



4.21 レーザー場による分子の動力学過程制御の理論的研究

**Theoretical Study for Controlling Molecular Dynamics by
Laser Field**

横山啓一、寺西慶哲、森林健悟、James Koga、黒崎譲、鈴木慎悟、福田祐仁、白井稔三

日本原子力研究所 関西研究所 光量子科学研究センター

〒619-0215 京都府相楽郡木津町梅美台 8-1

長屋州宣、藤崎弘士、中村宏樹

岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

**Keiichi Yokoyama, Yoshiaki Teranishi, Kengo Moribayashi, James Koga, Yuzuru Kurosaki,
Shingo Suzuki, Yuji Fukuda, Toshizo Shirai**

Advanced Photon Research Center, Kansai Research Establishment,

Japan Atomic Energy Research Institute

8-1 Umemidai Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto 619-0215 Japan

Kuninobu Nagaya, Hiroshi Fujisaki, Hiroki Nakamura

Institute for Molecular Science

Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

In this study, we study control of atomic and molecular processes by laser fields. Combination of theory of nonadiabatic transition and Floquet formalism provides several new schemes of laser control. Examples shown here are, (1) One-photon and two photon selective excitation of atoms, and (2) Selective dissociation of HI molecule. Numerical calculations are made to examine the efficiency and robustness.

**Keywords: Quantum control, Non-adiabatic transition, Quadratic chirp, Selective excitation,
Selective dissociation**

1. はじめに

非断熱遷移は、様々な原子分子過程で重要な役割を果たしており、例えば、時間依存の外場によって誘起された量子過程は、外場のパラメータを固定した断熱状態間の非断熱遷移として捉えることができる。つまり、非断熱遷移の制御に関する議論は、様々な原子分子過程の制御(量子制御)を可能にし、また、量子制御に対する一般的な知見を与えることが期待される。

一方、定常レーザー中での量子過程は、ハミルトニアンをFloquet表現で表すことで、定常状態と同様の取り扱いができる。即ち、Floquet理論と非断熱遷移理論を組み合わせれば、非定常レーザー場中での量子過程を、Floquet状態を断熱状態とした非断熱遷移の問題として捉えることができる。

本研究では、このような考え方に即し、我々の構築した非断熱遷移制御の理論をレーザー制御へ拡張した。非断熱遷移制御の基本的な考え方は、以下のとおりである。

多くの場合、非断熱遷移は断熱パラメータ(例えば時間や分子の反応座標)に対して局所的な現象であり、遷移を伴う極短い領域を除いて系は断熱的に発展すると考えられる。断熱的な領域では、遷移は起こらず波動関数の位相だけが変化するが、その変化の仕方は個々の断熱状態のエネルギーによって異なる。つまり、非断熱領域を複数回経験すれば、終状態は様々な履歴を持った確率振幅の重ね合わせとして表され、干渉の効果が強く影響する。この干渉の効果を調節することで非断熱遷移の制御が可能となる。複数回の非断熱遷移を引き起こす方法として、我々は、分子の振動を利用するもの(分子が非断熱領域を通過するたびに遷移が起こる)と、時間に対し周期的に外場を掃引するもの、の2つを考え、それぞれに対する制御理論を構築した。[1],[2]。

本研究では、分子の振動を利用した制御の例として、HI分子の選択的解離過程を、振動外場を利用する例として、原子の選択的励起過程を取り上げ、それぞれについて数値計算を行った。

2. HI分子の選択的解離

基本的な理論は、文献[1]と同様である。制御の手順は、まず、(1)特定の振動励起状態を生成する(このとき基底状態に存在確率があっても構わない)、(2)電子励起状態への遷移をするレーザーを照射する。この電子励起状態は解離型のポテンシャルになっていて、この状態から分子は解離するものとする。このとき、電子励起レーザー場中での分子過程は、Floquet状態で考えると、束縛形のポテンシャルに解離型のポテンシャルが1点で交わるというポテンシャル交差の問題に帰着される。

2つのポテンシャルが異なる傾きで交差している場合(図1(a))、 t_1 と t_2 の間での分子の振動により交差点を何度も通過することになる。そのため干渉が起こり、この交差点を右から左へ通り抜ける確率は、図1(b)のように特定のエネルギーで0になることが証明できる。この現象を利用して選択的な解離を引き起こすことが出来る。本研究では、HI分子の解離過程を取り上げた。HI分子の断熱ポテンシャルは、図2のようにになっている。図中の3つの電子励起状態は、全て解離型で非常に接近しているため、普通の光

