用した位相関係の回復を透して振動緩和過程の抑制を試みる。この際、2 準位系動力学の解釈に使用されるブロッホベクトルモデルを多準位系に拡張し、フォトンエコーや核磁気共鳴法におけるパルスシークエンスによる位相回復手法の描像を適用する。

【理論】図 1 の様な Bixon-Jortner (BJ)モデル準位系を考える。初期状態$|i\rangle$と光学遷移が許容である中間状態$|m\rangle$がレーザー場$u(t)$と結合している。一方、中間状態$|m\rangle$は等間隔εで分布しているバックグラウンド準位$\{|B_j\rangle\}$と等しい強度vで結合しており、これによって振動緩和が引き起こされる。全系のハミルトニアン$\hat{H}$は双極子相互作用近似の下で

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_{BG}+\hat{W}+\hat{V}(t) \qquad (1)$$

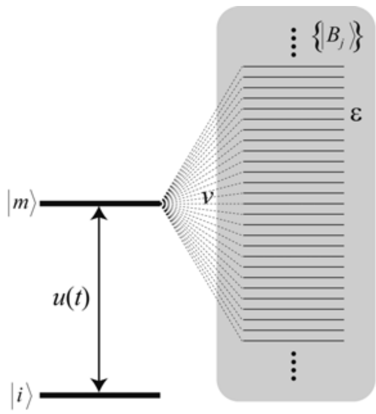

図 1　Bixon-Jortner モデル準位系

と与えられる。ここで、$\hat{H}_0$、$\hat{H}_{BG}$、$\hat{W}$、$\hat{V}(t)$は、系、バックグラウンド準位$\{|B_j\rangle\}$、系と$\{|B_j\rangle\}$との相互作用、$|i\rangle \Leftrightarrow |m\rangle$間の光学過程の相互作用（$\mu_{gm}$は双極子モーメント）にそれぞれ対応しており、$\hat{H}_0=\hbar\omega|g\rangle\langle g|$、$\hat{H}_{BG}=\sum_j E_j|B_j\rangle\langle B_j|$、$W=v\sum_j\left(|m\rangle\langle B_j|+\text{h.c.}\right)$、$V(t)=u(t)\left(\mu_{gm}|g\rangle\langle m|+\text{h.c.}\right)$である。また、エネルギーの基準点を$|m\rangle$の固有エネルギーにとり、$u(t)$は$|i\rangle \Leftrightarrow |m\rangle$遷移に共鳴する様に$u(t)=u_0\cos[\omega t+\delta]$（初期位相：$\delta$）と設定している。本研究では、相互作用表示のシュレディンガー方程式

$$\frac{d}{dt}\left|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle=-\frac{i}{\hbar}\left(H_{BG}+\tilde{W}+\tilde{V}(t)\right)\left|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle \qquad (2)$$

を取り扱う。ここで、$\left|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle=e^{i\hbar\hat{H}_0/t}\left|\Psi(t)\right\rangle$、$\tilde{V}(t)=e^{+i\hbar\hat{H}_0/t}V(t)e^{-i\hbar\hat{H}_0/t}$、$\tilde{W}(t)=e^{+i\hbar\hat{H}_0/t}\hat{W}e^{-i\hbar\hat{H}_0/t}$である。この変換は角振動数$\omega$で回転する回転座標系への移行に対応している。また、回転波近似を適用すると$\tilde{V}(t)$、$\tilde{W}(t)$は時間依存しない形$\tilde{V}$、$\tilde{W}$に変形される。そこで、パルス照射中は$\tilde{V}\gg\hat{W}$を仮定し$\tilde{V}$を対角化する様に基底変換を行った後、$\tilde{W}$による時間発展を 1 次摂動として取り込むことにより照射中の時間発展演算子$\tilde{U}_{\text{opt}}(t,\delta)$の解析的表現を得る。一方、パルス間（$\tilde{V}=0$）における時間発展演算子$\tilde{U}_{\text{free}}(t)$は、$\tilde{W}$を対角化するユニタリー変換$\Lambda=X^{\dagger}\tilde{W}X$を用いて、$\tilde{U}_{\text{free}}(t)=X\exp[-i\Lambda t]X^{\dagger}$と与えられる。以上より、$n$ 個のパルスからなるパルスシークエンス照射下における系の時間発展演算子$\tilde{U}^{(n)}_{\text{seq}}(t)$を、$\tilde{U}^{(n)}_{\text{seq}}(t)=\tilde{U}_{\text{free}}(t')\prod_{i=1}^{n}\tilde{U}_{\text{free}}(\tau^{(i,i-1)})\tilde{U}_{\text{opt}}(\Delta t^{(i)},\delta^{(i)})$と求めることが出来る。ここで、$\Delta t^{(i)},\delta^{(i)}$は i 番目のパルスのパルス持続時間及び初期位相、$\tau^{(i+1,i)}$は$i-1$番目と i 番目のパルスの間の時間間隔を表し、時刻 t は$t=t'+\sum_{i=1}^{n}\Delta t^{(i)}+\sum_{i=1}^{n-1}\tau^{(i+1,i)}$で定義される。初期状態$|i\rangle$にパルスシークエンスを

