

博士論文

レーザー場による分子動力学過程の
制御に関する理論的研究

総合研究大学院大学数物科学研究科機能分子科学専攻
長屋 州宣

目次

1 序	4
2 レーザー場中における原子・分子の基礎理論	13
2.1 レーザー場の半古典的取り扱い	14
2.2 基本方程式	14
2.2.1 エネルギー準位の場合	17
2.2.2 分子の場合	17
2.3 フロケ状態の描像	19
2.3.1 エネルギー準位の場合	19
2.3.2 分子の場合	22
3 非定常レーザー場による時間依存非断熱遷移の制御	26
3.1 導入	27
3.2 レーザーパラメータの周期掃引による分子過程の制御 (寺西・中村理論)	28
3.3 多準位系への拡張	34
3.3.1 三準位 (1+2) の場合	34
3.3.2 四準位 (1+3) の場合	37
3.4 議論	43
4 線形チャープパルス列による分子過程制御の新理論	50
4.1 導入	51
4.2 基礎理論	51
4.2.1 二つのパルスがともに正のチャープパルスの場合	53
4.2.2 他のチャープの組み合わせの場合	57
4.2.3 パルス包絡線の時間変化によって誘起される非断熱遷移の効果	60
4.3 多準位系における選択的励起	62
4.3.1 正のチャープパルスと負のチャープパルスの組み合わせの場 合及び二つとも負のチャープパルスの場合の $ 1\rangle$ から $ 2\rangle$ への 完全な分布移動	63
4.3.2 負のチャープパルスと正のチャープパルスの組み合わせの場 合及び二つとも正のチャープパルスの場合の $ 1\rangle$ から $ 3\rangle$ への 完全な分布移動	68
4.3.3 パルス包絡線の時間変化により誘起される非断熱遷移の影響	71
4.4 議論	73

5	多準位系における分布移動の制御	84
5.1	導入	85
5.2	周期チャープパルスによる制御	85
5.2.1	三準位モデル	86
5.2.2	四準位モデル	87
5.3	線形チャープパルス列による制御	88
5.4	議論	89
6	線形チャープパルス列による二原子分子の 完全電子励起	104
6.1	導入	105
6.2	セシウムダイマーへの応用	105
6.3	議論	109
7	定常レーザー場による分子過程の制御 I	
	ー 完全反射現象を利用した光解離分岐の選択的制御	125
7.1	導入	126
7.2	完全反射現象	127
7.3	一次元モデル系の制御	132
7.4	HOD の二次元モデル系の制御	135
7.5	議論	139
8	定常レーザー場による分子過程の制御 II	
	ー 非断熱解離過程の選択的制御	160
8.1	導入	161
8.2	モデル系での半古典理論と予備的計算	162
8.3	NaI の前期解離過程への応用	168
8.4	議論	170
9	まとめ	183
	謝辞	188

1 序

最近のレーザー技術の進歩には目を見張るものがある。特にフェムト秒パルスの出現によって、量子波束の概念が現実のものとなり、分子ダイナミクスを実時間で追跡できるようになって、分子に関する新しい知見が得られるようになった [1]。レーザー強度に関しては TW/cm^2 を超えた高強度レーザー場の登場によって、高強度レーザー科学という新しい学際領域が形成されつつある [2,3]。また、周波数変調などのパルス整形技術の発展に伴って、単に分光手段としてだけではなく、レーザーのコヒーレントな特徴を積極的に利用することによって分子設計や化学反応制御を行なう手段としての応用もなされはじめている。これまでに多くの研究グループによって様々なレーザー制御の方法が理論・実験の両面から提唱されており [4-7]、今世紀の科学の重要な一分野になることは間違いない。

レーザー制御とは、一言で言うならレーザーを用いて系をある特定の状態に用意することである。理論の立場からは、 π パルスによる分布反転法 [8,9]、コヒーレントコントロール [10]、パンプ・ダンプ法 [11]、最適制御理論に基づく制御設計法 [12-15]、断熱通過 (Adiabatic rapid passage, ARP) に基づく様々な種類の制御法 [16-21]、レーザーパラメータの周期掃引による制御法 [22-25] などが提案されている。 π パルス [8,9] は分布反転を実現するための最も簡単な方法の一つである。しかし、励起効率がパルス面積 [26] や試料の不均一性 [27] に対して非常に敏感であり、あまり安定な制御法ではない。Brumer と Shapiro によって提案されたコヒーレントコントロールの本質は、異なる周波数を持つ二種類のレーザーを用いてそれらの位相と強度を調節することで、それぞれのレーザーによって引き起こされる多光子過程の間で量子力学的干渉を引き起こして制御を実現しようというものである [10]。Tannor と Rice によって提案されたパンプ・ダンプ制御法は、最初のレーザーパルス (パンプパルス) によってある電子励起状態上に局在した波束を用意し、その波束がある適当な位置に来る頃に二番目のレーザーパルス (ダンプパルス) を照射して望みの最終状態へ遷移を引き起こす方法である [11]。最適制御理論に基づいてある遷移を引き起こすのに最適なレーザーパルスの形を数値的に探そうとする方法は、Kosloff のグループ、Rabitz のグループ、Kohler のグループや藤村のグループによって定式化され、活発に議論されている [12-15]。この方法は、ピーク強度などの制限 (ペナルティ) をパルスに課して、その制限の下である遷移を最大にするように変分問題を解くというものである。この方法の利点は、色々な系や分子過程にとにかく適用することが出来るという点である。しかし、最適化の結果得られるパルスは通常、時間領域だけでなく周波数領域においても非常に複雑な構造を持っており、実験で実現するのが困難であるという欠点を持っている。ARP に基づく方法は、 π パルスに比べてパルス面積に敏感ではなく、分子の振動回転励起など様々な分布移動に幅広く応用されている [16-21]。この方法は大きく二つに分類される。一つはレーザー周波数がゆっくりと時間変化するチャープレーザーパルスを用いる方法であり [16-20]、もう一つは Bergman らによって提案された誘導ラマン断熱通過 (stimulated Raman adiabatic passage; STIRAP) 法である [21]。STIRAP 法では、非直感的な順番に並

んだ二つのパルス（部分的に重なっている）が使われるが、そのパルス包絡線の時間変化はゆっくりとしている。これらの方法は、詳細の部分はそれぞれ異なっているが、本質的には断熱通過、つまりレーザーパラメータの断熱的な時間変化に基づくものである。換言すれば、系がある一つの断熱状態に沿って断熱的に時間発展するように、周波数や強度のパラメータを十分にゆっくりと変化させる方法である。

フロケ状態（あるいはドレスト状態）の定式化 [28] によると、原子・分子系にレーザー場を照射することは、フロケ状態間のエネルギー交差を人工的に作り出すことと等価である。従って、レーザー場中での様々な原子・分子過程を、その交差の所で局所的に起こる一連の非断熱遷移とみなすことが出来る。よく知られているように、断熱近似の破れである非断熱遷移は物理・化学などの様々な分野において状態変化の基本メカニズムを与える学際的な概念であるが [29]、レーザー場中での原子・分子過程もまた重要な非断熱遷移の一つなのである。我々の制御法の基本的アイデアは、フロケ状態間の交差で誘起される非断熱遷移（分岐）と干渉の効果に基づいている。即ち、非断熱遷移によって作り出される様々な履歴を持った波の間で建設的な量子力学的干渉を引き起こすことによって、望みの終状態を達成するというものである。

レーザー場が時間に依存する非定常場であるか、定常場であるかによって制御すべき非断熱遷移の機構が異なってくる。非定常レーザー場の場合には、制御の基本となる非断熱遷移はレーザーパラメータ（周波数や強度）の時間変化によって誘起される時間依存非断熱遷移である [29-31]。一方、定常レーザー場の場合には、エネルギー交差が核座標の関数としてフロケポテンシャルエネルギー曲線の間に形成され、基本となる非断熱遷移は核の運動によって誘起される時間非依存の非断熱遷移である [32, 33]。これらの非断熱遷移の半古典理論は、朱・寺西・中村らによって簡便な形で解析的に定式化されている [29-32]。従って我々は、その解析理論の助けを借りて解析的にレーザー場を設計することが出来る。それ故に我々の制御法は、設計されたレーザー場の持つ物理的意味が明らかであり、簡単な関数型のレーザー場で十分である、という長所を持ち合わせている。このことは、実験での実現を視野に入れて現実的な制御設計を目指す上で非常に重要なことであり、最適制御理論に基づく制御設計 [12-15] や Gerber らの実験で行なわれているフィードバックによるパルス最適化 [34] と比べて非常に優れている点である。また、解析理論に基づいているために制御の一般化が容易であることも大きな長所である。

本論文は、上に述べた二種類の非断熱遷移の機構に基づいて解析的に考案した様々な原子・分子過程の新しい制御法を数値的に実証して、その有用性に関する議論をまとめたものである。まず、2章で原子・分子とレーザー場との相互作用に関する基礎について簡単に述べる。レーザー場の半古典的取り扱いに始まり、制御の基本となるフロケ状態の定式化を行なう。また、フロケ状態の描像の有効範囲についても述べる。

寺西・中村は時間依存非断熱遷移の半古典理論に基づき、レーザーパラメータを

周期的に掃引することによって分子過程を制御する新しい方法を提案した [22-24]。この制御理論は、その極限として従来の π パルスや ARP による制御をも内包する非常に一般的な解析理論である。この制御法のアイデアは、複数回の非断熱遷移によって生じる様々な履歴を持った波を干渉させることによって遷移確率を自由に制御するというものである。3 章では、時間依存非断熱遷移の半古典理論の基礎を導入することを兼ねて、この寺西・中村理論を簡単に説明する。特にレーザーパラメータが周波数の場合（チャープレーザー）を例として取り上げる。この章では主に、二準位に基づくこの寺西・中村理論を多準位系へ拡張することを行なう。具体的に三準位及び四準位系に拡張して近接準位内の一つの準位へ完全に分布反転を起こさせる条件を解析的に導く。多準位系において周期チャープレーザーを用いることの長所は、5 章で実証されるように、 π パルスや ARP などの他の制御法に比べて大幅に短い時間内に近接多準位の中のある特定の準位を完全に励起することが出来る [25]、という点にある。

パルス波形の整形技術が大幅に進歩したとはいえ、現実問題として実験で周期チャープパルスを作ることは、まだかなり困難である。そこで 4 章では、線形チャープパルス列を用いて分子過程を制御する新理論を解析的に構築する。制御の機構は周期チャープパルスの場合と同じで、複数回の非断熱遷移を誘起することによって生じる様々な履歴を持った波を干渉させて最終的な遷移確率を制御するというものであり、これは周期チャープパルスによる制御の一般化に相当する。原理的には、一往復の周期チャープパルスを二つの線形チャープパルスによって置き換えることが出来る。ここでは特に二つの線形チャープパルスによる制御を取り扱う。まず最初に二準位系に対して、そして次に多準位系への拡張として三準位系に対して、非断熱遷移の半古典理論を用いて遷移行列及び遷移確率の解析表式を厳密に導出し、完全な分布反転が起こるための条件を明らかにする。この二つのチャープパルスによる分布移動の制御において初めて明らかにされた注目すべき顕著な性質は、二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には遷移確率がパルスの時間幅、つまりパルス面積にほとんど依存しないという点である。これは次の二つの性質、即ち Landau-Zener 型の非断熱遷移が共鳴周波数近傍において局所的に起こること、パルス両端でパルスが急激に時間変化することによって誘起される非断熱遷移の影響がチャープ速度が同符号の場合には無視出来るくらいに小さいこと、のためである。一方、二つのパルスのチャープ速度が異符号の場合には、パルスの両端で起こる非断熱遷移の影響を無視することが出来なくなり、遷移確率はパルスの時間幅に依存してしまう。非断熱遷移の半古典理論を用いることによってこれらの違いを明確にすることが出来る。実際の実験では正確な面積を持つパルスを作ることは困難であるので [26]、遷移確率がパルス面積に依存しないという特質は、実験においては非常に有利であると予想される。線形チャープパルスは現在では標準的なレーザー技術であり比較的容易に操作出来るので、この新しい制御法は実験で実現可能な現実的な方法であると強く期待される。

エネルギーが接近している多準位系の中のある一つの準位へ完全な分布反転を実現するためには、時間幅の長い π パルスか ARP を用いるのが一般的であり [16]、そのために遷移に要する時間が必然的に長くなってしまふ。5 章では、我々の周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列による方法を用いると、完全励起に要する時間を不確定性関係から決まる限界の時間にまで短縮することが出来ることを数値的に実証する。即ち、 π パルスや ARP に比べて大幅に短い時間内に完全な分布反転を完了することが出来る。従って我々の方法は緩和の速い系に対してかなり有益であると思われる。

6 章では、4 章で構築した線形チャープパルス列による制御法を二原子分子の束縛状態間の電子励起に応用する。あるポテンシャルエネルギー曲面上に局在した波束を作ることは、そのポテンシャルエネルギー曲面の情報を引き出したり、あるいはその波束を初期状態としてその後起こるダイナミクスを調べたりする際に非常に重要となる。ここでの制御の目的は、100% の存在確率を持つ局在した励起波束を生成することである。セシウムダイマー Cs_2 を例に取って波束計算を行ない、我々の線形チャープパルス列が π パルスや位相ロックパルス [35] に比べて 100% の存在確率を持つ局在した励起波束を安定して生成するのに適していることを実証する。また、ARP に比べて必要なパルス面積が大幅に小さくてすむことも示す。

6 章まではチャープパルスを用いた時間依存非断熱遷移の制御に基づいているが、7 章及び 8 章では定常レーザー場を用いて時間非依存非断熱遷移に基づく制御法を展開する。この場合には、定常レーザー場によってフロケ状態のポテンシャル曲線交差が誘起され、その交差の所で核の有限速度の運動により非断熱遷移が誘起される。ここでの制御のアイデアは、レーザー周波数や強度を適切に選ぶことによって、任意の形の曲線交差を人工的に作り出し、そこでの非断熱遷移や干渉を操作するというものである。7 章では、非断熱トンネル (nonadiabatic tunneling; NT) 型遷移において中村らによって発見された完全反射現象 [31–33] という量子力学的干渉効果を利用して分子の光解離分岐を選択的に制御する方法を提案する [36]。定常レーザー場を分子に照射することによって、左右に解離チャンネルを持つ励起電子状態と一光子分のエネルギーだけ上にシフトした基底電子状態との間に二つの NT 型ポテンシャル曲線交差を作り出す。一方の曲線交差で完全反射が起こるとその方向への解離は完全に抑制され、反対側のチャンネルだけへ解離が起こる。レーザー周波数と最初の振動励起状態を適切に選ぶことによって、どちらのチャンネルへも選択的に解離を起こすことが出来る。この制御法は一次元のポテンシャル系に対しては完全に選択的である。多次元のポテンシャル系において制御が上手く働くためには、最初に用意する振動励起状態がフロケ状態間のポテンシャル交差の周辺でローカルモードの性質を強く持っている必要がある。HOD を模倣した二次元ポテンシャルモデルを例として取り上げ、ポテンシャルエネルギー曲面の多次元性のために完全な制御は困難にはなるが、かなり選択的な制御が可能であることを実証する。

8 章では、二つの解離性ポテンシャルエネルギー曲線がある核間距離で透熱的に

強く結合していて解離過程が断熱的に進行する場合に、そこで起こる非断熱解離過程を選択的に制御する方法を提案する。定常レーザー場を照射すると、元々の解離性ポテンシャルエネルギー曲線とそのフロケ状態（一光子分のエネルギーだけシフトしたポテンシャルエネルギー曲線）との間に二つの Landau-Zener 型ポテンシャル曲線交差が光誘起される。波束は最初の光誘起擬交差で、元々のポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波束とフロケ状態のポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波束に分岐する。この二つの波束はいずれも元々の交差のところで殆ど断熱的に通過して二番目の光誘起擬交差において出会い、干渉を起こす。定常レーザー場の強度によって光誘起擬交差で起こる分岐の割合を、レーザー周波数によって二つの経路間で生じる位相差を調節することにより、完全ではないが選択的な解離を実現することが出来る。半古典理論を用いることによってある望みの解離チャンネルへの選択的な解離を実現するためのレーザーパラメータを容易に見積もることが出来る。この制御法を NaI の前期解離過程に応用する。NaI は、イオン結合性の基底電子状態と共有結合性の励起電子状態が強く結合しているために、励起後に起こる前期解離 $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ の確率が非常に小さいことでよく知られている分子である。我々の方法を使うことによって Na+I チャンネルへの分岐を大幅に増やすことが出来ることを実証する。

9 章では、本論文を総括した議論を行なう。

参考文献

- [1] *Femtochemistry*, edited by F. C. De Schryver, S. De. Feyter, and G. Schweitzer (Wiley, Weinheim, 2001).
- [2] A. D. Bandrauk, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, New York, 1994).
- [3] *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields*, edited by J. Posthumus (Cambridge University Press, 2001).
- [4] R. J. Gordon and S. A. Rice, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 601 (1997).
- [5] S. A. Rice and M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics* (Wiley, New York, 2000).
- [6] *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, vol.14, edited by R. J. Gordon and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- [7] *Laser Control and Manipulation of Molecules*, edited by A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura (ACS, in press).
- [8] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms* (Dover, New York, 1987).
- [9] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York, 1990).
- [10] P. Bruner and M. Shapiro, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 257 (1992).
- [11] D. J. Tannor and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [12] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, and D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **139**, 201 (1989).
- [13] D. Neuhauser and H. Rabitz, *Acc. Chem. Res.* **26**, 496 (1993).
- [14] B. Kohler, J. L. Krause, F. Raksi, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, and R. M. Whitnell, *Acc. Chem. Res.* **28**, 133 (1995).
- [15] M. Sugawara and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **100**, 5646 (1994).
- [16] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, A. Hariharan, J. X. Tull, and W. S. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2000 (1992).
- [17] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4279 (1993).

- [18] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, and W. S. Warren, *J. Chem. Phys.* **101**, 6439 (1994).
- [19] S. Guerin, *Phys. Rev. A* **56**, 1458 (1997).
- [20] K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **109**, 1801 (1998).
- [21] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).
- [22] Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- [23] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **111**, 1415 (1999).
- [24] Y. Teranishi, K. Nagaya, and H. Nakamura, in ref. [6].
- [25] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, in ref. [7].
- [26] D. Goswami and A. S. Sandhu, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, Vol.13, edited by S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- [27] W. S. Warren, J. L. Bates, M. A. McCoy, M. Navratil, and L. Mueller, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 488 (1986).
- [28] S. I. Chu, *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, Vol.2, (World Scientific, Singapore, 1986).
- [29] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications* (World Scientific, Singapore, in press).
- [30] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107**, 1904 (1997).
- [31] C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127 (2001).
- [32] H. Nakamura, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996), p.473.
- [33] H. Nakamura and C. Zhu, *Comments At. Mol. Phys.* **32**, 249 (1996).
- [34] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [35] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).

- [36] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **113**, 6197 (2000).

2 レーザー場中における原子・分子の基礎理論

ここでは、我々の制御の礎となっているフロケ状態の描像を中心に、原子・分子とレーザー場との相互作用に関する基礎について述べる。レーザー場の半古典的取り扱いに始まり、制御の基本となるフロケ状態の定式化について詳細に説明する。また、フロケ状態の描像の有効範囲についても述べる。

2.1 レーザー場の半古典的取り扱い

原子・分子などの荷電粒子系とレーザー場との相互作用を厳密に考慮するためには、電磁場を量子化して光子の数状態表現を導入し、粒子系及びレーザー場を両方とも量子力学的に取り扱わなければならない [1,2]。ところがよく知られているように強い電磁場のときには、場を量子化した場合 [3] と場を正弦の振動電場として古典的に取り扱った場合 [4] とで殆ど同じ結果が得られる [5]。これは、レーザー場のような高出力の電磁場が、光子数 n 及びそのゆらぎ Δn が

$$n \gg \Delta n \gg 1 \quad (2.1)$$

という関係を満たすコヒーレント状態 [6] と呼ばれる位相の揃った状態にあるからである。このコヒーレント状態は

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\right) |n\rangle \quad (2.2)$$

のように書くことが出来る。ここで、 $|n\rangle$ は光子数 n に対応する数状態（電磁場のハミルトニアン固有関数）である。光子数 n はその平均 $\langle n \rangle = |\alpha|^2$ のまわりに不確定性幅 $\Delta n = |\alpha|$ を持つ。即ち、コヒーレント状態にある電磁場では、光子数の不確定性幅が広い（ $\Delta n \gg 1$ ）ために不確定性関係からその位相は非常によく揃っており、波としての性質が顕著に現われる。位相を正確に決めようとするとき光子数は定まらないが、光子数が大きければ Δn を相対的に無視することが出来る。従って、この場合には電磁場を位相と振幅が確定した振動電場として古典的に取り扱うことが出来る [7]。一方、弱い電磁場の場合には、波としての性質は抑制されて光子という粒子としての性質が顕著に現われる。上述のように、粒子系を量子力学的に、一方電磁波については古典的に扱う方法を半古典的取り扱いと呼ぶ。本論文では、原子・分子とレーザー場との相互作用を半古典的に取り扱う。

2.2 基本方程式

古典電磁場中に置かれた荷電粒子のハミルトニアンは、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 及びスカラーポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ を用いて

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 - q\phi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

と表わされる。ここで、 q 、 m 、 \mathbf{r} 及び \mathbf{p} は、荷電粒子の電荷、質量、位置及び運動量であり、 c は光速である。簡単の為に一粒子の場合を扱うが、多粒子系の場合には各粒子について和をとることによって

$$H = \sum_j \left[\frac{1}{2m_j} \left(\mathbf{p}_j - \frac{q_j}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \right)^2 - q_j \phi(\mathbf{r}_j) \right] \quad (2.4)$$

のように簡単に拡張することが出来る。第一量子化の原理

$$\begin{cases} \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \\ \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} \\ H \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{cases} \quad (2.5)$$

に従うと、古典ハミルトニアン (2.3) 式から即座に荷電粒子の運動を量子化することが出来、半古典的取り扱いにおけるシュレディンガー方程式

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) &= \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= [H_0(\mathbf{r}) + H_I(\mathbf{r}, t)] \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

が得られる。ここで、 $H_0(\mathbf{r})$ は無摂動ハミルトニアンで

$$H_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$V(\mathbf{r}) = -q\phi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

と表わされる。一方、 $H_I(\mathbf{r}, t)$ は荷電粒子と古典電磁場との相互作用を表わしている：

$$H_I(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{2mc} [i\hbar \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla + i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t). \quad (2.9)$$

ここで、ゲージ条件としてクーロンゲージ

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.10)$$

を選択すると、関係式 $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{r}, t) = (\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) \chi(\mathbf{r}, t) + (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla) \chi(\mathbf{r}, t)$ から (2.9) 式を

$$H_I(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar q}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

と書き直すことが出来る。

ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ が満たすべき方程式はクーロンゲージの下でマクスウェル方程式から

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.12)$$

となることが簡単に分かる。(2.12) 式の解を平面波の重ね合わせ

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}} \left[q_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + q_{\mathbf{k}}^*(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (2.13)$$

によって表わす。ここで $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ は偏極の方向を向いた単位ベクトルであり、 \mathbf{k} は平面波の伝搬の方向を表わすベクトルである。ゲージ条件 (2.10) から、

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k} = 0 \quad (2.14)$$

が成り立つことがすぐに分かる。また、 $q_{\mathbf{k}}(t)$ に関しては一階の微分方程式

$$\frac{\partial q_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} = -\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}(t) \quad (2.15)$$

が得られる。ここで、 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ である。電磁場が 1 モードでその振幅が時間に依存しない場合には、 $q(t) = A_0 e^{-i(\omega t - \delta)}$ となることから (2.13) 式を

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon} A_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \quad (2.16)$$

と書き直すことが出来る。

通常、原子・分子の大きさに比べて電磁場の波長 $2\pi/k$ は十分に大きいので ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$)、 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1$ とする近似は非常に良く成り立つ (双極子近似)。この近似の下ではベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ は空間座標には依存せず、

$$\mathbf{A}(t) = \boldsymbol{\epsilon} A_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (2.17)$$

となる。一方、レーザーパルスの場合には、

$$\mathbf{A}(t) = \boldsymbol{\epsilon} A_0(t) \cos(\omega t + \delta) \quad (2.18)$$

と表わされる。双極子近似の下では相互作用ハミルトニアンは

$$H_I(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar q}{mc} \mathbf{A}(t) \cdot \nabla + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(t) \quad (2.19)$$

となる。第二種のゲージ変換

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left(i \frac{q}{\hbar c} \mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(t)\right) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.20)$$

を行なって、電場の定義式

$$\mathbf{E}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t} \quad (2.21)$$

を用いると (2.6) 式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.22)$$

と書き直される。この場合には相互作用ハミルトニアンは

$$H_I(t) = -q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (2.23)$$

となり、双極子と電場との相互作用によって記述される。多粒子系のときには相互作用ハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H_I(\{\mathbf{r}_j\}, t) &= \sum_j \left[\frac{i\hbar q_j}{m_j c} \mathbf{A}(t) \cdot \nabla_j + \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \mathbf{A}^2(t) \right] \\ &= -\sum_j q_j \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (2.24)$$

と書くことが出来る。我々はこの形式で表わされる半古典的なシュレディンガー方程式を基本方程式とする。

2.2.1 エネルギー準位の場合

原子の電子遷移を取り扱う場合には、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を無摂動ハミルトニアン $H_0(\mathbf{r})$ の固有状態 $\phi_j(\mathbf{r})$ を用いて $\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j c_j(t) \phi_j(\mathbf{r})$ と展開し、その係数に対するシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 & H_{12}(t) & \cdots \\ H_{21}(t) & E_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

を解けばよい。ここで、 $E_j = \langle \phi_j(\mathbf{r}) | H_0(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}$ は電子状態 $\phi_j(\mathbf{r})$ の固有エネルギーを、 $H_{jk}(t) = -\boldsymbol{\mu}_{jk} \cdot \mathbf{E}(t)$ は原子とレーザー場との間の相互作用を表わしている。 $\boldsymbol{\mu}_{jk}$ は電子状態 $\phi_j(\mathbf{r})$ と $\phi_k(\mathbf{r})$ の間の遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_{jk} = \langle \phi_j(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \phi_k(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}$ である。

2.2.2 分子の場合

分子の電子遷移の場合には、もう少し複雑な取り扱いが必要になる。この場合、シュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = [H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_I(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (2.26)$$

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + T_N(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.27)$$

$$H_I(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (2.28)$$

と書き表わされる。ここで、 \mathbf{r} は全ての電子の座標を集めたもの、 \mathbf{R} は全ての核の座標を集めたものである。 $T_e(\mathbf{r})$ 及び $T_N(\mathbf{R})$ は電子及び核の運動エネルギーであり、 $V_{ee}(\mathbf{r})$ 、 $V_{NN}(\mathbf{R})$ 及び $V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子と電子、核と核、電子と核の間のクーロン相互作用を表わしている。 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は分子の双極子モーメントである。波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$ は、次のように展開される：

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \chi_n^{(a)}(\mathbf{R}, t) \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.29)$$

ここで、 $\phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は核座標 \mathbf{R} を固定した場合の $H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})$ の固有関数であり、断熱状態と呼ばれる。その固有エネルギー $E_n(\mathbf{R})$ は断熱ポテンシャルエネルギーと呼ばれる：

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.30)$$

$\chi_n^{(a)}(\mathbf{R}, t)$ は断熱表現の下での核の波動関数である。(2.29)式を(2.26)式に代入して電子座標 \mathbf{r} に関して積分すると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \chi_m^{(a)}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= [T_N(\mathbf{R}) + E_m(\mathbf{R})] \chi_m^{(a)}(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_n \left[\Lambda_{mn}(\mathbf{R}) - \boldsymbol{\mu}_{mn}^{(a)}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \right] \chi_n^{(a)}(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (2.31)$$

を得る。ここで、 $\Lambda_{mn}(\mathbf{R})$ は核の運動エネルギー演算子 $T_N(\mathbf{R})$ が電子波動関数 $\phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ に作用することによって生じる非断熱カップリング演算子である：

$$\Lambda_{mn}(\mathbf{R}) = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \left(A_{mn}^{(\alpha)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} + \frac{1}{2} B_{mn}^{(\alpha)} \right), \quad (2.32)$$

$$A_{mn}^{(\alpha)} = \left\langle \phi_m^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right| \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.33)$$

$$B_{mn}^{(\alpha)} = \left\langle \phi_m^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}^2} \right| \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}. \quad (2.34)$$

即ち、 $\Lambda_{mn}(\mathbf{R})$ は、核を止まっているものとして得た断熱状態が、核の有限速度の運動のために別の断熱状態と結合することを示している。また、 $\boldsymbol{\mu}_{mn}^{(a)}(\mathbf{R})$ は断熱電子状態 $\phi_m^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と $\phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ の間の遷移双極子モーメントであり、

$$\boldsymbol{\mu}_{mn}^{(a)}(\mathbf{R}) = \left\langle \phi_m^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \phi_n^{(a)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

と定義される。以上から解くべき基本方程式は以下のような形をしている：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \chi_1^{(a)}(\mathbf{R}, t) \\ \chi_2^{(a)}(\mathbf{R}, t) \\ \vdots \end{bmatrix} = \left\{ T_N(\mathbf{R}) \mathbf{I} + \begin{bmatrix} E_1(\mathbf{R}) & H_{12}^{(a)}(\mathbf{R}, t) & \cdots \\ H_{21}^{(a)}(\mathbf{R}, t) & E_2(\mathbf{R}) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \chi_1^{(a)}(\mathbf{R}, t) \\ \chi_2^{(a)}(\mathbf{R}, t) \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (2.36)$$

\mathbf{I} は単位行列を表わしている。 $H_{jk}^{(a)}(\mathbf{R}, t)$ は非断熱カップリングとレーザー場との相互作用の和である：

$$H_{jk}^{(a)}(\mathbf{R}, t) = \Lambda_{jk}(\mathbf{R}) - \mu_{jk}^{(a)}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t). \quad (2.37)$$

断熱ポテンシャル $E_j(\mathbf{R})$ と $E_k(\mathbf{R})$ がお互いに離れている場合には非断熱カップリング $\Lambda_{jk}(\mathbf{R})$ は通常非常に小さいので無視することが出来る（断熱近似）。その場合には $H_{jk}^{(a)}(\mathbf{R}, t)$ はレーザー場との相互作用だけを表わす。8章で示す例のように断熱ポテンシャル $E_j(\mathbf{R})$ と $E_k(\mathbf{R})$ が接近している場合には非断熱カップリング $\Lambda_{jk}(\mathbf{R})$ を無視することは出来ない。この場合には、我々は非断熱カップリングを含む (2.36) 式を直接解くことはせず、電子状態を透熱表現へと変換して透熱表現の下での核の波動関数に対する時間依存シュレディンガー方程式を解く。

2.3 フロケ状態の描像

ここでは、前節の基本方程式を出発点として、フロケ状態の定式化 [5] を行なう。

2.3.1 エネルギー準位の場合

まず最初に定常レーザー場中に置かれた原子のフロケ描像について説明する。解くべきシュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = [H_0(\mathbf{r}) + H_I(\mathbf{r}, t)] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.38)$$

である。 $H_I(\mathbf{r}, t)$ は周波数 ω の定常レーザー場 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ （周期 $T = 2\pi/\omega$ ）と双極子モーメント $\mu(\mathbf{r})$ の間の相互作用を表わしている：

$$H_I(\mathbf{r}, t) = -\mu(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t). \quad (2.39)$$

$H(\mathbf{r}, t) = H_0(\mathbf{r}) + H_I(\mathbf{r}, t)$ が T を周期とする周期関数 $H(\mathbf{r}, t+T) = H(\mathbf{r}, t)$ であるので、フロケの定理 [5] から $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left(\frac{-i\epsilon t}{\hbar}\right) \Phi(\mathbf{r}, t), \quad (2.40)$$

$$\Phi(\mathbf{r}, t+T) = \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.41)$$

のように周期関数 $\Phi(\mathbf{r}, t)$ を用いて表わすことが出来る。 ϵ はフロケエネルギーと呼ばれる (フロケ状態のエネルギー固有値)。(2.40) 式を (2.38) 式に代入すると

$$\left[H_0(\mathbf{r}) + H_I(\mathbf{r}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \Phi_q(\mathbf{r}, t) = \epsilon_q \Phi_q(\mathbf{r}, t) \quad (2.42)$$

という固有方程式が得られる。固有関数 $\Phi_q(\mathbf{r}, t)$ は $\frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \Phi_q(\mathbf{r}, t) | \Phi_{q'}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{qq'}$ という正規直交条件を満たす。 $\Phi_q(\mathbf{r}, t)$ をフーリエ級数展開

$$\Phi_q(\mathbf{r}, t) = \sum_m c_m^{(q)}(\mathbf{r}) \exp(-im\omega t) \quad (2.43)$$

によって表わし、係数 $c_m^{(q)}(\mathbf{r})$ を $H_0(\mathbf{r})$ の固有関数 $\phi_j(\mathbf{r})$ を基底として

$$c_m^{(q)}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \Phi_{m\beta}^{(q)} \phi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

のように展開する：

$$\Phi_q(\mathbf{r}, t) = \sum_m \sum_{\beta} \Phi_{m\beta}^{(q)} \exp(-im\omega t) \phi_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

これを固有方程式 (2.42) 式に代入し、両辺左側から $(\exp(-in\omega t) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}))^*$ を掛けて、時間についての積分を行ない、つまり $\frac{1}{T} \int_0^T \dots dt$ を実行し、更に \mathbf{r} に関して積分すると、次に示す行列 (フロケハミルトニアン) の固有値問題に帰着される：

$$\sum_m \sum_{\beta} \left[H_{\alpha\beta}^{[n-m]} - m\hbar\omega \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} \right] \Phi_{m\beta}^{(q)} = \epsilon_q \Phi_{n\alpha}^{(q)}. \quad (2.46)$$

ここで、

$$H_{\alpha\beta}^{[k]} = \langle \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) | H^{[k]}(\mathbf{r}) | \phi_{\beta}(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.47)$$

$$H^{[k]}(\mathbf{r}) = \frac{1}{T} \int_0^T \exp(ik\omega t) [H_0(\mathbf{r}) + H_I(\mathbf{r}, t)] dt. \quad (2.48)$$

(2.39) 式を (2.48) 式に代入すると、 $H^{[k]}(\mathbf{r})$ は $k = 0, \pm 1$ の場合にだけ 0 でない値を持つことが分かる。最終的に

$$H^{[n-m]}(\mathbf{r}) = H_0(\mathbf{r}) \delta_{m,n} + \frac{-\mu(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_0}{2} (\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}) \quad (2.49)$$

となり、

$$H_{\alpha\beta}^{[n-m]} = \delta_{m,n} \delta_{\alpha,\beta} E_\beta + (\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}) \frac{-\mu_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{E}_0}{2}, \quad (2.50)$$

を得る。ここで、 $\mu_{\alpha\beta}$ は電子状態 $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ と $\phi_\beta(\mathbf{r})$ の間の遷移双極子モーメントであり、

$$\mu_{\alpha\beta} \equiv \langle \phi_\alpha(\mathbf{r}) | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) | \phi_\beta(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.51)$$

と定義される。従ってフロケハミルトニアン of 行列要素は

$$H_{\alpha n, \beta m}^F = \delta_{m,n} \delta_{\alpha,\beta} (E_\beta - m\hbar\omega) + (\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}) \frac{-\mu_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{E}_0}{2} \quad (2.52)$$

となる。行列の形で陽に書くと次のようになることが分かる：

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & & & \\ & E_1 - \hbar\omega & 0 & 0 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & 0 & 0 \\ & 0 & E_2 - \hbar\omega & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & E_1 & 0 & 0 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} \\ \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & 0 & 0 & 0 & E_2 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & E_1 + \hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & 0 & 0 & 0 & E_2 + \hbar\omega \\ & & & & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

ここでは簡単の為に、二準位系を仮定している。レーザー周波数の条件などから一光子過程だけに着目出来る場合には、フロケハミルトニアンは次のように簡単に書くことが出来る：

$$\begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega & -\frac{\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} \\ -\frac{\mu_{12} \cdot \mathbf{E}_0}{2} & E_2 \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

次にレーザーパルスなどのように $H_I(\mathbf{r}, t)$ が擬似周期的な場合を考える。レーザー場 $\mathbf{E}(t)$ は

$$\mathbf{E}(t) = \epsilon \boldsymbol{\varepsilon}(t) \cos[\Phi(t)] \quad (2.55)$$

で与えられており、その振幅 $\epsilon(t)$ 及び周波数 $\omega(t) = d\Phi(t)/dt$ が時間に依存している。このとき、 $E(t)$ の正弦振動を表わす時間と $\epsilon(t)$ や $\omega(t)$ の変化を記述する時間の二つの時間スケールがある：

$$\frac{d}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_X + \dot{X} \frac{\partial}{\partial X} \quad (2.56)$$

ここで、 $X = \{\varepsilon, \omega\}$ である。この場合にも、 $\varepsilon(t)$ 及び $\omega(t)$ の時間変化が $\mathbf{E}(t)$ の変化に比べて十分に遅いとき、つまり

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \frac{2\pi}{\omega(t)} \ll \varepsilon(t) \\ \frac{d\omega(t)}{dt} \frac{2\pi}{\omega(t)} \ll \omega(t) \end{cases} \quad (2.57)$$

が成り立つときには、 X を固定して（つまりパラメータとして）取り扱ってもよく、 $H(\mathbf{r}, t; X)$ を周期的であるとみなせるので ($H(\mathbf{r}, t+T; X) = H(\mathbf{r}, t; X)$)、定常レーザー場のときと同様の議論を展開することが出来る。その結果フロケハミルトニアン (2.53) 式中の ω を $\omega(t)$ に、 \mathbf{E}_0 を $\varepsilon\varepsilon(t)$ に変えればよいことが分かる。一光子過程だけに着目出来る場合にはフロケハミルトニアンは

$$\begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega(t) & -\frac{\mu_{12} \cdot \varepsilon\varepsilon(t)}{2} \\ -\frac{\mu_{12} \cdot \varepsilon\varepsilon(t)}{2} & E_2 \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

となる。また、断熱パラメータとして固定した X の時間変化 $\dot{X} \frac{\partial}{\partial X}$ によってフロケ状態間に非断熱遷移が引き起こされることも分かる [5]。つまり、このハミルトニアンを対角化して断熱フロケ状態（行列の固有値）を求め断熱表現の視点から眺めると、例えば振幅は一定で周波数が時間の一次関数として変化する場合には、二つの透熱フロケ状態 $E_1 + \hbar\omega(t)$ 及び E_2 が交差する時刻で擬交差が生じ、そこで断熱フロケ状態間の非断熱遷移（この場合には Landau-Zener 型）[8] が起こると解釈することが出来る。 $\varepsilon(t)$ 及び $\omega(t)$ の関数型に応じて様々な種類の時間依存非断熱遷移が起こる。このようにフロケ状態を導入してその断熱表現をとることによって、様々なレーザー場による励起過程を断熱フロケ状態間の時間依存非断熱遷移という視点から統一的に解釈することが可能になるのである。

2.3.2 分子の場合

次に定常レーザー場中に置かれた分子のフロケ描像について考える。分子の場合にも基本的な考え方は原子の場合と全く同じであり、核の波動関数についてのシュレディンガー方程式 (2.36) 式を基に同様の議論を展開することが出来る。但し、分子の場合には核の運動に注意しなければならない。つまり核座標 R の各点においてハミルトニアンが周期的であるとみなせることが必要になる。換言すれば、核波束が止まっているとみなせる間にレーザー場が何周期か振動出来る場合には、フロケの描像は正しい結果を与える。つまり、

$$\frac{d}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_R + \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.59)$$

において核の運動 \dot{R} が $E(t)$ の変化に比べて十分に遅いときには、 R を断熱パラメータとして固定して扱ってもよく、 $H(r, t; R)$ を

$$H(r, t + T; R) = H(r, t; R) \quad (2.60)$$

のように周期的であるとみなせるので、定常レーザー場中の原子の場合と同様の議論を展開することが出来る。分子の場合にフロケの描像が成り立つための条件は、

$$E_j(R(t + 2\pi/\omega)) - E_j(R(t)) \ll E_j(R(t)) \quad (2.61)$$

あるいは

$$\dot{R} \frac{2\pi}{\omega} \ll R(t) \quad (2.62)$$

と書ける。レーザー周波数が小さくなると、この条件は満たされなくなり、フロケの描像が成り立たなくなる（8章参照）。条件 (2.61) 式が成り立つときには、フロケハミルトニアンは

$$\begin{bmatrix} E_1(R) + \hbar\omega & -\frac{\mu_{12}(R) \cdot \mathbf{E}_0}{2} \\ -\frac{\mu_{12}(R) \cdot \mathbf{E}_0}{2} & E_2(R) \end{bmatrix} \quad (2.63)$$

と表わされる。簡単の為に二状態且つ一光子過程に限定している。断熱パラメータとして固定した R の時間変化 $\dot{R} \frac{\partial}{\partial R}$ によって断熱フロケポテンシャルエネルギー曲線間に非断熱遷移が誘起される。つまり、このフロケハミルトニアンが示しているように、二つの透熱フロケポテンシャルエネルギー曲線 $E_1(R) + \hbar\omega$ 及び $E_2(R)$ が交差する R_X の近傍において擬交差が生じ、核の運動によって断熱フロケポテンシャルの間に時間非依存の非断熱遷移が誘起される。つまり、二状態ポテンシャル曲線交差の問題に帰着することが出来る。

(2.57) 式と (2.61) 式の両方が満たされる場合には、非定常レーザー場中の分子ダイナミクスをフロケの描像によって取り扱うことが出来る。この場合には

$$\frac{d}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{X,R} + \dot{X} \frac{\partial}{\partial X} + \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.64)$$

となって、断熱パラメータが X と R （核の空間座標）の両方に依存する。定常状態（断熱パラメータが R のみ）や時間依存（断熱パラメータが X のみ）の非断熱遷移については様々なモデルが提唱されており、その半古典理論はよく整備されている。しかし、断熱パラメータが X と R の両方に依存する場合に対する解析理論は残念ながら提唱されていない。これは、将来是非取り組むべき問題である。 X と R の二次元の場合の解析理論はないものの、核の運動に比べてレーザー場 X の変化が十分に

速い場合には、時間依存の非断熱遷移の問題として近似的に取り扱うことが可能である（例えば核が重い場合の光励起過程は空間座標の各グリッドにおける時間依存非断熱遷移の二準位問題とみなすことが出来る）。

本論文においては、3章から6章までは、断熱パラメータが X （特に ω ）の場合の時間依存非断熱遷移に基づく制御法を、そして7章及び8章では断熱パラメータが R の場合の時間非依存非断熱遷移に基づく制御法を展開する。

参考文献

- [1] F. H. M. Faisal, *Theory of Multiphoton Processes* (Plenum Press, New York, 1987).
- [2] A. D. Bandrauk, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, New York, 1994).
- [3] C. Cohen-Tannoudji and S. Haroche, *J. Phys. (Paris)* **30**, 153 (1969).
- [4] J. H. Shirley, *Phys. Rev.* **138**, B979 (1965).
- [5] S. I. Chu, *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, Vol.2 (World Scientific, Singapore, 1986).
- [6] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, 3rd edition (Oxford University Press, 2000).
- [7] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions* (Wiley, New York, 1992).
- [8] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications* (World Scientific, Singapore, in press).

3 非定常レーザー場による時間依存非断熱遷移の制御

"Selective excitation of closely lying multi-levels", K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Laser Control and Manipulation of Molecules*, edited by A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura (ACS, in press).