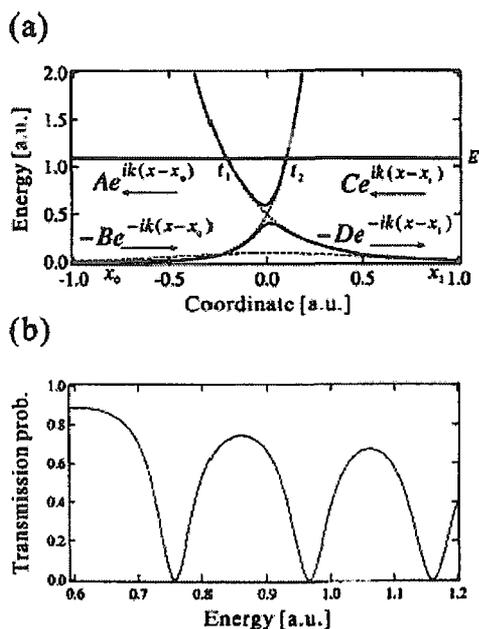


図 1

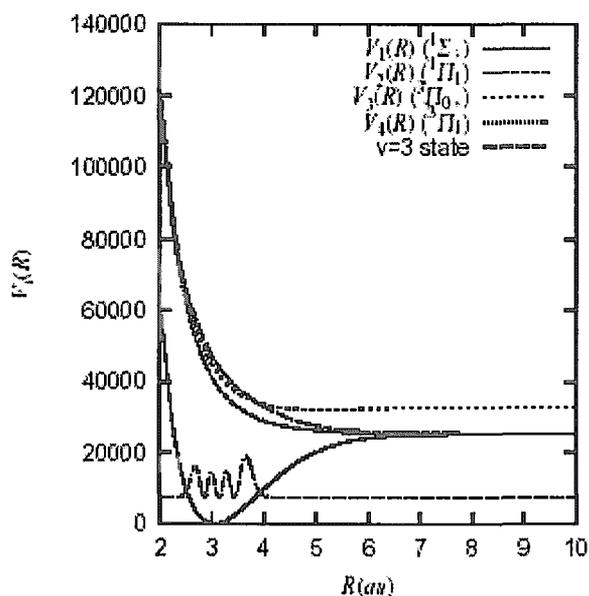


図 2

解離の方法では、解離生成原子の電子状態を区別して解離させることは出来ない。しかし、完全反射現象を用いれば、特定の電子状態を経由した解離を完全に抑制することが出来る。ここでは、2番目と4番目の励起状態を経由せずに、3番目の励起状態のみを経由した解離を引き起こすことを目標とする。

文献[1]の完全反射の公式から導き出された条件下での解離フラックスの時間変化を表したグラフが図3である。図3(a)が $v=4$ を初期状態とする場合で、図3(b)が $v=0$ を初期状態とする場合である。この図からわかるように、 $v=0$ からの解離は殆ど起きていない。また、 $v=4$ からの解離では、 $v=3$ からの解離が殆どで、ほかの状態からの解離が起きていないことがわかる。つまり、初期状態として $v=4$ あるいは、 $v=4$ と $v=0$ の混合状態を用意すれば選択的解離が完全反射現象によって可能になることが判る。