照射した後の系の状態は$\left|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle \equiv \tilde{U}^{(n)}_{\mathrm{seq}}(t)\left|i\right\rangle$で与えられるため、任意の目標状態$\left|f\right\rangle$との差$\left|\delta\tilde{\Psi}\right\rangle \equiv \left|f\right\rangle - \left|\tilde{\Psi}\right\rangle$を関数$I(t',\cdots\tau^{(i,i-1)},\Delta t^{(i)}\cdots) = \left\langle\delta\tilde{\Psi}\middle|\delta\tilde{\Psi}\right\rangle \ge 0$で評価し、$I$を最小化することによりパルスシークエンスのパラメータ$(t',\cdots\tau^{(i,i-1)},\Delta t^{(i)}\cdots)$の最適化が可能となる。

【結果】BJ モデル系のパラメータを$v=0.01$、$\varepsilon=0.01$、$\alpha=0.0$、光学過程の相互作用強度を$u_0\mu_{ge}=1$とした。今、$\tilde{W}$を対角化して得られる分子固有状態$\left\{\left|\phi_j\right\rangle\right\}$を用いて$\left|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle = a\left|i\right\rangle + \sum_j c_j(t)\left|\phi_j\right\rangle$と表す。この時、$b=\sqrt{1-a^2}$、$\alpha_j=\arg[a_j]$、$\beta_j=\arg[c_j]$を用いて、$j$番目のブロッホベクトル$\mathbf{B}_j$を$\mathbf{B}_j=\left(ab\cos[\alpha-\beta_i],-ab\sin[\alpha-\beta_i],(a^2-b^2)/2\right)$と定義する。この定義によると状態$\left|i\right\rangle$は$Z$軸方向の単位ベクトル$(0,0,1)$の集合に対応し、$\left|i\right\rangle$に$\pi/2$パルスを照射することによって生成する重ね合わせ状態$\left|f\right\rangle \equiv \left(\left|i\right\rangle + \left|m\right\rangle\right)/\sqrt{2}$は$(0,-1,0)$の集合として表現される（図 2(a)参照)。この状態$\left|f\right\rangle$は状態$\left|m\right\rangle$に起因する位相緩和を伴い、準位分布は$\pi/2$パルス照射後時間と共にバックグラウンド状態へ流出する（図 2(b'))。この過程は、ブロッホベクトル$\left\{\mathbf{B}_j\right\}$が$XY$平面上に扇状に広がることに対応する（図 2(b)）。そこで、この状態にパルスシークエンスを適用し重ね合わせ状態$\left|f\right\rangle$（図 2(a)）を再生させることを試みた。パルスシークエンスとしては、互いに逆位相である２つのパルスをパルス長p、パルス間隔fで照射し、その後t'だけ時間発展させる描像、すなわち$\tilde{U}_{\mathrm{free}}(t')\tilde{U}_{\mathrm{opt}}(p,0)\tilde{U}_{\mathrm{free}}(f)\tilde{U}_{\mathrm{opt}}(p,\pi)$を採用した。$I(t',p,f)$の値が最小になる様に、パルスシークエンスのパラメータを決定したところ、$t'=0.777834$、$f=2.31516$、$p=0.10548$となった。図 2(c')~(f')にパルスシークエンス照射中の準位分布、図 2(c)~(f)にブロッホベクトルの時間発展を示す。図 2(c')でブロッホベクトルの集合は北半球を最初の$\pi/2$パルス照射の時とは逆の方向に運動する。パルス間の時間fの間に扇状に広がったブロッホベクトルは、一旦収束し再度扇状に開く（図 2(d'))。この後、パルス長pの照射によって再度北半球を移動してXY 平面上に集められたブロッホベクトルは、t'だけ時間発展することにより再び収束し目標状態の$\left|f\right\rangle$にほぼ到達している。対応する準位分布も、$\left|i\right\rangle$と$\left|m\right\rangle$が 50％ずつ含まれる状態にほぼ回復している（図 2(f')の終時刻参照）。