3.1 導入

2章で述べたようにフロケ状態の定式化 [1] を用いることによって、非定常レーザー場による励起過程を、レーザー周波数や強度を断熱パラメータとみなしたときの断熱フロケ状態間で起こる一連の時間依存非断熱遷移として取り扱うことが出来る [2-4]。例えば孤立した二準位系とチャープレーザー（レーザー周波数が時間の関数として変化するレーザー）が相互作用する場合には、フロケハミルトニアン (2.58) 式から分かるようにレーザー周波数 ω を断熱パラメータとして、図 3-1 のようなフロケのエネルギー準位ダイアグラムを考えることが出来る（ここでは一光子過程が最も顕著に起こる周波数領域を考えている）。共鳴周波数 ω_X において断熱フロケ状態 ((2.58) 式を対角化して得られる状態) の間に擬交差が存在している。非断熱遷移は ω_X のような断熱状態間のエネルギー差が小さくなっている所で局所的に起こる [5-7]。非断熱遷移の半古典理論の枠組みにおいて、レーザー周波数を ω_1 から ω_2 まで時間の関数として掃引（チャープ）するときの遷移振幅は断熱フロケ表現の下で $\Sigma_2 I \Sigma_1$ という 2×2 の行列によって記述することが出来る [3]。ここで、 Σ_1 (Σ_2) は断熱フロケ状態に沿った ω_1 から ω_X (ω_X から ω_2) までの系の時間発展を表わす断熱伝播行列であり、 I は擬交差 ω_X で局所的に起こる断熱フロケ状態間の遷移を表わす非断熱遷移行列である。これらの行列の詳細な表式は 3.2 節で与えられる。このような考え方は、断熱パラメータがレーザー周波数の場合（チャープレーザー）だけに限られるものではなく、断熱パラメータがレーザー強度の場合（レーザーパルス）やレーザー周波数と強度の両方の場合（チャープレーザーパルス）にも適用することが出来る一般的なものである。つまり、フロケ状態を導入してその断熱表現をとることによって、様々な種類のレーザーによる励起過程を、断熱伝播と非断熱遷移という二つの要素に分解して簡単に扱うことが出来るのである。こうすることによって励起過程を非断熱遷移という視点から統一的に捉えることが可能になり、その物理的解釈や更にはレーザー場による制御の設計が非常に容易になるのである。

チャープレーザーを用いてある準位から別の準位へ完全に分布を移動させる制御法として断熱通過 (Adiabatic rapid passage, ARP) と呼ばれる方法がよく知られている [8-11]。これはレーザー周波数を ω_1 から ω_2 まで非常にゆっくりと変化させる (ω_X での非断熱遷移確率、つまり断熱状態間で遷移が起こる確率を 0 に近づける) ことによって、実質的に状態変化を起こさせようとするものである。例えば、最初状態 $|1\rangle$ に分布していたとすると、下側の断熱フロケ状態に沿って系を時間発展させることによって最終的に状態 $|2\rangle$ へ遷移させることが出来る。しかし、このような方法では遷移に要する時間が長くなって効率が悪い。一度の非断熱遷移だけで遷移確率を制御するのには限界がある。寺西・中村は有限の速度で断熱パラメータを周期的に変化させることによって複数回の非断熱遷移を誘起して分布移動を制御する新理論を構築した [3, 4]。この制御法では、複数回の非断熱遷移によって生じる様々

な履歴を持った波を干渉させることによって遷移確率を自由に制御することが出来る。レーザー周波数を $\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1$ と一周期だけ掃引すると、 ω_X において行き ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) と帰り ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) で計二回の非断熱遷移が起こる。一度目の遷移 (行きの ω_X) によって生じた二つの波が二度目の遷移 (帰りの ω_X) において干渉し合うことによって遷移確率が決まる。一般にレーザー周波数を n 往復掃引すると 2^n 個の様々な履歴を持った波が干渉し合い、自由度の高い制御を実現することが出来る。寺西・中村は非断熱遷移の半古典理論を用いて、二準位系に対して断熱パラメータを n 往復 (あるいは n 往復半) 掃引したときの遷移確率の表式及びその遷移確率を 0 あるいは 1 にするための条件を解析的に導いた。次の節で寺西・中村の制御理論を簡単に紹介する。

寺西・中村の制御理論は二準位系に基づいて定式化されているが、それを非断熱遷移の半古典理論を用いて多準位系へ拡張することは容易である。この場合にも二準位の場合と同様にレーザー周波数を周期的に掃引して複数回の非断熱遷移を引き起こし、その結果生じる様々な履歴を持った波の干渉を利用して遷移確率を制御することが可能である。3.3 節において多準位系の場合の詳細な定式化を行なう。励起準位が近接している三準位及び四準位系を具体的に考え、二準位の場合に用いた非断熱遷移の半古典理論を三準位及び四準位に拡張して、基底準位からある一つの励起準位へ完全に分布を移すための条件を解析的に考察する。多準位系において周期チャープレーザーを用いることの長所は、 π パルスや ARP などの他の制御法に比べて大幅に短い時間内に近接多準位の中のある特定の準位を完全に励起することが出来る [12]、ということである (詳細については 5 章参照)。

3.2 レーザーパラメータの周期掃引による分子過程の制御 (寺西・中村理論)

ここでは、時間依存非断熱遷移の半古典理論の基礎を導入することを兼ねて、寺西・中村によって提案されたレーザーパラメータの周期掃引による分子過程の制御理論 [3, 4] を簡単に説明する。周期的に時間変化するレーザーパラメータとしては、レーザー周波数や強度あるいはその両方など色々な場合が考えられるが、特にレーザー周波数 ω を周期的に掃引 (チャープ) する Landau-Zener 型非断熱遷移を例として説明する。前節でも述べたように非断熱遷移の半古典理論を用いると、レーザー場中で起こる動的過程を交差点 ω_X での遷移を表わす非断熱遷移行列と断熱的な波の伝播を表わす断熱伝播行列の積で記述することが出来る。図 3-1 のフロケのエネルギー準位ダイアグラムにおいてレーザー周波数を ω_1 から ω_2 まで ω_X を跨いで掃引する時の遷移行列 $T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ は、

$$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \Sigma_2 I \Sigma_1 = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p} e^{i(\varphi+\sigma_1+\sigma_2)} & \sqrt{p} e^{i(\psi-\sigma_1+\sigma_2)} \\ -\sqrt{p} e^{-i(\psi-\sigma_1+\sigma_2)} & \sqrt{1-p} e^{-i(\varphi+\sigma_1+\sigma_2)} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

と書き表わすことが出来る。ここで、 Σ_k 及び I はそれぞれ断熱伝播行列及び非断熱遷移行列であり、それぞれ

$$\Sigma_k = \begin{bmatrix} e^{i\sigma_k} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_k} \end{bmatrix} \quad (k=1,2), \quad (3.2)$$

$$I = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p} e^{i\varphi} & \sqrt{p} e^{i\psi} \\ -\sqrt{p} e^{-i\psi} & \sqrt{1-p} e^{-i\varphi} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

と定義される。 p は交差点 ω_X を一回通過する際の非断熱遷移確率であり、 φ 及び ψ は非断熱遷移に伴う位相変化で動的位相 (dynamical phase) と呼ばれている。これらの量はそれぞれ

$$p = \exp(-2\delta), \quad (3.4)$$

$$\varphi = \frac{\delta}{\pi} \ln \frac{\delta}{\pi} - \frac{\delta}{\pi} - \arg \Gamma \left(i \frac{\delta}{\pi} \right) - \frac{\pi}{4}, \quad (3.5)$$

$$\psi = \operatorname{Re} \left(\int_{\omega_X}^{\omega_*} \Delta E^{(a)}(\omega) \frac{dt}{d\omega} d\omega \right) = \operatorname{Re} \left(\int_{t_X}^{t_*} \Delta E^{(a)}(t) dt \right) \quad (3.6)$$

と定義される [5,6]。ここで、

$$\delta = \operatorname{Im} \left(\int_{\omega_X}^{\omega_*} \Delta E^{(a)}(\omega) \frac{dt}{d\omega} d\omega \right) = \operatorname{Im} \left(\int_{t_X}^{t_*} \Delta E^{(a)}(t) dt \right) \quad (3.7)$$

であり、 $\Delta E^{(a)}(\omega)$ は断熱フロケ状態のエネルギー差、 ω_* は

$$\Delta E^{(a)}(\omega_*) = 0 \quad (3.8)$$

の解で定義され、 $\omega_X = \operatorname{Re}(\omega_*)$ である。 σ_k ($k=1,2$) は断熱伝播により生じる位相であり、

$$\sigma_1 = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_1}^{\omega_X} \frac{\Delta E^{(a)}(\omega)}{2} \frac{dt}{d\omega} d\omega = \frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_X} \frac{\Delta E^{(a)}(t)}{2} dt, \quad (3.9)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_X}^{\omega_2} \frac{\Delta E^{(a)}(\omega)}{2} \frac{d\omega}{d\omega} d\omega = \frac{1}{\hbar} \int_{t_X}^{t_2} \frac{\Delta E^{(a)}(t)}{2} dt \quad (3.10)$$

と定義される。ここで、 t_α は $\omega_\alpha = \omega(t_\alpha)$ ($\alpha = 1, 2, *, X$) を満たす時刻である。一般に実時間上では $\Delta E^{(a)} \neq 0$ であるので、 ω_* と t_* は複素数である。レーザー周波数を ω_2 から ω_1 まで掃引する時の遷移行列 $T_{\omega_2 \rightarrow \omega_1}$ は $T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ の転置行列で記述することが出来るので、レーザー周波数を $(\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1)$ と一往復掃引した場合の全遷移行列 $T^{(1)}$ は

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T_{\omega_2 \rightarrow \omega_1} T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = (T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2})^{tr} T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} \\ &= \begin{bmatrix} e^{-i\sigma} [p + (1-p)e^{2i\Psi}] & 2i\sqrt{p(1-p)} \sin \Psi \\ 2i\sqrt{p(1-p)} \sin \Psi & e^{i\sigma} [p + (1-p)e^{-2i\Psi}] \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.11)$$

となる。ここで、 σ 及び Ψ はそれぞれ

$$\sigma \equiv 2\psi - 2\sigma_1 + 2\sigma_2 \quad (3.12)$$

$$\Psi \equiv \varphi + \psi + 2\sigma_2 \quad (3.13)$$

と定義される位相であり、 A^{tr} は行列 A の転置行列である。この遷移行列を決定するパラメータ p 、 φ 、 ψ 、 σ_k ($k = 1, 2$) は上で述べたように時間の関数としての断熱パラメータ $\omega(t)$ に依存しており、 p 、 φ 、 ψ は擬交差周辺での $\omega(t)$ の局所的な関数形によって決まり、 σ_k は掃引の幅を決める大域的なパラメータ ω_k に応じて変化する。

簡単の為、初期状態として二状態のうちのある一つの状態にだけ分布している状況を仮定する。一往復の周波数掃引による遷移確率 $P_{12}^{(1)}$ は、

$$P_{12}^{(1)} = |(T^{(1)})_{12}|^2 = 4p(1-p)\sin^2 \Psi \quad (3.14)$$

と書き表わされる。従って、完全な分布反転 ($P_{12}^{(1)} = 1$) が起こるための条件は、

$$p = \frac{1}{2} \text{ かつ } \Psi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (n : \text{整数}) \quad (3.15)$$

となる。 p の条件は擬交差近傍でのレーザー強度とチャープ速度を調節することによって、また、位相 Ψ の条件は掃引の幅を決める ω_2 を調節することによって満たすようにすることが出来る。上の条件が意味することは、行きの掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の擬交差 ω_X で 50% の分布をある状態から別の状態へ移して同じ大きさの波を二つ作り、帰りの掃引 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の擬交差 ω_X でその二つの波を干渉させて 100% の遷移を実現する、ということである。

レーザー周波数を $(\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \dots \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1)$ と n 往復だけ掃引する場合の遷移行列 $T^{(n)}$ は

$$T^{(n)} = [T^{(1)}]^n \quad (3.16)$$

によって与えられる。Lagrange-Sylvester の公式を用いると $T^{(n)}$ は

$$T^{(n)} = \frac{\lambda_+ \lambda_- (\lambda_-^{n-1} - \lambda_+^{n-1})}{\lambda_+ - \lambda_-} E + \frac{\lambda_+^n - \lambda_-^n}{\lambda_+ - \lambda_-} T^{(1)} \quad (3.17)$$

と書くことが出来る。ここで、 E は単位行列であり、 λ_{\pm} は $T^{(1)}$ の固有値で $\lambda_{\pm} = e^{\pm i\xi}$ で与えられる。 ξ は

$$\cos \xi = (1-p) \cos (2\Psi - \sigma) + p \cos (\sigma) \quad (3.18)$$

で定義される。(3.17) 式から n 往復の周波数掃引による遷移確率 $P_{12}^{(n)}$ は

$$P_{12}^{(n)} = |(T^{(n)})_{12}|^2 = \left| \frac{\lambda_+^n - \lambda_-^n}{\lambda_+ - \lambda_-} (T^{(1)})_{12} \right|^2 = 4p(1-p) \frac{\sin^2(n\xi)}{\sin^2 \xi} \sin^2 \Psi \quad (3.19)$$

となる。 n 往復掃引して完全な分布反転が起こるための条件 ($P_{12}^{(n)} = 1$) は次のように求められる。 $P_{12}^{(n)} = 1$ が満たされている時、 $T^{(n)}$ は非対角行列になっているので、 $T^{(2n)} = [T^{(n)}]^2$ は対角行列になる。これは、 n 往復掃引して最初の状態とは別の状態へ完全に移るのであれば、 $2n$ 往復掃引すると最初の状態へ完全に戻ることに、つまり $P_{12}^{(2n)} = 0$ を意味している。従って、 $P_{12}^{(n)} = 1$ が満たされている時、 $P_{12}^{(2n)} = 0$ が自動的に満たされていることになる。 $P_{12}^{(2n)} = 0$ となる条件は

$$P_{12}^{(2n)} = 4p(1-p) \frac{\sin^2(2n\xi)}{\sin^2 \xi} \sin^2 \Psi = 0 \quad (3.20)$$

から

$$p = 0, \quad (3.21)$$

$$p = 1, \quad (3.22)$$

$$\sin \Psi = 0, \quad (3.23)$$

あるいは

$$\sin(2n\xi) = 0 \quad (3.24)$$

と簡単に求められる。ところが、これらの条件のうち最初の三つは $P_{12}^{(n)} = 0$ をも満たしてしまうので、相応しくない。従って、 $P_{12}^{(n)} = 1$ が満たされている時、(3.24) 式が自動的に満たされていることになる。 $\sin(n\xi) \neq 0$ でないと $P_{12}^{(n)} = 1$ は満たされないの、(3.24) 式から $\cos(n\xi) = 0$ 、つまり

$$\sin^2(n\xi) = 1 \quad (3.25)$$

を得る。この式を

$$P_{12}^{(n)} = 4p(1-p) \frac{\sin^2(n\xi)}{\sin^2\xi} \sin^2\Psi = 1 \quad (3.26)$$

に代入すると、

$$4p(1-p) \sin^2\Psi = \sin^2\xi \quad (3.27)$$

が得られる。以上より、(3.25) 式と (3.27) 式が $P_{12}^{(n)} = 1$ となるための条件であることが判る。(3.25) 式は何往復掃引すれば良いのかという掃引の回数に関する条件であり、(3.27) 式は n 往復の掃引の基本単位である一往復の掃引の関数形に関する条件である。 $0 \leq \sin^2\Psi \leq 1$ であるので、(3.27) 式から p に関して

$$p(1-p) \geq \frac{1}{4} \sin^2\xi \quad (3.28)$$

つまり、

$$\frac{1 - |\cos\xi|}{2} \leq p \leq \frac{1 + |\cos\xi|}{2} \quad (3.29)$$

という条件を得る。この式は、往復の回数 n を増やすことによって、取り得る p の範囲が広くなることを意味している。これらの条件から以下のようにレーザーパラメータを決めればよいことが分かる。ある任意の p が与えられた時に、(3.28) 式から ξ の許される範囲が決まる。その範囲の中で、(3.25) 式を満たす自然数 n を容易に求めることが出来る。このようにして決めた p 及び ξ を (3.27) 式に代入すると Ψ を求めることが出来る。任意の p に対して制御を実現するためには、 ξ 、 n 、 Ψ の三つのパラメータを制御しなければならない。 Ψ については、任意の φ 及び ψ に対して σ_2 、つまり掃引の右端 ω_2 を変えることによって調節することが可能である。また、 ξ に関しても (3.18) 式から分かるように、任意の φ 、 ψ 及び σ_2 に対して σ_1 、つまり掃引の左端 ω_1 を変えることによって任意の値に調節することが出来る。従って、 ω_X 近傍での断熱パラメータ $\omega(t)$ の局所的な関数型で決まる p 、 φ 、 ψ がどんな値であっても、掃引の回数 n と掃引の幅 (ω_1, ω_2) を調節することによって完全な分布反転を実現することが出来るのである。

$(\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \cdots \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2)$ と n 往復半だけ掃引する場合の遷移行列 $T^{(n+1/2)}$ は

$$T^{(n+1/2)} = T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} T^{(n)} \quad (3.30)$$

で与えられる。 n 往復半だけ掃引して完全な分布反転 ($P_{12}^{(n+1/2)} = 1$) が起こる場合には、 $(2n+1)$ 往復掃引すれば最終的な遷移確率は 0 になる。従って、 $P_{12}^{(2n+1)} = 0$ から

$$\sin^2((2n+1)\xi) = 0 \quad (3.31)$$

が自動的に満たされることが分かる。この式から、

$$4p \sin^2(\Psi - \sigma) = \frac{\sin^2 \xi}{4 \sin^2(n\xi)} \quad (3.32)$$

が得られる。以上より、(3.31) 式と (3.32) 式が $P_{12}^{(n+1/2)} = 1$ となるための条件であることが判る。(3.32) 式から p に関して

$$p \geq \frac{\sin^2 \xi}{4 \sin^2(n\xi)} \quad (3.33)$$

という条件が得られる。この場合も完全な分布反転を実現するレーザーパラメータを見つける方法は n 往復の掃引の場合と同様である。

これまでは Landau-Zener 型の非断熱遷移を例としてレーザー周波数の周期的掃引による制御法について述べてきた。しかし、この方法は Landau-Zener 型に限らず、様々な種類の非断熱遷移に対しても同様に適用することが出来る。その場合、非断熱遷移行列の中のパラメータ p 、 φ 、 ψ の定義が Landau-Zener 型のものと異なるだけで、制御の本質は同じである。例えば、レーザー周波数 ω が一定で強度が時間の指数関数として変化するレーザーパルスの場合、フロケハミルトニアンは

$$H_F = \begin{bmatrix} \Delta/2 & -\frac{\mu\varepsilon(t)}{2} \\ -\frac{\mu\varepsilon(t)}{2} & -\Delta/2 \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

と表わされる。ここで、 Δ は非共鳴ギャップで $\Delta = \omega_{12} - \omega$ と定義されており、パルス包絡線は $\varepsilon(t) = E_0 \exp(\beta t)$ のように時間変化する。この場合には、レーザー強度が断熱パラメータであり、時刻 $t = \ln(\Delta/\beta)/\beta$ で Rosen-Zener-Demkov 型の非断熱遷移 [13] が起こる。そこでの非断熱遷移確率 p_{RZ} と動的位相 φ 、 ψ などは

$$p_{RZ} = \frac{1}{1 + \exp(2\pi\delta_{RZ})}, \quad (3.35)$$

$$\varphi = \gamma(\delta_{RZ}) - \gamma(2\delta_{RZ}), \quad (3.36)$$

$$\psi = \varphi - \delta_{RZ} \left(2\sqrt{2} + \ln \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} \right), \quad (3.37)$$

$$\delta_{RZ} = \frac{\Delta}{2\hbar\beta}, \quad (3.38)$$

$$\gamma(X) = X \ln X - X - \arg \Gamma(iX) \quad (3.39)$$

と与えられる。レーザー強度を周期的に掃引（複数個のレーザーパルスを入射）することによって、レーザー周波数を周期的にチャープする場合と同様に自由度の高い制御を実現することが出来る。また、レーザー周波数と強度がともに時間の指数関数として変化する場合には、指数関数型の非断熱遷移 [14] に対する解析表式を利用することが出来る。

よく知られている ARP や共鳴 π パルスによる制御法も時間依存非断熱遷移の制御という視点から統一的に理解することが出来る。ARP による制御は Landau-Zener 型非断熱遷移のチャープ速度が無限小の極限に、また共鳴 π パルスによる制御は Rosen-Zener 型非断熱遷移の $\Delta = 0$ の極限にそれぞれ対応している。

3.3 多準位系への拡張

行列の積で時間発展を表現する方法は、一般多準位交差問題に対しても容易に拡張を行なうことが出来るので、前節で説明した二準位に基づく寺西・中村の制御理論を容易に多準位系へ拡張することが出来る。多準位交差の場合には、非断熱遷移は一つ一つの交差点で交差している準位の間で引き起こされ、交差していない準位は断熱的に時間発展する、と考えればよい。ここでは、励起準位が近接している三準位及び四準位系を考え、二準位の場合に用いた非断熱遷移の半古典理論を三準位及び四準位に拡張して、基底準位からある一つの励起準位へ完全に分布を移すための条件を解析的に考察するとともにその条件の物理的意味についても述べる。

3.3.1 三準位（1+2）の場合

図 3-2(a) のように二つの近接励起準位 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ が基底準位 $|1\rangle$ から遠く離れているような三準位系を考えよう。つまり、 $\omega_{12} \gg \omega_{23}$ であるとする。ここで、 $\omega_{ij} = (E_j - E_i)/\hbar$ 、 E_i は $|i\rangle$ のエネルギーである。レーザー場の周波数 ω の変化幅が極端に広く他の準位をも巻き込む様な状況にない場合、即ち、大雑把に言って、

$$\omega \sim \omega_{12} \sim \omega_{13} \quad (3.40)$$

である場合には、フロケ状態のエネルギーダイアグラムは図 3-2(b) に示されているようになる。この周波数条件の下では $|2\rangle$ と $|3\rangle$ の間の遷移を無視することが出来るので、フロケハミルトニアンは

$$H_F = \begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega(t) & -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 \\ -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & E_2 & 0 \\ -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 & 0 & E_3 \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

と表わされる。ここで、 μ_{ij} は $|i\rangle$ と $|j\rangle$ の間の遷移双極子モーメントであり、 $\varepsilon(t)$ はレーザー場の包絡線関数である。フロケ状態は二つのレーザー周波数 ω_{X1} と ω_{X2} で交差する。レーザー周波数 ω を ω_1 から ω_2 まで交差点 ω_{X1} と ω_{X2} を跨いで掃引する時、二準位の場合と同じように、励起過程は断熱フロケ状態に沿った断熱伝播と交差点で局所的に起こる非断熱遷移の二つの部分に分けられ、断熱状態表現での遷移行列 $T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ は

$$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \Sigma_3 I_2 \Sigma_2 I_1 \Sigma_1 \quad (3.42)$$

によって厳密に与えられる。ここで、 Σ_1 、 Σ_2 及び Σ_3 はそれぞれ ω_1 から ω_{X1} までの断熱伝播、 ω_{X1} から ω_{X2} までの断熱伝播及び ω_{X2} から ω_2 までの断熱伝播を、そして I_j ($j = 1, 2$) は交差点 ω_{Xj} での非断熱遷移を表わす行列であり、以下のように定義される：

$$\Sigma_j = \begin{bmatrix} e^{-i\sigma_j^{(1)}} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_j^{(2)}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\sigma_j^{(3)}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 2, 3), \quad (3.43)$$

$$I_1 = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_1}e^{i\varphi_1} & \sqrt{p_1}e^{i\psi_1} & 0 \\ -\sqrt{p_1}e^{-i\psi_1} & \sqrt{1-p_1}e^{-i\varphi_1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.44)$$

$$I_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p_2}e^{i\varphi_2} & \sqrt{p_2}e^{i\psi_2} \\ 0 & -\sqrt{p_2}e^{-i\psi_2} & \sqrt{1-p_2}e^{-i\varphi_2} \end{bmatrix}. \quad (3.45)$$

それぞれの交差点で二つの準位が交差しているので、 I_1 及び I_2 はその中に (3.3) 式で定義される 2×2 の非断熱遷移行列を内包した形をしている。交差している二準位以外の準位に対してはその交差点では何も起こらないと考えればよい。 p_j 、 φ_j 、 ψ_j は交差点 ω_{Xj} 近傍での断熱フロケエネルギーの関数形によって決まる量であり、交差している二準位に対して前節の二準位の場合と同じように定義されている。 $\sigma_j^{(k)}$ ($k = 1, 2, 3$) は断熱伝播により k 番目の断熱フロケ状態がかせぐ位相であり、

$$\sigma_1^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_1}^{\omega_{X1}} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_{X1}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (3.46)$$

$$\sigma_2^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_{X1}}^{\omega_{X2}} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X1}}^{t_{X2}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (3.47)$$

$$\sigma_3^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_{X2}}^{\omega_2} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X2}}^{t_2} E_k^{(a)}(t) dt \quad (3.48)$$

と定義される量である。 $E_k^{(a)}(\omega)$ は k 番目の断熱フロケ状態のエネルギー (k が小さいほどエネルギーは低い) である。

$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ は次式のように簡単に書くことが出来る：

$$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_1} & \sqrt{p_1} e^{-iA} & 0 \\ -\sqrt{p_1(1-p_2)} e^{-iC} & \sqrt{(1-p_1)(1-p_2)} e^{-i(A+C)} & \sqrt{p_2} e^{-i(A+C+D)} \\ \sqrt{p_1 p_2} e^{-i(B+C)} & -\sqrt{(1-p_1)p_2} e^{-i(A+B+C)} & \sqrt{1-p_2} e^{-i(A+B+C+D)} \end{bmatrix}. \quad (3.49)$$

ここで、 A 、 B 、 C 、 D はそれぞれ次のように定義される新しい位相である：

$$A = \varphi_1 - \psi_1 + \sigma_1^{(2,1)}, \quad (3.50)$$

$$B = \varphi_2 + \psi_2 + \sigma_3^{(3,2)}, \quad (3.51)$$

$$C = \varphi_1 + \psi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(2,1)} + \sigma_3^{(2,1)}, \quad (3.52)$$

$$D = -\varphi_1 + \varphi_2 - \psi_2 + \sigma_1^{(3,2)} + \sigma_2^{(3,2)}, \quad (3.53)$$

$$\sigma_j^{(k,l)} \equiv \sigma_j^{(k)} - \sigma_j^{(l)}. \quad (3.54)$$

これらの位相は図 3-2(b) に図示された面積に概ね相当する。以下で示すように $|1\rangle$ から $|2\rangle$ へ完全に励起するためには一往復の掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1$) で十分である。同じ一往復の掃引でも掃引の向きが ($\omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) の場合には $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転を実現することは出来ない。なぜなら掃引の前半部分 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差 ω_{X2} でいくらかは必ず $|3\rangle$ へ分岐してしまうからである。 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1$) のように一往復掃引する時の遷移行列 $T^{(1)}$ は

$$T^{(1)} = T_{\omega_2 \rightarrow \omega_1} T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = (T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2})^{tr} T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} \quad (3.55)$$

と記述される。その場合、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への遷移確率は厳密に

$$P_{12}^{(1)} = |(T^{(1)})_{21}|^2 = p_1(1-p_1)|e^{2iC} - 1 + p_2(1 - e^{-2iB})|^2 \quad (3.56)$$

となる。 $0 \leq p_1(1-p_1) \leq 1/4$ 及び $|e^{2iC} - 1 + p_2(1 - e^{-2iB})|^2 \leq 4$ であることを考慮すると、一往復の掃引で $|1\rangle$ から $|2\rangle$ へ完全な分布反転を起こす ($P_{12}^{(1)} = 1$) ための条件は

$$p_1 = \frac{1}{2}, \quad B = m\pi, \quad C = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (m, n : \text{整数}) \quad (3.57)$$

のようになることが分かる。 $B = m\pi$ の物理的な意味は、 p_2 がどんな値であっても掃引の後半部分 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X2} で透熱状態 $|3\rangle$ への分岐が起こらないということである。 p_1 と C についての条件は掃引の後半部分 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X1} で $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間の建設的で完全な干渉のために $|2\rangle$ への完全励起が起こることを保証している。

一往復の掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1$) で $|1\rangle$ から $|3\rangle$ へ完全に励起することは不可能である。なぜなら掃引の前半部分 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差点 ω_{X1} でいくらかは必ず $|2\rangle$ へ分岐してしまうからである。しかし、掃引を ω_2 から始めれば一往復の掃引 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) で $|1\rangle$ から $|3\rangle$ へ完全な分布反転を起こすことが出来て、その条件は (3.57) 式を導いた時と全く同じ方法で、

$$p_2 = \frac{1}{2}, \quad A = m\pi, \quad D = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (m, n : \text{整数}) \quad (3.58)$$

と求められる。 $A = m\pi$ の物理的な意味は、 p_1 がどんな値であっても掃引の後半部分 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差点 ω_{X1} で透熱状態 $|2\rangle$ への分岐が起こらないということである。 p_2 と D についての条件は掃引の後半部分 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差点 ω_{X2} で $|1\rangle$ と $|3\rangle$ の間の建設的で完全な干渉のために $|3\rangle$ への完全励起が起こることを保証している。

3.3.2 四準位 (1+3) の場合

次に図 3-3(a) に示すような四準位系を考えよう。三つの近接した励起準位 $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ 及び $|4\rangle$ は基底準位 $|1\rangle$ から遠く離れている、つまり $\omega_{12} \gg \omega_{23}, \omega_{34}$ であるとする。以前と同様に

$$\omega \sim \omega_{12} \sim \omega_{13} \sim \omega_{14} \quad (3.59)$$

である場合には、図 3-3(b) のようなフロケ状態のエネルギーダイアグラムを考えることが出来る。この周波数条件の下では、 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ 、 $|2\rangle$ と $|4\rangle$ 、 $|3\rangle$ と $|4\rangle$ の間の遷移を無視することが出来て、フロケハミルトニアンは

$$H_F = \begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega(t) & -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 & -\mu_{14}\varepsilon(t)/2 \\ -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & E_2 & 0 & 0 \\ -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 & 0 & E_3 & 0 \\ -\mu_{14}\varepsilon(t)/2 & 0 & 0 & E_4 \end{bmatrix} \quad (3.60)$$

と表わされる。フロケ状態は三つの交差点 ω_{X1} 、 ω_{X2} 及び ω_{X3} で交差する。レーザー周波数を ω_1 から ω_2 まで交差点 ω_{X1} 、 ω_{X2} 及び ω_{X3} を跨いで掃引する時には、断熱状態表現での遷移行列 $T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ を

$$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \Sigma_4 I_3 \Sigma_3 I_2 \Sigma_2 I_1 \Sigma_1 \quad (3.61)$$

のように書くことが出来る。ここで、 Σ_1 、 Σ_2 、 Σ_3 及び Σ_4 はそれぞれ ω_1 から ω_{X1} までの、 ω_{X1} から ω_{X2} までの、 ω_{X2} から ω_{X3} までの、及び ω_{X3} から ω_2 までの断熱伝播を、そして I_j ($j = 1, 2, 3$) は交差点 ω_{Xj} での非断熱遷移を表わす行列であり、以下のように定義される：

$$\Sigma_j = \begin{bmatrix} e^{-i\sigma_j^{(1)}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_j^{(2)}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\sigma_j^{(3)}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\sigma_j^{(4)}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 2, 3, 4), \quad (3.62)$$

$$I_1 = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_1}e^{i\varphi_1} & \sqrt{p_1}e^{i\psi_1} & 0 & 0 \\ -\sqrt{p_1}e^{-i\psi_1} & \sqrt{1-p_1}e^{-i\varphi_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.63)$$

$$I_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p_2}e^{i\varphi_2} & \sqrt{p_2}e^{i\psi_2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{p_2}e^{-i\psi_2} & \sqrt{1-p_2}e^{-i\varphi_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.64)$$

$$I_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{1-p_3}e^{i\varphi_3} & \sqrt{p_3}e^{i\psi_3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{p_3}e^{-i\psi_3} & \sqrt{1-p_3}e^{-i\varphi_3} \end{bmatrix}. \quad (3.65)$$

I_j ($j = 1, 2, 3$) は、交差している二準位に対応する所に (3.3) 式で定義される 2×2 の非断熱遷移行列を部分行列として持ち、交差しない他の準位については単位行列となっている。 p_j 、 φ_j 、 ψ_j は交差点 ω_{Xj} 近傍での断熱フロケエネルギーの関数形によって決まる量であり、交差している二準位に対して前節の二準位の場合と同じように定義されている。 $\sigma_j^{(k)}$ ($k = 1, 2, 3, 4$) は断熱伝播により k 番目の断熱フロケ状態がかせぐ位相であり、

$$\sigma_1^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_1}^{\omega_{X1}} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_{X1}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (3.66)$$

$$\sigma_2^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_{X1}}^{\omega_{X2}} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X1}}^{t_{X2}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (3.67)$$

$$\sigma_3^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_{X2}}^{\omega_{X3}} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X2}}^{t_{X3}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (3.68)$$

$$\sigma_4^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{\omega_{X3}}^{\omega_2} E_k^{(a)}(\omega) d\omega \frac{dt}{d\omega} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X3}}^{t_2} E_k^{(a)}(t) dt \quad (3.69)$$

と定義される量である。

この場合の遷移行列 $T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}$ は次式のように簡単に表わされる：

$$T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{1-p_1}}{-\sqrt{p_1(1-p_2)}e^{-iC}} & \frac{\sqrt{p_1}e^{-iA}}{\sqrt{(1-p_1)(1-p_2)}e^{-i(A+C)}} \\ \frac{\sqrt{p_1p_2(1-p_3)}e^{-i(C+E)}}{-\sqrt{(1-p_1)p_2(1-p_3)}e^{-i(A+C+E)}} & -\frac{\sqrt{(1-p_1)p_2p_3}e^{-i(A+B+C+E)}}{\sqrt{(1-p_1)p_2p_3}e^{-i(A+B+C+E)}} \\ 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{p_2}e^{-i(A+C+D)}}{\sqrt{(1-p_2)(1-p_3)}e^{-i(A+C+D+E)}} & \frac{\sqrt{p_3}e^{-i(A+C+D+E+F)}}{\sqrt{(1-p_2)p_3}e^{-i(A+B+C+D+E+F)}} \\ -\sqrt{(1-p_2)p_3}e^{-i(A+B+C+D+E)} & \sqrt{1-p_3}e^{-i(A+B+C+D+E+F)} \end{bmatrix}. \quad (3.70)$$

ここで、 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F はそれぞれ次のように定義される新しい位相である：

$$A = \varphi_1 - \psi_1 + \sigma_1^{(2,1)}, \quad (3.71)$$

$$B = \varphi_3 + \psi_3 + \sigma_4^{(4,3)}, \quad (3.72)$$

$$C = \varphi_1 + \psi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(2,1)} + \sigma_3^{(2,1)} + \sigma_4^{(2,1)}, \quad (3.73)$$

$$D = -\varphi_1 + \varphi_2 - \psi_2 + \sigma_1^{(3,2)}, \quad (3.74)$$

$$E = \varphi_2 + \psi_2 - \varphi_3 + \sigma_3^{(3,2)} + \sigma_4^{(3,2)}, \quad (3.75)$$

$$F = -\varphi_2 + \varphi_3 - \psi_3 + \sigma_1^{(4,3)} + \sigma_2^{(4,3)} + \sigma_3^{(4,3)}. \quad (3.76)$$

これらの位相は図 3-3(b) に図示された面積に概ね相当する。まず最初に $|1\rangle$ から $|2\rangle$ へ完全な励起が起こるための条件を考えよう。この場合には一往復の掃引で十分であるが、3.3.1 節の三準位のところで述べたのと同じ理由で掃引の向きは $(\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1)$ でなければならない。一往復掃引 $(\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1)$ した場合の遷移行列を表わす (3.55) 式に (3.70) 式を代入して整理すると、 $T^{(1)}$ の $1 \rightarrow j$ ($j = 2, 3, 4$) 行列要素 $(T^{(1)})_{j1}$ ($|j\rangle$ への最終的な遷移振幅) を以下のように書くことができる：

$$(T^{(1)})_{21} = \sqrt{p_1(1-p_1)}e^{-iA}X, \quad (3.77)$$

$$(T^{(1)})_{31} = -\sqrt{p_1p_2(1-p_2)}e^{-i(A+2C+D)}Y, \quad (3.78)$$

$$(T^{(1)})_{41} = \sqrt{p_1p_2p_3(1-p_3)}e^{-i(A+2C+D+2E+F)}Z. \quad (3.79)$$

ここで、 X 、 Y 、 Z は

$$X = 1 - e^{-2iC} + p_2 e^{-2iC} Y, \quad (3.80)$$

$$Y = 1 - e^{-2iE} + p_3 e^{-2iE} Z, \quad (3.81)$$

$$Z = 1 - e^{-2iB} \quad (3.82)$$

と定義される量である。一往復の掃引により $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な励起が起こる時、 $|2\rangle$ 以外の準位の分布は0になっている。従って $(T^{(1)})_{31} = 0$ 及び $(T^{(1)})_{41} = 0$ を考慮に入れて、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起条件 $|(T^{(1)})_{21}| = 1$ を整理すると、 $0 < p_1, p_2, p_3 < 1$ の現実的な範囲において

$$p_1 = \frac{1}{2}, \quad B = l\pi, \quad E = m\pi, \quad C = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (l, m, n : \text{整数}) \quad (3.83)$$

となる。この条件式は、三準位の時の $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起条件と同じように解釈することが出来る。つまり、 $B = l\pi$ ($E = m\pi$) の物理的な意味は、 p_3 (p_2) がどんな値であっても掃引の後半部分 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X3} (ω_{X2}) で透熱状態 $|4\rangle$ ($|3\rangle$) への分岐が起こらないということであり、 p_1 と C についての条件は掃引の後半部分 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X1} で $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間の建設的で完全な干渉のために $|2\rangle$ への完全励起が起こることを保証している。

次に $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起について考えよう。この場合には少なくとも一往復半の掃引が必要であることが分かる。なぜなら、例えば ω_1 から掃引を開始する場合、一往復の掃引では掃引の前半部分 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差 ω_{X1} でいくらかは必ず $|2\rangle$ へ分岐してしまい、その結果 $|1\rangle$ あるいは $|2\rangle$ に分布が必ず残ってしまうからである。一往復半の掃引であれば、 ω_1 と ω_2 のどちらから掃引を開始しても構わない。ここでは ω_1 から掃引を始めて ($\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) と周期チャープする場合を考える。掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) に対する遷移行列 $T^{(1+1/2)}$ は

$$T^{(1+1/2)} = T_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} T^{(1)} \quad (3.84)$$

によって与えられ、その $1 \rightarrow j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) 行列要素 $(T^{(1+1/2)})_{j1}$ (それぞれ $|2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |1\rangle$ への最終的な遷移振幅を表わしている) は厳密に

$$(T^{(1+1/2)})_{11} = \sqrt{1-p_1} (1 - p_1 X + p_1 e^{-2iA} X), \quad (3.85)$$

$$(T^{(1+1/2)})_{21} = \sqrt{p_1(1-p_2)}e^{-iC} \left\{ -(1-p_1X) + (1-p_1)e^{-2iA}X - p_2Ye^{-2i(A+C+D)} \right\}, \quad (3.86)$$

$$(T^{(1+1/2)})_{31} = \sqrt{p_1p_2(1-p_3)}e^{-i(C+E)} \left\{ 1-p_1X - (1-p_1)e^{-2iA}X - (1-p_2)Ye^{-2i(A+C+D)} + p_3Ze^{-2i(A+C+D+E+F)} \right\}, \quad (3.87)$$

$$(T^{(1+1/2)})_{41} = \sqrt{p_1p_2p_3}e^{-i(B+C+E)} \left\{ -(1-p_1X) + (1-p_1)e^{-2iA}X + (1-p_2)Ye^{-2i(A+C+D)} + (1-p_3)Ze^{-2i(A+C+D+E+F)} \right\} \quad (3.88)$$

と表わされる。一往復半の掃引により $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起が起こる時には、 $|3\rangle$ 以外の準位 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 、 $|4\rangle$ の分布は 0 であり、また、一往復掃引した段階で $|4\rangle$ の分布が 0 になっている筈である。従ってこれらの条件 $(T^{(1+1/2)})_{41} = (T^{(1+1/2)})_{11} = (T^{(1+1/2)})_{31} = 0$ 及び $(T^{(1)})_{41} = 0$ を考慮に入れて、 $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起条件 $|(T^{(1+1/2)})_{21}| = 1$ を整理すると、

$$\begin{cases} 4p_1(1-p_2)\sin^2 E = 1 \\ B = k\pi \\ D = l\pi \\ A + C = m\pi \\ C + E = n\pi \end{cases} \quad (k, l, m, n : \text{整数}) \quad (3.89)$$

あるいは

$$\begin{cases} 4p_1(1-p_2)\sin^2 E = 1 \\ B = l\pi \\ A + C + D + E = (m + 1/2)\pi \\ C + D = (n + 1/2)\pi \end{cases} \quad (l, m, n : \text{整数}) \quad (3.90)$$

という条件式が得られる。(3.89) 式で表わされる条件の方が (3.90) 式よりも制限が厳しい。さて、簡単のために一往復半の掃引をチャープ速度が同じ線形チャープから成るとし、更に $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ と $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ の遷移に対する遷移双極子モーメントの大きさも同じである、つまり $\mu_{12} = \mu_{13}$ と仮定しよう。この仮定の下では $p_1 = p_2$ が成

り立つ。この時 (3.89) 式及び (3.90) 式をそれぞれ

$$\begin{cases} p_1 = p_2 = \frac{1}{2} \\ A = (j + \frac{1}{2}) \pi \\ B = k\pi \\ C = (l + \frac{1}{2}) \pi \\ D = m\pi \\ E = (n + \frac{1}{2}) \pi \end{cases} \quad (j, k, l, m, n : \text{整数}) \quad (3.91)$$

及び

$$\begin{cases} p_1 = p_2 = \frac{1}{2} \\ A = (k + \frac{1}{2}) \pi \\ B = l\pi \\ C + D = (m + \frac{1}{2}) \pi \\ E = (n + \frac{1}{2}) \pi \end{cases} \quad (k, l, m, n : \text{整数}) \quad (3.92)$$

と書き直すことが出来る。条件 (3.92) 式は、次のように解釈することが出来る。 $B = l\pi$ の物理的意味は、 p_3 がどんな値であっても一往復目の掃引 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X3} で透熱状態 $|4\rangle$ への分岐が起こらないということであり、 $E = (n + \frac{1}{2}) \pi$ は p_2 がどんな値であっても一往復目の掃引 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1$) の交差点 ω_{X2} で透熱状態 $|1\rangle$ への分岐が起こらないことを、 $A = (k + \frac{1}{2}) \pi$ は p_1 がどんな値であっても一往復半目の掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差点 ω_{X1} で透熱状態 $|2\rangle$ への分岐が起こらないことを、そして最後に $p_1 = p_2 = \frac{1}{2}$ 及び $C + D = (m + \frac{1}{2}) \pi$ は一往復半目の掃引 ($\omega_1 \rightarrow \omega_2$) の交差点 ω_{X2} で $|1\rangle$ と $|3\rangle$ の間の建設的で完全な干渉のために $|3\rangle$ への完全励起が起こることを保証している。

最後に、 $|1\rangle$ から $|4\rangle$ への完全励起は、掃引を ω_2 から始めれば一往復の掃引 ($\omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) によって実現され、その条件は

$$p_3 = \frac{1}{2}, \quad A = l\pi, \quad D = m\pi, \quad F = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (l, m, n : \text{整数}) \quad (3.93)$$

と簡単に求められる。

3.4 議論

フロケ状態の定式化を導入することによって、様々な種類のレーザー場による励起過程を断熱フロケ状態間で起こる一連の時間依存非断熱遷移とみなして統一的に理解することが出来る。寺西・中村が二準位系に対して開発した制御理論は、断熱パラメータであるレーザー周波数や強度を周期的に時間変化させて複数回の非断熱

遷移を誘起し、その結果生じる様々な履歴を持った波の間で都合良く干渉を起こして遷移確率を制御するというものである。彼等は非断熱遷移の半古典理論を用いて断熱パラメータを n 往復掃引したときの遷移確率を解析的に定式化し、それが 0 あるいは 1 になる条件を厳密に導いた。

この章では主に、断熱パラメータがレーザー周波数の場合に対して、寺西・中村の制御理論を多準位系へ拡張することを試みた。基底準位と近接励起準位が大きく離れているような三準位及び四準位の両モデルを具体的に取り上げ、二準位の場合に用いた非断熱遷移の半古典理論を三準位及び四準位に拡張して、レーザー周波数を周期的にチャープして基底準位から近接している励起準位の中のある一つの準位だけへ完全に分布を移動させるための条件を解析的に導出した。得られた条件の物理的意味は、非断熱遷移と干渉効果という視点から眺めると明白な意味を持っていて非常に理解しやすい。多準位系に対してこの周期チャープレーザーを用いる制御法の長所は、5章で詳細に比較するように、従来の方法である ARP や π パルスに比べて遷移時間を大幅に短くすることが出来るということである。原理的には三準位や四準位の系に限らずもっと一般的な多準位系に対しても同様の制御を適用することが出来る筈である。但し、その場合には恐らくレーザー周波数を一往復以上掃引することが必要になるであろう。

非断熱遷移は物理・化学などの様々な分野において状態変化の基本メカニズムを与える学際的な概念 [7] であるが、レーザー場による原子・分子過程の制御においても明快な物理的解釈を与えると共に、様々な過程の制御設計を可能ならしめるという非常に重要な役割を担っているのである。

パルス整形の技術が大きく進歩したとはいえ、一つのレーザーパルスの中で周波数が周期的に時間変化する周期チャープパルスを実験で実現することは、依然として簡単ではない。しかし、各パルスごとにチャープ速度とパルスの形を適切に調節した線形チャープパルス列を用いることによって周期チャープパルスと同様の制御を実現することが出来る。次の 4 章ではこの線形チャープパルス列による分子過程制御の新理論について詳細に述べる。

参考文献

- [1] S. I. Chu, *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, Vol. 2 (World Scientific, Singapore, 1986).
- [2] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107**, 1904 (1997).
- [3] Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- [4] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **111**, 1415 (1999).
- [5] H. Nakamura, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996), p.473.
- [6] C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127 (2001).
- [7] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications* (World Scientific, Singapore, in press).
- [8] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4279 (1993).
- [9] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, and W. S. Warren, *J. Chem. Phys.* **101**, 6439 (1994).
- [10] S. Guerin, *Phys. Rev. A* **56**, 1458 (1997).
- [11] K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **109**, 1801 (1998).
- [12] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Laser Control and Manipulation of Molecules*, edited by A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura (ACS, 2001).
- [13] H. Nakamura, *Int. Rev. Phys. Chem.* **10**, 123 (1991).
- [14] E. E. Nikitin and S. Ya. Umanskii, *Theory of Slow Atomic Collisions* (Springer, 1984).