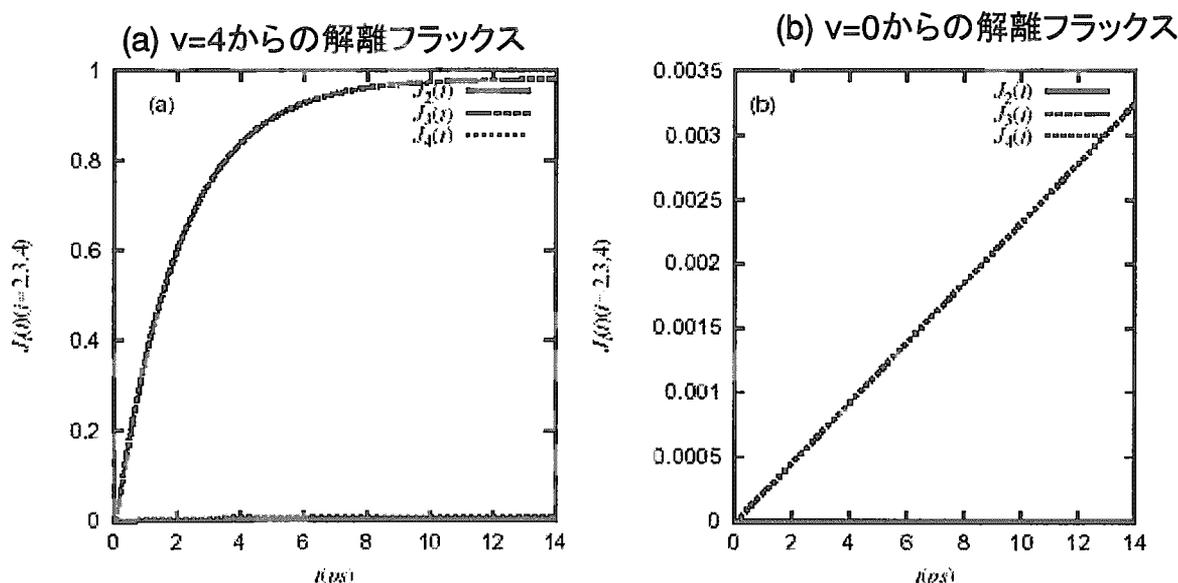


図 3

3. 原子の選択的励起

基本的な理論は、文献[2] [3] [4]と同様である。本研究では、K原子の選択をレーザー周波数の変動による非断熱遷移を利用して制御することを考える。干渉を起こすためには複数回の非断熱遷移が必要であり、このことは、複数回、共鳴周波数を経験しなくてはならないことを意味する。今回は、周波数の変動が時間に対して2次関数で与えられる、2次チャープを採用した。

制御を達成する条件は文献[3][5]に従って WKB 理論に基づく解析解を用いたが、その条件の下での励起確率の計算は、結合方程式法による数値計算を行った。結合方程式には、4S から 4D(3/2)までの10状態までを取り入れた。2電子励起状態や連続状態は含まれていない。

初期状態を基底状態の4S状態、終状態を4P状態とする制御を考えた。終状態の4Pには、4P(3/2)と4P(1/2)の2つの状態があり、この二つの状態間には、約57.7cm⁻¹程度のギャップが存在している。非断熱制御の解析理論に従って、それぞれの状態へ選択的に100%励起する条件を見出した。図4(A)が4P(1/2)を終状態とした場合で図4(B)が4P(3/2)を終状態とした場合の結果ある。上のグラフが各時刻

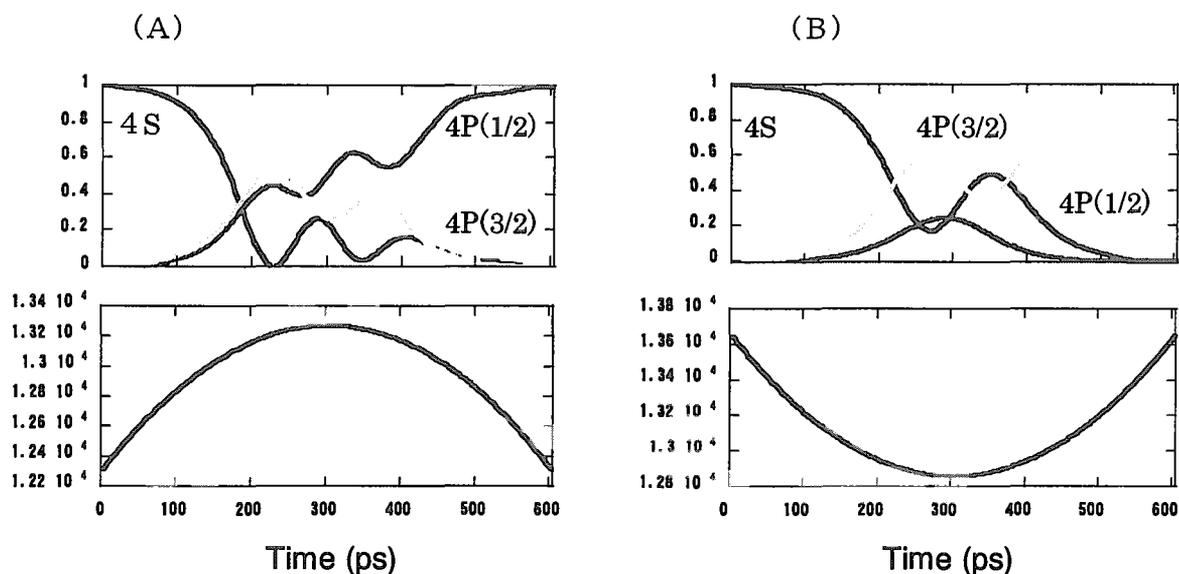


図 4

でのそれぞれの状態に存在する確率で、下のグラフが時間の関数としてのレーザー周波数である。このグラフから解るように、一旦は、両方の励起状態への遷移が起こっているが最終的に干渉の効果で特定の状態への励起が100%の確率で起こっている。また、励起に要した時間が600ps以内である。2つの状態間のエネルギー間隔が ΔE だとして、その状態を完全に区別するには不確定性原理から $\Delta T = h / \Delta E$ 程度の時間を要する。この場合、不確定関係から類推される選択励起に要する最短時間は約580 psであり、不確定性限界に近い短時間での制御が達成されていることを示している。

参考文献

- [1] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 6197-6209.
- [2] Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2032-2036.
- [3] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1415-1424.
- [4] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, in *Laser control and manipulation of molecules*, edited by A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura (American Chemical Society, Washington, 2001).
- [5] K. Nagaya, Y. Teranishi, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 9588-9604.