

誘導断熱ラマン通過法による連続状態を経由する状態遷移のシミュレーション(金沢大院自然¹・金沢大理²) 伊藤智哉¹, 杉森公一¹, 小谷公子², 長尾秀実¹, 西川清¹**【序】**

ピコ秒やフェムト秒のレーザーパルスが開発され、化学反応を制御する目的で、特定の状態への選択的な遷移の実現をめざし、パルス法、チャープパルス法、最適化制御法(OCT)、誘導ラマン断熱通過(STIRAP)法[1]などの方法が提案されてきた。パルス法は、磁気共鳴法(NMR など)で既に広範に使われている。パルス面積が π となる光の照射により、状態を完全に反転させる。チャープパルス法は、入射波の振動数を時間的に変調させることで、pump パルスと dump パルスを 1 つのパルスの中で実現し、目的状態へ高効率で遷移させる。OCT は、ある時間に目標の状態が最大になるように最適化法に基づきパルス波形を求める方法である。この方法は一般にパルスの形が大変複雑になることが多いが、高効率な遷移の観点からは理論的には興味ある方法である。

STIRAP 法は 2 つのパルスを用いるが、パルス法と異なりパルス順序が反対で、パルス間の時間的な重なりが大きく、パルス面積も π パルスよりもかなり大きいことが特徴である。この方法はレーザーパルスの波形、重なり、強度などのパラメータの依存性が小さく、照射するパルスが多少変わっても高効率かつ選択的な遷移が可能あり、実際の実験では有効であると思われる。離散的な 3 準位からなる分子系において完全なポピュレーション遷移の実現には非常に有効であり、中間状態をほとんど介在させないという利点をもった方法です。これらの方法により、特定の高振動励起状態への励起、水素結合系におけるプロトンの運動制御、光学異性体やシス トランス幾何異性体の転換、分子モータへの適用などにより興味ある結果が得られている[2]。

分子系では核の振動・回転による自由度が現れ、分子の励起状態においては、その状態密度が大きくなり準連続的な状態が存在する。さらに、イオン化や解離状態に対応した連続状態も存在する。これまで我々は STIRAP 法を分子の多準位系を取り扱えるように拡張し興味ある結果を得てきたが、これらの取り扱いでは完全な離散的状態を取り扱ってきた。本研究では STIRAP 法における中間状態として準連続的な状態や連続状態を採れるように一般化する。離散準位が密にある系ではたくさんの中間状態を介した STIRAP 法の経路が考えられ、目標とする状態の生成に対する各経路からの干渉効果の詳細を調べる。また、2 原子分子等における解離状態を Morse 振動子の連続状態で表し、連続状態を介する STIRAP 法のシミュレーションを試みる。レーザー光を使った分子系の様々な光制御法において、離散的準位だけでなく、このような準離散的状態や連続状態を使うことが今後のさらなる可能性を広げることが期待できる。

【理論】

系のハミルトニアン H は、非摂動ハミルトニアン H_0 と相互作用部分 $V(t)$ より $H = H_0 + V(t)$ と表される。 $V(t)$ は電気双極子近似のもとで $V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$ と表される。ここで、 $\boldsymbol{\mu}$ は電気双極子モーメント、 $\mathbf{E}(t)$ は外部電場を表す。レーザー光と分子系の相互作用

は時間に依存したシュレディンガー方程式によって記述できる。

波動関数 $\Psi(t)$ は系の固有関数の重ね合わせによって $\Psi(t) = \sum C_n(t)\Psi_n(t)$ と表せる。ここで、 $C_n(t)$ は各固有状態の振幅を表し、 $|C_n(t)|^2$ は各固有状態の存在確率であり、 $\sum |C_n(t)|^2 = 1$ として規格化されている。時間依存する相互作用部分を

$$V_{mn}(t) = -\sum_n \langle m | \mu | n \rangle E(t) \exp\left(-\frac{i\omega_{mn}t}{\hbar}\right) \quad (1)$$

と置くと、シュレディンガー方程式は最終的に

$$i\hbar \frac{dC(t)}{dt} = V(t)C(t) \quad (2)$$

となる。ここで $\langle m | \mu | n \rangle$ は、状態 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ 間の遷移双極子モーメントで、 ω_{mn} は、状態 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ 間のエネルギー差を表す。

式(1)と(2)において、重ね合わせの状態として、初期状態、中間状態、目的状態をとる。中間状態としていくつかの準離散的な状態を考えて、目的状態のポピュレーション遷移の機構を解明するシミュレーションを行う。

【計算方法】

本研究では、下図に示すように、中間状態として密な離散準位のモデルと Morse 振動子の連続状態をとるモデルを考え、レーザーパラメータや準連続状態間のエネルギー差()を変化させて、STIRAP シミュレーションを行う。

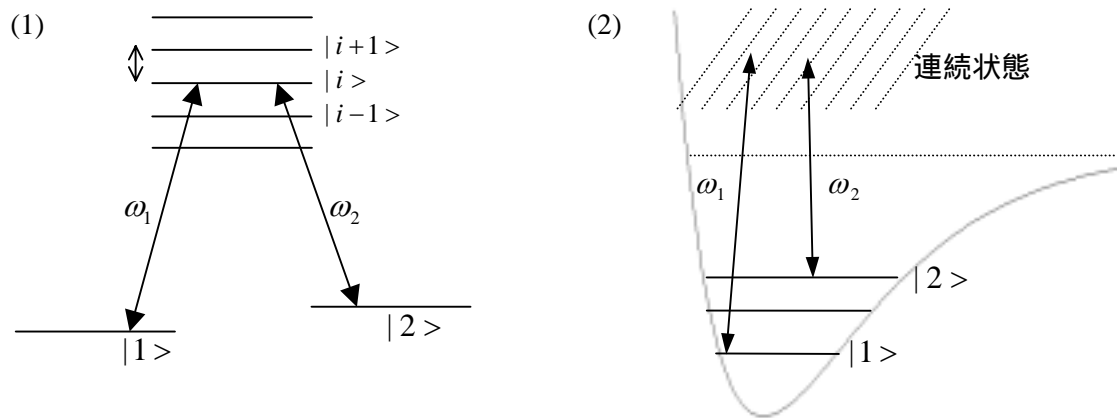


図 準連続状態モデル(1)と連続状態(Morse 振動子)モデル(2).

モデル中の $|1\rangle$ と $|2\rangle$ は初期状態および目的状態を表し、 ω_1 と ω_2 は照射する光の角振動数を表す。

【参考文献】

- [1]U. Gaubatz, P. Rudecke, S. Schimann, K. Bergmann, J. Chem. Phys. **92**, 5363(1990).
K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, Rev. Modern Phys. **70**, 1003(1998).
N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. **52**, 763(2001).
- [2]Y. Ohta, T. Yoshimoto, K. Nishikawa, Nonlinear Opt. **26**, 137(2000).
K. Nishikawa, Y. Ohta, T. Yoshimoto, T. Saito, K. Nishi, H. Nagao, J. Mol. Structure **615**, 13(2002).