Figure captions

- 図 3-1 レーザー周波数 ω を断熱パラメータとしたときの二準位系におけるフロケ状態のエネルギーダイアグラム。一光子過程が最も顕著に起こる周波数領域に対して描かれている。点線は透熱フロケ状態（ハミルトニアン (2.58) 式の対角成分）であり、実線は断熱フロケ状態（ハミルトニアン (2.58) 式を対角化して得られる状態）を表わしている。
- 図 3-2 (a) 三準位モデルのエネルギー準位構造の概念図。二つの近接した励起準位 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ は基底準位 $|1\rangle$ から十分に離れている、つまり $\omega_{12} \gg \omega_{23}$ であると仮定している。(b) レーザー周波数 ω を断熱パラメータとしたときの、図 3-2(a) に示された三準位モデルに対するフロケ状態のエネルギーダイアグラム。一光子過程が最も顕著に起こる周波数領域 ($\omega \sim \omega_{12} \sim \omega_{13}$) に対して描かれている。点線は透熱フロケ状態（ハミルトニアン (3.41) 式の対角成分）であり、実線は断熱フロケ状態（ハミルトニアン (3.41) 式を対角化して得られる状態）を表わしている。
- 図 3-3 (a) 四準位モデルのエネルギー準位構造の概念図。三つの近接した励起準位 $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ 及び $|4\rangle$ は基底準位 $|1\rangle$ から十分に離れている、つまり $\omega_{12} \gg \omega_{23}, \omega_{34}$ であると仮定している。(b) レーザー周波数 ω を断熱パラメータとしたときの、図 3-3(a) に示された四準位モデルに対するフロケ状態のエネルギーダイアグラム。一光子過程が最も顕著に起こる周波数領域 ($\omega \sim \omega_{12} \sim \omega_{13} \sim \omega_{14}$) に対して描かれている。点線は透熱フロケ状態（ハミルトニアン (3.60) 式の対角成分）であり、実線は断熱フロケ状態（ハミルトニアン (3.60) 式を対角化して得られる状態）を表わしている。

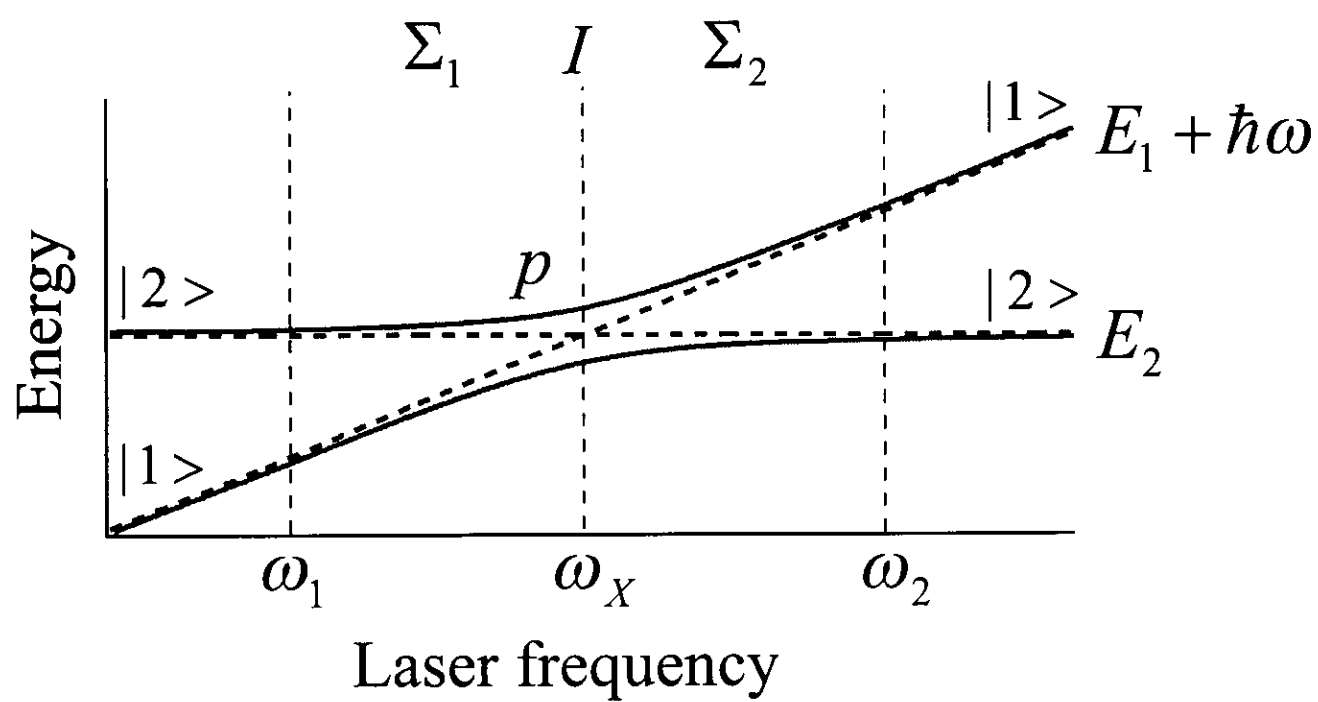
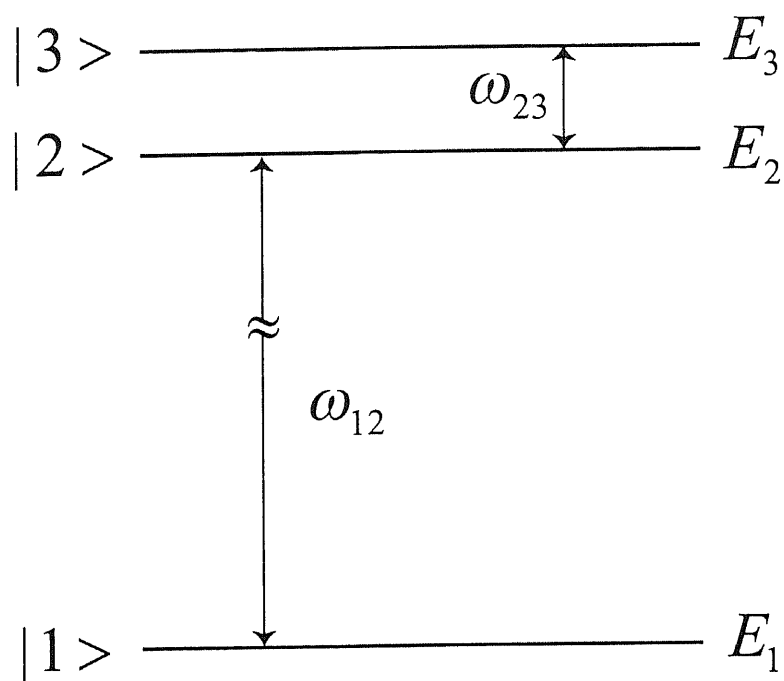


图3-1

(a)



(b)

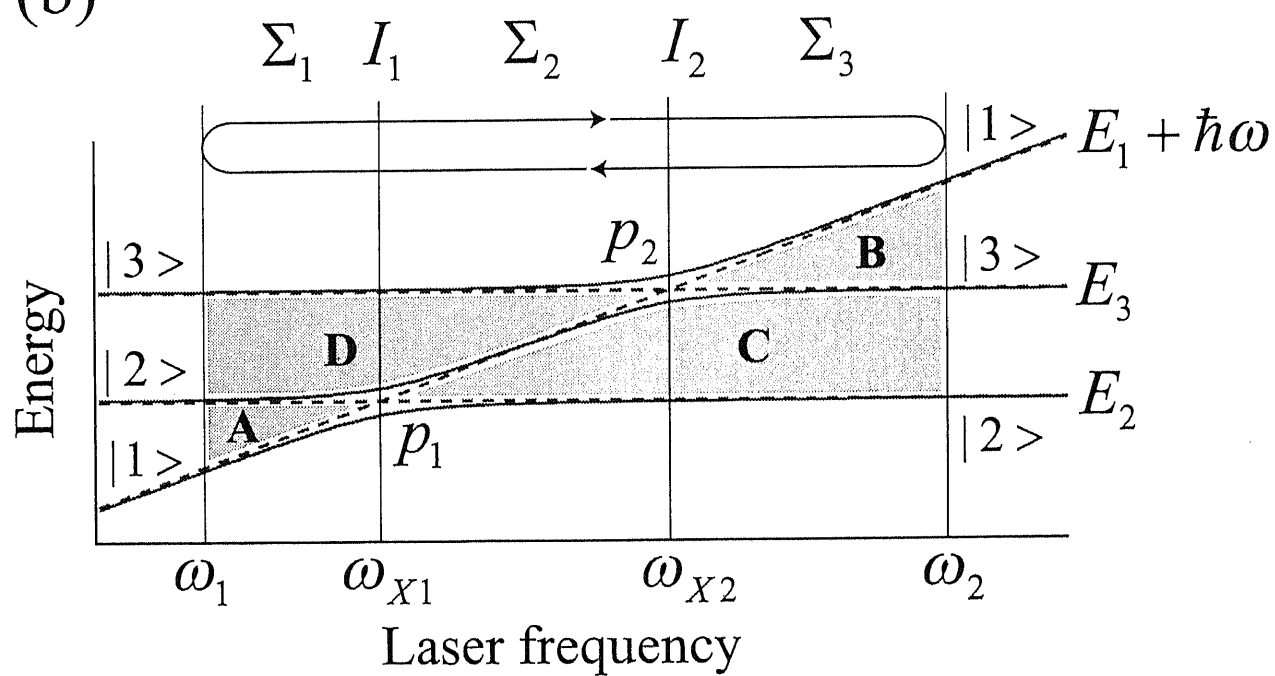
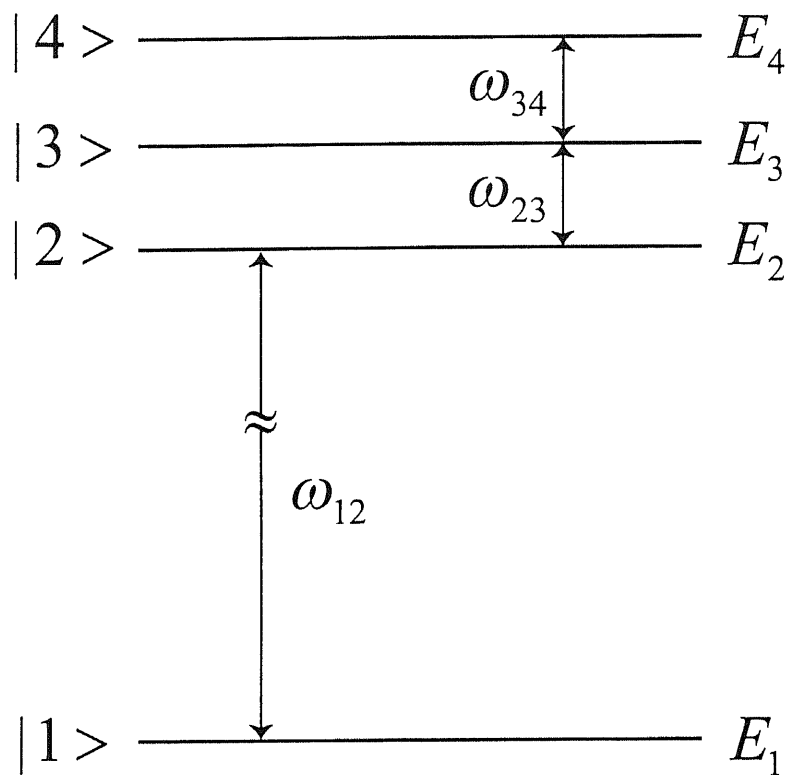


图3-2

(a)



(b)

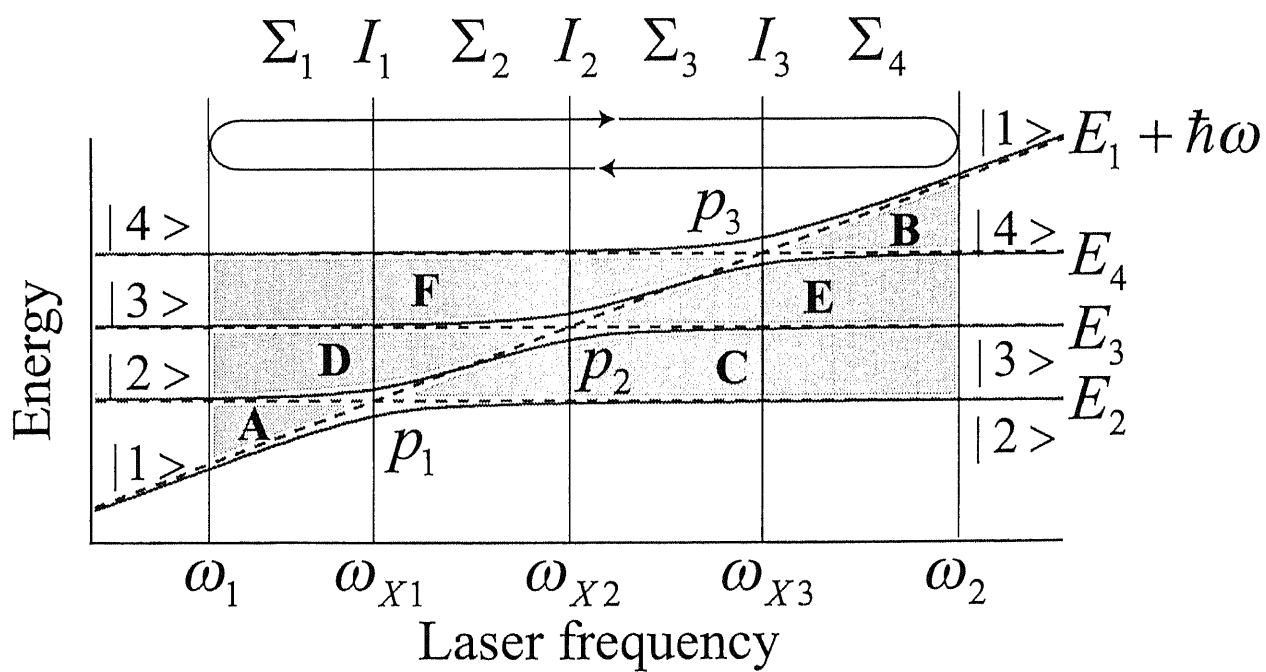


图3-3

4 線形チャープパルス列による分子過程制御の新理論

"New way of controlling molecular processes by a sequence of linearly chirped pulses", K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, submitted (2002).

4.1 導入

前章で議論したような一つのパルスの中で周波数を周期的に時間変化させる周期チャープパルス [1-3] を実験で実現することは、パルス整形の技術が大きく進歩したとはいえ依然として容易ではない。しかし、複数の線形チャープパルスを重ねたパルス列を用いることによって周期チャープパルスの場合と同様の制御を実現することが出来る。制御の機構は周期チャープパルスの場合と全く同じであり、複数の非断熱遷移を誘起することによって生じる様々な履歴を持った波を干渉させて最終的な遷移確率を制御するというものである。この新理論は周期チャープパルスによる制御の一般化に相当する。原理的には、一往復の周期チャープパルス一つを二つの線形チャープパルスによって置き換えることが出来る。この章では特に二つの線形チャープパルスによる制御を取り扱う。まず最初に二準位系に対して、そして次に多準位系への拡張として三準位系に対して非断熱遷移の半古典理論を用いて遷移行列及び遷移確率の解析表式を厳密に導出して、完全な分布反転が起こるための条件を明らかにする。

二つのチャープパルスによる分布移動の制御において初めて明らかにされた注目すべき顕著な性質は、二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には遷移確率がパルスの時間幅、つまりパルス面積にほとんど依存しないという点である。これは次の二つの性質、即ち Landau-Zener 型の非断熱遷移が共鳴周波数近傍において局所的に起こること、パルス両端でパルスが急激に時間変化することによって誘起される非断熱遷移の影響がチャープ速度が同符号の場合には無視出来るくらいに小さいこと、のためである。一方、二つのパルスのチャープ速度が異符号の場合には、パルス両端で起こる非断熱遷移の影響を無視することが出来なくなり、遷移確率はパルスの時間幅に依存してしまう。以下で詳細に議論するが、非断熱遷移の半古典理論を用いることによってこれらの違いをはっきりと明らかにすることが出来る。

実際の実験では正確な面積を持つパルスを作ることは困難であるので [4]、遷移確率がパルス面積に依存しないという特質は、実験においては非常に有利であると予想される。線形チャープパルスは現在では標準的なレーザー技術であり比較的容易に操作出来るので、この新しい制御法は実験で実現可能な現実的な方法であると強く期待される。

4.2 基礎理論

ここでは、簡単な二準位系を例に取って、二つの線形チャープパルスによる分子過程制御の基礎理論を、非断熱遷移の半古典理論を用いて解析的に定式化する。これは、3.2 節で説明したレーザー場の周期掃引による寺西・中村の制御理論 [2,3] において、レーザーパラメータ（今の場合レーザー周波数）を一往復掃引する場合の一般化に相当している。従ってある準位から別の準位へ完全な分布移動を起こすた

めに要求されるスキームは (3.14) 式から類推されるように次のようになることが分かる：最初のチャープパルスの役割は最初の交差点で準位分布を 50%-50% にすることであり（これは (3.14) 式において $p = 1/2$ に相当する）、二番目のチャープパルスの役割は二番目の交差点で建設的な干渉効果を作り出して 100% の分布移動を実現することである。以下では、非断熱遷移の半古典論を用いて解析的に詳細な定式化を行ない、完全な分布移動を実現するために必要なレーザー場の条件を導出する。

レーザー場 $E(t)$ の中に置かれた系のハミルトニアンは双極子近似の下で

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & -\mu_{12}E(t) \\ -\mu_{12}E(t) & E_2 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

のように与えられる。ここで、 E_i は準位 $|i\rangle$ のエネルギーであり、 μ_{12} は $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間の遷移双極子モーメントである。 $E(t)$ は次のように定義されるレーザー場である：

$$E(t) = \varepsilon(t) \cos[\Phi(t)]. \quad (4.2)$$

$\varepsilon(t)$ はレーザーパルスの包絡線を表わしている。レーザー周波数 $\omega(t) \equiv d\Phi(t)/dt$ 及び $\varepsilon(t)$ の時間変化が比較的ゆっくりで、 $\omega(t)$ が $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間の共鳴周波数に近い場合 ($\omega(t) \sim \omega_{12}$ 、つまり一光子過程が最も顕著に起こる場合) には、ユニタリー変換と回転波近似 (rotating wave approximation; RWA) を用いることによって、 H を

$$H_F = \begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega(t) & -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 \\ -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & E_2 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

のようなフロケ状態（あるいはドレスト状態）の描像に変換することが出来る。

簡単のために次の二つの仮定をしよう：(i) 各チャープパルスのレーザー周波数が二準位間の遷移周波数 $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$ に一致する時刻の近傍において二つのパルスは等しいピーク強度とチャープ速度の大きさを持っている、(ii) パルス間に有限の時間間隔がある。このような二つの線形チャープパルスから成るレーザー場 $E(t)$ は

$$E(t) = \sum_{j=1}^2 \varepsilon_j(t) \cos[\Phi_j(t)], \quad (4.4)$$

$$\Phi_j(t) = \omega_{12}t + \frac{\beta_j}{2}(t - t_j)^2 + \phi_j \quad (4.5)$$

と定義される。ここで、 $\varepsilon_j(t)$ 、 β_j 、 t_j 及び ϕ_j はそれぞれ j 番目のパルス包絡線、チャープ速度、レーザー周波数 $\omega_j(t) = d\Phi_j(t)/dt = \omega_{12} + \beta_j(t - t_j)$ が ω_{12} に厳密に一致する時間及び位相を表わしている（図 4-1 を見よ）。上で仮定したように二つの関係式

$$\varepsilon_1(t_1) = \varepsilon_2(t_2) \quad (4.6)$$

及び

$$|\beta_1| = |\beta_2| \equiv \beta \quad (4.7)$$

が成り立つ。このように二つのパルスに対してそれぞれの交差点におけるピーク強度とチャープ速度の大きさが等しく取られているので、それぞれの交差点における非断熱遷移確率 p も等しくなる。必要ならばこのような仮定を取り除いて、より一般的な定式化を行なうことも可能である。線形チャープパルスには正のチャープパルスと負のチャープパルスの二通りがあるので、二つのチャープパルスの場合には次の四通りの組み合わせがある：正－正（positive-positive, pp）、正－負（positive-negative, pn）、負－正（negative-positive, np）、負－負（negative-negative, nn）。次の 4.2.1 においてチャープの組み合わせが pp の場合の詳細な定式化を行ない、4.2.2 で他のチャープの組み合わせの場合の結果をまとめる。

4.2.1 二つのパルスがともに正のチャープパルスの場合

図 4-1 にチャープの組み合わせが pp の場合 ($\beta_1, \beta_2 > 0$) のパルス包絡線及びレーザー周波数の時間変化の概念図を示す。最初（二番目）のパルスは t_i と t_L (t_R と t_f) の間で有限の値の包絡線を持っていて、 t_L と t_R の間では $\varepsilon(t) = 0$ となっている。 $\varepsilon_1(t)$ ($\varepsilon_2(t)$) は時刻 t_1 (t_2) の辺りで時間に依存しないと仮定している。レーザー周波数は時間の一次関数（線形チャープ）であり、時刻 t_1 及び t_2 において ω_{12} に共鳴している。従って t_1 及び t_2 において起こる非断熱遷移は簡単な Landau-Zener (LZ) 公式によって良く記述される。このようなパルスを仮定するのはレーザーパラメータの解析的な見積もりがより簡単になるからである。我々の半古典論に基づく定式化はこのようなパルスにだけ限定されるものではなく、双曲線正割関数 (sech) やガウス型等の他の種類のパルス形に対しても有効である。必要であればより洗練された非断熱遷移の半古典論 [5,6] を用いることも出来る。

厳密に言えば、パルスの両端においてパルス包絡線 $\varepsilon_j(t)$ の時間変化によって引き起こされる非断熱遷移を考慮に入れなければならない。これについては 4.2.3 で詳細な議論を行なうが、結論だけを先に述べると、チャープの符号が同じ（つまりチャープの組み合わせが pp あるいは nn）場合には、この非断熱遷移の影響をほと

んど無視することが出来るが、チャープの符号が異なる（チャープの組み合わせが pn あるいは np）場合にはその影響を無視することが出来ないことが分かる。

チャープの組み合わせが pp の場合の t_i から t_f までの全遷移行列 $T^{(pp)}$ は断熱フロケ表現において

$$T^{(pp)} = \Sigma_5 I \Sigma_4 W^{-1}(0) S_R W(0) \Sigma_3 W^{-1}(0) S_L^{-1} W\left(\frac{\pi}{2}\right) \Sigma_2 I \Sigma_1 \quad (4.8)$$

と与えられる。ここで、 Σ_1 、 Σ_2 、 Σ_3 、 Σ_4 及び Σ_5 はそれぞれ t_i から t_1 まで、 t_1 から t_L まで、 t_L から t_R まで、 t_R から t_2 まで、及び t_2 から t_f までの断熱伝搬を表わしており、 I は交差点 t_1 及び t_2 で起こる LZ 型の非断熱遷移を表わしている。また、 S_α (S_α^{-1}) は時刻 t_α ($\alpha = L, R$) において (4.1) 式で表わされている系のハミルトニアン H を (4.3) 式のフロケ描像のハミルトニアン H_F へ変換するユニタリー変換（その逆変換）を表わしており、 $W(\theta)$ [$W^{-1}(\theta)$] は断熱表現から透熱表現 [透熱から断熱] への通常のユニタリー変換を表わしている。これらの行列は厳密に以下のように与えられる：

$$\Sigma_k = \begin{bmatrix} e^{i\sigma_k} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_k} \end{bmatrix} \quad (k = 1 \sim 5), \quad (4.9)$$

$$I = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p}e^{i\varphi} & \sqrt{p}e^{i\psi} \\ -\sqrt{p}e^{-i\psi} & \sqrt{1-p}e^{-i\varphi} \end{bmatrix}, \quad (4.10)$$

$$S_\alpha = \begin{bmatrix} e^{-i\Phi_{j_\alpha}(t_\alpha)/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Phi_{j_\alpha}(t_\alpha)/2} \end{bmatrix} \quad (\alpha = L, R; j_L = 1, j_R = 2) \quad (4.11)$$

及び

$$W(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

非断熱遷移確率 p 、動的位相 φ 及び ψ は 3.2 節と同様に定義されているが [5, 6]、今の場合、非断熱遷移は Landau-Zener 型（透熱準位の時間変化：線形、透熱結合：一定）であるので、

$$\delta \equiv \text{Im} \left(\int_{t_x}^{t_*} \Delta E^{(a)}(t) dt \right) = \frac{\pi V_X^2}{\hbar \beta} \quad (4.13)$$

となり、 p はよく知られている LZ 公式

$$p = \exp \left(\frac{-2\pi V_X^2}{\hbar\beta} \right) \quad (4.14)$$

によって表わされ、また ψ 及び φ は

$$\psi = \text{Re} \left(\int_{t_X}^{t_*} \Delta E^{(a)}(t) dt \right) = 0 \quad (4.15)$$

及び

$$\varphi \equiv \frac{\delta}{\pi} \ln \frac{\delta}{\pi} - \frac{\delta}{\pi} - \arg \Gamma \left(i \frac{\delta}{\pi} \right) - \frac{\pi}{4} \quad (4.16)$$

となる。ここで、 $V_X = -\mu_{12}\varepsilon_j(t_j)/2$ 、 $\Delta E^{(a)}(t)$ は断熱フロケ状態のエネルギー差、 t_* は $\Delta E^{(a)}(t_*) = 0$ を満たす複素交差点、 $t_X = \text{Re}(t_*) = t_j$ である。 σ_k ($k = 1 \sim 5$) は断熱伝播により生じる位相であり、

$$\sigma_1 = \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_1} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt, \quad (4.17)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_L} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt, \quad (4.18)$$

$$\sigma_3 = \omega_{12}(t_R - t_L) / 2, \quad (4.19)$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{\hbar} \int_{t_R}^{t_2} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt, \quad (4.20)$$

$$\sigma_5 = \frac{1}{\hbar} \int_{t_2}^{t_f} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt \quad (4.21)$$

と定義される。角度 θ は通常の混合角である。Landau-Zener 型以外に様々な種類の非断熱遷移が半古典論的に定式化されており、 I の簡単で解析的な表式を用いることが出来る [5, 6]。

(4.8) 式は次のように右から左へ解釈することが出来る。右端の項 $\Sigma_2 I \Sigma_1$ はレーザーパルス ε_1 の下での t_i から t_L までの時間発展（時刻 t_1 での遷移を含んでいる）を表わしており、真ん中の項 $W^{-1}(0) S_R W(0) \Sigma_3 W^{-1}(0) S_L^{-1} W(\pi/2)$ はレーザー場が 0 になっている t_L から t_R までの時間発展であり、左端の項 $\Sigma_5 I \Sigma_4$ はレーザーパ

ルス ε_2 の下での t_R から t_f までの時間発展（時刻 t_2 における遷移を含んでいる）を表わしている。真ん中の項についてはもう少し説明を加える。 $t = t_L$ において最初のパルスが消えてレーザー場が 0 になるのでユニタリー変換 S_L^{-1} を用いてフロケ描像 H_F を元の描像 H へ戻さなければならない。ところが、この変換は透熱表現において定義されているので、断熱から透熱 (W) 及び透熱から断熱 (W^{-1}) への変換が必要になる。時刻 t_L あるいは t_R において、混合角 θ はドレスト状態 $|1\rangle + \hbar\omega$ が $|2\rangle$ よりも上に位置している時には $\pi/2$ でなければならない、 $|1\rangle + \hbar\omega$ が $|2\rangle$ よりも下に位置している時には 0 でなければならない。

初期状態として二準位のうち $|1\rangle$ にだけ分布している状況を仮定すると、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は

$$\begin{aligned} P_{12}^{(pp)} &= |(T^{(pp)})_{11}|^2 \\ &= 4p(1-p) \cos^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} + \psi + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \frac{1}{2}\Phi_1(t_L) + \frac{1}{2}\Phi_2(t_R) \right] \\ &= 4p(1-p) \cos^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} + \sigma_2 - \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 - (t_2 - t_R)^2] + \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

と表わされる。ここで、 $\varphi_{\varepsilon 2}$ 及び $\varphi_{\varepsilon 4}$ はそれぞれ $\varepsilon_1(t)$ の右端及び $\varepsilon_2(t)$ の左端でのパルス包絡線の時間変化によって誘起される非断熱遷移から生じる位相である（詳細については 4.2.3 を見よ）。4.2.3 で示されるように、 $\varphi_{\varepsilon j}$ はパルスが急激に大きくなる（あるいは小さくなる）時刻における周波数の共鳴からのずれに依存する、つまり、パルスの時間幅に依存する。(4.22) 式から分かるように、チャープの組み合わせが pp の場合には $\varphi_{\varepsilon 2}$ と $\varphi_{\varepsilon 4}$ がお互いに打ち消しあっているので、励起確率はパルスの時間幅（つまりパルス面積）にほとんど依存しないことが予想される。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転 ($P_{12}^{(pp)} = 1$) が起こるための条件は次のように簡単に与えられる：

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} \\ \varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} + \sigma_2 - \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 - (t_2 - t_R)^2] + \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} = m\pi \quad (m: \text{整数}) \end{cases} \quad (4.23)$$

t_j ($j = 1, 2$) がパルスの中心であり、そして二つのパルスの包絡線 $\varepsilon_1(t)$ と $\varepsilon_2(t)$ が等しい特別な場合には、 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_5$ 、 $t_L - t_1 = t_2 - t_R$ かつ $\varphi_{\varepsilon 2} = \varphi_{\varepsilon 4}$ が成り立つので、

$$P_{12}^{(pp)} = 4p(1-p) \cos^2 \left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right). \quad (4.24)$$

となる。

4.2.2 他のチャープの組み合わせの場合

他の三つのチャープの組み合わせ (pn, np, nn) に対しても、4.2.1 で述べた pp の場合と同様の定式化を行なうことが出来る。ここでは、遷移行列と遷移確率の最終的な結果のみをまとめて示す。

チャープの組み合わせが pn の場合 ($\beta_1 > 0, \beta_2 < 0$) のパルス包絡線及びレーザー周波数の時間変化の概念図を図 4-2 に示す。この場合には、遷移行列は

$$T^{(pn)} = \Sigma_5 O \Sigma_4 W^{-1} \left(\frac{\pi}{2} \right) S_R W(0) \Sigma_3 W^{-1}(0) S_L^{-1} W \left(\frac{\pi}{2} \right) \Sigma_2 I \Sigma_1 \quad (4.25)$$

となり、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は

$$\begin{aligned} P_{12}^{(pn)} &= |(T^{(pn)})_{21}|^2 \\ &= 4p(1-p) \sin^2 \left[\varphi_{\epsilon 2} + \varphi_{\epsilon 4} + \varphi + \psi + \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \frac{1}{2} \Phi_1(t_L) + \frac{1}{2} \Phi_2(t_R) \right] \\ &= 4p(1-p) \sin^2 \left[\varphi_{\epsilon 2} + \varphi_{\epsilon 4} + \varphi + \sigma_2 + \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 + (t_2 - t_R)^2] + \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

と表わされる。ここで、 O は I の転置行列である。この表式には $\varphi_{\epsilon 2} + \varphi_{\epsilon 4}$ という和が現われているので、励起確率はパルスの時間幅 (パルス面積) に依存することが分かる。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転 ($P_{12}^{(pn)} = 1$) が起こるための条件は

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} \\ \varphi_{\epsilon 2} + \varphi_{\epsilon 4} + \varphi + \sigma_2 + \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 + (t_2 - t_R)^2] + \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} = (m + \frac{1}{2}) \pi \quad (m: \text{整数}) \end{cases} \quad (4.27)$$

となる。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_5$ 、 $t_L - t_1 = t_2 - t_R$ かつ $\varphi_{\epsilon 2} = \varphi_{\epsilon 4}$ の特別な場合には、 $P_{12}^{(pn)}$ は

$$P_{12}^{(pn)} = 4p(1-p) \sin^2 \left[2\varphi_{\epsilon 2} + \varphi + 2\sigma_2 - \frac{\beta}{2} (t_L - t_1)^2 + \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right] \quad (4.28)$$

と書き直すことが出来る。

チャープの組み合わせが np の場合 ($\beta_1 < 0, \beta_2 > 0$) のパルス包絡線及びレーザー周波数の時間変化の概念図を図 4-3 に示す。この場合には、遷移行列は

$$T^{(np)} = \Sigma_5 I \Sigma_4 W^{-1}(0) S_R W(0) \Sigma_3 W^{-1}(0) S_L^{-1} W(0) \Sigma_2 O \Sigma_1 \quad (4.29)$$

と表わされ、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は

$$\begin{aligned}
P_{12}^{(np)} &= |(T^{(np)})_{12}|^2 \\
&= 4p(1-p) \sin^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} + \varphi_{\varepsilon 4} + \varphi - \psi + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \frac{1}{2} \Phi_1(t_L) - \frac{1}{2} \Phi_2(t_R) \right] \\
&= 4p(1-p) \sin^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} + \varphi_{\varepsilon 4} + \varphi + \sigma_2 + \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 + (t_2 - t_R)^2] - \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right]
\end{aligned} \tag{4.30}$$

のように書くことが出来る。この場合にも励起確率の表式に $\varphi_{\varepsilon 2} + \varphi_{\varepsilon 4}$ が入ってくるので、励起確率はパルス時間幅（パルス面積）に依存する。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転は

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} \\ \varphi_{\varepsilon 2} + \varphi_{\varepsilon 4} + \varphi + \sigma_2 + \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 + (t_2 - t_R)^2] - \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} = (m + \frac{1}{2}) \pi \quad (m: \text{整数}) \end{cases} \tag{4.31}$$

が成り立つときに起こる。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_5$ 、 $t_L - t_1 = t_2 - t_R$ かつ $\varphi_{\varepsilon 2} = \varphi_{\varepsilon 4}$ の特別な場合には、(4.30) 式は

$$P_{12}^{(np)} = 4p(1-p) \sin^2 \left[2\varphi_{\varepsilon 2} + \varphi + 2\sigma_2 - \frac{\beta}{2} (t_L - t_1)^2 - \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right] \tag{4.32}$$

となる。

最後にチャープの組み合わせが nn の場合 ($\beta_1, \beta_2 < 0$) のパルス包絡線及びレーザ一周波数の時間変化の概念図を図 4-4 に示す。この場合には、遷移行列は

$$T^{(nn)} = \Sigma_5 O \Sigma_4 W^{-1} \left(\frac{\pi}{2} \right) S_R W(0) \Sigma_3 W^{-1}(0) S_L^{-1} W(0) \Sigma_2 O \Sigma_1 \tag{4.33}$$

と表わされ、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は

$$\begin{aligned}
P_{12}^{(nn)} &= |(T^{(nn)})_{22}|^2 \\
&= 4p(1-p) \cos^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} - \psi + \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 + \frac{1}{2} \Phi_1(t_L) - \frac{1}{2} \Phi_2(t_R) \right] \\
&= 4p(1-p) \cos^2 \left[\varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} + \sigma_2 - \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 - (t_2 - t_R)^2] - \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right]
\end{aligned} \tag{4.34}$$

となる。この場合には、チャープの組み合わせが pp の場合と同じように、 $\varepsilon_j(t)$ の時間変化により誘起される非断熱遷移の影響は、 $\varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4}$ という差として現われるために、無視出来るほど小さくて、励起確率はパルス時間幅（パルス面積）には

ほとんど依存しないことが分かる。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転が起こるための条件は

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} \\ \varphi_{\varepsilon 2} - \varphi_{\varepsilon 4} + \sigma_2 - \sigma_4 - \frac{\beta}{4} [(t_L - t_1)^2 - (t_2 - t_R)^2] - \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} = m\pi \quad (m: \text{整数}) \end{cases} \quad (4.35)$$

である。 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_5$ 、 $t_L - t_1 = t_2 - t_R$ かつ $\varphi_{\varepsilon 2} = \varphi_{\varepsilon 4}$ の特別な場合には、 $P_{12}^{(nn)}$ は

$$P_{12}^{(nn)} = 4p(1-p) \cos^2 \left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \right) \quad (4.36)$$

と書き直すことが出来る。

従ってどのチャープの組み合わせにおいてもレーザーパラメータを適切に選ぶことによって完全な分布反転を達成することが可能である。二つのチャープの符号が同じ場合（チャープの組み合わせが pp 及び nn の場合）には、遷移確率がパルスの時間幅（パルス面積）に全く依存しないことは特筆すべきことである。更にどのチャープの組み合わせの場合にも遷移確率は二つのパルス間の時間間隔 $t_2 - t_1$ には依存しない。これは、パルス間で生じる位相差 $-\sigma_3 - \frac{1}{2}\Phi_1(t_L) + \frac{1}{2}\Phi_2(t_R)$ が時間間隔に依存しないからである。

最近 Lozovoy 等は、3 パルス 4 波混合 (four wave mixing; FWM) を用いて二原子分子の基底電子状態及び励起電子状態の二状態間で分布及びコヒーレンスの移動を制御する方法を提案した [7]。彼らのモデルは、各電子状態がそれぞれ二つの振動準位から構成されており、全部で四つの振動準位から成る系に基づいている。彼らはチャープの効果を検討にいて密度行列の各要素を摂動論の枠組みの中で（つまり弱い場の極限において）理論的に定式化した。三つのパルスのうち、最後のレーザーパルスはプローブするためのものであり、最初の二つのレーザーパルスによって励起確率は決定される。彼らの結論は、二つのチャープパルスのチャープ速度が等しい場合には励起確率はチャープ速度には依存しないが、チャープ速度の絶対値は同じで符号が反対の場合には励起確率がチャープ速度に依存する、というものである。これらは FWM の場合に特有の性質である。我々の方法は彼らの方法とは全く異なっている。FWM の場合には二つのパルスによる励起確率は $a_1^* a_2$ と表わされるが、我々の場合には励起確率は $|a_1 + a_2|^2$ となる。ここで、 a_1 (a_2) は最初（2 番目）のレーザーパルスによる遷移振幅である。その上、我々のフロケ描像に基づく取り扱いでは、 a_1 及び a_2 は摂動論に頼ることなく厳密に定式化されている。従って我々の方法では、いかなるチャープの組み合わせにおいても励起確率はチャープ速度に依存し、厳密に 1 に制御することが可能である。

4.2.3 パルス包絡線の時間変化によって誘起される非断熱遷移の効果

上で述べたように、一般的にはレーザー強度が急激に大きくなったりあるいは小さくなったりするパルス包絡線の両端においても非断熱遷移が誘起される [3]。\$\varepsilon(t)\$ と \$\omega(t)\$ の両方が時間の関数として急激に変化する場合の非断熱遷移の解析理論は特別な場合を除いて残念ながら存在しないが、ユニタリ行列である任意の非断熱遷移行列は次式のように記述することが出来る：

$$I_{\varepsilon j} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_{\varepsilon j}} e^{i\varphi_{\varepsilon j}} & \sqrt{p_{\varepsilon j}} e^{i\psi_{\varepsilon j}} \\ -\sqrt{p_{\varepsilon j}} e^{-i\psi_{\varepsilon j}} & \sqrt{1-p_{\varepsilon j}} e^{-i\varphi_{\varepsilon j}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 2, 4, 5). \quad (4.37)$$

\$p_{\varepsilon j}\$ は非断熱遷移確率を、\$\varphi_{\varepsilon j}\$ 及び \$\psi_{\varepsilon j}\$ は動的位相を表わしている。パルスのレーザー強度が急激に変化する時刻 \$t = t_{\varepsilon j}\$ (\$j = 1, 2, 4, 5\$) (\$t_i < t_{\varepsilon 1} < t_1, t_1 < t_{\varepsilon 2} < t_L, t_R < t_{\varepsilon 4} < t_2, t_2 < t_{\varepsilon 5} < t_f\$) で起こるこれらの非断熱遷移の影響は、4.2.1 及び 4.2.2 で行なった定式化の枠組みの中で、行列 \$\Sigma_j\$ (\$j = 1, 2, 4, 5\$) を

$$\Sigma_j \longrightarrow \Sigma_{jR} I_{\varepsilon j} \Sigma_{jL} \quad (j = 1, 4) \quad (4.38)$$

及び

$$\Sigma_j \longrightarrow \Sigma_{jR} O_{\varepsilon j} \Sigma_{jL} \quad (j = 2, 5) \quad (4.39)$$

と単純に置き換えることによって簡単に考慮することが出来る (図 4-5 を見よ)。ここで、\$\Sigma_{jL}\$ 及び \$\Sigma_{jR}\$ は

$$\Sigma_{jL} = \begin{bmatrix} e^{i\sigma_{jL}} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_{jL}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 2, 4, 5), \quad (4.40)$$

及び

$$\Sigma_{jR} = \begin{bmatrix} e^{i\sigma_{jR}} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_{jR}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 2, 4, 5) \quad (4.41)$$

と定義される行列であり、位相 \$\sigma_{jL}\$ 及び \$\sigma_{jR}\$ は \$\sigma_j\$ を二分割して得られる、つまり \$\sigma_j = \sigma_{jL} + \sigma_{jR}\$ である。例えば、

$$\sigma_{1L} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_{\varepsilon 1}} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt \quad (4.42)$$

及び

$$\sigma_{1R} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{\varepsilon 1}}^{t_1} \Delta E^{(a)}(t) / 2 dt \quad (4.43)$$

である。 $O_{\epsilon j}$ は $I_{\epsilon j}$ の転置行列である。(4.38) 式及び (4.39) は厳密に

$$\Sigma_{jR} I_{\epsilon j} \Sigma_{jL} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_{\epsilon j}} e^{i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} & \sqrt{p_{\epsilon j}} e^{i(\psi_{\epsilon j} + \sigma_{jL} - \sigma_{jR})} \\ -\sqrt{p_{\epsilon j}} e^{-i(\psi_{\epsilon j} + \sigma_{jL} - \sigma_{jR})} & \sqrt{1-p_{\epsilon j}} e^{-i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 4) \quad (4.44)$$