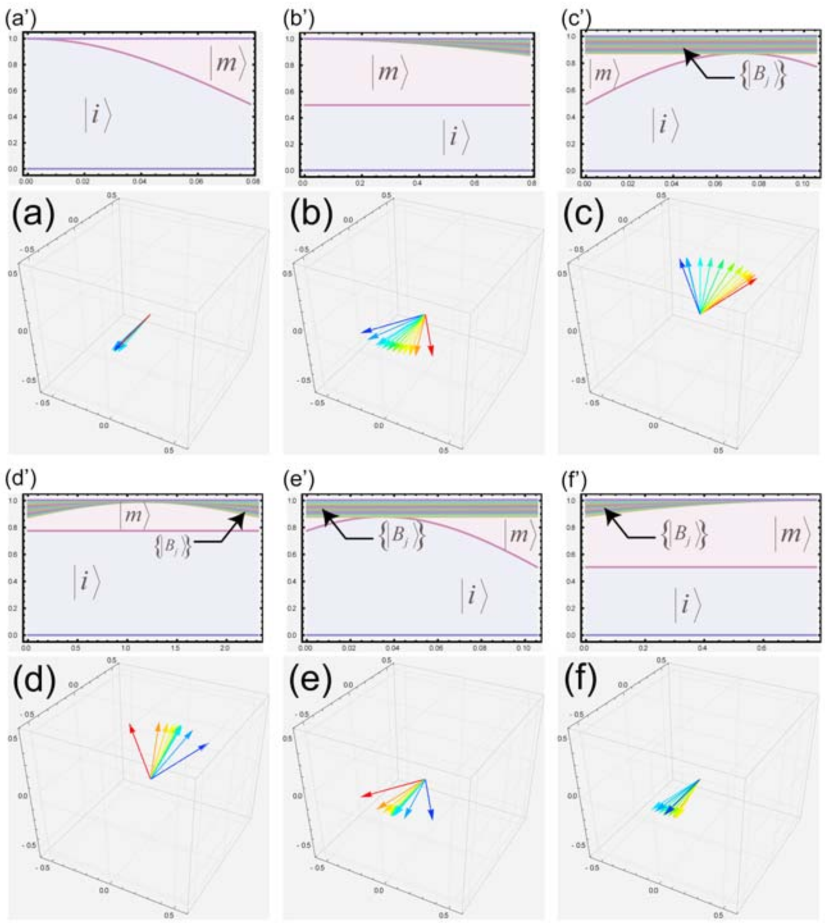

図２　初期状態$\left|i\right\rangle$に順番に以下の演算子(a')～(f')を演算した場合（パルスシークエンス照射下）での準位分布、ブロッホベクトルの時間変化： (a') $\tilde{U}_{\mathrm{opt}}(\pi/2,0)$, (b') $\tilde{U}_{\mathrm{free}}(\pi/4)$, (c') $\tilde{U}_{\mathrm{opt}}(p,\pi)$, (d') $\tilde{U}_{\mathrm{free}}(f)$, (e') $\tilde{U}_{\mathrm{opt}}(p,0)$, (f') $\tilde{U}_{\mathrm{free}}(t')$：(a)~ (f)は各時間発展の終時刻でのブロッホベクトル