及び

$$\Sigma_{jR} O_{\epsilon j} \Sigma_{jL} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_{\epsilon j}} e^{i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} & -\sqrt{p_{\epsilon j}} e^{-i(\psi_{\epsilon j} - \sigma_{jL} + \sigma_{jR})} \\ \sqrt{p_{\epsilon j}} e^{i(\psi_{\epsilon j} - \sigma_{jL} + \sigma_{jR})} & \sqrt{1-p_{\epsilon j}} e^{-i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} \end{bmatrix} \quad (j = 2, 5) \quad (4.45)$$

によって与えられる。

時刻 $t_{\epsilon j}$ ($j = 1, 2, 4, 5$) においてレーザー周波数は共鳴周波数 ω_{12} から大きくずれているために、そこでの非断熱遷移確率 $p_{\epsilon j}$ は非常に小さい：

$$p_{\epsilon j} \ll 1. \quad (4.46)$$

従って (4.44) 式及び (4.45) 式を次式のように近似することが出来る：

$$\Sigma_{jR} I_{\epsilon j} \Sigma_{jL} \approx \begin{bmatrix} e^{i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 4) \quad (4.47)$$

及び

$$\Sigma_{jR} O_{\epsilon j} \Sigma_{jL} \approx \begin{bmatrix} e^{i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\varphi_{\epsilon j} + \sigma_j)} \end{bmatrix} \quad (j = 2, 5). \quad (4.48)$$

これらの式が意味することは、パルスの時間変化により誘起される非断熱遷移の影響を考慮するためには、 σ_j を $\sigma_j + \varphi_{\epsilon j}$ で置き換えるだけでよいということである。チャープの符号が同じ（チャープの組み合わせが pp 及び nn）場合には、遷移確率の表式に位相の差 $\sigma_2 - \sigma_4$ のみが現れるので ((4.22) 式及び (4.34) 式を見よ)、 $t_{\epsilon j}$ で起こる非断熱遷移の影響をほとんど無視することが出来る。一方、チャープの符号が異なる（チャープの組み合わせが pn 及び np）場合には、 $P_{12}^{(pn)}$ 及び $P_{12}^{(np)}$ の表式に位相の和 $\sigma_2 + \sigma_4$ が現れるために、 $t_{\epsilon j}$ で起こる非断熱遷移の影響は大きくて無視することは出来ない ((4.26) 式及び (4.30) 式を見よ)。パルス包絡線の時間変化を指数関数 $\exp(-\beta_\epsilon t)$ とみなすことが可能で且つパルスが急激に変化する時刻の近傍においてレーザー周波数 $\omega(t) = \omega_{12} - \Delta_\epsilon$ の時間変化がパルス包絡線の時間変化に比べて十分に小さいとみなすことが出来る場合には、 $t_{\epsilon j}$ で起こる非断熱遷移は Rosen-Zener 型であり、 $\varphi_{\epsilon j}$ は $\Delta_\epsilon / \beta_\epsilon$ に依存する ((3.36) 式を見よ)。ここで Δ_ϵ は時刻 $t_{\epsilon j}$ における周波数の共鳴からのずれである。従って、チャープの符号が異なる場合 (pn 及び np) の励起確率は、 Δ_ϵ の大きさを決定するパルス幅（パルス面積）に強く依存し、一方チャープの符号が同じ場合 (pp 及び nn) 場合には励起確率はパルス面積にほとんど依存しない。

4.3 多準位系における選択的励起

ここでは前節で導入した二準位系に対する基礎理論をどのようにして多準位系に一般化するのか、そして非断熱遷移の半古典理論の助けを借りて遷移行列及び遷移確率をどのように定式化するのかということを示す。図 3-2(a) に示されているような三準位系について再考しよう。この系では基底準位 $|1\rangle$ と二つの近接する励起準位 $|2\rangle$ 及び $|3\rangle$ は大きく離れており、 $\omega_{12} \gg \omega_{23}$ という関係式が成り立っている。ここで、 $\omega_{ij} = (E_j - E_i) / \hbar$ である。

レーザー場 $E(t) = \varepsilon(t) \cos[\Phi(t)]$ と相互作用しているこの三準位系のハミルトニアンは双極子近似の下で次のようになる：

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & -\mu_{12}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] & -\mu_{13}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] \\ -\mu_{12}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] & E_2 & -\mu_{23}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] \\ -\mu_{13}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] & -\mu_{23}\varepsilon(t) \cos[\Phi(t)] & E_3 \end{bmatrix}. \quad (4.49)$$

ここで μ_{ij} は準位 $|i\rangle$ と準位 $|j\rangle$ の間の遷移双極子モーメントである。レーザー周波数 $\omega(t) \equiv d\Phi(t)/dt$ が基底準位と近接励起準位との間の共鳴周波数に近い場合には、例によってユニタリー変換と RWA を用いて H をフロケハミルトニアン

$$H_F = \begin{bmatrix} E_1 + \hbar\omega(t) & -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 \\ -\mu_{12}\varepsilon(t)/2 & E_2 & 0 \\ -\mu_{13}\varepsilon(t)/2 & 0 & E_3 \end{bmatrix} \quad (4.50)$$

に変換することが出来る。

レーザー場として次式のような二つの線形チャープパルス进行を仮定する：

$$E(t) = \sum_{j=1}^2 \varepsilon_j(t) \cos[\Phi_j(t)]. \quad (4.51)$$

ここで、

$$\Phi_j(t) = \omega_m t + \frac{\beta_j}{2} (t - t_j)^2 + \phi_j \quad (j = 1, 2) \quad (4.52)$$

及び

$$\omega_m = \frac{\omega_{12} + \omega_{13}}{2} \quad (4.53)$$

である。

直観的に分かるように $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動を実現するためには、二番目のパルスは負のチャープパルスでなければならない。なぜなら、もし二番目のパルスが正のチャープパルスだとすると、 $|1\rangle$ あるいは $|3\rangle$ あるいはその両方に幾らかの分布が必ず残るからである。従って $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転を実現するためには、チャープの組み合わせを pn あるいは nn のどちらかにする必要がある。同様に $|1\rangle$ から $|3\rangle$ へ完全に分布を移すためには、二番目のパルスは正のチャープパルスでなければならない、チャープの組み合わせは np あるいは pp となる。

4.3.1 正のチャープパルスと負のチャープパルスの組み合わせの場合及び二つとも負のチャープパルスの場合の $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動

まず最初に、チャープの組み合わせが pn の場合 ($\beta_1 > 0$ 及び $\beta_2 < 0$) を取り扱う。図 4-6 にレーザーパルスの包絡線 $\varepsilon_j(t)$ とレーザー周波数 $\omega_j(t) (= \omega_m + \beta_j(t - t_j))$ の時間変化の概念図を示す。全励起過程において四つの交差点 t_{Xi} ($i = 1 \sim 4$) で LZ 型非断熱遷移が起こる。ここでは、4.2 節の二準位系において課したピーク強度とチャープ速度の大きさに関する仮定 ((4.6) 式と (4.7) 式) は一切しないで、より一般的な定式化を行なう。ここで用いる仮定は、二つのパルス間に有限の時間間隔 ($t_L < t < t_R$) があること、 $\varepsilon_1(t)$ ($\varepsilon_2(t)$) は t_{X1} 及び t_{X2} (t_{X3} 及び t_{X4}) の近傍では時間に依存しないこと、の二つだけである。

t_i から t_f までの全遷移行列 $T^{(pn)}$ は断熱フロケ表現において

$$T^{(pn)} = \Sigma_7 O_4 \Sigma_6 O_3 \Sigma_5 W^{-1} \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) S_R W(0, 0) \Sigma_4 W^{-1}(0, 0) S_L^{-1} W \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) \Sigma_3 I_2 \Sigma_2 I_1 \Sigma_1 \quad (4.54)$$

と書き表わされる。ここで、 $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4, \Sigma_5, \Sigma_6$ 及び Σ_7 はそれぞれ t_i から t_{X1} まで、 t_{X1} から t_{X2} まで、 t_{X2} から t_L まで、 t_L から t_R まで、 t_R から t_{X3} まで、 t_{X3} から t_{X4} まで、及び t_{X4} から t_f までの断熱伝播を表わしており、 I_1, I_2, O_3 及び O_4 はそれぞれ交差点 t_{X1}, t_{X2}, t_{X3} 及び t_{X4} で起こる LZ 型非断熱遷移を表わしている。また、 S_α (S_α^{-1}) は時刻 t_α ($\alpha = L, R$) において (4.49) 式で表わされている系のハミルトニアン H を (4.50) 式のフロケ描像のハミルトニアン H_F へ変換するユニタリー変換 (その逆変換) を表わしており、 $W(\theta_1, \theta_2)$ [$W^{-1}(\theta_1, \theta_2)$] は断熱表現から透熱表現 [透熱から断熱] への通常のユニタリー変換を表わしている。これらの行列は厳密に以下のように記述される：

$$I_j = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_j}e^{i\varphi_j} & \sqrt{p_j}e^{i\psi_j} & 0 \\ -\sqrt{p_j}e^{-i\psi_j} & \sqrt{1-p_j}e^{-i\varphi_j} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (j = 1, 4), \quad (4.55)$$

$$I_j = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p_j}e^{i\varphi_j} & \sqrt{p_j}e^{i\psi_j} \\ 0 & -\sqrt{p_j}e^{-i\psi_j} & \sqrt{1-p_j}e^{-i\varphi_j} \end{bmatrix} \quad (j = 2, 3), \quad (4.56)$$

$$O_j = (I_j)^{tr}, \quad (4.57)$$

$$\Sigma_j = \begin{bmatrix} e^{-i\sigma_j^{(1)}} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_j^{(2)}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\sigma_j^{(3)}} \end{bmatrix} \quad (j = 1 \sim 7), \quad (4.58)$$

$$W(\theta_1, \theta_2) \equiv W_2(-\theta_2)W_1(\theta_1) = \begin{bmatrix} \cos \theta_1 \cos \theta_2 & -\sin \theta_1 \cos \theta_2 & \sin \theta_2 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 \\ -\cos \theta_1 \sin \theta_2 & \sin \theta_1 \sin \theta_2 & \cos \theta_2 \end{bmatrix}, \quad (4.59)$$

$$W_1(\theta_1) \equiv \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 & 0 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.60)$$

$$W_2(\theta_2) \equiv \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & 0 & -\sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{bmatrix}, \quad (4.61)$$

$$S_L = \begin{bmatrix} e^{-\frac{i}{2}\Phi_1(t_L)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{i}{2}\Phi_1(t_L)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\frac{i}{2}\Phi_1(t_L)} \end{bmatrix}, \quad (4.62)$$

$$S_R = \begin{bmatrix} e^{-\frac{i}{2}\Phi_2(t_R)} & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{i}{2}\Phi_2(t_R)} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\frac{i}{2}\Phi_2(t_R)} \end{bmatrix}. \quad (4.63)$$

非断熱遷移行列 I_j は、3.3 節における定義と同様に、交差している二準位に対応する箇所に 2×2 の非断熱遷移行列 ((3.3) 式) を部分行列として持ち、交差していない準位については単位行列となるように定義されている。非断熱遷移確率 p_j 、動的位相 φ_j 及び ψ_j は交差点 t_{Xj} において交差している二準位に対して 3.2 節と同様に定義される量である。線形チャープパルスを用いているので、 $\psi_j = 0$ である。 $\sigma_j^{(k)}$ ($j = 1 \sim 7$; $k = 1, 2, 3$) は断熱伝播により k 番目の断熱フロケ状態がかせぐ位相であり、

$$\sigma_1^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_{X1}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.64)$$

$$\sigma_2^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X1}}^{t_{X2}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.65)$$

$$\sigma_3^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X2}}^{t_L} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.66)$$

$$\sigma_4^{(k)} = \omega_k (t_R - t_L), \quad (4.67)$$

$$\sigma_5^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_R}^{t_{X3}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.68)$$

$$\sigma_6^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X3}}^{t_{X4}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.69)$$

$$\sigma_7^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{X4}}^{t_f} E_k^{(a)}(t) dt \quad (4.70)$$

と定義される量である。 $E_k^{(a)}(t)$ は k 番目の断熱フロケ状態のエネルギー ($k = 1, 2, 3$: k が小さいほどエネルギーは低い) であり、 $\omega_k = E_k/\hbar$ 、そして θ_1 (θ_2) はドレスト状態 $|1\rangle + \hbar\omega$ と $|2\rangle$ ($|1\rangle + \hbar\omega$ と $|3\rangle$) の間の混合角である。(4.59) 式中の行列 W_2 の混合角が θ_2 ではなく $-\theta_2$ であることに注意しなければならない。これは、 t_{X1} での $|1\rangle + \hbar\omega$ と $|2\rangle$ の交差により t_1 では透熱状態 $|1\rangle + \hbar\omega$ が $(-1) \times$ (2 番目の断熱状態) に一致しているからである。従って、 t_i から t_{X1} を跨いだ t_1 までの断熱・透熱変換は θ_1 を 0 から $\pi/2$ まで回転させることに対応しており、 t_1 から t_{X2} を跨いだ t_L までの断熱・透熱変換は θ_2 を 0 から $-\pi/2$ まで回転させることに対応している。二準位の場合と同じように、時刻 t_L あるいは t_R において、ドレスト状態 $|1\rangle + \hbar\omega$ が $|2\rangle$ 及び $|3\rangle$ よりも上に位置している時には θ_1 及び θ_2 はともに $\pi/2$ でなければならず、 $|1\rangle + \hbar\omega$ が $|2\rangle$ 及び $|3\rangle$ よりも下に位置している時には θ_1 及び θ_2 はともに 0 でなければならない。(4.54) 式は二準位の場合と同じように解釈することが出来る。

$|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は、

$$P_{12}^{(pm)} = \left| (T^{(pm)})_{21} \right|^2 = \left| \sqrt{(1-p_1)p_4} e^{i(C_L + C_R + \Delta^{(3,2)})} - \sqrt{p_1(1-p_2)(1-p_3)(1-p_4)} \right. \\ \left. - \sqrt{p_1 p_2 p_3 (1-p_4)} e^{-i(B_L + B_R - \Delta^{(3,1)})} \right|^2 \quad (4.71)$$

と書き表すことが出来る。ここで、 B_L 、 B_R 、 C_L 、 C_R は

$$B_L = \varphi_{\epsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\epsilon 3}^{(R)} + \varphi_2 + \sigma_3^{(3,2)}, \quad (4.72)$$

$$B_R = 2\varphi_{\epsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\epsilon 5}^{(R)} + \varphi_3 + \sigma_5^{(3,2)}, \quad (4.73)$$

$$C_L = \varphi_{\epsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\epsilon 3}^{(R)} + \varphi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(2,1)} + \sigma_3^{(2,1)}, \quad (4.74)$$

$$C_R = -\varphi_{\epsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\epsilon 5}^{(R)} - \varphi_3 + \varphi_4 + \sigma_5^{(2,1)} + \sigma_6^{(2,1)}, \quad (4.75)$$

$$\sigma_j^{(k,l)} \equiv \sigma_j^{(k)} - \sigma_j^{(l)} \quad (4.76)$$

と定義される位相であり、図 4-6 に図示されている面積に概ね相当する。 $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 3, 5; \alpha = L, R$) はパルス包絡線の時間変化によって誘起される非断熱遷移から生じる位相である (詳しくは 4.3.3 を見よ)。 $\Delta^{(k)}$ は t_L と t_R の間の断熱伝播により k 番目の断熱フロケ状態がかせぐ位相であり、

$$\Delta^{(1)} = \sigma_4^{(1)} - \frac{1}{2}\Phi_1(t_L) + \frac{1}{2}\Phi_2(t_R), \quad (4.77)$$

$$\Delta^{(2)} = \sigma_4^{(2)} + \frac{1}{2}\Phi_1(t_L) - \frac{1}{2}\Phi_2(t_R), \quad (4.78)$$

$$\Delta^{(3)} = \sigma_4^{(3)} + \frac{1}{2}\Phi_1(t_L) - \frac{1}{2}\Phi_2(t_R) \quad (4.79)$$

のように定義されている。 $\Delta^{(k,l)}$ は

$$\Delta^{(k,l)} \equiv \Delta^{(k)} - \Delta^{(l)} \quad (4.80)$$

である。 $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ は $C_L + C_R$ の中では互いに打ち消しあい、 $B_L + B_R$ の中では和として現われて互いに強め合う。従って、(4.71) 式中の $C_L + C_R + \Delta^{(3,2)}$ は $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ にはほとんど依存しないが、 $B_L + B_R - \Delta^{(3,1)}$ は $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ に強く依存する。そのためパルスの時間変化による非断熱遷移の影響を無視することは出来ない。二準位の場合と同様に $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ はパルスの時間幅 (パルス面積) に依存すると考えられるので、チャープの組み合わせが pn の場合の励起確率はパルス面積に強く依存する。

$|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転が起こるための条件は、時刻 t_f において $|1\rangle$ にも $|3\rangle$ にも分布が存在しない、つまり $(T^{(m)})_{11} = (T^{(m)})_{31} = 0$ であることを考慮することによって、簡単に求めることが出来る。 $0 < p_j < 1$ の現実的なパラメータ範囲においては、次のような条件を得ることが出来る：

$$\begin{cases} p_1 + p_4 = 1 \\ p_2 = p_3 \\ B_L + B_R - \Delta^{(3,1)} = 2m\pi \\ C_L + C_R + \Delta^{(3,2)} = (2n+1)\pi \end{cases} \quad (m, n: \text{整数}). \quad (4.81)$$

この条件は線形チャープに限らず一般的なチャープパルスに対するものである。線形チャープパルスを用いる場合には、非断熱遷移確率 p_j ($j = 1 \sim 4$) は (4.14) 式から

$$p_j = \exp \left[-\frac{\pi \mu_{1,j+1}^2 (\varepsilon_1(t_1))^2}{2\hbar \beta_1} \right] \quad (j = 1, 2) \quad (4.82)$$

$$p_j = \exp \left[-\frac{\pi \mu_{1,6-j}^2 (\varepsilon_2(t_2))^2}{2\hbar |\beta_2|} \right] \quad (j = 3, 4) \quad (4.83)$$

と書くことが出来るので、

$$\frac{\ln p_1}{\ln p_2} = \frac{\ln p_4}{\ln p_3} \quad (4.84)$$

が成り立つ。これと条件 (4.81) 式の二番目の条件から $p_1 = p_4$ が成り立つことが分かる。従って (4.81) 式の最初の条件から

$$p_1 = p_4 = \frac{1}{2} \quad (4.85)$$

であることが分かる。非断熱遷移確率に関するこれらの条件はピーク強度とチャープ速度の関係を決定する。(4.81) 式の三番目の条件はパルス間の位相差 $\phi_2 - \phi_1$ を決定する。なぜなら、 $\Delta^{(3,1)}$ は

$$\Delta^{(3,1)} = (\omega_{13} - \omega_m)(t_R - t_L) + \frac{\beta_1}{2}(t_L - t_1)^2 - \frac{\beta_2}{2}(t_R - t_2)^2 + \phi_1 - \phi_2 \quad (4.86)$$

のように $\phi_2 - \phi_1$ を含んでいるからである。一方、四番目の条件はパルス間の時間間隔 $t_2 - t_1$ を決定する。なぜなら、 $\Delta^{(3,2)}$ が

$$\Delta^{(3,2)} = \omega_{23}(t_R - t_L) \quad (4.87)$$

と表わされるために $C_L + C_R + \Delta^{(3,2)}$ が

$$C_L + C_R + \Delta^{(3,2)} \sim \omega_{23}(t_2 - t_1) \quad (4.88)$$

となるからである。この関係式からパルス間の時間間隔は

$$t_2 - t_1 \sim \frac{(2n+1)\pi}{\omega_{23}} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.89)$$

と求められる。

次にチャープの組み合わせが nn の場合 ($\beta_1, \beta_2 < 0$) を考える。図 4-7 にレーザーパルスの包絡線 $\varepsilon_j(t)$ とレーザー周波数 $\omega_j(t)$ の時間変化の概念図を示す。 t_i から t_f までの全遷移行列 $T^{(nn)}$ は断熱フロケ表現において

$$T^{(nn)} = \Sigma_7 O_4 \Sigma_6 O_3 \Sigma_5 W^{-1} \left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) S_R W(0,0) \Sigma_4 W^{-1}(0,0) S_L^{-1} W(0,0) \Sigma_3 O_2 \Sigma_2 O_1 \Sigma_1 \quad (4.90)$$

と表わすことが出来る。(4.90) 式の中に現われる行列の定義は、 O_1 (O_2) が (4.56) 式 ((4.55) 式) の転置行列となっている以外は、チャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起確率は、

$$P_{12}^{(nn)} = |(T^{(nn)})_{23}|^2 = \left| -\sqrt{p_1(1-p_2)} p_4 e^{i(C_R + D_L + \Delta^{(3,2)})} + \sqrt{(1-p_1)(1-p_3)(1-p_4)} - \sqrt{p_1 p_2 p_3 (1-p_4)} e^{i(A_L - B_R + D_L + \Delta^{(3,1)})} \right|^2 \quad (4.91)$$

と表わされる。ここで、 A_L 、 B_R 、 C_R 、 D_L は

$$A_L = \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} + \varphi_2 + \sigma_3^{(2,1)}, \quad (4.92)$$

$$B_R = 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} + \varphi_3 + \sigma_5^{(3,2)}, \quad (4.93)$$

$$C_R = -\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} - \varphi_3 + \varphi_4 + \sigma_5^{(2,1)} + \sigma_6^{(2,1)}, \quad (4.94)$$

$$D_L = \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} + \varphi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(3,2)} + \sigma_3^{(3,2)} \quad (4.95)$$

と定義される位相であり、図 4-7 に図示されている面積に概ね相当する。 $\sigma_j^{(k,l)}$ 及び $\Delta^{(k,l)}$ の定義はチャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ は $C_L + C_R$ 及び $A_L - B_R + D_L$ において互いに打ち消しあうので、(4.91) 式中の $A_L - B_R + D_L + \Delta^{(3,1)}$ 及び $C_R + D_L + \Delta^{(3,2)}$ は両方とも $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ にほとんど依存せず、 $\varepsilon_j(t)$ の時間変化によって誘起される非断熱遷移の影響を無視することが出来る。従って励起確率はパルスの時間幅（パルス面積）にほとんど依存しない。 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布反転が起こるための条件は、最終的には $|1\rangle$ と $|3\rangle$ の分布が 0 になること、つまり $(T^{(nn)})_{13} = (T^{(nn)})_{33} = 0$ を考慮に入れることによって簡単に求められ、 $0 < p_j < 1$ の現実的なパラメータ範囲では、

$$\begin{cases} p_3 = p_1 p_2 / (1 - p_1 + p_1 p_2) \\ p_4 = p_1 (1 - p_2) \\ A_L - B_R + D_L + \Delta^{(3,1)} = (2m + 1)\pi \\ C_R + D_L + \Delta^{(3,2)} = (2n + 1)\pi \end{cases} \quad (m, n : \text{整数}), \quad (4.96)$$

となることが分かる。最初の二つの条件はピーク強度とチャープ速度の関係を、また三番目の条件は $\phi_2 - \phi_1$ を決定する。また四番目の条件の左辺は $C_R + D_L + \Delta^{(3,2)} \sim \omega_{23}(t_2 - t_1)$ となるので、 $t_2 - t_1$ は (4.89) 式から求められる。

4.3.2 負のチャープパルスと正のチャープパルスの組み合わせの場合及び二つとも正のチャープパルスの場合の $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全な分布移動

上で述べたように $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全な分布移動を実現するためには、チャープの組み合わせが np あるいは pp のチャープパルス列が必要になる。ここでは、前に述べた pn 及び nn の場合と同じようにして得られる遷移行列と遷移確率の結果だけをまとめる。

まずチャープの組み合わせが np の場合 ($\beta_1 < 0, \beta_2 > 0$) を考えよう。図 4-8 にレーザーパルスの包絡線 $\varepsilon_j(t)$ とレーザー周波数 $\omega_j(t)$ の時間変化の概念図を示す。

t_i から t_f までの全遷移行列 $T^{(np)}$ は断熱フロケ表現において

$$T^{(np)} = \Sigma_7 I_4 \Sigma_6 I_3 \Sigma_5 W^{-1}(0,0) S_R W(0,0) \Sigma_4 W^{-1}(0,0) S_L^{-1} W(0,0) \Sigma_3 O_2 \Sigma_2 O_1 \Sigma_1 \quad (4.97)$$

と書くことが出来る。(4.97)式に出てくる行列の定義は、 I_3 及び O_2 (I_4 及び O_1) が (4.55) 式及び (4.55) 式の転置行列 ((4.56) 式及び (4.56) の転置行列) となっている以外は、チャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への励起確率は、

$$P_{13}^{(np)} = |(T^{(np)})_{23}|^2 = \left| \sqrt{(1-p_1)p_4} e^{-i(D_L+D_R+\Delta^{(3,2)})} - \sqrt{p_1(1-p_2)(1-p_3)(1-p_4)} \right. \\ \left. - \sqrt{p_1 p_2 p_3 (1-p_4)} e^{i(A_L+A_R+\Delta^{(2,1)})} \right|^2 \quad (4.98)$$

で与えられる。ここで、 A_L 、 A_R 、 D_L 、 D_R は

$$A_L = \varphi_{\epsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\epsilon 3}^{(R)} + \varphi_2 + \sigma_3^{(2,1)}, \quad (4.99)$$

$$A_R = 2\varphi_{\epsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\epsilon 5}^{(R)} + \varphi_3 + \sigma_5^{(2,1)}, \quad (4.100)$$

$$D_L = \varphi_{\epsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\epsilon 3}^{(R)} + \varphi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(3,2)} + \sigma_3^{(3,2)}, \quad (4.101)$$

$$D_R = -\varphi_{\epsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\epsilon 5}^{(R)} - \varphi_3 + \varphi_4 + \sigma_5^{(3,2)} + \sigma_6^{(3,2)} \quad (4.102)$$

と定義される位相であり、これらは図4-8に図示されている面積に概ね相当する。 $\sigma_j^{(k,l)}$ 及び $\Delta^{(k,l)}$ の定義はチャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $D_L+D_R+\Delta^{(3,2)}$ は $\varphi_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ にほとんど依存しないが、 $A_L+A_R+\Delta^{(2,1)}$ は $\varphi_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ に依存する。従って励起確率 $P_{13}^{(np)}$ は $\varphi_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ に、つまりパルス面積に依存することが分かる。 $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全な分布反転を起こすための条件は、 $0 < p_j < 1$ の現実的なパラメータ範囲においては、

$$\begin{cases} p_1 + p_4 = 1 \\ p_2 = p_3 \\ A_L + A_R + \Delta^{(2,1)} = 2m\pi \\ D_L + D_R + \Delta^{(3,2)} = (2n+1)\pi \end{cases} \quad (m, n : \text{整数}). \quad (4.103)$$

となることが分かる。線形チャープパルスを使う場合には、チャープの組み合わせが pn の場合と同じように (4.84) 式が成り立つので、 $p_1 = p_4 = 1/2$ となる。この場合にも $D_L+D_R+\Delta^{(3,2)} \sim \omega_{23}(t_2-t_1)$ が成り立つので、パルス間の時間間隔 t_2-t_1 は (4.89) 式から見積もることが出来る。

次にチャープの組み合わせが pp の場合 ($\beta_1, \beta_2 > 0$) を考えよう。図 4-9 にレーザーパルスの包絡線 $\varepsilon_j(t)$ とレーザー周波数 $\omega_j(t)$ の時間変化の概念図を示す。 t_i から t_f までの全遷移行列 $T^{(pp)}$ は断熱フロケ表現において

$$T^{(pp)} = \Sigma_7 I_4 \Sigma_6 I_3 \Sigma_5 W^{-1}(0,0) S_R W(0,0) \Sigma_4 W^{-1}(0,0) S_L^{-1} W\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right) \Sigma_3 I_2 \Sigma_2 I_1 \Sigma_1 \quad (4.104)$$

と書き表わされる。(4.104) 式に出てくる行列の定義は、 I_3 及び I_4 が (4.55) 式及び (4.56) 式となっている以外は、チャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への励起確率は、

$$P_{13}^{(pp)} = \left| (T^{(pp)})_{21} \right|^2 = \left| -\sqrt{p_1(1-p_2)p_4} e^{-i(C_L + D_R + \Delta^{(3,2)})} + \sqrt{(1-p_1)(1-p_3)(1-p_4)} \right. \\ \left. - \sqrt{p_1 p_2 p_3 (1-p_4)} e^{i(A_R - B_L - C_L + \Delta^{(2,1)})} \right|^2 \quad (4.105)$$

によって与えられる。ここで、 A_R 、 B_L 、 C_L 、 D_R は

$$A_R = 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} + \varphi_3 + \sigma_5^{(2,1)}, \quad (4.106)$$

$$B_L = \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} + \varphi_2 + \sigma_3^{(3,2)}, \quad (4.107)$$

$$C_L = \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} + \varphi_1 - \varphi_2 + \sigma_2^{(2,1)} + \sigma_3^{(2,1)}, \quad (4.108)$$

$$D_R = -\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} - \varphi_3 + \varphi_4 + \sigma_5^{(3,2)} + \sigma_6^{(3,2)} \quad (4.109)$$

と定義される位相であり、図 4-9 に図示されている面積に概ね相当する。 $\sigma_j^{(k,l)}$ 及び $\Delta^{(k,l)}$ の定義はチャープの組み合わせが pn の場合と同じである。 $C_L + D_R + \Delta^{(3,2)}$ も $A_R - B_L - C_L + \Delta^{(2,1)}$ も $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ にほとんど依存しないので、励起確率 $P_{13}^{(pp)}$ は $\varphi_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ に、つまりパルス面積にほとんど依存しないことが分かる。 $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全な分布反転を起こすための条件は、 $0 < p_j < 1$ の現実的なパラメータ範囲においては、

$$\begin{cases} p_3 = p_1 p_2 / (1 - p_1 + p_1 p_2) \\ p_4 = p_1 (1 - p_2) \\ A_R - B_L - C_L + \Delta^{(2,1)} = (2m + 1)\pi \\ C_L + D_R + \Delta^{(3,2)} = (2n + 1)\pi \end{cases} \quad (m, n : \text{整数}). \quad (4.110)$$

となる。この場合にも $C_L + D_R + \Delta^{(3,2)} \sim \omega_{23}(t_2 - t_1)$ となるので、パルス間の時間間隔 $t_2 - t_1$ は (4.89) 式から決定することが出来る。

二準位の場合と同じように、チャープの符号が同じ場合 (pp と nn) には、パルス包絡線の急激な時間変化によって誘起される非断熱遷移の影響は無視することが出来て、励起確率はパルス面積にほとんど依存しないが、チャープの符号が異なる場合 (pn と np) には、その影響は無視することは出来ず、励起確率はパルス面積に強く依存する。

4.3.3 パルス包絡線の時間変化により誘起される非断熱遷移の影響

三準位系の場合にもパルスの両端においてレーザー強度が急激に変化する（小さくなったりあるいは小さくなったりする）ことによって非断熱遷移が誘起される。この場合、パルスの一端では二つの非断熱遷移が誘起される。一つは $|1\rangle + \hbar\omega$ と $|2\rangle$ の間で、もう一つは $|1\rangle + \hbar\omega$ と $|3\rangle$ の間で引き起こされる。パルス包絡線の時間変化を指数関数 $\exp(-\beta_\epsilon t)$ とみなすことが可能で且つパルスが急激に時間変化する時刻においてレーザー周波数の時間変化がパルス包絡線の時間変化に比べて十分に小さいとみなすことが出来る場合には、パルスの両端では Rosen-Zener 型の非断熱遷移が起こると考えられる。Rosen-Zener 型の非断熱遷移が起こる時刻は β_ϵ とパルスが急激に時間変化する時刻における周波数の共鳴からのずれ $\Delta_{1j} = \omega_{1i} - \omega$ ($i = 2, 3$) によって決まる。 Δ_{1j} が小さいほど $|1\rangle + \hbar\omega$ と $|i\rangle$ の間の非断熱遷移はパルス中心から遠く離れたところで起こる。パルス包絡線の時間変化によって誘起される非断熱遷移は全部で八つあり、それぞれ $t = t_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 1, 3, 5, 7; \alpha = L, R$) で起こる ($t_i < t_{\epsilon 1}^{(L)} < t_{\epsilon 1}^{(R)} < t_{X1}, t_{X2} < t_{\epsilon 3}^{(L)} < t_{\epsilon 3}^{(R)} < t_L, t_R < t_{\epsilon 5}^{(L)} < t_{\epsilon 5}^{(R)} < t_{X3}, t_{X4} < t_{\epsilon 7}^{(L)} < t_{\epsilon 7}^{(R)} < t_f$; 図 4-10 を見よ)。これらの非断熱遷移の影響は、前の二準位の場合と同じように単に行列 Σ_j ($j = 1, 3, 5, 7$) を

$$\Sigma_j \longrightarrow \Sigma_{jR} I_{\epsilon j}^{(R)} \Sigma_{jM} I_{\epsilon j}^{(L)} \Sigma_{jL} \quad (j = 1, 5) \quad (4.111)$$

及び

$$\Sigma_j \longrightarrow \Sigma_{jR} O_{\epsilon j}^{(R)} \Sigma_{jM} O_{\epsilon j}^{(L)} \Sigma_{jL} \quad (j = 3, 7) \quad (4.112)$$

と置き換えるだけで簡単に考慮することが出来る。ここで、

$$\Sigma_{j\alpha} = \begin{bmatrix} e^{-i\sigma_{j\alpha}^{(1)}} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma_{j\alpha}^{(2)}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\sigma_{j\alpha}^{(3)}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 3, 5, 7; \alpha = L, M, R), \quad (4.113)$$

$$I_{\epsilon j}^{(R)} = \begin{bmatrix} \sqrt{1 - p_{\epsilon j}^{(R)}} e^{i\varphi_{\epsilon j}^{(R)}} & 0 & \sqrt{p_{\epsilon j}^{(R)}} e^{i\psi_{\epsilon j}^{(R)}} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{p_{\epsilon j}^{(R)}} e^{-i\psi_{\epsilon j}^{(R)}} & 0 & \sqrt{1 - p_{\epsilon j}^{(R)}} e^{-i\varphi_{\epsilon j}^{(R)}} \end{bmatrix} \quad (j = 1, 5), \quad (4.114)$$

$$O_{\epsilon j}^{(L)} = \begin{bmatrix} \sqrt{1 - p_{\epsilon j}^{(L)}} e^{i\varphi_{\epsilon j}^{(L)}} & 0 & -\sqrt{p_{\epsilon j}^{(L)}} e^{-i\psi_{\epsilon j}^{(L)}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{p_{\epsilon j}^{(L)}} e^{i\psi_{\epsilon j}^{(L)}} & 0 & \sqrt{1 - p_{\epsilon j}^{(L)}} e^{-i\varphi_{\epsilon j}^{(L)}} \end{bmatrix} \quad (j = 3, 7) \quad (4.115)$$

であり、位相 $\sigma_{jL}^{(k)}$ 、 $\sigma_{jM}^{(k)}$ 及び $\sigma_{jR}^{(k)}$ ($k = 1 \sim 3$) は $\sigma_j^{(k)}$ を三分割して得られる位相である、つまり $\sigma_j^{(k)} = \sigma_{jL}^{(k)} + \sigma_{jM}^{(k)} + \sigma_{jR}^{(k)}$ である。例えば、

$$\sigma_{1L}^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_{\epsilon 1}^{(L)}} E_k^{(a)}(t) dt, \quad (4.116)$$

$$\sigma_{1M}^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{\epsilon 1}^{(L)}}^{t_{\epsilon 1}^{(R)}} E_k^{(a)}(t) dt \quad (4.117)$$

及び

$$\sigma_{1R}^{(k)} = \frac{1}{\hbar} \int_{t_{\epsilon 1}^{(R)}}^{t_{X1}} E_k^{(a)}(t) dt \quad (4.118)$$

である。 $I_{\epsilon j}^{(L)}$ は

$$I^{(12)} = \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_\epsilon} e^{i\varphi_\epsilon} & \sqrt{p_\epsilon} e^{i\psi_\epsilon} & 0 \\ -\sqrt{p_\epsilon} e^{-i\psi_\epsilon} & \sqrt{1-p_\epsilon} e^{-i\varphi_\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.119)$$

あるいは

$$I^{(23)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-p_\epsilon} e^{i\varphi_\epsilon} & \sqrt{p_\epsilon} e^{i\psi_\epsilon} \\ 0 & -\sqrt{p_\epsilon} e^{-i\psi_\epsilon} & \sqrt{1-p_\epsilon} e^{-i\varphi_\epsilon} \end{bmatrix} \quad (4.120)$$

のどちらかによって定義される非断熱遷移行列であり、 $O_{\epsilon j}^{(R)}$ は $O^{(12)}$ あるいは $O^{(23)}$ のどちらかである。ここで、 $O^{(jk)} = (I^{(jk)})^{tr}$ である。チャープの組み合わせが pn、nn、np 及び pp の場合には、 $(I_{\epsilon 1}^{(L)}, O_{\epsilon 3}^{(R)}, I_{\epsilon 5}^{(L)}, O_{\epsilon 7}^{(R)})$ はそれぞれ、 $(I^{(12)}, O^{(23)}, I^{(23)}, O^{(12)})$ 、 $(I^{(23)}, O^{(12)}, I^{(23)}, O^{(12)})$ 、 $(I^{(23)}, O^{(12)}, I^{(12)}, O^{(23)})$ 、 $(I^{(12)}, O^{(23)}, I^{(12)}, O^{(23)})$ と同じである。

パルス包絡線が急激に変化する時刻（パルスの両端）においてレーザー周波数は共鳴周波数 ω_{12} 及び ω_{13} から大きく離れているので、そこでの非断熱遷移確率は無視出来る位に小さく、

$$p_{\epsilon j}^{(\alpha)} \ll 1 \quad (j = 1, 3, 5, 7; \alpha = L, R) \quad (4.121)$$

が成り立つ。従って $I_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 1, 5; \alpha = L, R$) 及び $O_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 3, 7; \alpha = L, R$) を対角行列として取り扱うことが出来る。従って、パルス包絡線の時間変化によって引き起こされる非断熱遷移の影響を考慮に入れるためには、 $\sigma_j^{(k)}$ を $\varphi_{\epsilon j}^{(\alpha)}$ を含んだ新しい位相に置き換えるだけでよく、最終的に次のように位相を変えればよいことが分かる：

- チャープの組み合わせが pn の場合

$$\begin{cases} B_L \longrightarrow B_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ B_R \longrightarrow B_R + 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \\ C_L \longrightarrow C_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ C_R \longrightarrow C_R - \varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \end{cases} \quad (4.122)$$

- チャープの組み合わせが nm の場合

$$\begin{cases} A_L \longrightarrow A_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ B_R \longrightarrow B_R + 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \\ C_R \longrightarrow C_R - \varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \\ D_L \longrightarrow D_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \end{cases} \quad (4.123)$$

- チャープの組み合わせが np の場合

$$\begin{cases} A_L \longrightarrow A_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ A_R \longrightarrow A_R + 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \\ D_L \longrightarrow D_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ D_R \longrightarrow D_R - \varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \end{cases} \quad (4.124)$$

- チャープの組み合わせが pp の場合

$$\begin{cases} A_R \longrightarrow A_R + 2\varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \\ B_L \longrightarrow B_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} + 2\varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ C_L \longrightarrow C_L + \varphi_{\varepsilon 3}^{(L)} - \varphi_{\varepsilon 3}^{(R)} \\ D_R \longrightarrow D_R - \varphi_{\varepsilon 5}^{(L)} + \varphi_{\varepsilon 5}^{(R)} \end{cases} \quad (4.125)$$

4.4 議論

この章では、線形チャープパルス列を用いて分布移動を制御する新理論を、非断熱遷移の半古典理論を用いて解析的に構築した。制御の機構は周期チャープパルスの場合と全く同じであり、複数回の非断熱遷移を誘起することによって生じる様々な履歴を持った波を干渉させて最終的な遷移確率を制御するというものである。これは寺西・中村による周期チャープパルスを用いた制御の一般化に相当する。従来の寺西・中村理論との大きな違いは、振動電場の描像 ((4.1) 式のハミルトニアン H) とフロケの描像 ((4.3) 式のハミルトニアン H_F) との間でユニタリー変換を行なう点である。従来の理論でも周波数が時間に依存せず且つ各パルスの周波数が同じで更にパルスの位相が揃っている場合には遷移行列及び遷移確率の定式化を行なうことは可能であった。しかし、各パルスの周波数が異なる場合や、パルス間に位相差

がある場合、あるいはこの章で議論したチャープパルス列などに対しては従来の理論を適用することは出来なかった。この章で行なった H と H_F の間の変換を用いることによって、より広範な種類のパルスを、非断熱遷移の半古典理論の枠組みの中で取り扱うことが出来るようになる。

原理的には、一往復の周期チャープパルスを二つの線形チャープパルスによって置き換えることが出来る。ここでは特に二つの線形チャープパルスの場合を取り扱い、全てのチャープの組み合わせに対して遷移行列及び遷移確率を解析的に定式化して、完全な分布移動が起こるための条件を求めた。この新しい制御法の特徴は、二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には遷移確率がパルスの時間幅（パルス面積）にほとんど依存せず、異符号の場合には遷移確率がパルスの時間幅に依存するという点である。この遷移確率のパルス時間幅に対する依存性の違いは、パルス両端でパルス包絡線が急激に時間変化することによって誘起される非断熱遷移の影響から生じることが解析的に明らかになった。正確な面積を持つパルスを作ることとは簡単ではないので、同符号のチャープから成る線形チャープパルス列は実験において完全な分布移動を実現するときに大変有益であると思われる。また、今や標準的なレーザー技術となっている線形チャープパルスによって実現出来るために周期チャープパルスに比べて実験の実現性がかなり高いことも大きな魅力である。

この新理論を三準位系にも拡張して完全な分布反転が起こるための条件を解析的に求めた。二準位系の場合と同様に二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には遷移確率がパルス面積（パルス幅）にほとんど依存しないことが解析的に明らかになった。

この理論は非常に一般的なものであり、三つ以上のパルスの場合にも二つの場合と全く同様に定式化することが出来る。また、一般的な多準位の場合に拡張することも可能である。6章ではこの制御法を二原子分子の電子励起に応用するが、それ以外の様々な分子過程にも適用することが出来るものと期待される。

参考文献

- [1] Y. Teranishi and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **107**, 1904 (1997).
- [2] Y. Teranishi and H. Nakamura, Phys. Rev. Lett. **81**, 2032 (1998).
- [3] Y. Teranishi and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **111**, 1415 (1999).
- [4] D. Goswami and A. S. Sandhu, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, Vol.13, edited by S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- [5] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications* (World Scientific, Singapore, in press).
- [6] C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, Adv. Chem. Phys. **117**, 127 (2001).
- [7] V. V. Lozovoy, B. I. Grimberg, E. J. Brown, I. Pastirk, and M. Dantus, J. Raman Spectrosc. **31**, 41 (2000).

Figure captions

- 図 4-1 二準位系においてチャープの組み合わせが pp の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 I 及び Σ_i ($i = 1 \sim 5$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。
- 図 4-2 二準位系においてチャープの組み合わせが pn の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 I 、 O 及び Σ_i ($i = 1 \sim 5$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。
- 図 4-3 二準位系においてチャープの組み合わせが np の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 O 、 I 及び Σ_i ($i = 1 \sim 5$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。
- 図 4-4 二準位系においてチャープの組み合わせが nn の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 O 及び Σ_i ($i = 1 \sim 5$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。
- 図 4-5 図 4-1 と同じ。 $I_{\varepsilon j}$ 及び $O_{\varepsilon j}$ はパルス包絡線が急激に時間変化することによって時刻 $t_{\varepsilon j}$ で誘起される非断熱遷移を表わしている。 $\Sigma_{j\alpha}$ ($j = 1, 2, 4, 5$; $\alpha = L, R$) はそれぞれの時間領域における断熱伝搬を表わしている。
- 図 4-6 三準位系においてチャープの組み合わせが pn の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 I_1 、 I_2 、 O_3 、 O_4 及び Σ_i ($i = 1 \sim 7$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。影の付いた領域の面積はそれぞれ B_L 、 C_L 、 B_R 、 C_R の位相に大体等しい。
- 図 4-7 三準位系においてチャープの組み合わせが nn の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 O_i ($i = 1 \sim 4$) 及び Σ_j ($j = 1 \sim 7$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。影の付いた領域の面積はそれぞれ A_L 、 D_L 、 B_R 、 C_R の位相に大体等しい。
- 図 4-8 三準位系においてチャープの組み合わせが np の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 O_1 、 O_2 、 I_3 、 I_4 及び Σ_i ($i = 1 \sim 7$) はそれぞれ非断熱遷

移及び断熱伝搬を表わしている。影の付いた領域の面積はそれぞれ A_L 、 D_L 、 A_R 、 D_R の位相に大体等しい。

図 4-9 三準位系においてチャープの組み合わせが pp の場合のパルス包絡線 $\varepsilon(t)$ とレーザー周波数 $\omega(t)$ の時間変化の概念図。 t_L と t_R の間ではレーザーパルスは存在していない。行列 I_i ($i = 1 \sim 4$) 及び Σ_j ($j = 1 \sim 7$) はそれぞれ非断熱遷移及び断熱伝搬を表わしている。影の付いた領域の面積はそれぞれ B_L 、 C_L 、 A_R 、 D_R の位相に大体等しい。

図 4-10 図 4-6 と同じ。 $I_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 1, 5; \alpha = L, R$) 及び $O_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ ($j = 3, 7; \alpha = L, R$) はパルス包絡線が急激に時間変化することによって時刻 $t_{\varepsilon j}^{(\alpha)}$ で誘起される非断熱遷移を表わしている。 $\Sigma_{j\beta}$ ($j = 1, 3, 5, 7; \beta = L, M, R$) はそれぞれの時間領域における断熱伝播を表わしている。

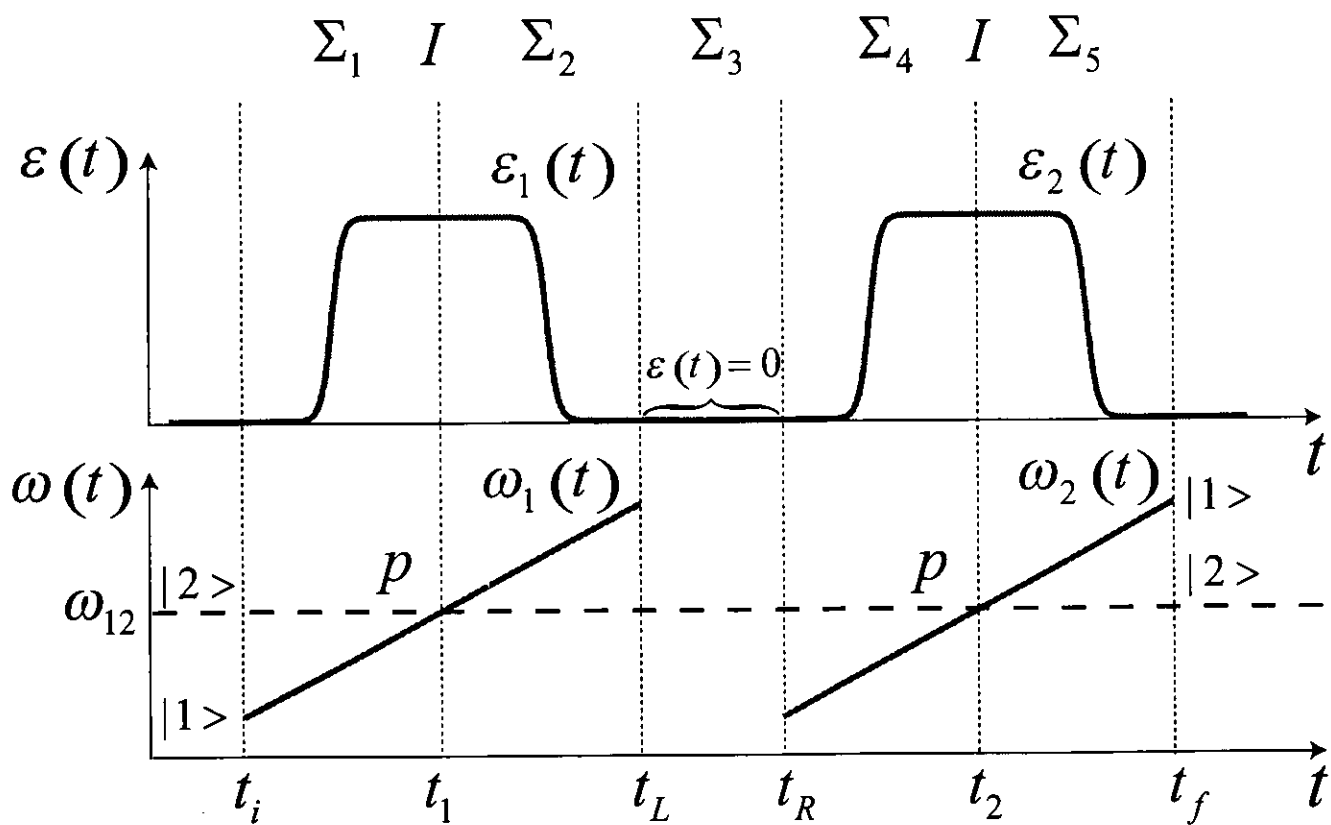


图4-1

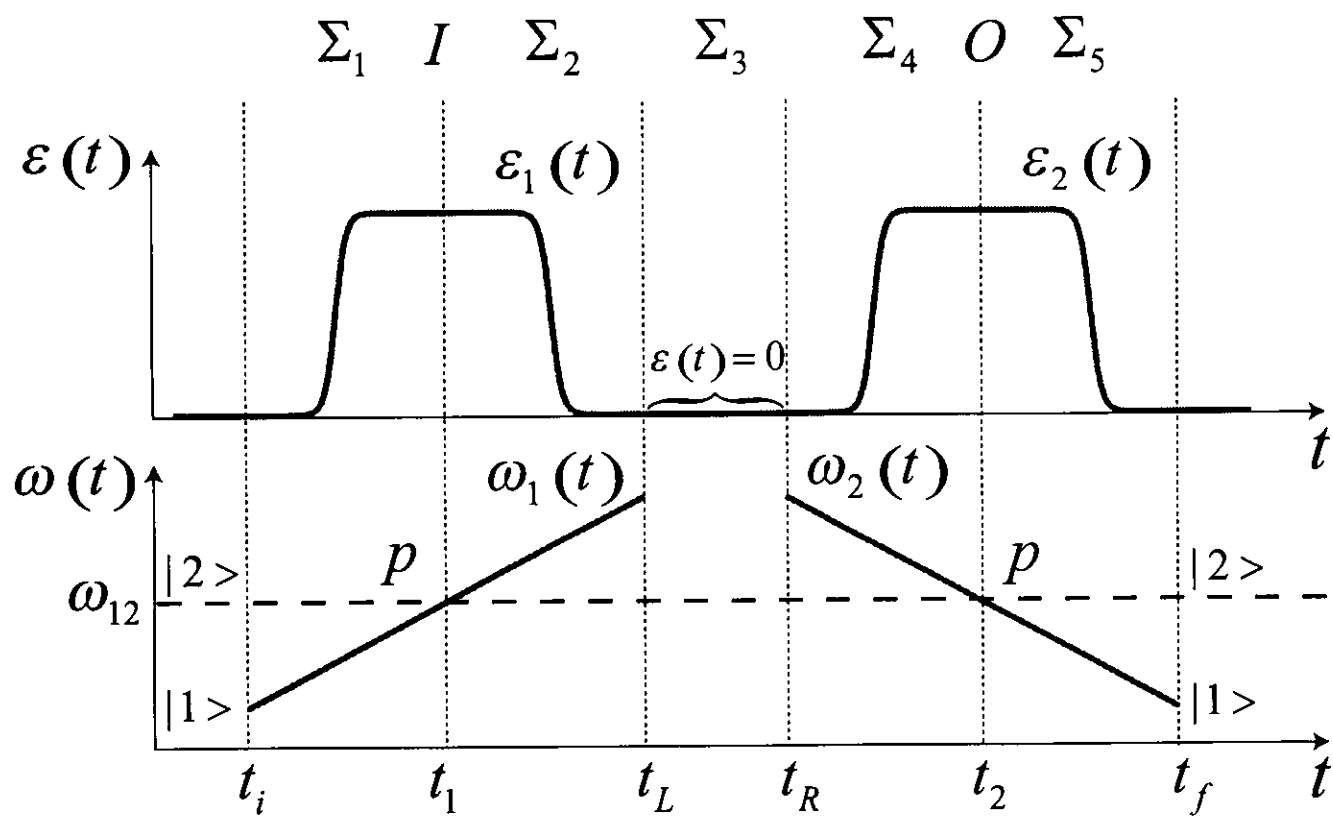


图4-2

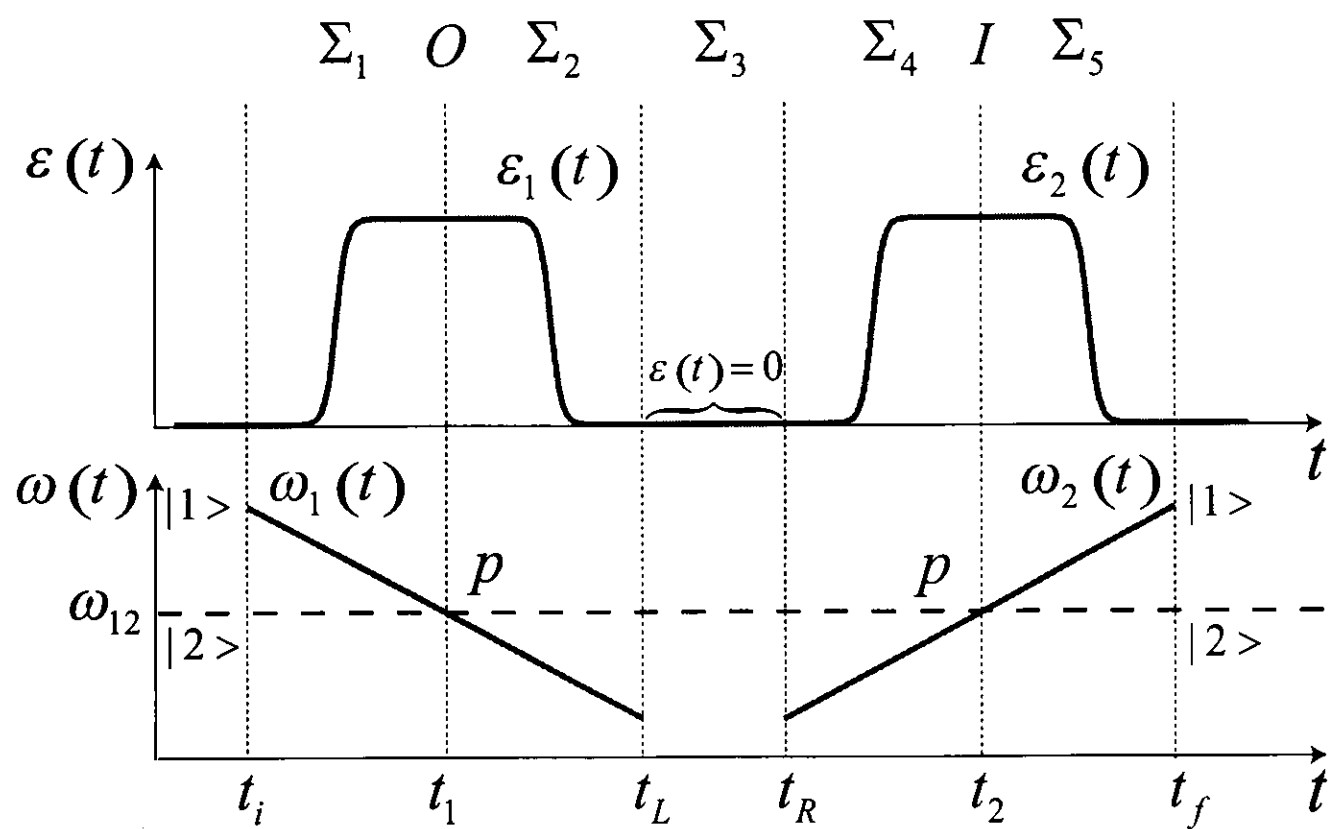


图4-3

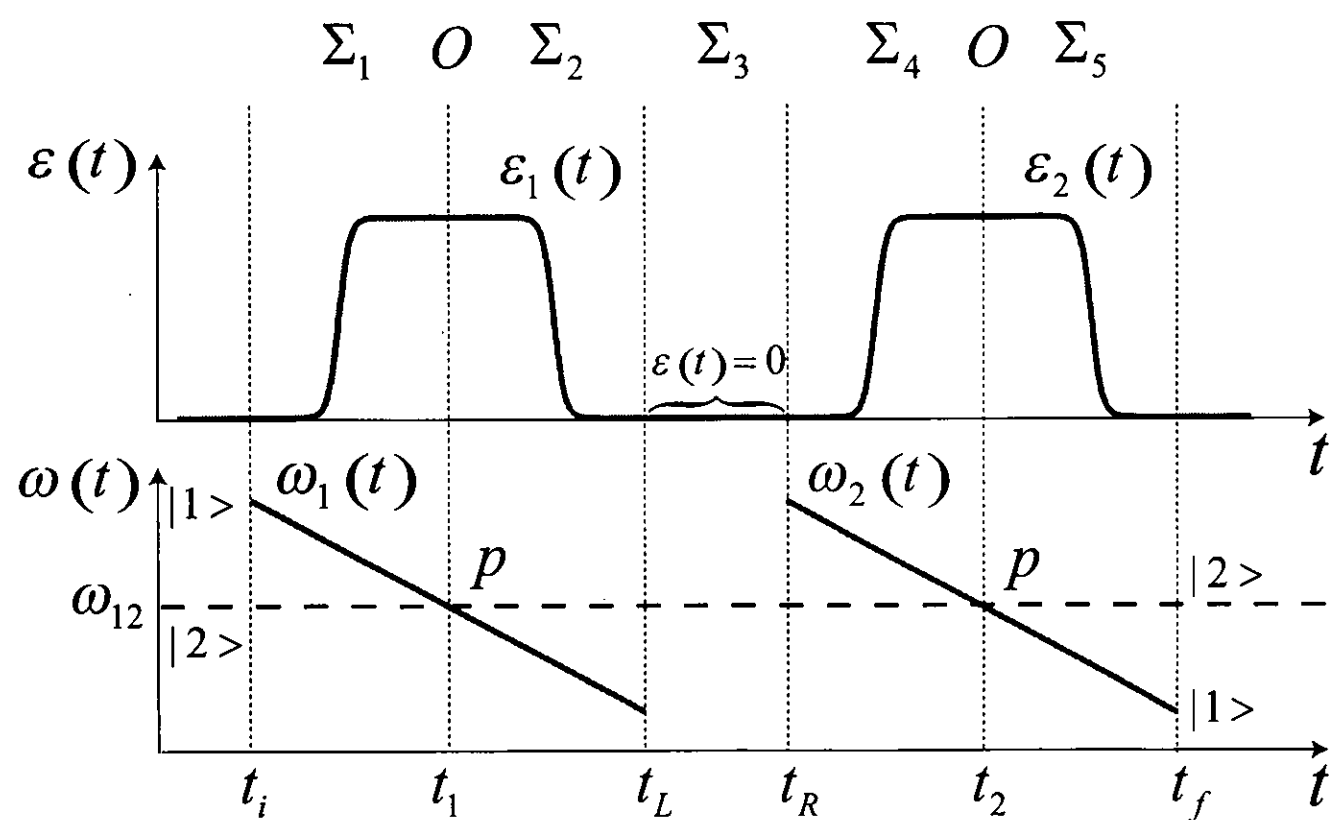


图4-4

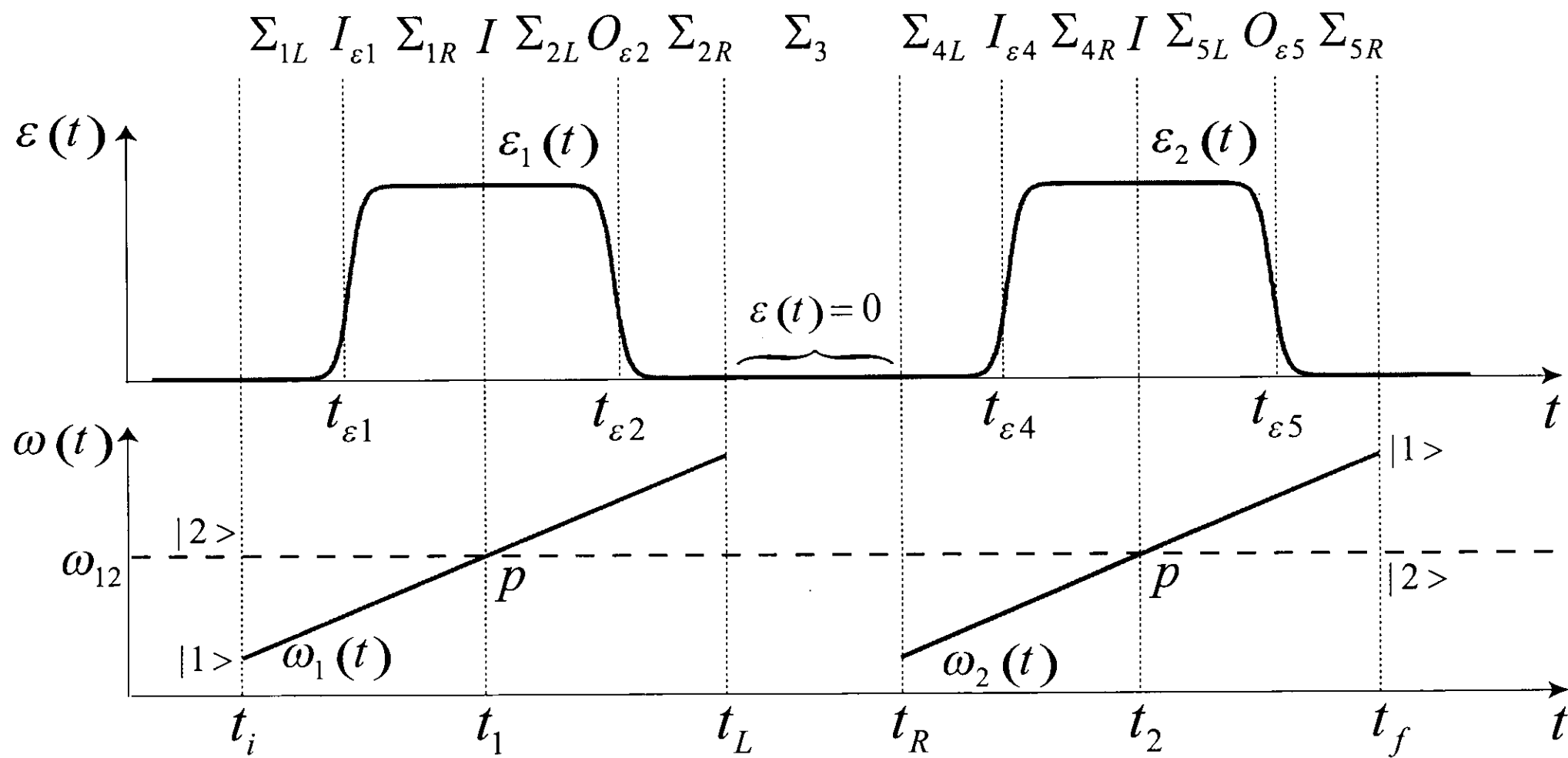


图4-5

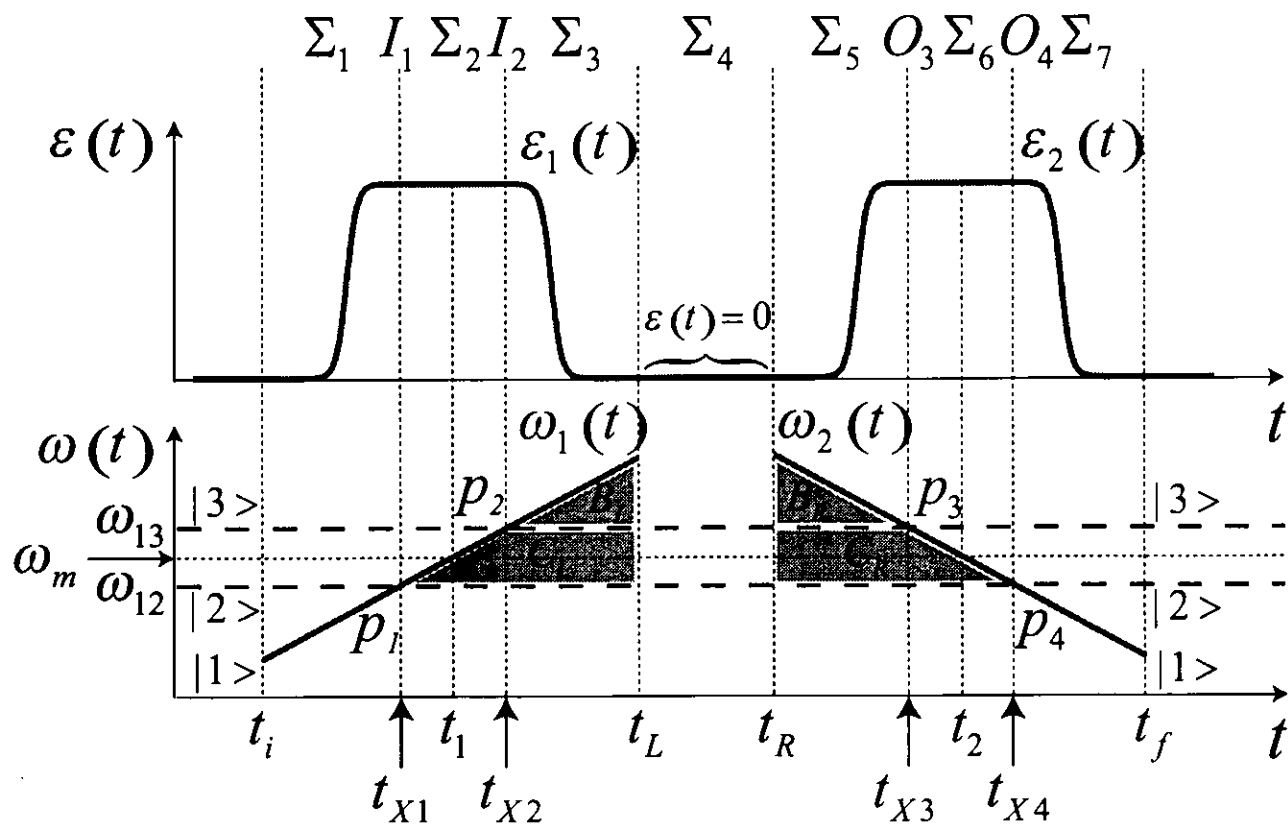


图4-6

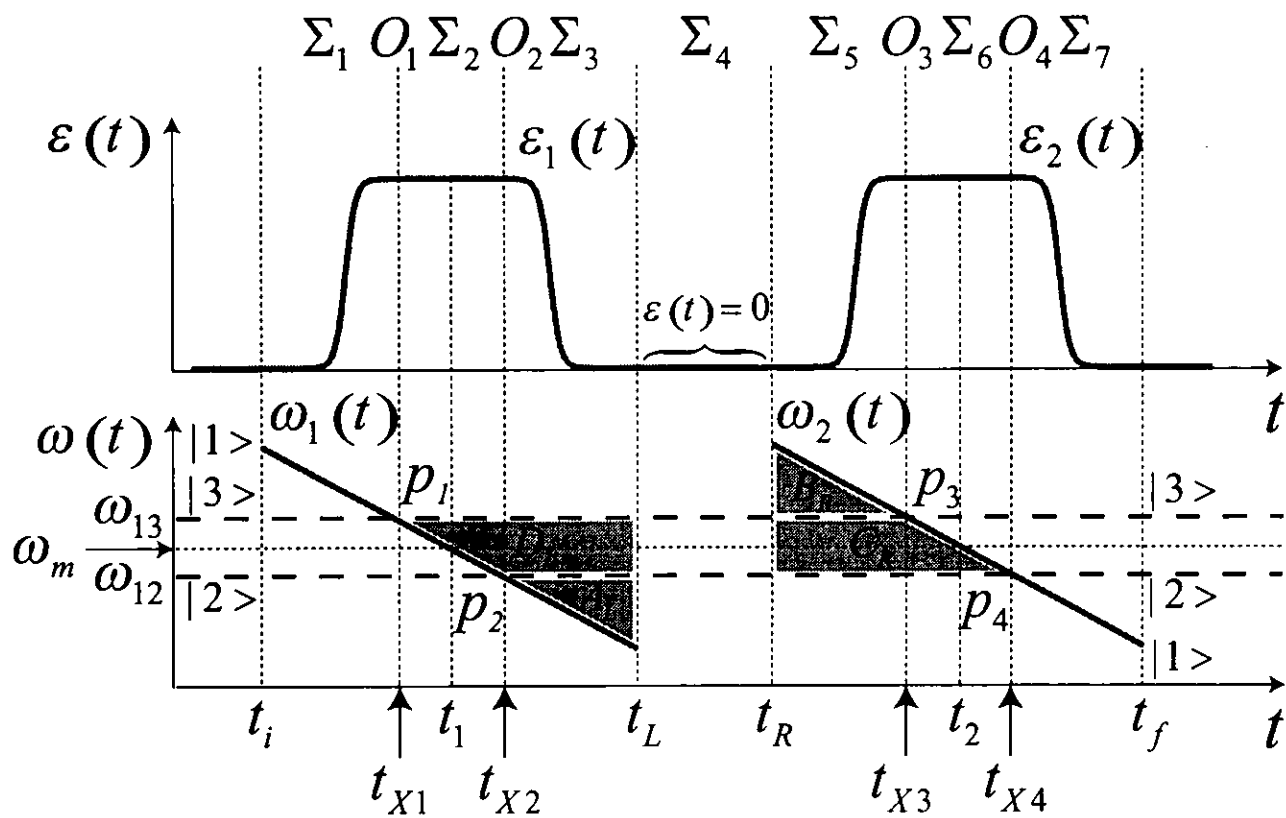


图4-7

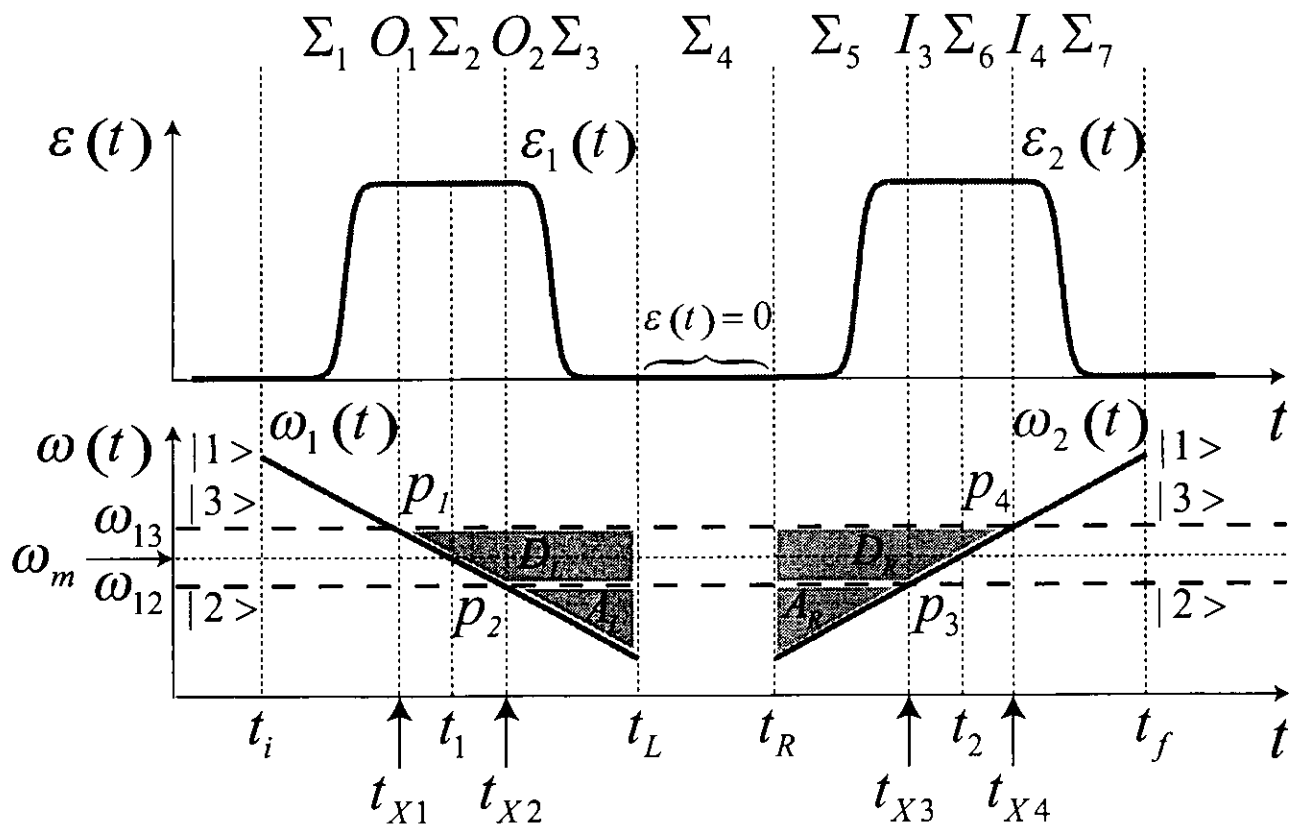


图4-8

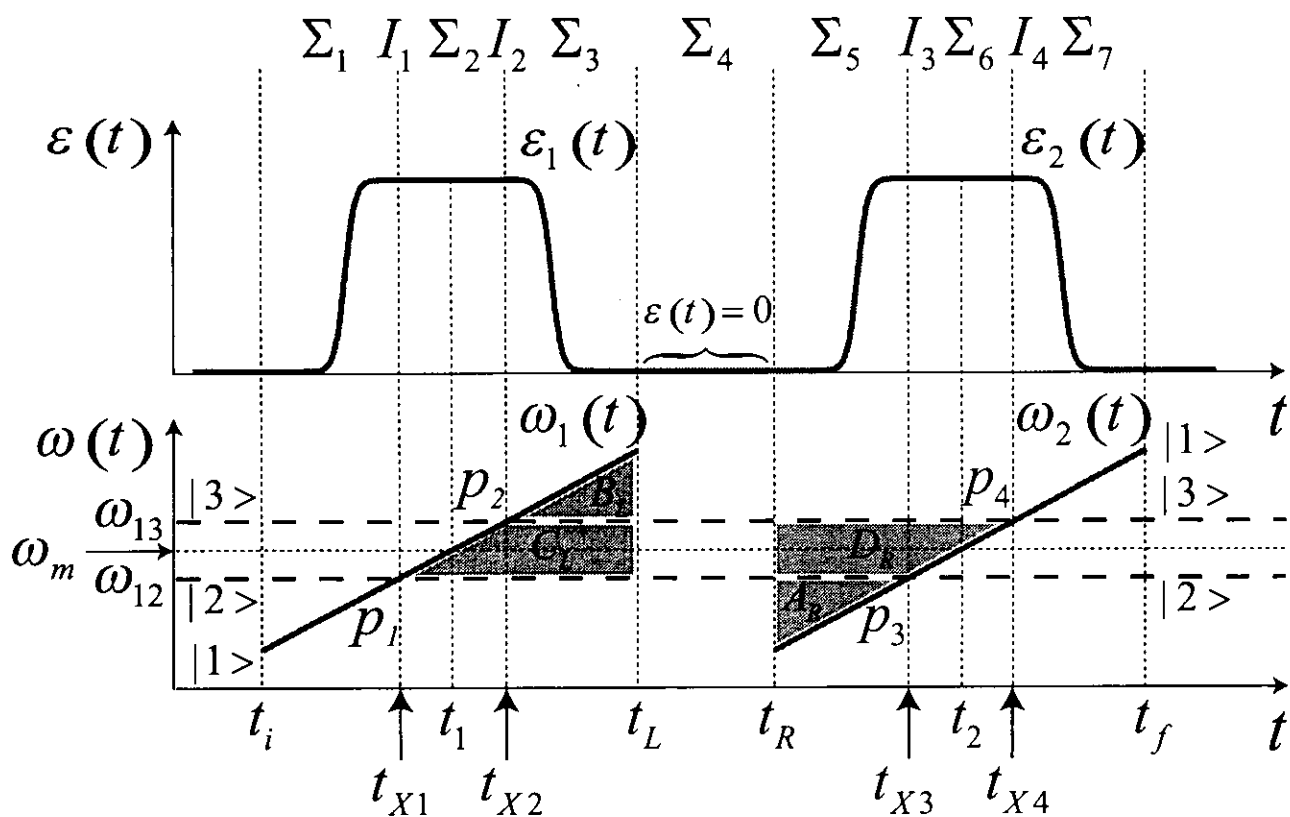


图4-9

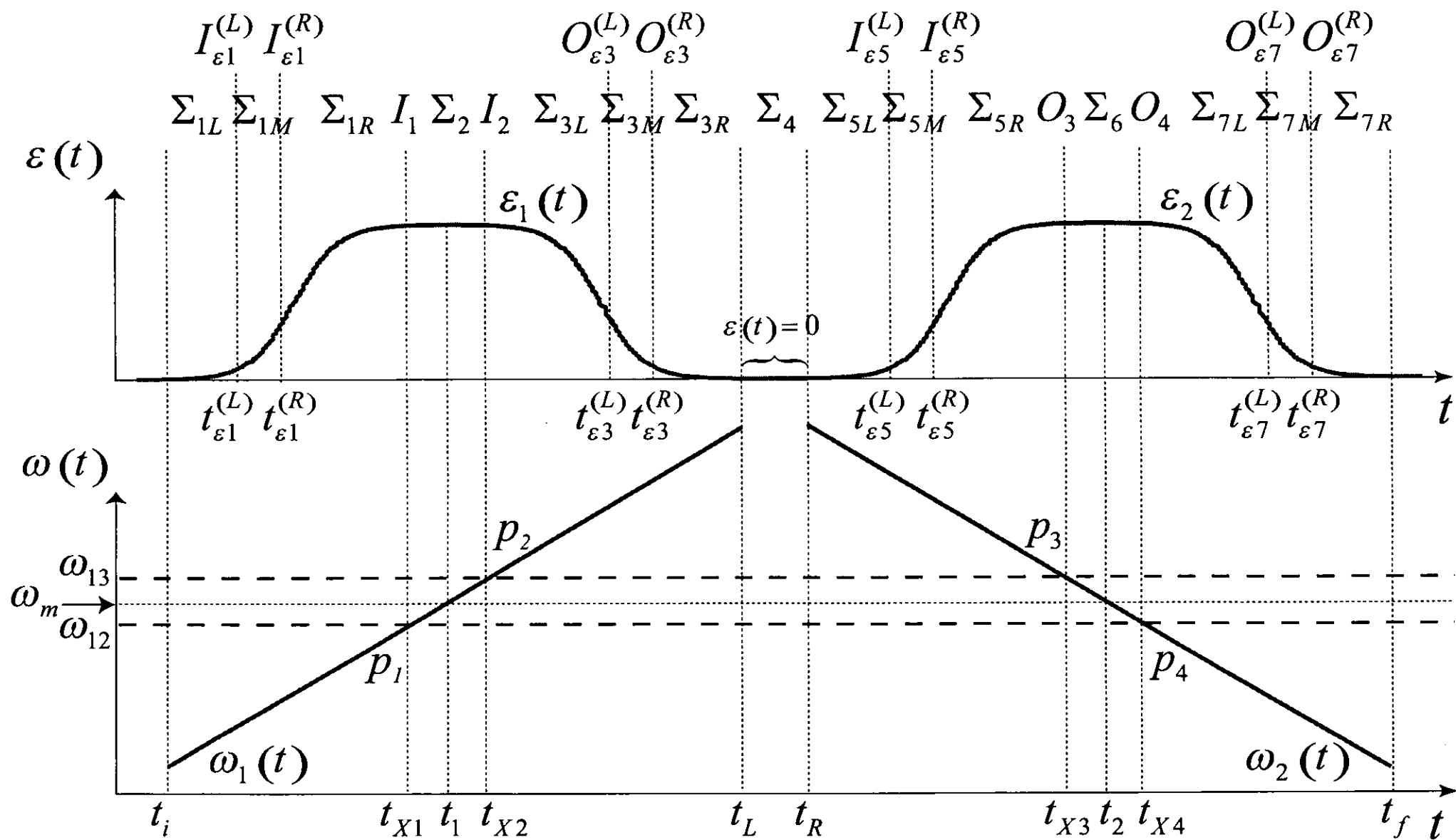


图4-10

5 多準位系における分布移動の制御

5.1 導入

系をある特定の状態に用意することは、その後の系の動力学を調べたり、あるいは量子コンピューティング [1] などの量子情報の操作 [2] を行なう際に非常に重要になる。その重要性から分布移動を制御するための様々な方法がこれまでに提案されてきた。 π パルス [3, 4] は分布反転を実現するための最も簡単な方法の一つである。しかし、励起効率がパルス面積 [5] や試料の不均一性 [6] に対して非常に敏感であり、あまり安定な制御法ではない。 π パルスに比べて断熱通過 (adiabatic rapid passage; ARP) に基づく方法は、パルス面積に敏感ではなく、分子の振動回転励起など様々な分布移動に幅広く応用されている [7-10]。ところが、ARP による制御では遷移が完了するまでに非常に長い時間が必要であり、緩和が比較的速い系には適していない。

ここでは、3 章及び 4 章で解説した周期チャープパルス及び線形チャープパルス列を用いて、エネルギーが接近している多準位の中のある特定の準位だけを選択的に且つ完全に励起することが可能であることを数値計算を行なうことによって実際に示す。レーザーパラメータは、各章において非断熱遷移の半古典理論を用いて解析的に導出した条件から決められる。

具体的には図 3-2 及び図 3-3 のような三準位及び四準位系に対して数値計算を行ない、基底準位から近接励起準位中のある特定の準位にだけ完全に励起することを制御の目的として、 π パルス及び ARP を用いた場合との比較を行なった。我々の方法の一番の長所は、周期チャープパルスと線形チャープパルス列のどちらの場合であっても、遷移に要する時間を不確定性原理から決まる限界の時間と同じくらいに短くすることが出来ることである。即ち、 π パルスや ARP に比べてずっと短い時間内に完全な分布反転を完了することが出来る。従って我々の方法は、緩和の速い系に対して有益であると思われる。また、我々の方法（線形チャープパルス列に関してはチャープ速度が同符号の場合）を用いると励起確率がパルスの時間幅（つまりパルス面積）に依存しないことも、 π パルスや位相ロックパルスと比較して非常に優れている点である。つまり我々の方法は、 π パルスと ARP のそれぞれの欠点を克服しており、実用上非常に有用であると言える。

5.2 周期チャープパルスによる制御

まず最初に 3 章で議論した周期チャープパルス [11-13] を用いた場合の数値計算を実行し、ARP や π パルスを用いた場合との比較を行なう。三準位系に対しては、基底準位 $|1\rangle$ から近接励起準位 $|2\rangle$ と $|3\rangle$ のどちらか一方へ完全に励起を試みる。この場合には、レーザー周波数を一往復だけチャープする必要がある。また、四準位系に対しては、 $|1\rangle$ から近接励起準位 $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ 及び $|4\rangle$ の中の真ん中の準位である $|3\rangle$ へ完全に励起を試みる。この場合には、一往復半だけレーザー周

波数をチャープする必要がある [14]。

5.2.1 三準位モデル

系のパラメータを次のように選ぶ： $\omega_{12} = 500$ [cm^{-1}]、 $\omega_{23} = 10$ [cm^{-1}]、 $\mu_{12} = \mu_{13} = 1.0$ [a.u.]。以下で示されるように、このパラメータに対する結果をスケールすることによって、そのまま別のパラメータの系にもすぐに適用することが可能である。図 5-1 に一往復の掃引による $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起の結果を示す。図 5-1(b) から分かるようにレーザー周波数は $\omega(t) = -a(t - t_0)^2 + b - E_1$ のように時間の二次関数として定義されている [11]。 t_0 はパルスの中心である。ここで、

$$a = 8(V_{13})^3 \alpha / \hbar^2, \quad (5.1)$$

$$b = E_3 - 2V_{13}\beta, \quad (5.2)$$

$$V_{13} = -\mu_{13}E_0/2 \quad (5.3)$$

であり、 E_0 はパルスピークでのレーザー振幅である。パルスの形は \tanh 関数を次のように組み合わせて定義されている：

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} E_0 \{1 + \tanh[\beta_\varepsilon(t - t_{\varepsilon 1})]\} / 2 & (t \leq t_0) \\ E_0 \{1 - \tanh[\beta_\varepsilon(t - t_{\varepsilon 2})]\} / 2 & (t > t_0) \end{cases} \quad (5.4)$$

レーザー周波数の時間変化をこのような二次関数としたのは、非断熱遷移に関係するパラメータ p 、 φ 及び ψ 、それから断熱伝搬によって生じる位相を α 、 β という二つのパラメータだけから簡単に計算することが出来るからである。勿論、二次関数以外の関数であっても同様の制御を実現することは可能である。パラメータ α 、 β 及びピーク強度は半古典条件 (3.57) 式から 0.6005、1.58142 及び 0.1 [GW/cm^2] と決定される。レーザー場のその他のパラメータは、 $t_0 = 3.5$ [ps]、 $t_{\varepsilon 1} = 1.7775$ [ps]、 $t_{\varepsilon 2} = 2t_0 - t_{\varepsilon 1}$ 、 $\beta_\varepsilon = 6.515$ [ps^{-1}] である。レーザーパルスの広いバンド幅が $|2\rangle$ と $|3\rangle$ の両方の準位を含んでいるために、遷移の途中で $|2\rangle$ だけでなく $|3\rangle$ への遷移も起きていることが図 5-1(a) から分かる。しかし、解析的に予想された通りに掃引の後半部分で起こる破壊的な干渉効果のために $|3\rangle$ の分布は 0 になり、建設的な干渉効果のために $|2\rangle$ へ 100 % の分布移動が起きている。図 5-1(a) から分かるように遷移時間は約 3 [ps] である。この時間は不確定性原理から決定される時間 $\Delta T = 2\pi/\Delta E \approx 3.3$ [ps] に非常に近い。ここで、 ΔE は $|2\rangle$ と $|3\rangle$ の間のエネルギー間隔であり、今の場合 10 [cm^{-1}] である。このことは、この我々の方法による結果が可能な最短の時間であることを意味している。図 5-2 に $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起の結果を示す。この

場合には3章で述べたようにレーザー周波数を図5-1(b)とは反対向きに掃引している。レーザー周波数以外のパラメータは図5-1と全く同じである。

図5-3にARPによる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起の結果を示す。図5-3(b)から分かるように、レーザー周波数は時間の一次関数であり（線形チャープ）、 $\omega(t) = \omega_{12} + \beta_{\text{ARP}}(t - 20 \text{ [ps]})$ と定義されている。ここでは、レーザー強度は時間に依存しないとしている。チャープ速度 β_{ARP} 及びレーザー強度は励起確率が0.99（つまり非断熱遷移確率 p が0.01）になるように8.816 [cm^{-1}/ps]及び0.1 [GW/cm^2]と決定されている。図5-3(a)から明らかなように選択的な励起は可能であるが、遷移が完了するのにかなり長い時間（約20 [ps]）がかかっている。有限の時間内では完全励起は不可能である。

図5-4と図5-5に二種類の π パルスによる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起の結果を示す。パルスの形はsech関数であり、

$$\varepsilon(t) = E_0 \text{sech}[\beta_\varepsilon(t - t_0)] \quad (5.5)$$

と定義されている。図5-4 (5-5)では、 $t_0 = 10$ (25) [ps]、ピーク強度は0.05 (0.003) [GW/cm^2]、 $\beta_\varepsilon = 1.56022$ (0.38218) [ps^{-1}]である。図5-4では、遷移時間が一往復のチャープの場合（ ~ 3 [ps]）と同じくらいになるようにレーザーパラメータが決められている。図5-4(a)から分かるように、パルスの時間幅が短いために周波数バンド幅の中に $|3\rangle$ が含まれており、その結果 $|3\rangle$ への励起も起きてしまっ選択的かつ完全な励起は不可能となっている。一方図5-5に示した時間幅の長い π パルスの場合には、バンド幅が十分に狭くて $|3\rangle$ を含んでいないために $|2\rangle$ への選択的かつ完全な励起が可能であるが、長い時間（ ~ 14 [ps]）が必要になる。

5.2.2 四準位モデル

系のパラメータを次のように選ぶ： $\omega_{12} = 500$ [cm^{-1}]、 $\omega_{23} = \omega_{34} = 10$ [cm^{-1}]、 $\mu_{12} = \mu_{13} = \mu_{14} = 1.0$ [a.u.]。ここでは、近接励起準位の真ん中の準位 $|3\rangle$ への完全励起を考える。図5-6に一往復半の掃引による $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起の結果を示す。図5-6(b)から分かるように、レーザー周波数は次のような線形チャープの組み合わせになっている。

$$\omega(t) = \begin{cases} \omega_{14} + c(t - t_0) & (t \leq t_1) \\ \omega_{14} - c(t - t_2) & (t_1 < t \leq t_3) \\ \omega_{14} + c(t - t_4) & (t > t_3) \end{cases} \quad (5.6)$$

ここで、 $t_1 = t_0 + \Delta t_1$ 、 $t_2 = t_0 + 2\Delta t_1$ 、 $t_3 = t_2 + \omega_{24}/c + \Delta t_2$ 、 $t_4 = 2t_3 - t_2$ 、チャープ速度 $c = 346.6$ [cm^{-1}/ps]、 $\Delta t_1 = 726.3$ [fs]、 $\Delta t_2 = 90.08$ [fs]、ピーク強度

は $0.5917 \text{ [GW/cm}^2\text{]}$ である。これらの値は半古典条件 (3.92) 式から見積もられたものである。パルスの形は上で定義した \tanh 関数の組み合わせ (5.4) 式で与えられており、 $t_{e1} = 981.2 \text{ [fs]}$ 、 $\beta_e = 4.257 \text{ [ps}^{-1}\text{]}$ である。レーザーパルスのバンド幅が広くて $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ 、 $|4\rangle$ 全てがその中に含まれているために、遷移の途中で $|3\rangle$ だけでなく $|2\rangle$ 及び $|4\rangle$ への遷移も起きている。しかし、掃引の ($\omega_2 \rightarrow \omega_1 \rightarrow \omega_2$) 部分で起こる破壊的な干渉のために $|2\rangle$ と $|4\rangle$ の分布は 0 になり、建設的な干渉のために $|3\rangle$ へ 100 % の分布移動が起きている。この場合の遷移時間も約 3 [ps] であり、不確定性原理から決定される限界に非常に近い。

図 5-7 (5-8) に時間幅の短い (長い) π パルスによる励起の結果を示す。パルスの形は (5.5) 式と同じ sech 関数である。図 5-7 (5-8) では、 $t_0 = 10 \text{ (25) [ps]}$ 、ピーク強度は $0.05 \text{ (0.005) [GW/cm}^2\text{]}$ 、 $\beta_e = 1.56022 \text{ (0.493386) [ps}^{-1}\text{]}$ である。図 5-7(a) から明らかなように短い時間幅の場合には周波数バンド幅が広いために $|2\rangle$ 及び $|4\rangle$ への励起をどうしても避けることが出来ない。図 5-8(a) に示されているように時間幅の長いパルスの場合には、バンド幅が十分に狭いために $|3\rangle$ だけへ完全に励起することが可能である。

ARP を用いて $|1\rangle$ から $|3\rangle$ へ励起する場合には、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ あるいは $|1\rangle$ から $|4\rangle$ へ励起する場合とは異なって、パルスの周波数バンド幅がエネルギー準位間隔 ω_{23} 及び ω_{34} に比べて十分に狭くて $|3\rangle$ 以外の準位を含まないようにしなければならない [15]。つまり非常にゆっくりとチャープしなければならない。従って遷移が完了するのにかなり長い時間がかかるのは言うまでもない。

5.3 線形チャープパルス列による制御

ここでは、4 章で構築した二つの線形チャープパルスによる制御法を 5.2.1 で取り上げた三準位系に適用して、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動の制御を数値的に実証する。4 章でも述べたようにこの目的ためには、チャープの組み合わせは pn か nn でなければならない。図 5-9 にチャープの組み合わせが pn の場合の $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動の結果を示す。図 5-9(b) 及び 5-9(c) にレーザー周波数及びパルス包絡線の時間変化を示す。二つのパルス包絡線はそれぞれ

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(t) &= \begin{cases} E_0 \{1 + \tanh[\beta_e(t - t_{e1})]\} / 2 & (t \leq t_1) \\ E_0 \{1 - \tanh[\beta_e(t - t_{e2})]\} / 2 & (t > t_1) \end{cases} \\ \varepsilon_2(t) &= \varepsilon_1(t + t_1 - t_2) \end{aligned} \quad (5.7)$$

という形で与えられており、二つのパルスのピーク強度は等しい。 t_1 (t_2) は一 (二) 番目のパルスの中心である。レーザーパラメータは、(4.81) 式及び (4.85) 式から理論的に以下のように見積もられる：ピーク強度 $I_0 = 0.1 \text{ [GW/cm}^2\text{]}$ 、チャープ速度の大きさ $|\beta_1| = |\beta_2| = 67.911 \text{ [cm}^{-1}\text{/ps]}$ 、 $t_1 = 3000 \text{ [fs]}$ 、 $t_2 = 4675.5 \text{ [fs]}$ 、 $t_{e1} = 2282.4 \text{ [fs]}$ 、 $t_{e2} = 3717.6 \text{ [fs]}$ 、 $\beta_e = 75.81 \text{ [ps}^{-1}\text{]}$ 、レーザーの位相 $\phi_1 = 0$ 、 $\phi_2 = 1.819\pi$ で

ある。図 5-9(a) から明らかなように、 $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動が約 3 [ps] で達成されている。これは不確定性原理から決まる時間 3.3 [ps] に非常に近い。周期チャープパルスの場合と同じく線形チャープパルス列を用いても可能な最短の遷移時間が実現されていることが分かる。

図 5-10 にチャープの組み合わせが nn の場合の $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全な分布移動の結果を示す。パルス包絡線は pn の場合と同じく (5.7) 式によって定義されていて、各パルスのピーク強度は等しくなっている。(4.96) 式の最初の二つの条件と $p_1 = p_2$ 、 $p_3 = p_4$ ($\mu_{12} = \mu_{13}$ の為) から $p_1 = p_2 = 0.4302$ 及び $p_3 = p_4 = 0.2452$ となることが簡単に分かる。レーザーパラメータは、(4.96) 式から理論的に以下のように見積もられる：ピーク強度 $I_0 = 0.5$ [GW/cm²]、 $\beta_1 = -240.66$ [cm⁻¹/ps]、 $\beta_2 = -144.41$ [cm⁻¹/ps]、 $t_1 = 3000$ [fs]、 $t_2 = 4725.8$ [fs]、 $t_{e1} = 2551.3$ [fs]、 $t_{e2} = 3448.7$ [fs]、 $\beta_e = 12.89$ [ps⁻¹]、 $\phi_1 = 0$ 、 $\phi_2 = 1.3733\pi$ である。この場合にも図 5-10(a) から分かるように遷移時間は約 3 [ps] であり、不確定性原理から決まる限界に非常に近い。

5.4 議論

3 章あるいは 4 章の理論から予測されるレーザーパラメータを持つ周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列を用いることによって、エネルギーが接近している多準位の中のある特定の準位だけへ完全に励起することが可能であることが、以上の数値計算から確かめられた。これらの方法の長所は、遷移に要する時間を不確定性原理から決まる限界の時間と同程度に短くすることが出来ることであり、そのため ARP や π パルスに比べて遷移時間を大幅に短くすることが出来るということである。従って緩和の速い系に対して恐らくかなり有益で効率的であると思われる。

π パルスと比較したときの遷移時間に関する定性的な議論は次のようになる。 π パルスの場合には、周波数バンド幅 $\Delta\omega$ がエネルギー準位間隔 ΔE に比べて十分に狭い必要がある。つまり、 $\Delta\omega \ll \Delta E$ 。これは、励起過程を二準位問題として取り扱うことが出来るための条件に相当する。 π パルスの場合には遷移時間 ΔT_π は概ねパルスの時間幅に等しいので、パルスの時間幅と周波数バンド幅の間の不確定性原理 ($\Delta\omega \cdot \Delta T_\pi \geq 2\pi$) から

$$\Delta T_\pi \geq \frac{2\pi\delta}{\Delta E} \quad (5.8)$$

という関係式が得られる。ここで、 $\Delta\omega = \Delta E/\delta$ 、 $\delta \gg 1$ である。従って、

$$\Delta T_{\text{chirp}} \approx \frac{2\pi}{\Delta E} \ll \Delta T_\pi \quad (5.9)$$

となる。ここで、 ΔT_{chirp} は周期チャープあるいは線形チャープパルス列の場合の遷移時間である。周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列の場合には、周

波数バンド幅が広いために励起の途中で目的の準位以外にも励起が起きてしまうが、最終的には幾つかの干渉効果を利用して短い時間内に目的の準位だけを完全に励起することが可能になっている。

ここでは $\Delta E = 10 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ の特別な場合にしか数値計算を行っていないが、エネルギー準位間隔 ΔE が $\alpha\Delta E$ となった場合には、制御のパラメータを次のようにスケールするだけで良い。

$$\Delta T_{\text{chirp}} \rightarrow \Delta T_{\text{chirp}}/\alpha, \quad I(\text{laser intensity}) \rightarrow \alpha^2 I \quad (5.10)$$

この章では三準位及び四準位系に対してのみ数値計算を行なったが、周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列による制御は原理的にはもっと一般的な多準位系にも適用することが出来る。その場合には恐らくレーザー周波数を一往復半以上掃引すること（線形チャープパルス列の場合には三つ以上のパルス列）が必要になるであろうが、遷移時間を不確定性原理から決まる限界の時間にまで短くすることが出来ると予想される。

一つのレーザーパルスの中でレーザー周波数を周期的にチャープすることを実験で実現するのは容易ではない。二つの線形チャープパルス列による制御の方が実験的実現性は高いと思われる。この場合、励起確率のパルス時間幅に対する安定性の観点から二つのパルスのチャープ速度が同符号のパルス列（つまり pp あるいは nn）の方が制御には適している。

周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列による制御法は、レーザー場だけでなく、ESR や NMR [16-20] における分布移動の制御に対しても同様に有益であると思われる。また最近話題になっている量子コンピューティングなどの量子情報の操作 [1,2] にもこれらの制御が大変役に立つと強く期待される。

参考文献

- [1] M. Hirvensalo, *Quantum Computing* (Springer, 2001).
- [2] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, 2000).
- [3] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms* (Dover, New York, 1987).
- [4] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York, 1990).
- [5] D. Goswami and A. S. Sandhu, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, Vol.13, edited by S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- [6] W. S. Warren, J. L. Bates, M. A. McCoy, M. Navratil, and L. Mueller, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 488 (1986).
- [7] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4279 (1993).
- [8] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, and W. S. Warren, *J. Chem. Phys.* **101**, 6439 (1994).
- [9] S. Guerin, *Phys. Rev. A* **56**, 1458 (1997).
- [10] K. Mishima and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **109**, 1801 (1998).
- [11] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107**, 1904 (1997).
- [12] Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032 (1998).
- [13] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **111**, 1415 (1999).
- [14] K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Laser Control and Manipulation of Molecules*, edited by A. D. Bandrauk, R. J. Gordon, and Y. Fujimura (ACS, in press).
- [15] V. S. Malinovsky and J. L. Krause, *Eur. Phys. J. D* **14**, 147 (2001).
- [16] R. Tycko and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 462 (1984).
- [17] M. H. Levitt and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **55**, 247 (1983).

- [18] A.J. Shaka and R. Freeman, J. Magn. Reson. **59**, 169 (1984).
- [19] R. Tycko, A. Pines, and J. Guckenheimer, J. Chem. Phys. **83**, 2775 (1985).
- [20] J. Baum, R. Tycko, and A. Pines, Phys. Rev. A **32**, 3435 (1985).

Figure captions

- 図 5-1 三準位モデルの場合の一往復の周期チャープパルスによる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-2 三準位モデルの場合の一往復の周期チャープパルスによる $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。レーザー周波数は図 5-1 とは反対向きに掃引されている。
- 図 5-3 三準位モデルの場合の ARP による $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への選択的励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-4 三準位モデルの場合の時間幅の短い π パルスによる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。 $|3\rangle$ への励起も起きている。
- 図 5-5 三準位モデルの場合の時間幅の長い π パルスによる $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-6 四準位モデルの場合の一往復半の周期チャープパルスによる $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-7 四準位モデルの場合の時間幅の短い π パルスによる $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。 $|2\rangle$ 及び $|4\rangle$ への励起も起きている。
- 図 5-8 四準位モデルの場合の時間幅の長い π パルスによる $|1\rangle$ から $|3\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-9 三準位モデルの場合の二つの線形チャープパルス（チャープの組み合わせ： pn ）による $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。
- 図 5-10 三準位モデルの場合の二つの線形チャープパルス（チャープの組み合わせ： nn ）による $|1\rangle$ から $|2\rangle$ への完全励起の結果。(a) 分布、(b) レーザー周波数、(c) レーザーパルスの包絡線の時間変化を示す。

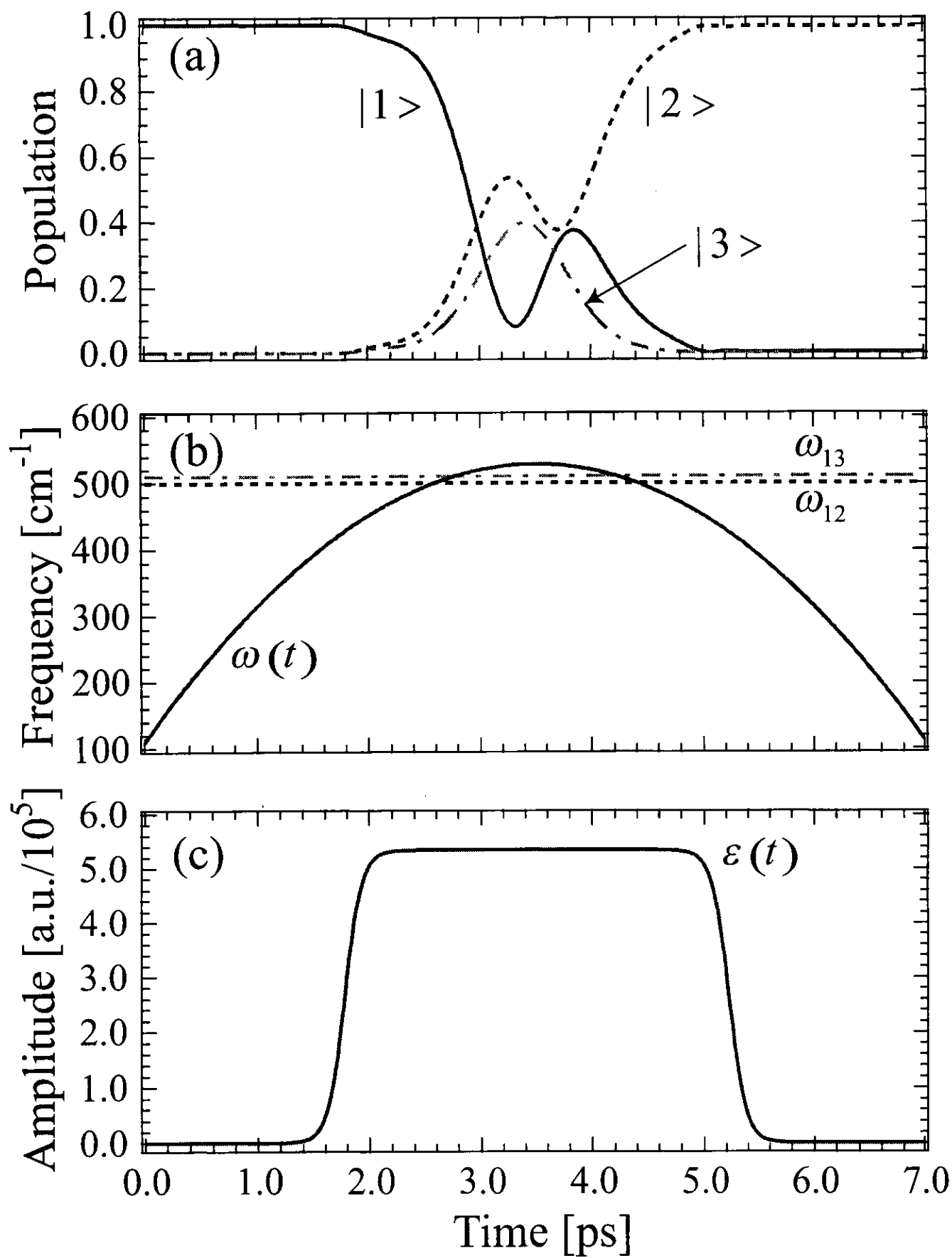


图5-1

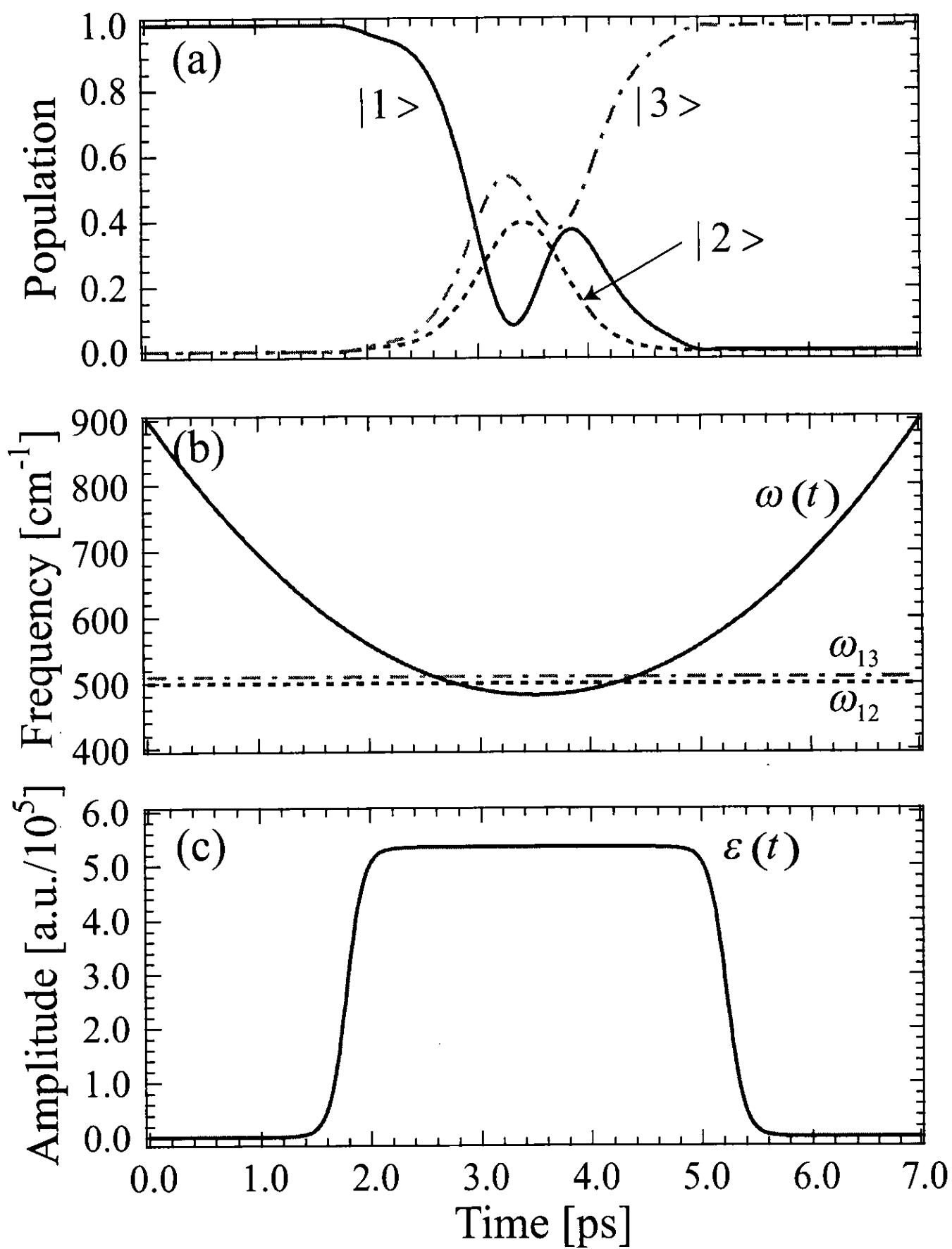


图5-2

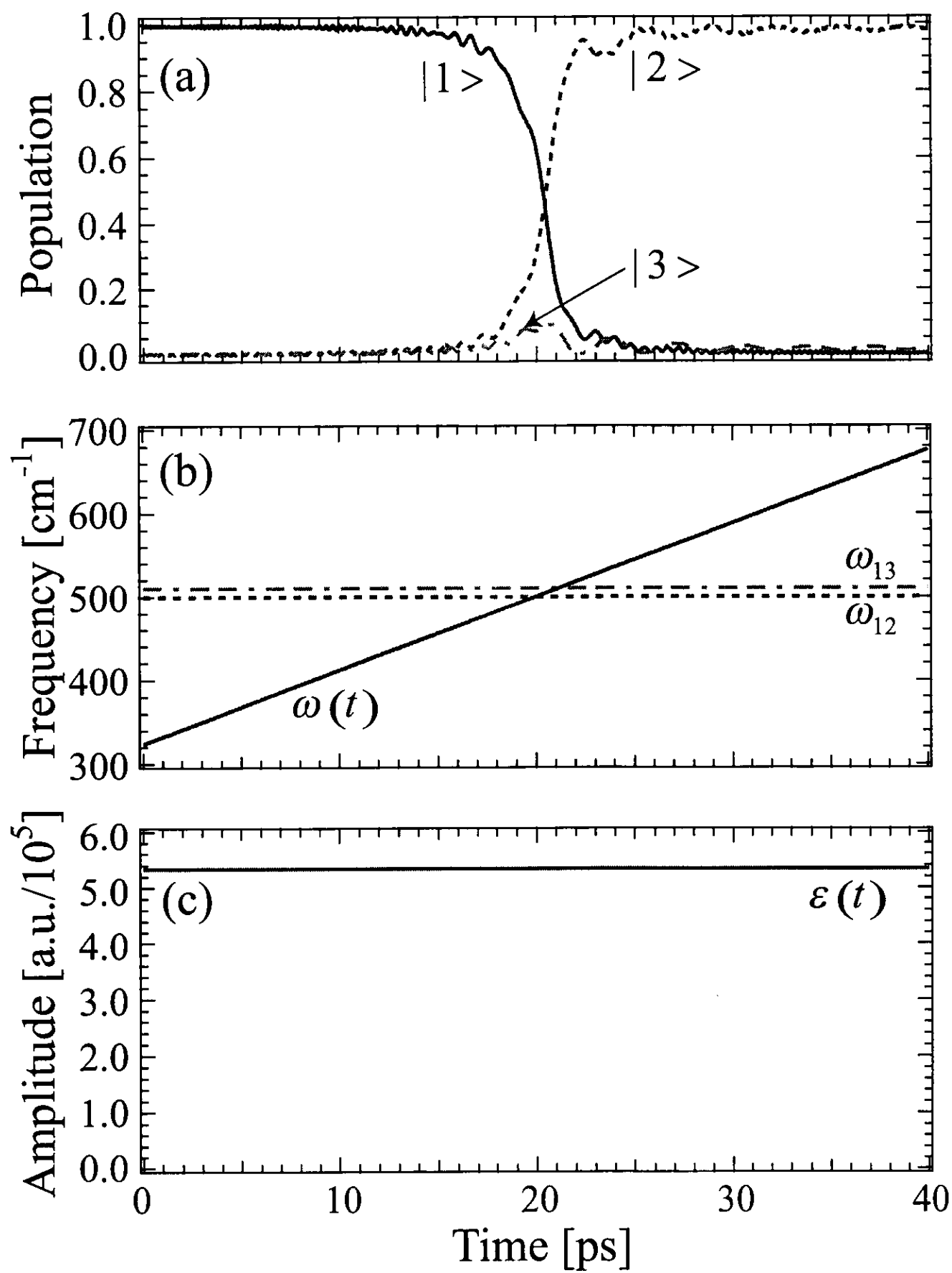


图5-3

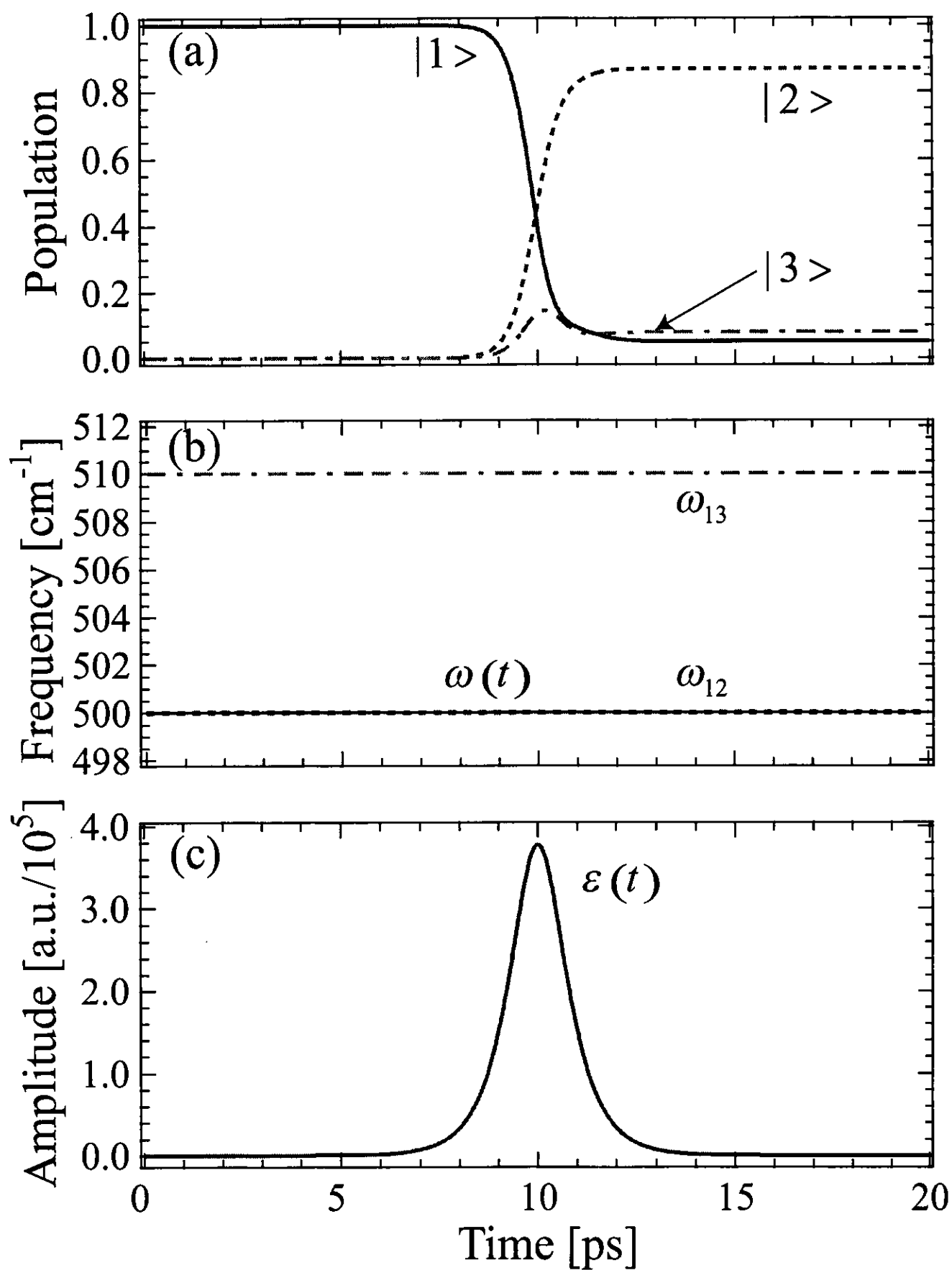


图5-4

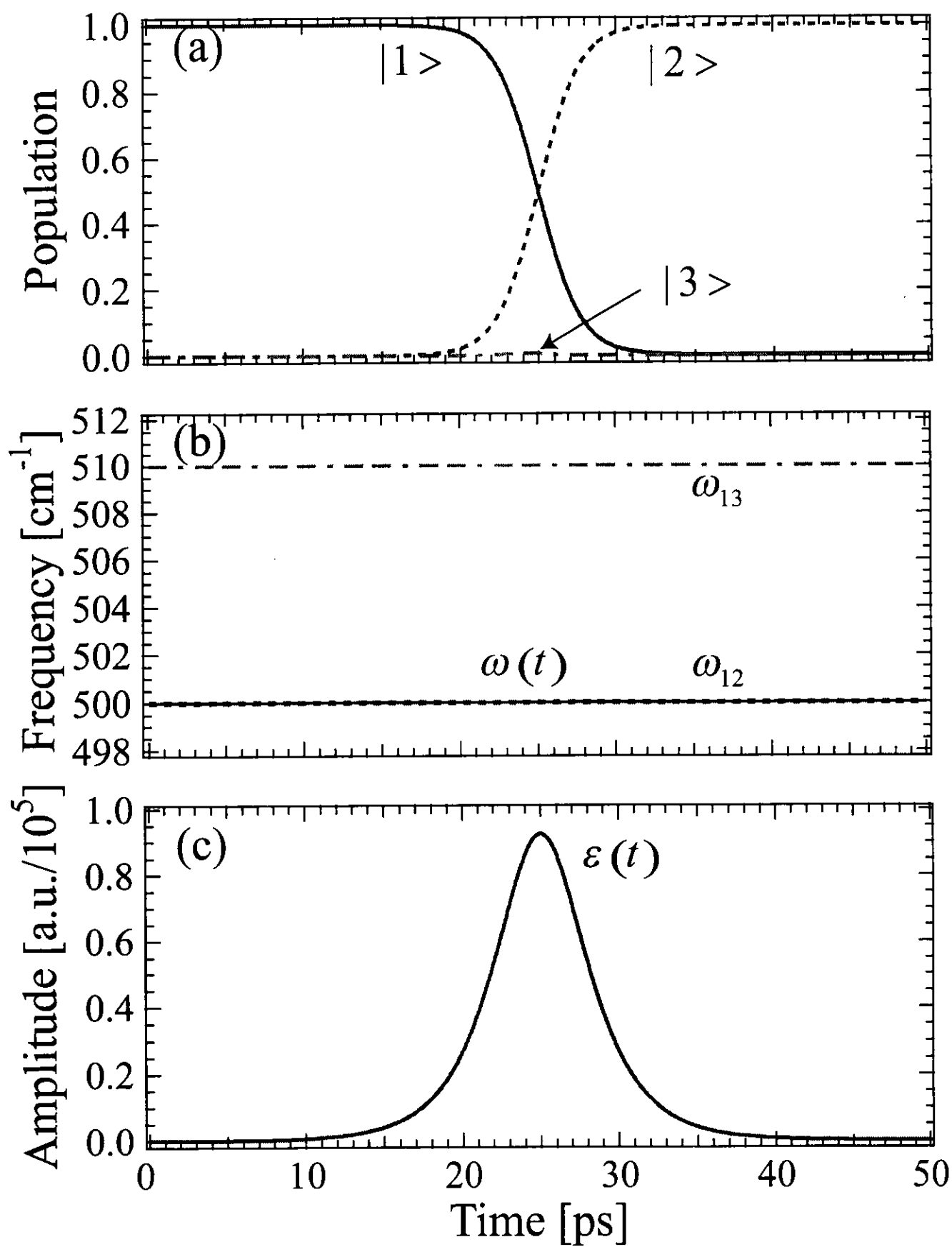


图5-5

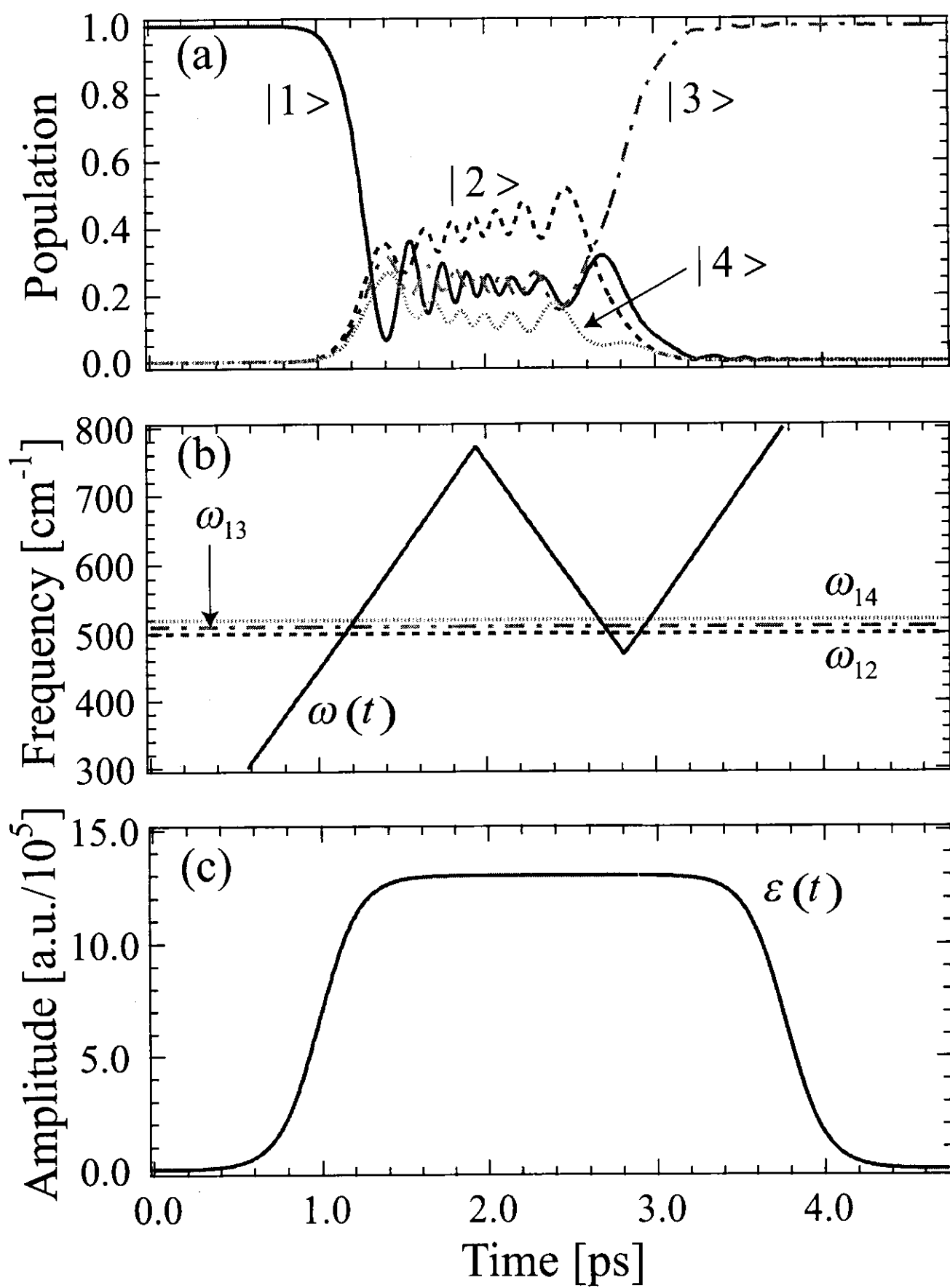


图5-6

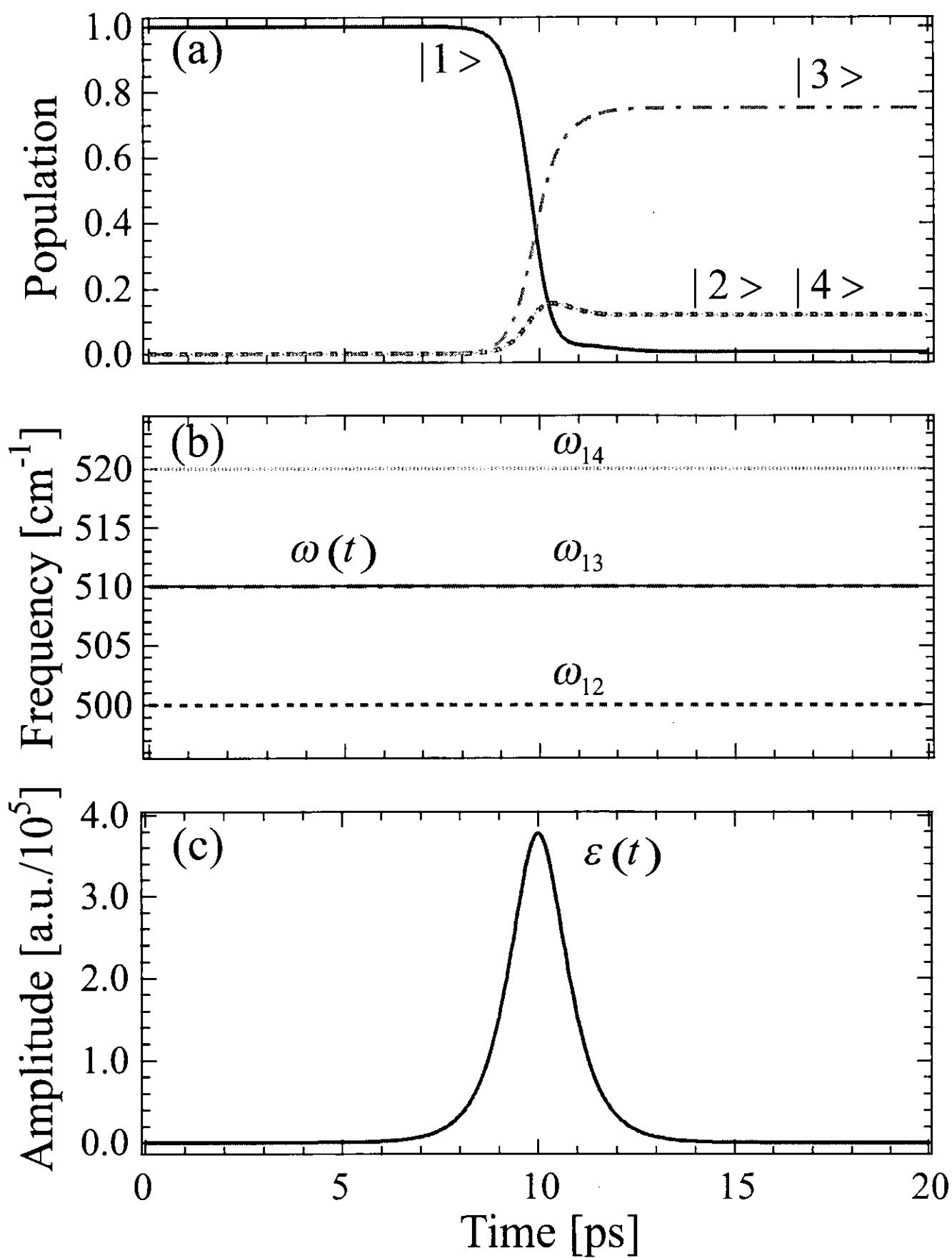


图5-7

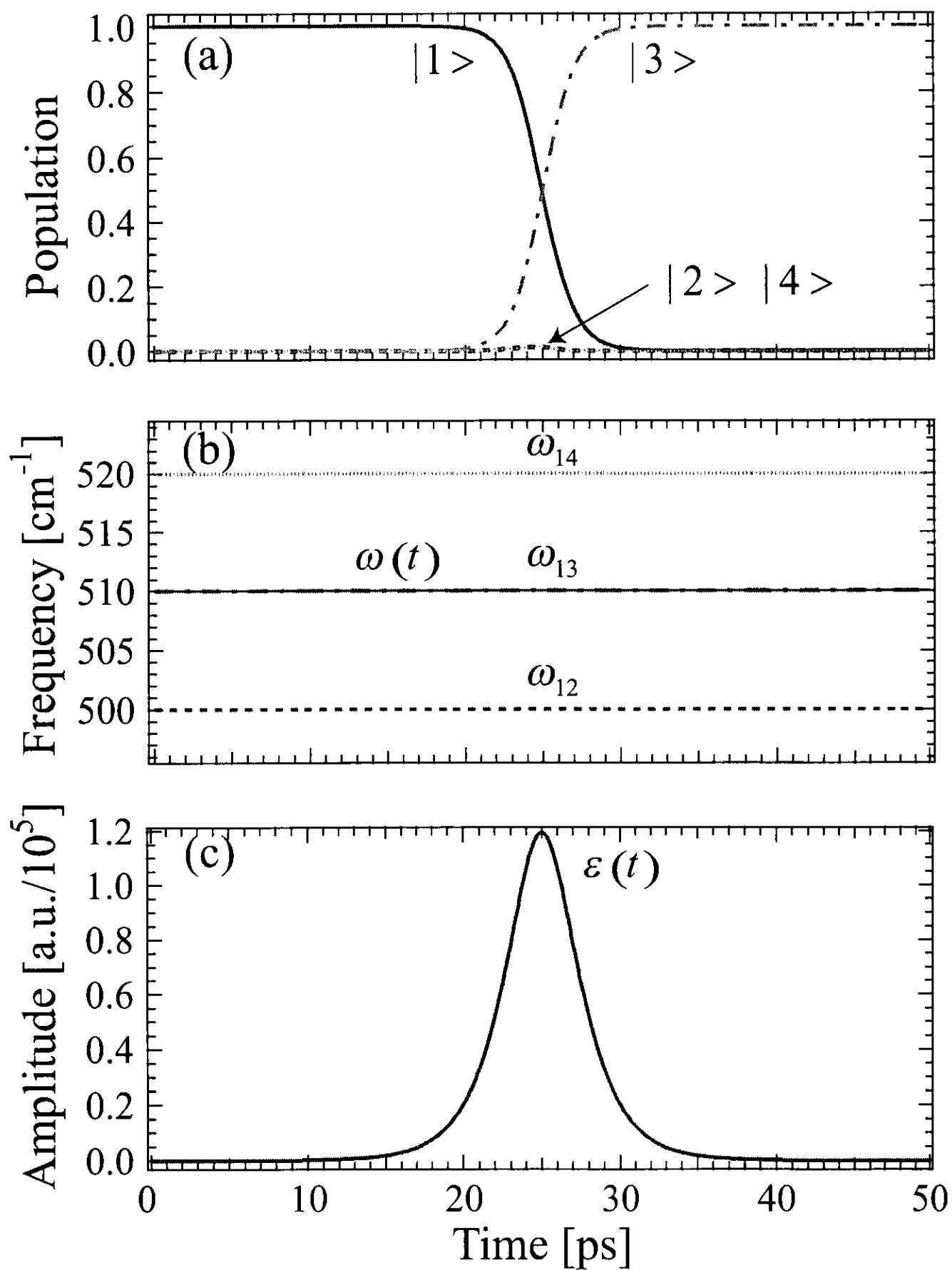


图5-8

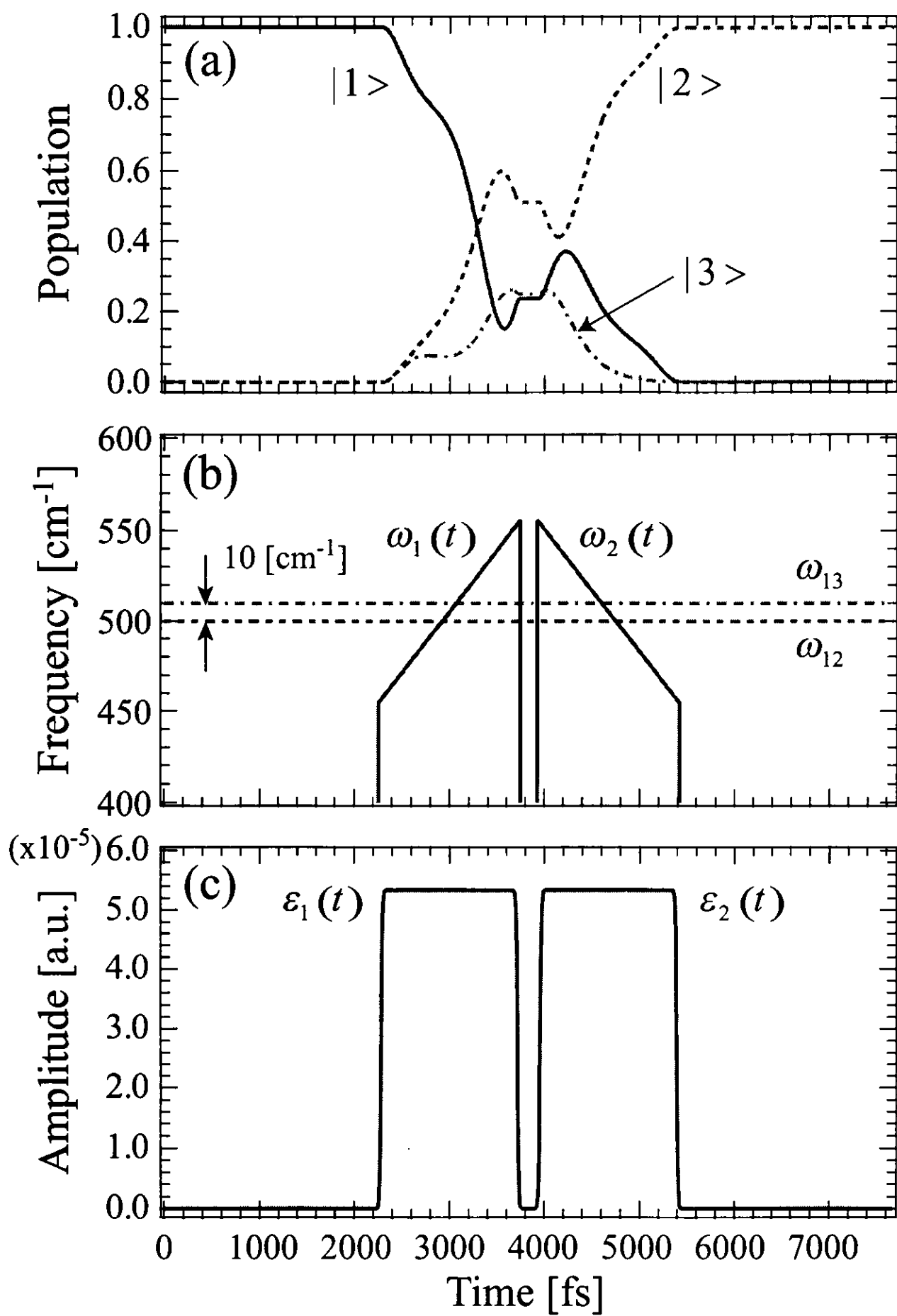


图5-9

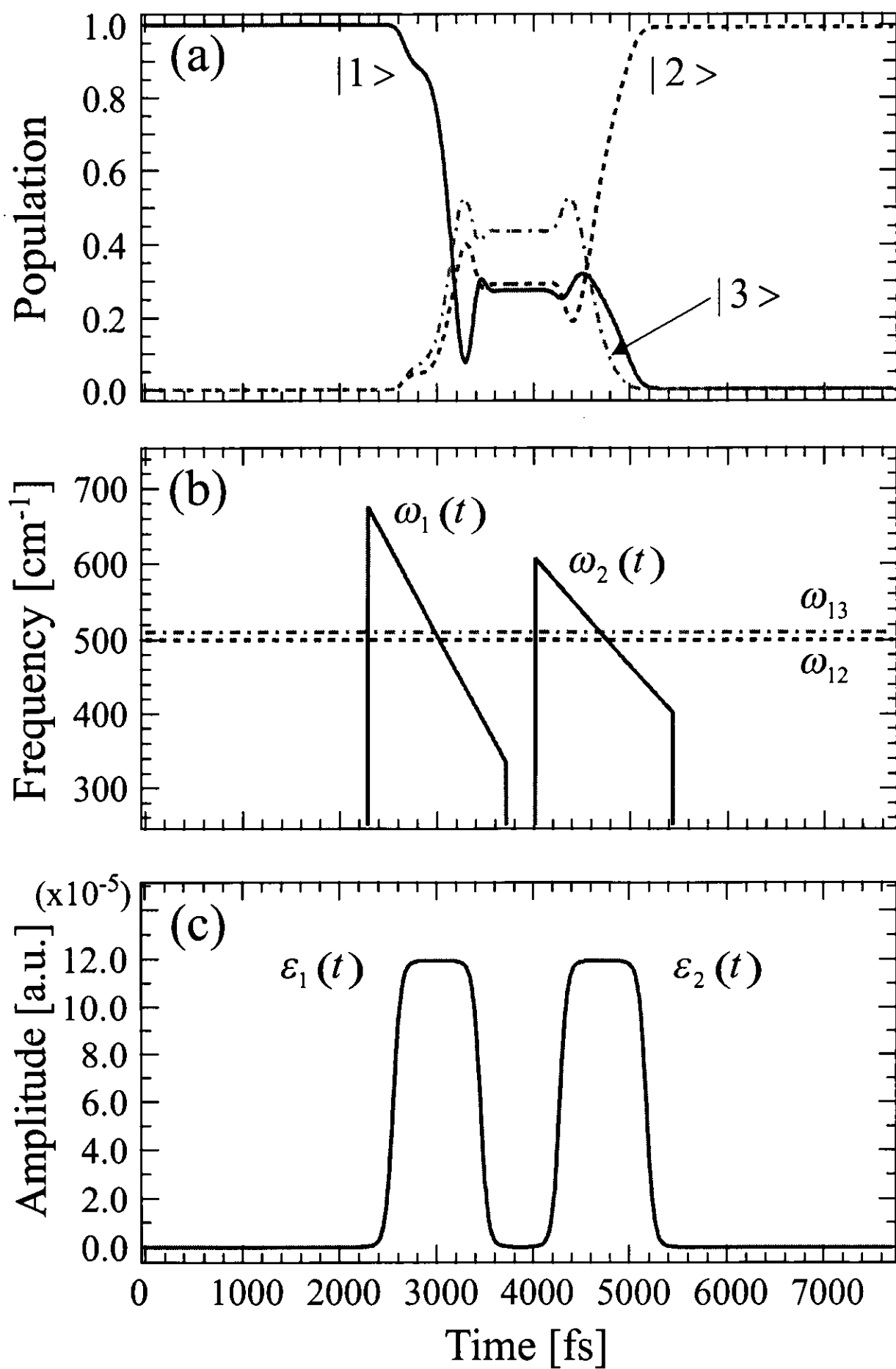


图5-10

6 線形チャープパルス列による二原子分子の 完全電子励起

6.1 導入

ここでは、4章で構築した二つの線形チャープパルス列による分子過程制御の新理論を、二原子分子の基底状態から束縛励起状態への電子励起に応用して、励起電子状態上に局在した波束を高効率で生成することを試みる。ある特定のポテンシャルエネルギー曲面上に局在した波束を用意することは、そのポテンシャルエネルギー曲面の情報を引き出したり、あるいはその波束を初期状態としてその後起こる分子ダイナミクスを調べたりする際に、非常に重要であり有益である。局在性に加えて出来るだけ存在確率の高い波束を作ることが望ましい。この章における制御のターゲットは、束縛型の励起電子状態上に100%の存在確率を持った局所的な波束を作ることである。

完全電子励起を実現するための基本的な戦略を図6-1の概念図に示す。(i)最初の線形チャープパルスは、基底電子状態の分布の50%を励起電子状態に移して励起波束を作り出す(図6-1(a))。これは条件(4.23)、(4.27)、(4.31)及び(4.35)式の $p = 1/2$ に相当している。(ii)この励起波束は励起電子状態上で振動運動を行なう(図6-1(b))。(iii)励起波束が一往復振動してフランク・コンドン領域に戻ってくる時にタイミングを合わせて二番目の線形チャープパルスを照射し、基底及び励起電子状態上の波束の間に建設的な干渉を引き起こすことによって100%の励起を達成する(図6-1(c))。この場合、二つのパルスの時間間隔は励起波束の振動周期によって決まる。それ以外のレーザーパラメータは、チャープの組み合わせに応じて4章で解析的に導出した条件式(4.23)、(4.27)、(4.31)あるいは(4.35)式からそれぞれ決定される。

以下ではセシウムダイマー Cs_2 を例として取り上げて波束計算を行ない、我々の方法と共鳴パルス [1,2]、位相ロックパルス [3]、断熱通過法 (adiabatic rapid passage; ARP) [4-9] などの他の方法との比較を行なう。その結果我々の方法には次のような長所があることが実証される：(1)4章で述べたように二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合 (pp あるいは nn) には励起確率がパルスの時間幅 (パルス面積) に依存せず、非常に安定して高い励起確率を実現することが出来ること、(2)他の方法に比べて安定して局在した励起波束を生成することが出来ること、及び(3)ARPに比べて必要なパルス面積 (つまりレーザーパワー) が大幅に小さくてすむこと、などである。また、準位に基づく解析理論の結果と波束計算の比較をも行なう。

6.2 セシウムダイマーへの応用

例としてセシウムダイマーの二つの束縛型電子状態 $X^1\Sigma_g^+$ 及び $B^1\Pi_u$ を取り扱う。この系を選んだ理由は、その二つの電子状態間のエネルギー差が約 800 [nm] の波長に相当していて実験には都合が良いと思われるからである。この二つの電子状態はモースポテンシャルによって良く近似されており、その分光定数については文献 [10] のものを用いた (図6-2を見よ)。ここでは回転運動については考慮しない。残念な

がら二つの電子状態間の遷移双極子モーメントの大きさ μ_e が分かっていないので、HgAr の X 状態と A 状態の間の遷移双極子モーメント (0.15546 [a.u.]) [11] で代用した。このことはこの研究の本質になんら影響を及ぼすものではない。なぜなら、遷移双極子モーメントの大きさが変われば当然ながら必要なレーザー強度も変化はするが、我々の方法と他の方法との相対的な比較については何の影響も受けないからである。遷移双極子モーメントの核間距離依存性については無視出来ると仮定した。 $X^1\Sigma_g^+$ の振動基底状態を初期状態として用意し (図 6-2 を見よ)、高速フーリエ変換と演算子分割 (split operator) 法 [12] を用いて時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解くことによって波束の時間発展を計算した。ここでは線形チャープパルス列に関して、 $\varepsilon_2(t) = \varepsilon_1(t + t_1 - t_2)$ 、 $|\beta_1| = |\beta_2| = \beta$ を仮定し、また t_j が j 番目のチャープパルスの中心時刻であると仮定する。従って、チャープの組み合わせが pp、pn、np 及び nn の場合の励起確率はそれぞれ (4.24) 式、(4.28) 式、(4.32) 式及び (4.36) 式によって与えられる。以下ではレーザーパラメータとして、中心周波数を $\omega_{12} = 13107.88$ [cm^{-1}] (これは二つの振動固有状態、 $X^1\Sigma_g^+$ の $v=0$ と $B^1\Pi_u$ の $v=2$ 、の間の遷移周波数に相当している)、パルスの時間間隔を $t_2 - t_1 = 1000$ [fs] (これは $B^1\Pi_u$ 上での波束運動の一周期に相当している)、レーザーの位相を $\phi_1 = \phi_2 = 0$ とする。

図 6-3 はチャープの組み合わせが pp の場合の完全励起の数値計算結果である。図 6-3(b) 及び (c) に示されているようにレーザー周波数は時間の一次関数 (線形チャープ) であり、パルス包絡線は tanh 関数の組み合わせ [(5.7) 式参照] によって与えられている。完全励起が起こるための条件 (4.23) 式から見積もったレーザーパラメータは次のようになっている：チャープ速度 $\beta_1 = \beta_2 = 2.477$ [cm^{-1}/fs]、ピーク強度 $I_0 = 0.175$ [TW/cm^2]、 $\beta_e = 0.1$ [fs^{-1}]、1 パルスのパルス面積 $(\mu_e/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_1(t) dt = 1.6\pi$ 。 β_1 、 β_2 及び I_0 は非断熱遷移確率 p が 0.5 になるように (4.14) 式から決定される。ピーク強度と 1 パルスのパルス面積が決まれば、1 パルスの時間幅 (半値全幅) $t_{e2} - t_{e1}$ は一意に決まる。また、パルス間の相対的な位相差 $\phi_2 - \phi_1 = 0$ は、波束間の建設的な干渉が起こるように選ばれている。図 6-3(a) は各電子状態の分布の時間変化を表わしている。解析理論に基づく設計の通り、最初の線形チャープパルスが $X^1\Sigma_g^+$ の分布の 50% を $B^1\Pi_u$ に移し、二番目の線形チャープパルスによって波束間の建設的な干渉が実現されてほぼ完全な励起が起きていることが分かる。

図 6-4 は図 6-3 と同様にチャープの組み合わせが pp の場合の完全電子励起の数値計算結果である。但しパルス包絡線を sech 関数、

$$\varepsilon_j(t) = E_0 \text{sech}[\beta_e(t - t_j)] \quad (j = 1, 2) \quad (6.1)$$

と定義している。レーザーパラメータは次のようになっている：チャープ速度 $\beta_1 = \beta_2 = 2.07$ [cm^{-1}/fs]、ピーク強度 $I_0 = 0.17$ [TW/cm^2]、 $\beta_e = 14.143$ [ps^{-1}]、1 パルスのパルス面積 $(\mu_e/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_1(t) dt = 1.0\pi$ 。この場合非断熱遷移確率 p の解析的な表式は残念ながら存在しない。しかし 1 パルスによる励起確率が 0.5 に等しくな

るように、チャープ速度とピーク強度を数値的に簡単に見積もることが出来る。図 6-4(a) に示されているように、sech 型のパルス包絡線を用いても完全な電子励起を達成することが出来る。

次に、励起確率がピーク強度及び 1 パルスのパルス面積にどのように依存するのかについて考察する。図 6-5 に我々の制御法の場合の波束計算結果を示す。それぞれの図はチャープの組み合わせが (a)pp、(b)pn、(c)np そして (d)nn の場合の結果である。図の横軸はピーク強度を、また縦軸は 1 パルス当りのパルス面積を表わしている。パルス包絡線は \tanh 関数の組み合わせ [(5.7) 式参照] によって与えられており、チャープ速度は与えられたピーク強度に対して (4.14) 式から $p = 0.5$ となるように決められている。その他のレーザーパラメータは、 $\phi_1 = \phi_2 = 0$ 、 $t_2 - t_1 = 1000$ [fs]、 $\beta_e = 0.1$ [fs⁻¹] である。図 6-5 の波束計算の結果は二準位系に基づいた解析的な予測 (図 6-6 の準位計算の結果) と良く一致している。図 6-5 から明らかに分かるように、チャープの組み合わせが pp と nn の場合には、広い領域でほぼ完全な分布移動が実現されている (図中で明るい領域は高い励起確率を表わしている)。一方 pn と np の場合には励起確率がパルス面積に依存して変化しており、安定した効率的な電子励起を達成出来にくいことを示している。4 章で議論したように、これは pn と np の場合の全遷移確率が各パルスの両端で誘起される非断熱遷移から生じる位相 φ_{ej} に依存し、その結果パルスの時間幅つまりパルス面積に比較的敏感に依存してしまうからである。一般的に実験で正確な面積を持つパルスを作ることは簡単ではないので [13]、チャープの組み合わせが pp 及び nn の場合に励起確率がパルス面積に依存しないことは、我々の制御法の大きな長所であると考えられる。図 6-5 と図 6-6 を見比べて分かるように波束計算と解析的な予測の大きな違いがピーク強度が 0.05 [TW/cm²] のあたりに現われていて、波束計算から得られる励起確率は解析的な予測よりも少し低くなっている。これは、ピーク強度が約 0.05 [TW/cm²] のときのチャープ速度が励起状態上の波束の運動に偶然一致していて、基底電子状態への望ましくないダンプが起きているためである。

比較のために、一つの共鳴パルス (レーザー周波数は ω_{12} に固定されている)、位相ロックされた二つの共鳴パルス及び ARP を用いて同様の波束計算を行なった。その結果を図 6-7 に示す。図 6-7(a) は一つの共鳴パルスの場合の励起確率をピーク強度とパルス面積の関数として描いたものである。パルス包絡線 $\varepsilon(t)$ は前に定義された \tanh 関数の組み合わせ (5.4) 式であり、レーザー場は $E(t) = \varepsilon(t) \cos(\omega_{12}t)$ と定義されている。 $\beta_e = 0.1$ [fs⁻¹] である。図から明らかなようにピーク強度 $I_0 = 0.01$ [TW/cm²] 及びパルス面積 $A = 2\pi$ の周辺の非常に狭い領域においてのみ励起確率が 1 に近い値になっている。励起確率がパルス面積にかなり強く依存しており、従ってこの方法がロバストではないことは明らかである。その上その依存性は励起波束の運動のために準位問題の場合 (図 6-8(a) を見よ) [1,2] と大きく異なっている [14,15]。実は、 $I_0 \simeq 0.01$ [TW/cm²] 及び $A \simeq 2\pi$ の条件の下ではパルスの時間幅が約 1 [ps] になっていて、周波数バンド幅が十分に狭いために励起過程を $X^1\Sigma_g^+$ の $v = 0$ と

$B^1\Pi_u$ の $v = 2$ から成る二準位問題として扱うことが出来る。従って遷移双極子モーメント μ_e を $\mu_e \cdot (\text{フランク-コンドン因子}) \equiv \mu_e \langle v = 0 (X) | v = 2 (B) \rangle \sim 0.5 \mu_e$ に置き換えなければならない。完全な分布反転のために π ではなく 2π のパルス面積が必要になっているのはこの理由のためである。

図 6-7(b) に位相ロックされた二つの共鳴パルスの場合の波束計算結果を示す。レーザー場は

$$E(t) = \sum_{j=1}^2 \varepsilon_j(t) \cos(\omega_{12}t + \phi_j) \quad (6.2)$$

と定義されており、パルス包絡線は \tanh 関数の組み合わせ (5.7) 式で与えられている。 $\beta_e = 0.1 [\text{fs}^{-1}]$ である。建設的な干渉を実現するために各レーザーの位相を 0 に、パルス間隔を励起波束の運動周期にとる [3]: $\phi_1 = \phi_2 = 0$, $t_2 - t_1 = 1000 [\text{fs}]$ 。図から明らかなように、励起確率は ($I_0 [\text{TW}/\text{cm}^2]$, A) $\simeq (\gtrsim 0.05, \pi/2)$ 及び $(0.01, \pi)$ の限定された狭い領域においてのみ 1 に近い値となっている。励起確率がパルス面積に強く依存していて、その依存性が励起波束の運動のために準位問題の場合のラビ振動 (図 6-8(b) を見よ) とはかなり異なっていることも分かる。 $(0.01, \pi)$ のあたりの高い励起確率は一つの共鳴パルスの場合と同じようにフランク-コンドン因子を用いることによって説明することが出来る。

図 6-7(c) に ARP (正のチャープ) の場合の波束計算結果を示す。レーザー場は一つの線形チャープパルスとして次のように定義されている:

$$E(t) = \varepsilon(t) \cos[\omega_{12}t + \beta_{\text{ARP}}(t - t_0)^2/2]. \quad (6.3)$$

パルス包絡線の関数 $\varepsilon(t)$ は \tanh 関数の組み合わせ (5.4) 式であり、 $\beta_e = 0.1 [\text{fs}^{-1}]$ としている。時刻 t_0 がパルス中心になっている。チャープ速度 β_{ARP} は励起確率が 0.99 になるように、つまり非断熱遷移確率 p が $p = 0.01$ となるようにピーク強度から決定される。パルス面積が 2π よりも大きいときに励起確率がほぼ 1 になり、パルス面積にあまり依存していないことが分かる。図 6-7(d) に ARP (負のチャープ) の場合の波束計算結果を示す。図から明らかなように正のチャープの場合と比べて励起確率が全体的に低くなっている。これは、ある時間領域において周波数の時間変化が励起波束の運動と一致する結果、基底電子状態への望ましくないダンプが起るためである (intra-pulse pump-dump process) [8]。その証拠に準位問題の場合には励起確率はチャープの正負に依らない (図 6-8(c)(d) を見よ)。

これまでの計算からはっきりと実証されたように、二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には我々の方法は、一つの共鳴パルスや位相ロックされた二つの共鳴パルスよりもパルス面積 (パルス時間幅) の変化に対する安定性に関してよりロバストであり、安定してより高い効率で電子励起を実現することが出来る。この安定性は、非断熱遷移が擬交差 (共鳴周波数) の付近で局所的に起こること、パルス両端でパルスが急激に時間変化することによって誘起される非断熱遷移の影響がチャー

プ速度が同符号の場合には無視出来るくらいに小さいこと、という二つの性質に起因している。この非断熱遷移の局在性のおかげで、我々の方法は他の方法よりも局在した波束を作ることに対してより適しており、よりロバストである。更に、我々の方法は ARP に比べてより小さいパルス面積で完全電子励起を達成することが出来る。勿論、より大きなピーク強度及びチャープ速度を持つチャープパルスを用いれば、ARP でも局在した励起波束を作ることには可能である。しかし、レーザー強度を大きくすることによって望ましくない多光子過程が起きてしまう。

6.3 議論

4章で導入した二つの線形チャープパルスによる分子過程制御の新理論を、二原子分子の束縛電子状態間の電子励起に応用して、励起電子状態上に 100% の存在確率を持った局所的な波束を生成することを試みた。セシウムダイマーを例として取り上げて波束計算を行ない、我々の方法と共鳴パルス、位相ロックパルス、ARP などの他の方法との比較を行なった。我々の方法の長所は次のようにまとめられる：(i) 波束計算結果と二準位に基づく解析的な予測とが非常に良く一致している。これは、我々の方法では遷移が共鳴周波数近傍において局所的に起こるために、励起確率が励起波束の運動の影響をあまり受けないためである。このことは、もっと自由度の大きな複雑な系を取り扱う際に大きな長所となり得る。(ii) 二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合 (pp 及び nn) には励起確率はパルス面積の変化に対して非常にロバストである。(iii) 他の方法に比べて非常に安定して大きな存在確率を持つ局在した励起波束を生成することが出来る。(iv) ARP に比べて必要なパルス面積 (つまりレーザーパワー) が大幅に少なくてすむ。

この章で例として取り上げたセシウムダイマーの励起状態 $B^1\Pi_u$ はあまり強い非調和性を持っておらず、そのために波束の局在性が良く保たれていたのかもしれない。強い非調和性を持つ分子においては、フランクーコンドン領域に戻ってきた励起波束は形が崩れて広がってしまい、二番目のパルスによる遷移効率が悪くなってしまうかもしれない。この問題は負のチャープパルスを用いることによって克服することが出来るだろう [16]。このことは、強い非調和性を持つ分子に対しては、一番目に負のチャープパルスを使えば良く、つまり nn のチャープの組み合わせを用いれば良いことを示唆している (np はパルス面積の変化に対して nn よりも安定ではないので望ましくない)。

ここでは励起状態上に局在した波束 (つまり振動固有状態の重ね合わせ) を作ることに専念したが、線形チャープパルス列を用いてある一つの振動固有状態だけを効率的に励起することも可能である。その場合波束の描像よりはエネルギー準位問題の描像に近くなるのでフランクーコンドン因子を考慮に入れなければならないが、遷移時間やパルス面積に対する安定性に関する長所はそのまま保たれる。この種の選択的励起は量子情報の操作等に対して有益であろう [17]。

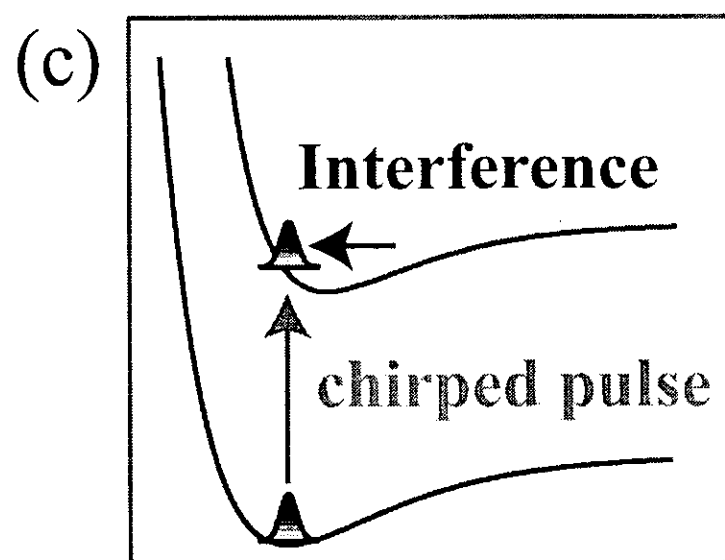
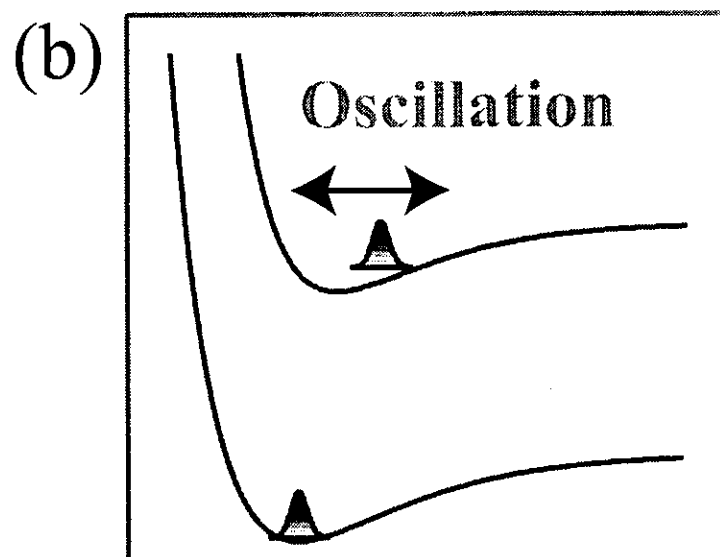
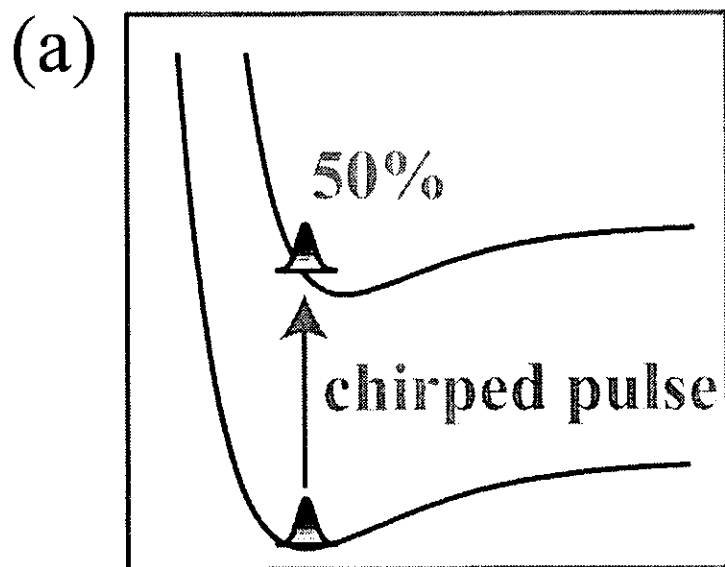
参考文献

- [1] L. Allen and J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms* (Dover, New York, 1987).
- [2] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York, 1990).
- [3] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).
- [4] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, A. Hariharan, J. X. Tull, and W. S. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2000 (1992).
- [5] S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk, *J. Chem. Phys.* **99**, 4279 (1993).
- [6] J. S. Melinger, S. R. Gandhi, A. Hariharan, D. Goswami, and W. S. Warren, *J. Chem. Phys.* **101**, 6439 (1994).
- [7] S. Guérin, *Phys. Rev. A* **56**, 1458 (1997).
- [8] K. Mishima, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **109**, 1801 (1998).
- [9] V. S. Malinovsky, and J. L. Krause, *Eur. Phys. J. D* **14**, 147 (2001).
- [10] G. Rodriguez, P. C. John, and J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **103**, 10473 (1995).
- [11] T. Kurosawa, K. Ohmori, H. Chiba, M. Okunishi, K. Ueda, Y. Sato, A. Z. Devdariani, and E. E. Nikitin, *J. Chem. Phys.* **108**, 8101 (1998).
- [12] C. Leforestier, R. H. Besseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [13] D. Goswami and A. S. Sandhu, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, Vol.13, edited by S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- [14] K. -A. Suominen, B. M. Garraway, and S. Stenholm, *Phys. Rev. A* **45**, 3060 (1992).
- [15] A. Paloviita, K. -A. Suominen, and S. Stenholm, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 1463 (1995).

- [16] B. M. Goodson, D. Goswami, H. Rabitz, and W. S. Warren, J. Chem. Phys. **112**, 5081 (2000).
- [17] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge University Press, 2000).

Figure captions

- 図 6-1 二原子分子の完全電子励起の概念図。(a) 初期状態として基底電子状態上に用意した振動基底状態を最初のチャープパルスによって 50% だけ励起して励起波束を作る。(b) 励起波束は束縛型の励起電子状態上で振動運動を行なう。(c) 励起波束がフランク-コンドン領域に戻ってきたときに二番目のチャープパルスを照射し、基底及び励起電子状態上の波束の間で建設的な干渉を引き起こして、100% の分布を持った局所的な励起波束を生成する。
- 図 6-2 セシウムダイマーの $X^1\Sigma_g^+$ 及び $B^1\Pi_u$ 状態のポテンシャルエネルギー曲線を示す。図中の波束は $X^1\Sigma_g^+$ の振動基底状態を表わしている。
- 図 6-3 チャープの組み合わせが pp の場合の線形チャープパルス列によるセシウムダイマーの $X^1\Sigma_g^+$ から $B^1\Pi_u$ への完全電子励起の波束計算結果。(a) 各電子状態の分布、(b) レーザー周波数及び (c) パルス包絡線の時間変化を示す。パルス包絡線は tanh 関数を組み合わせた形になっている。ピーク強度 I_0 及び 1 パルスあたりのパルス面積はそれぞれ、 0.175 TW/cm^2 及び 1.6π である。チャープ速度は $2.477 \text{ cm}^{-1}/\text{fs}$ である。
- 図 6-4 図 6-3 と同じくチャープの組み合わせが pp の場合の線形チャープパルス列によるセシウムダイマーの $X^1\Sigma_g^+$ から $B^1\Pi_u$ への完全電子励起の波束計算結果。但し、パルス包絡線は sech 関数の形になっている。チャープ速度は $2.07 \text{ cm}^{-1}/\text{fs}$ である。
- 図 6-5 波束計算から得られた線形チャープパルス列の場合の励起確率のピーク強度 I_0 及び 1 パルスあたりのパルス面積に対する依存性。チャープの組み合わせはそれぞれ、(a)pp、(b)pn、(c)np、(d)nn である。パルス包絡線は tanh 関数を組み合わせた形になっている。等高線は 0.95 の等高線を除いて 0.1 間隔で描かれている。明るい部分ほど高い励起確率を表わしている。
- 図 6-6 図 6-5 と同じ。但し、二準位に基づく数値計算結果である。
- 図 6-7 波束計算から得られた (a) 一つの共鳴パルス、(b) 位相ロックされた二つの共鳴パルス、(c)ARP (正のチャープ)、(d)ARP (負のチャープ) の場合の励起確率のピーク強度 I_0 及び 1 パルスあたりのパルス面積に対する依存性。パルス包絡線は tanh 関数を組み合わせた形になっている。等高線は 0.95 の等高線を除いて 0.1 間隔で描かれている。明るい部分ほど高い励起確率を表わしている。
- 図 6-8 図 6-7 と同じ。但し、二準位に基づく数値計算結果である。



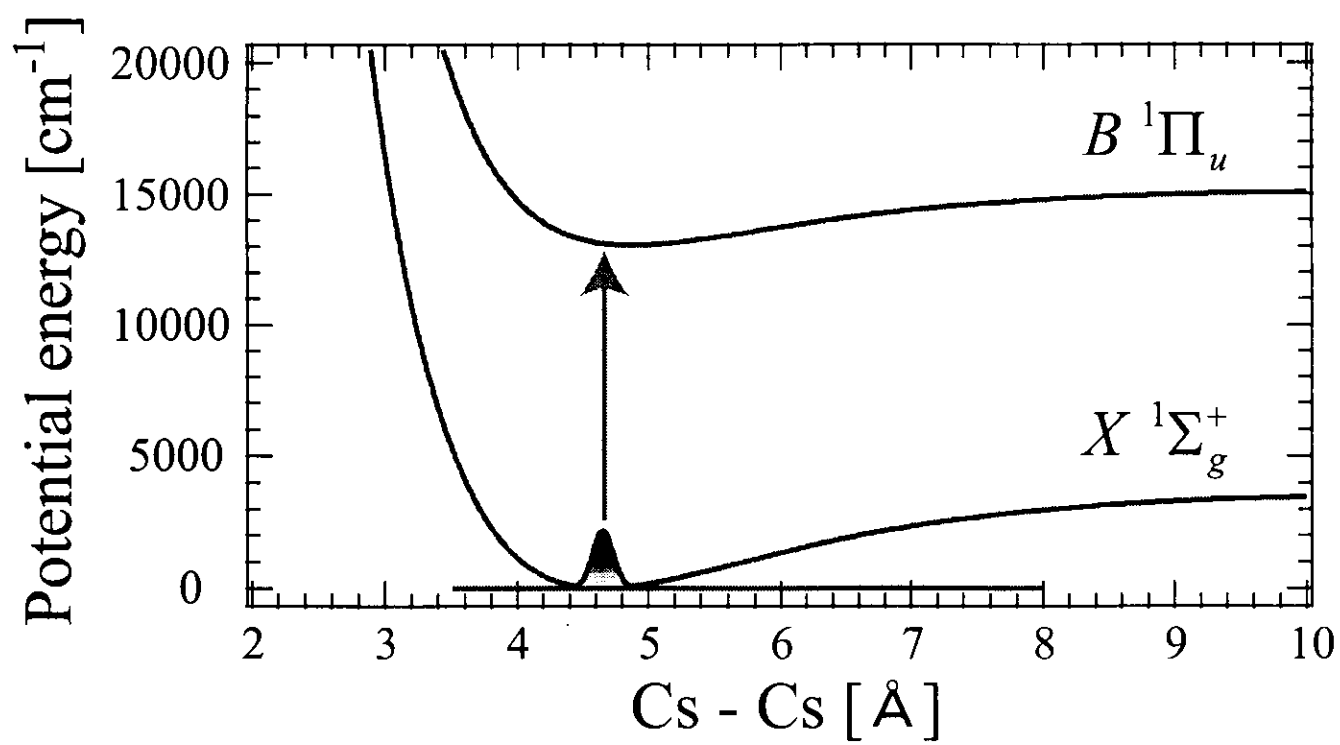


图6-2

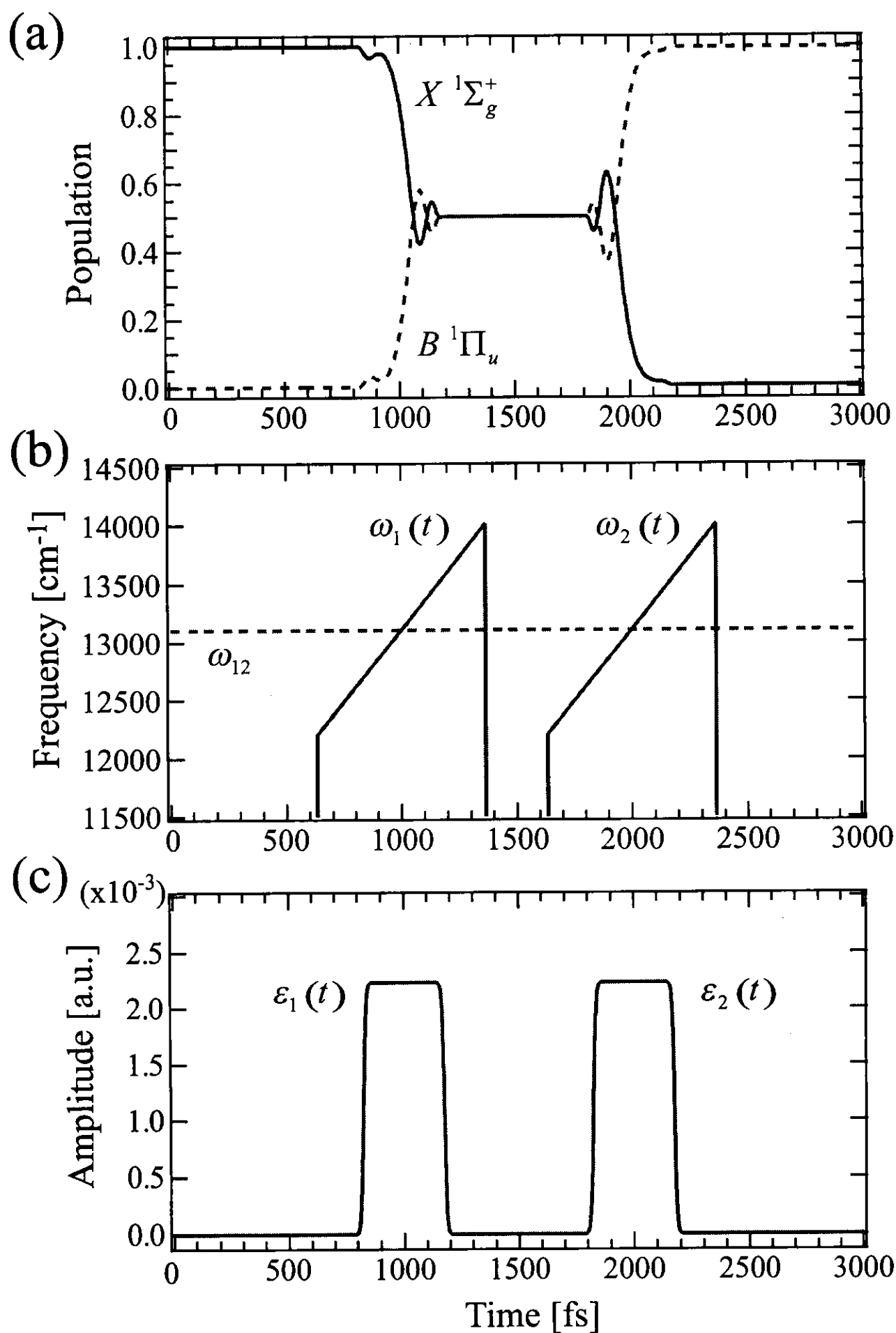


图6-3

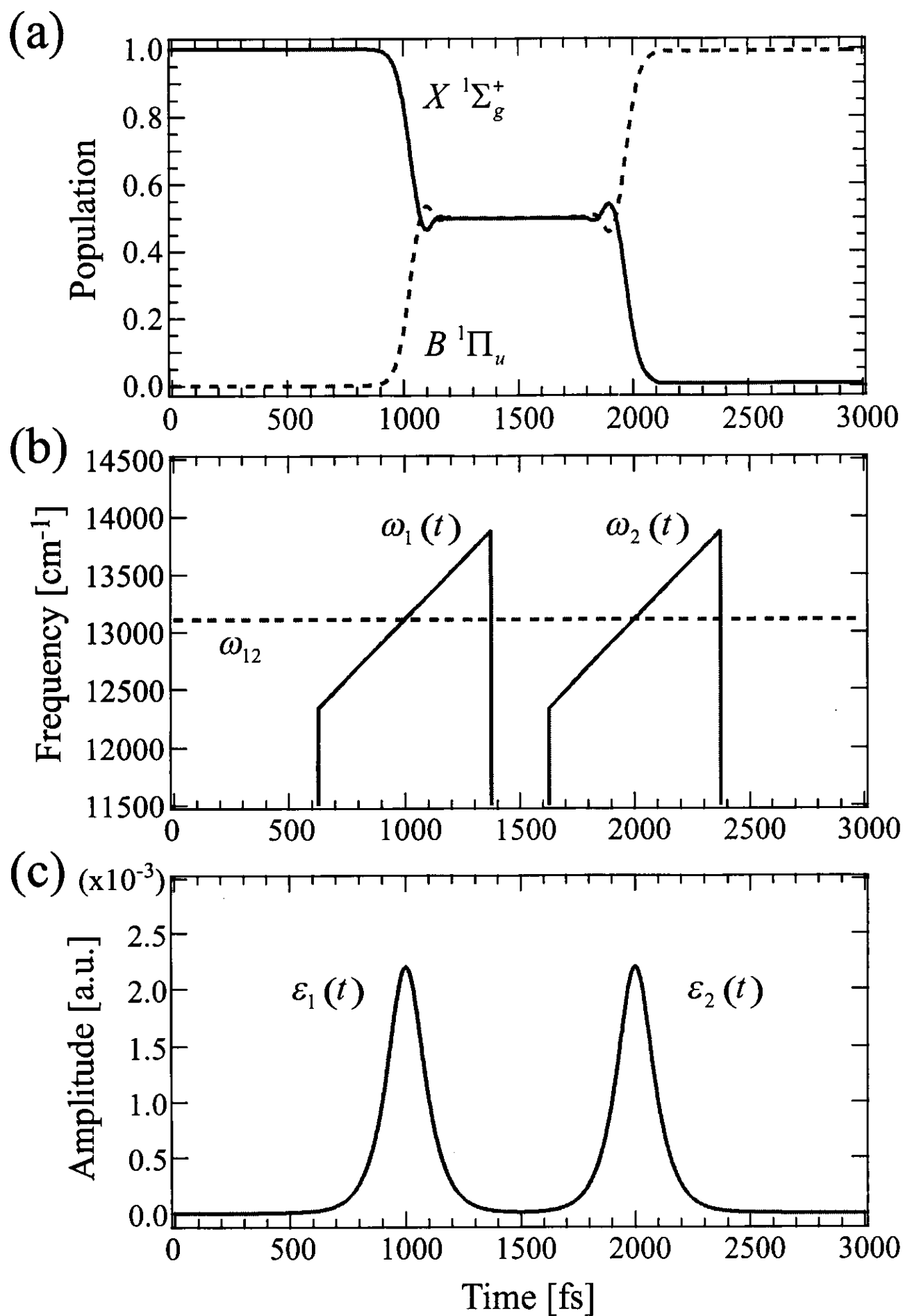
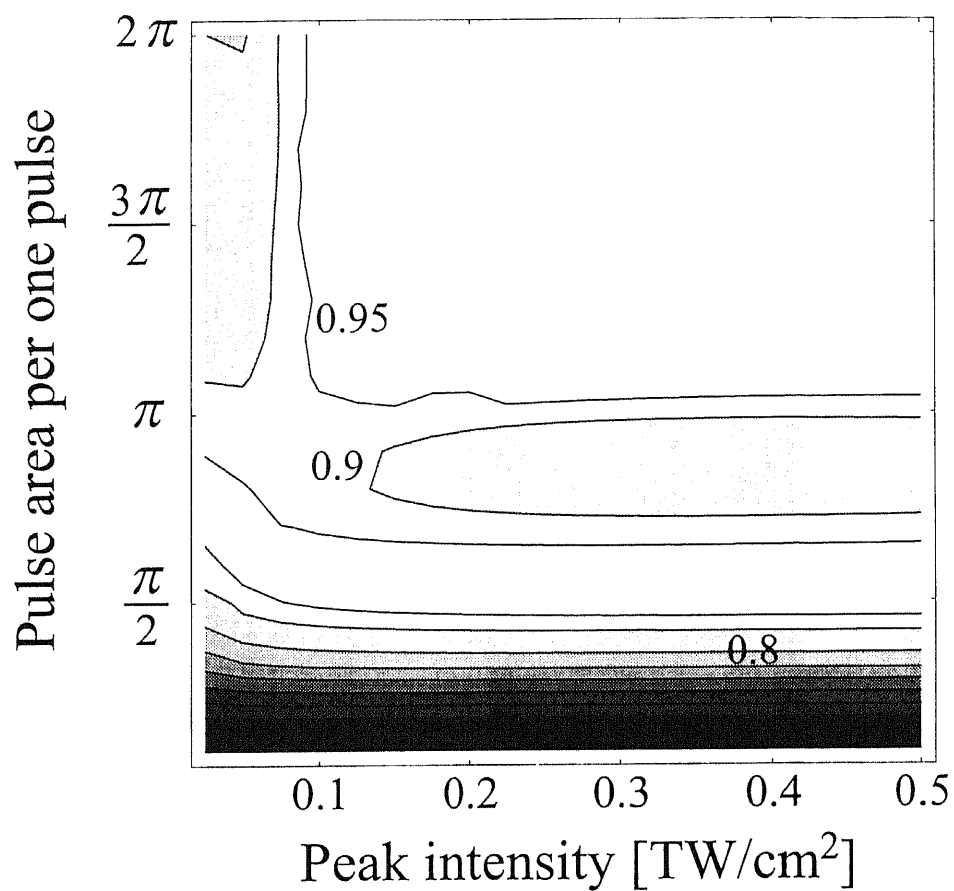


图6-4

(a)



(b)

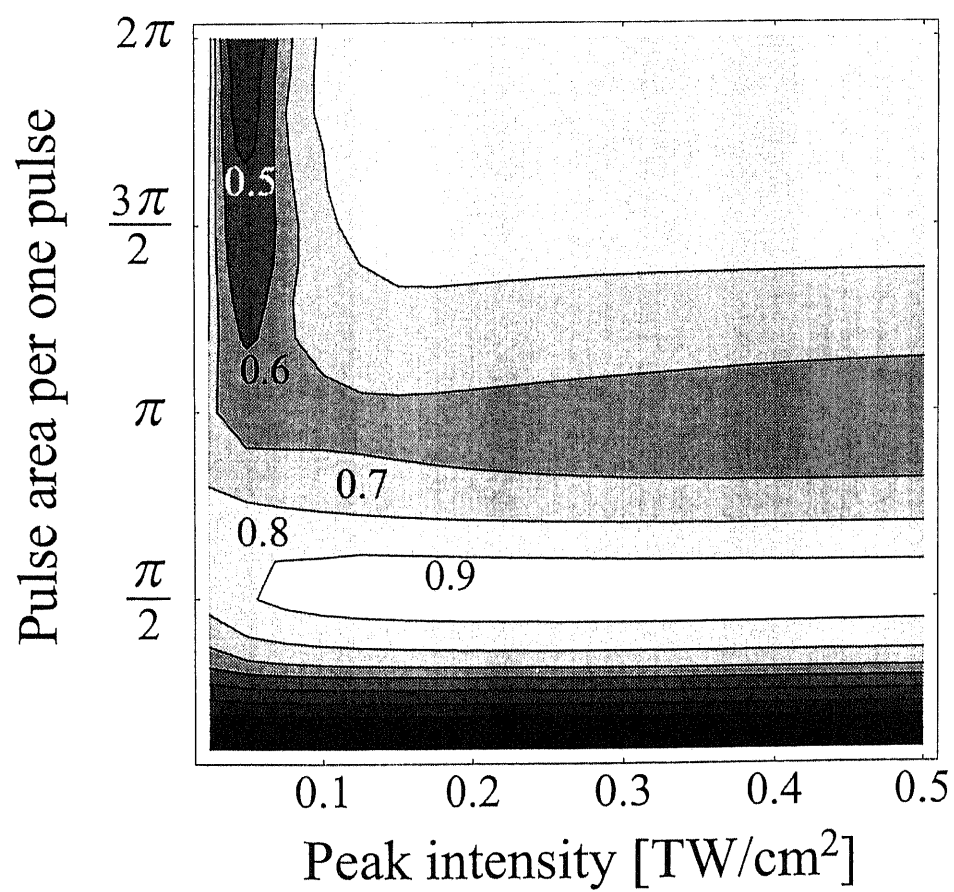
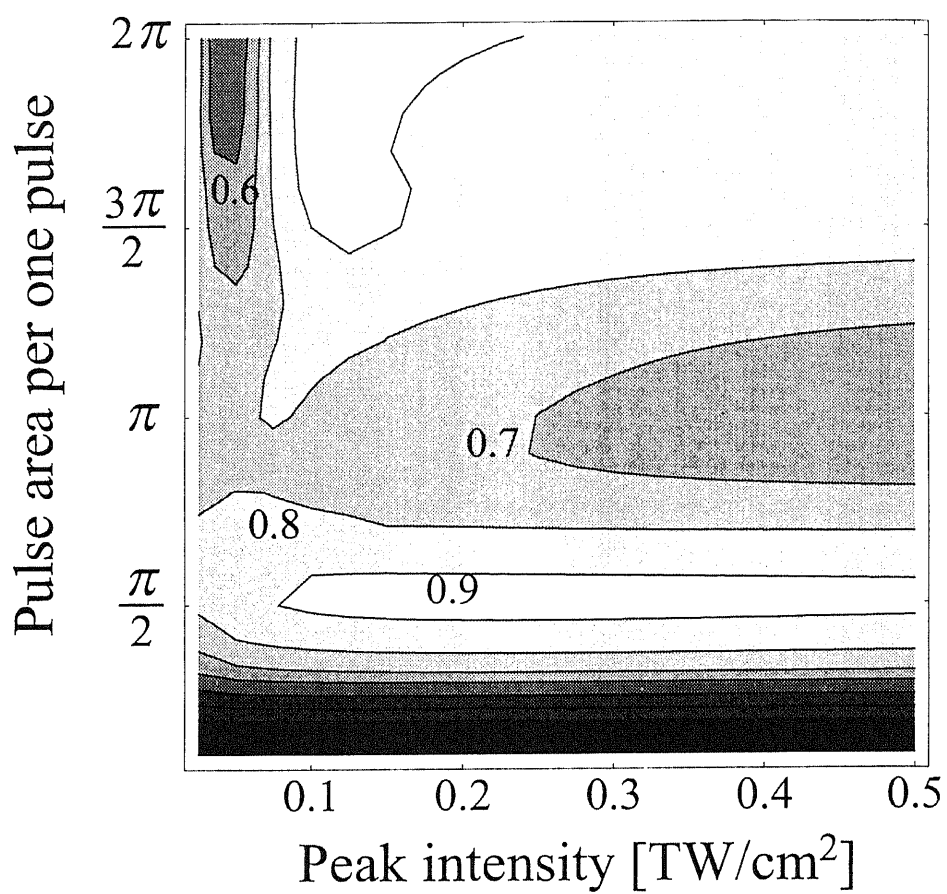


图6-5

(c)



(d)

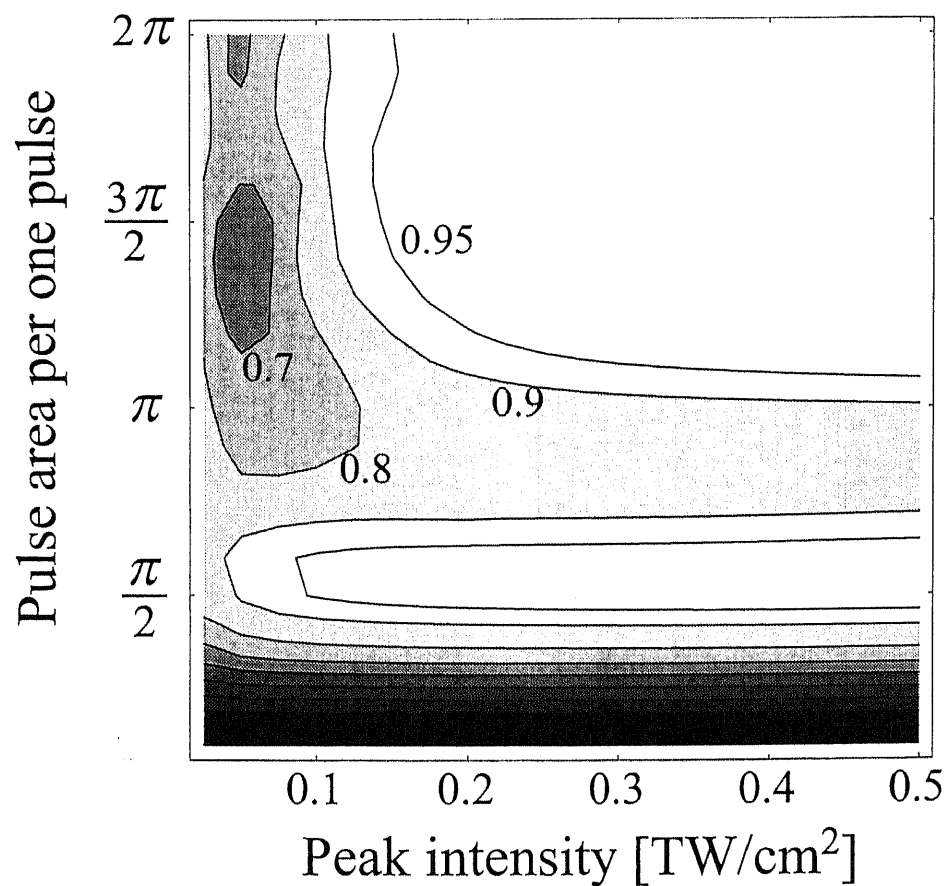
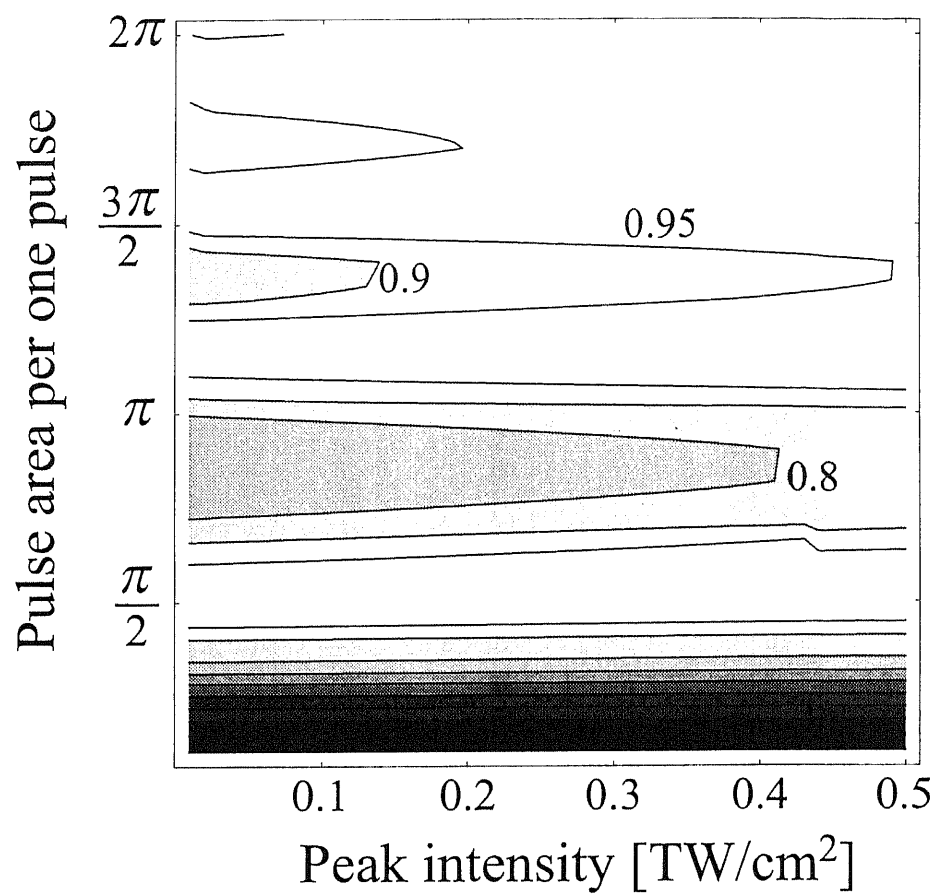


図6-5

(a)



(b)

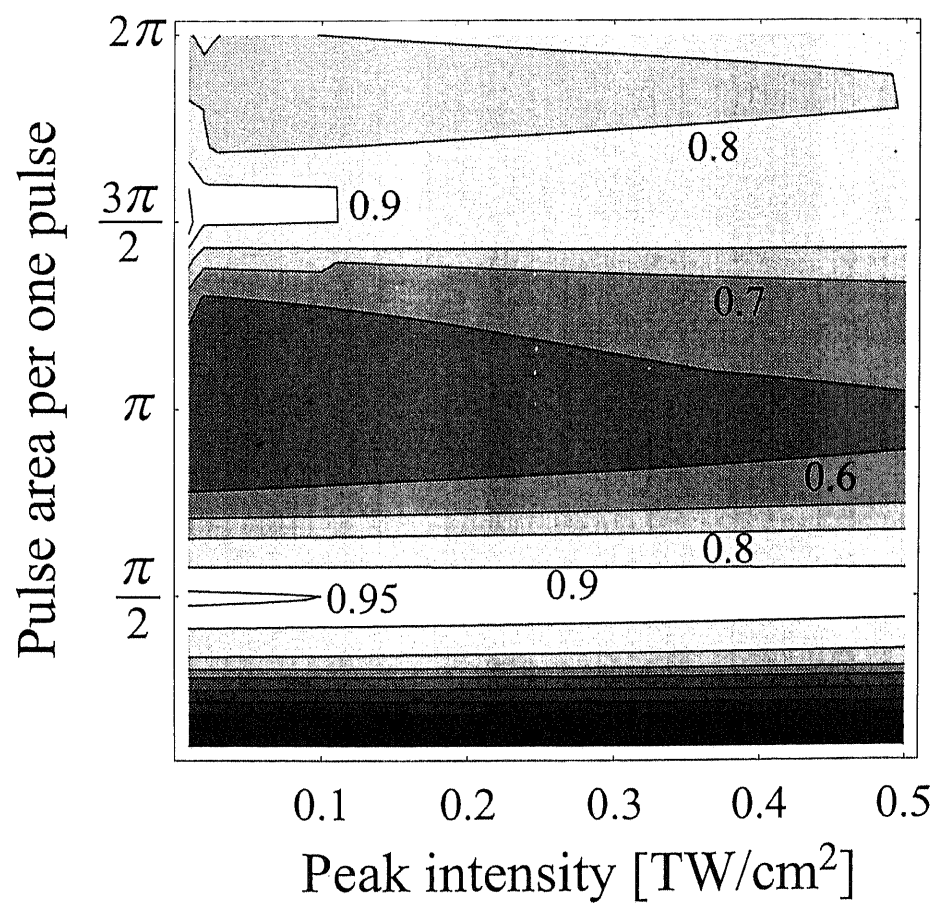
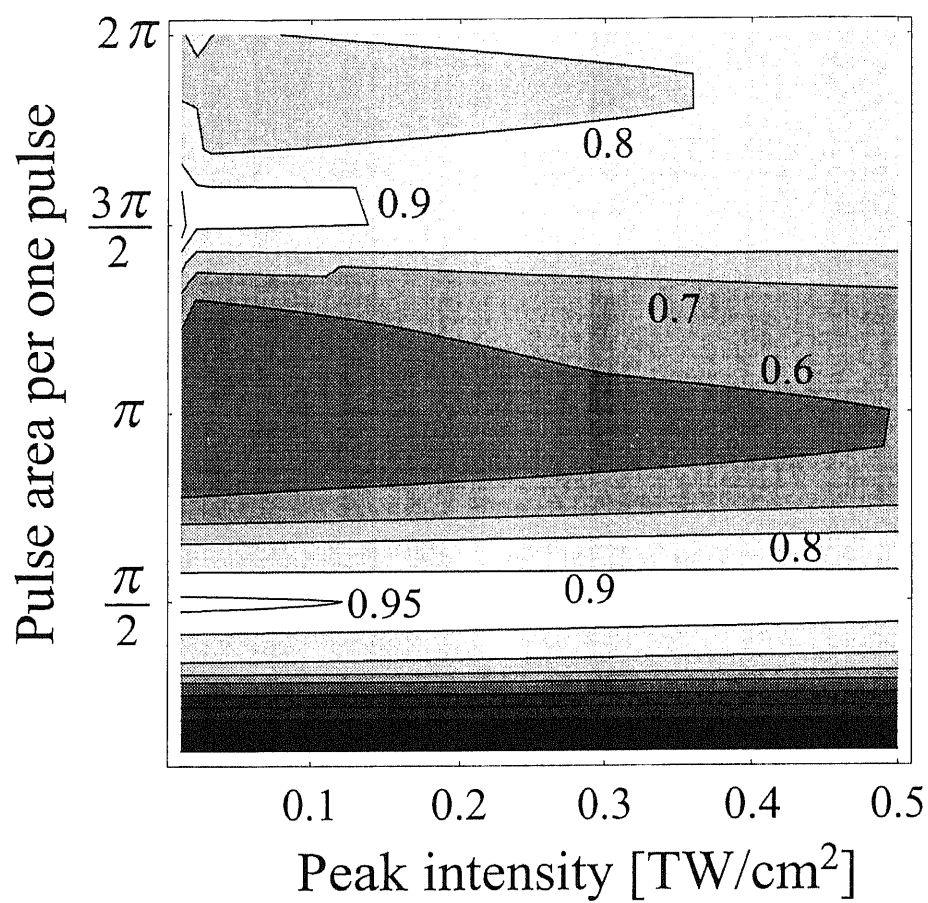
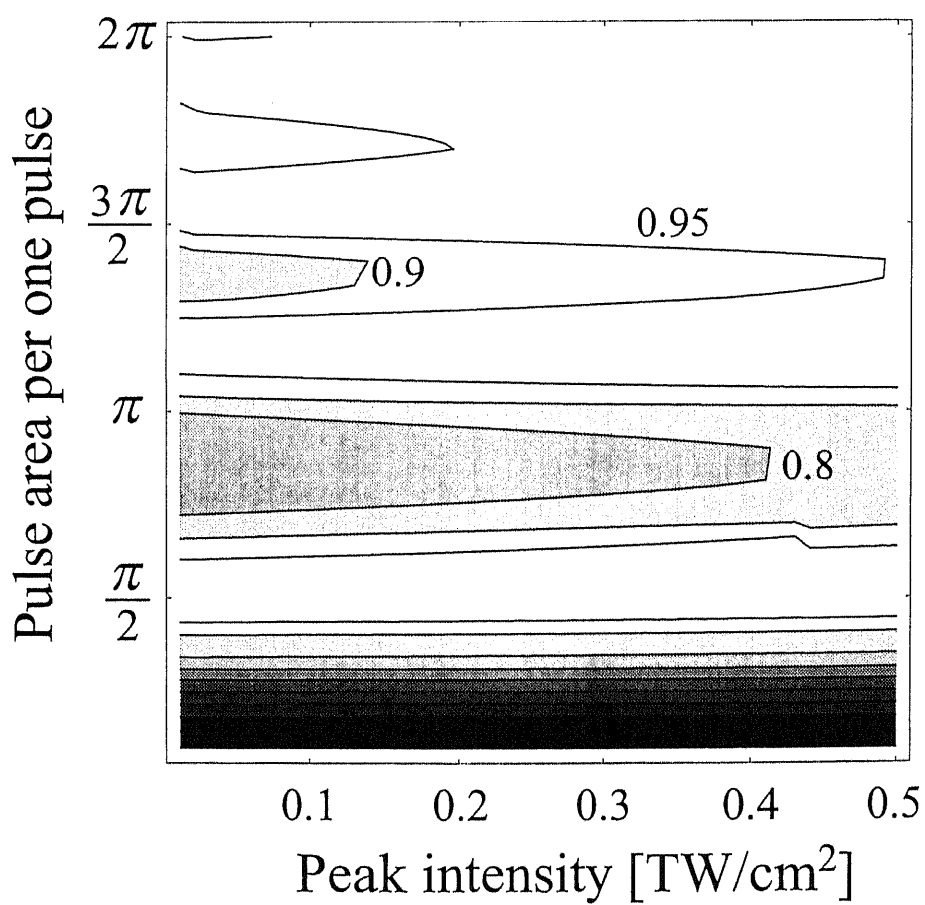


图6-6

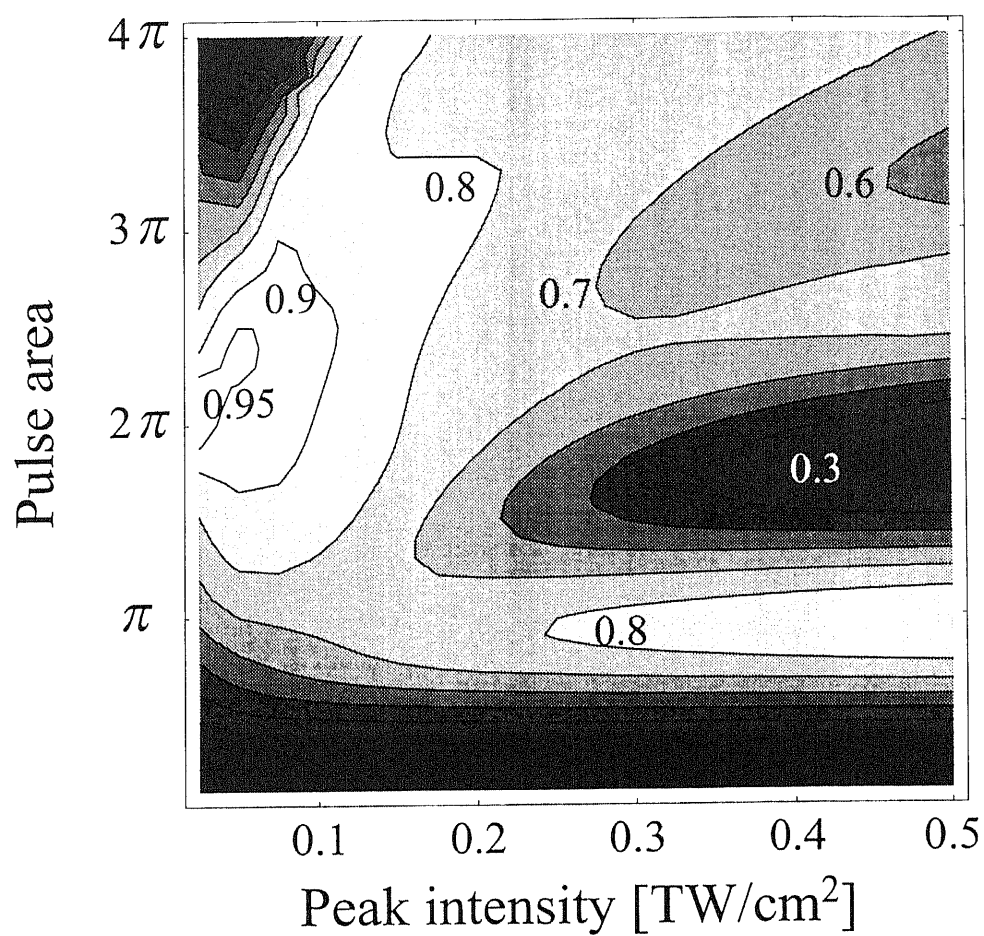
(c)



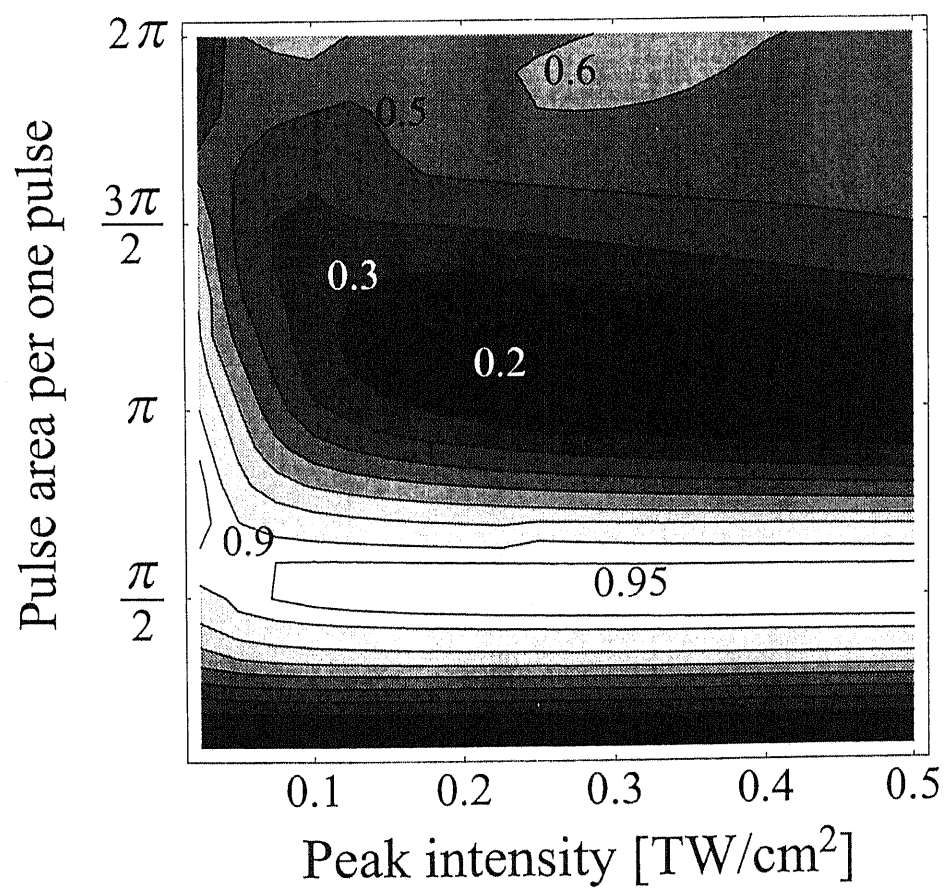
(d)



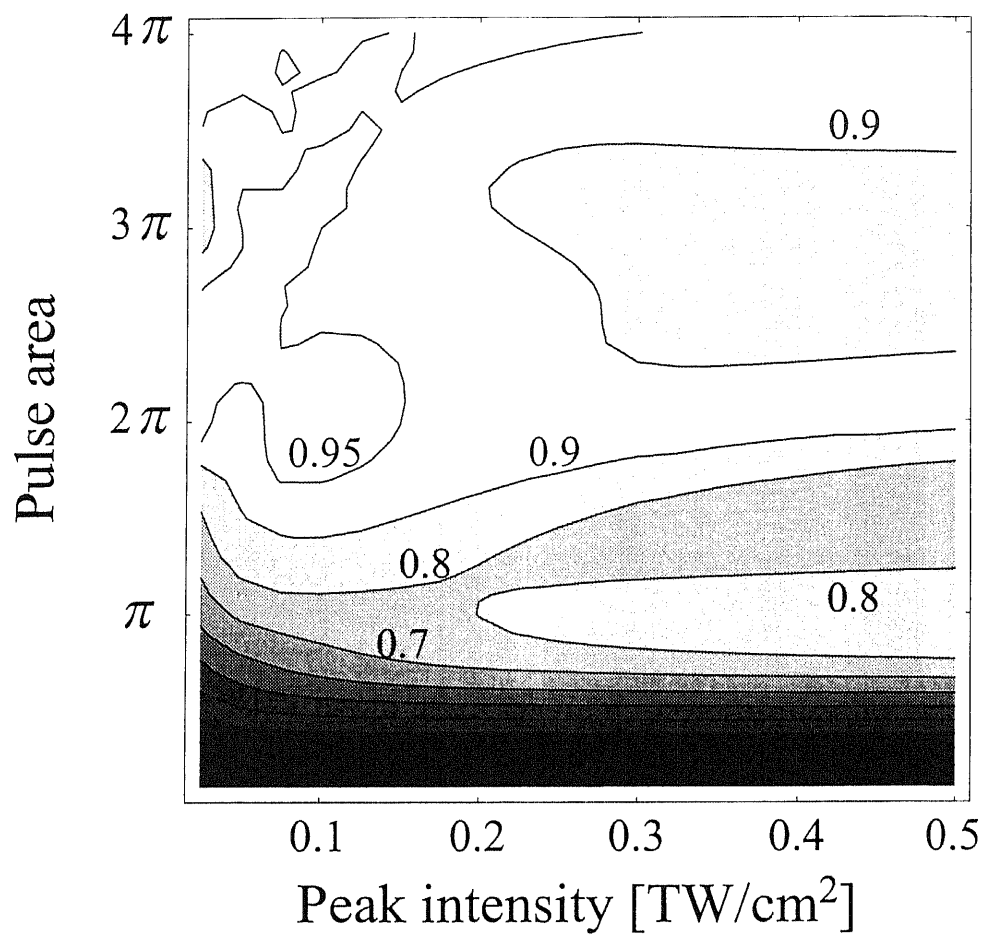
(a)



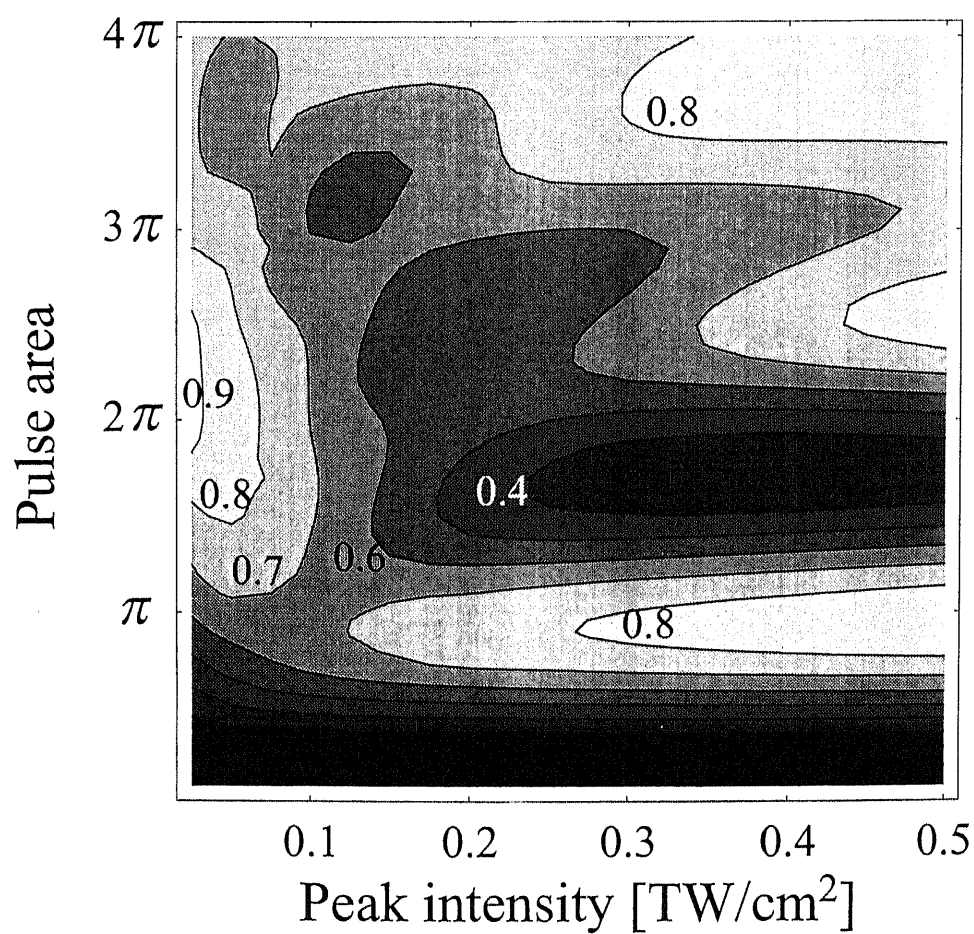
(b)



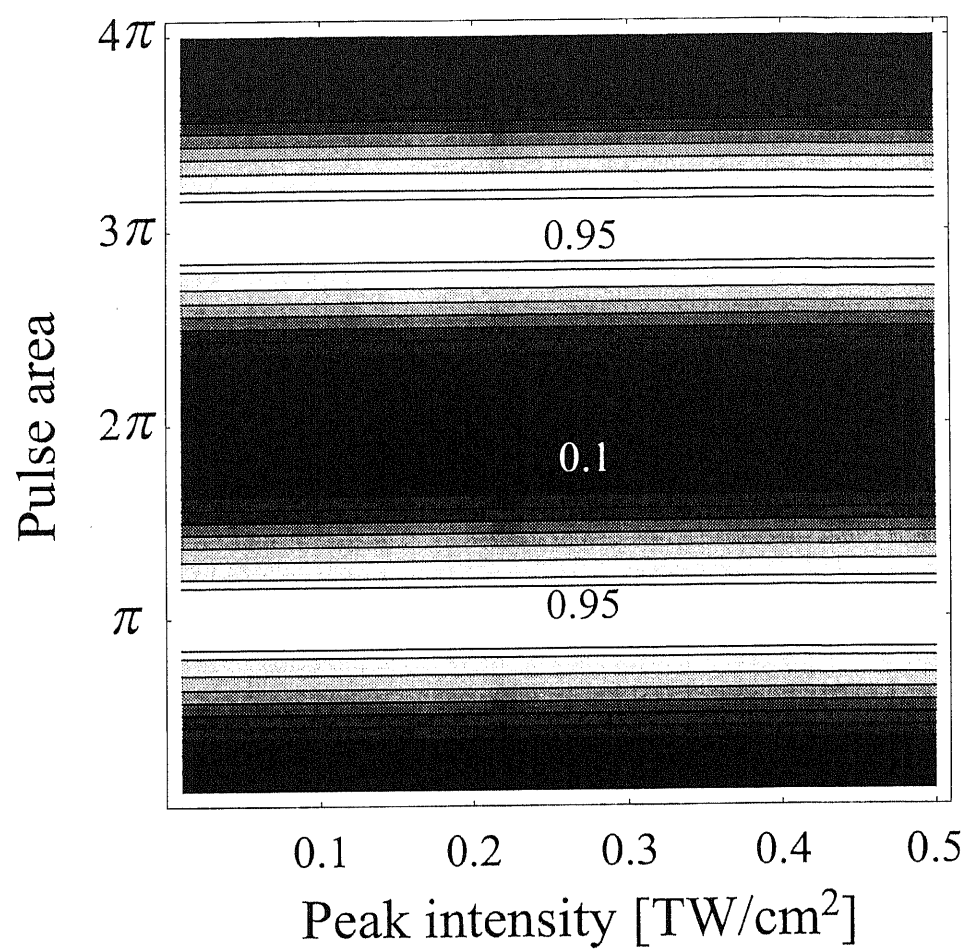
(c)



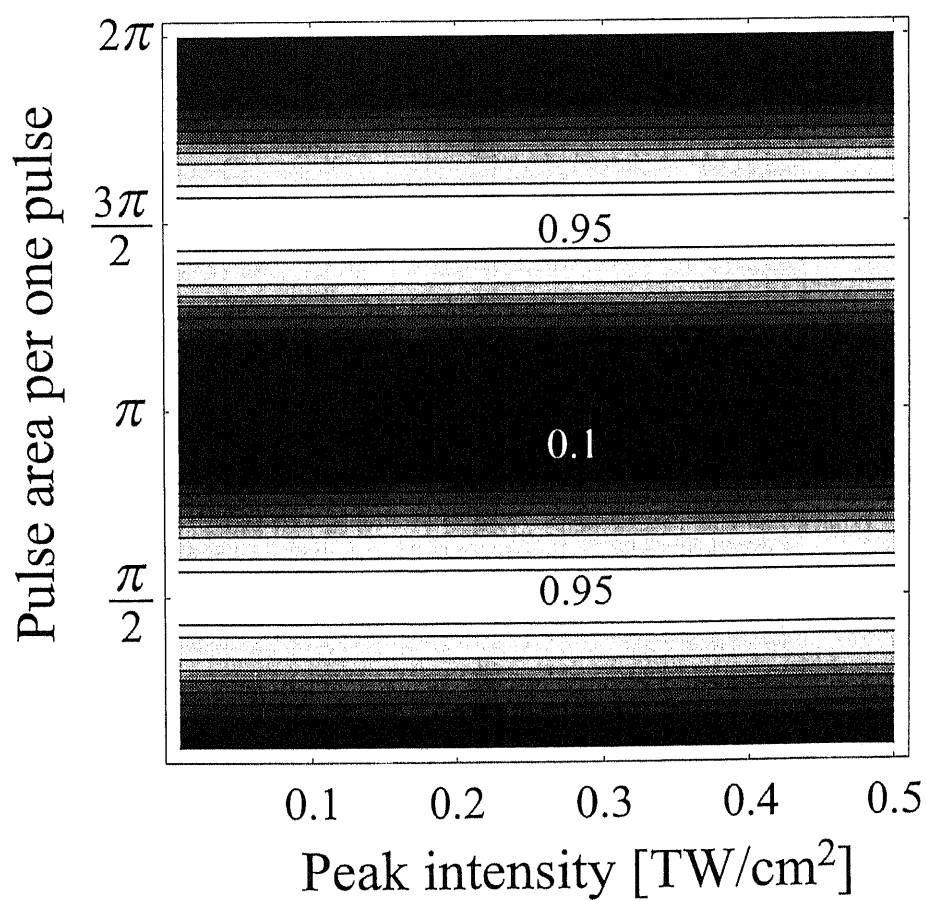
(d)



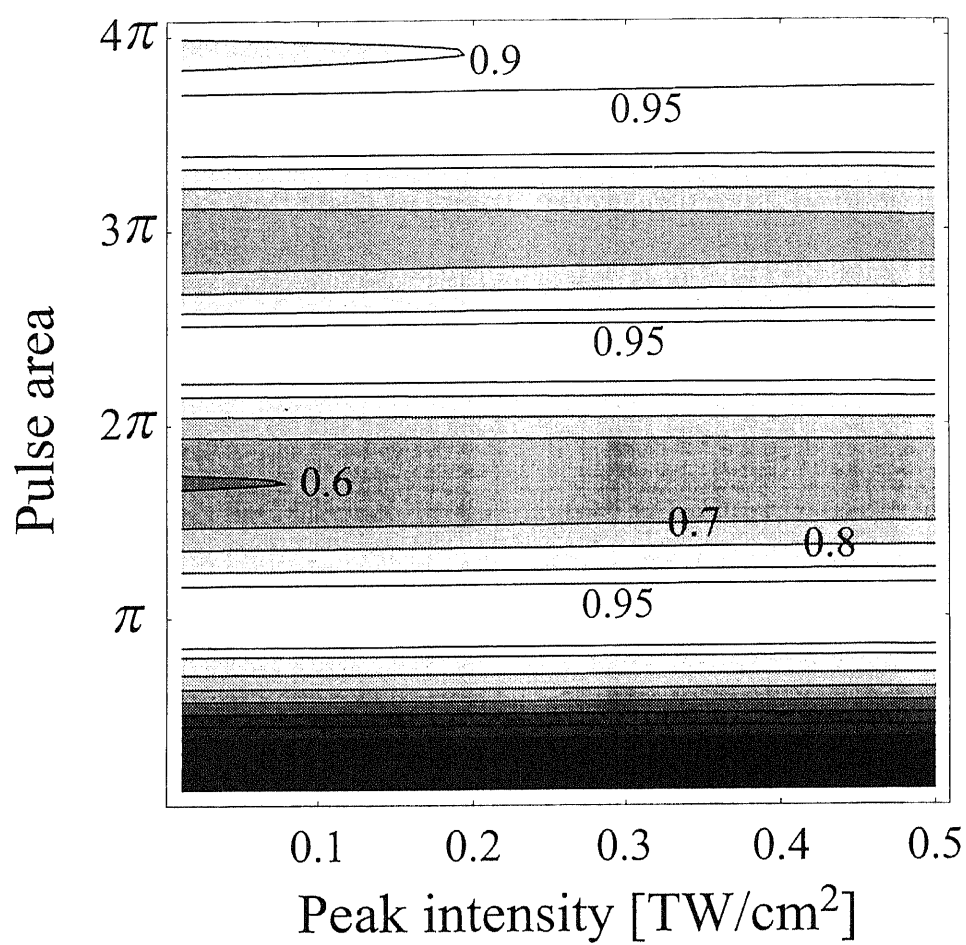
(a)



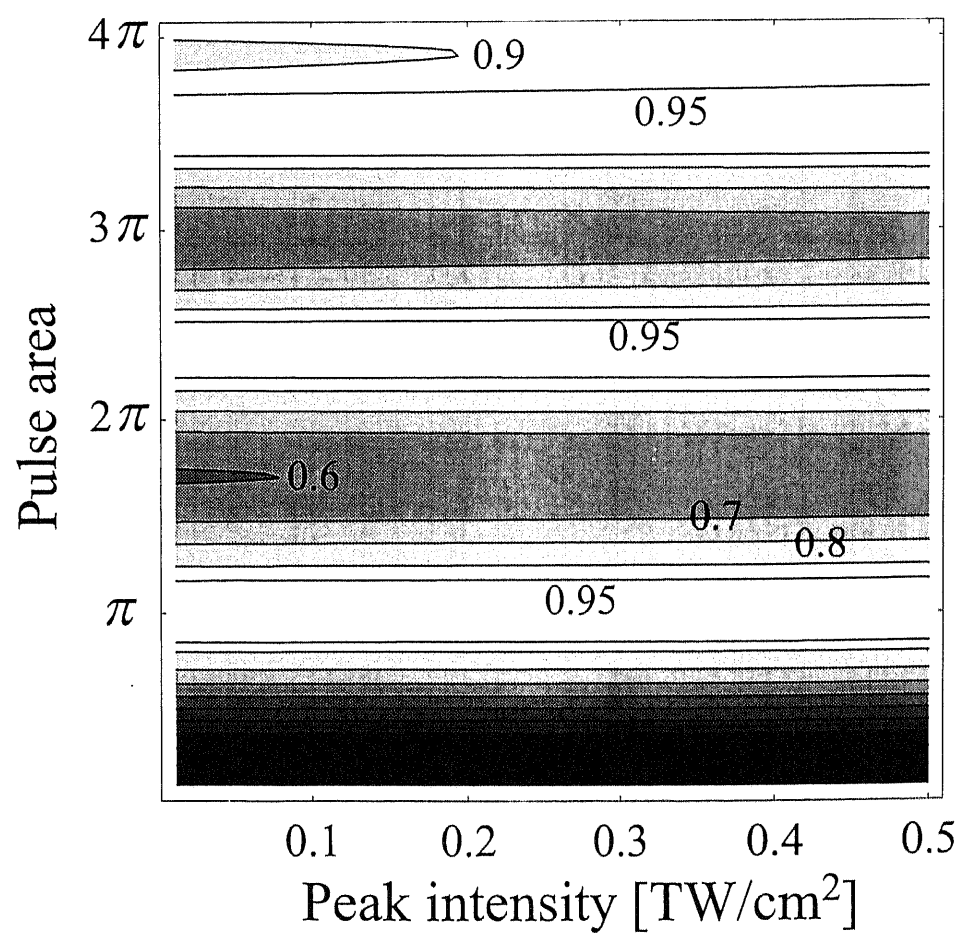
(b)



(c)



(d)



7 定常レーザー場による分子過程の制御 I

ー 完全反射現象を利用した光解離分岐の選択的制御

"Laser control of molecular photodissociation with use of the complete reflection phenomenon", K. Nagaya, Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **113**, 6197 (2000).

7.1 導入

この章では、定常レーザー場を用いて完全反射 [1-3] という新奇な量子力学現象を実現することによって分子の光解離分岐反応を選択的に制御する新しい方法を提案する。2章で述べたように、この場合には核座標が断熱パラメータであり、核が有限の速度で運動することによって断熱近似が破れ、擬交差近傍において断熱フロケ状態間で非断熱遷移が誘起される。従って定常レーザー場中での分子の動的過程は、フロケ状態のポテンシャル曲線交差の形に応じて朱・中村の非断熱遷移の解析理論 [1-3] を使い分けることによって、半古典論的に簡便に記述される。ここでは、非断熱トンネル (nonadiabatic tunneling; NT) 型の非断熱遷移理論 [4] を利用する。

我々の制御のターゲットは、励起状態に二つの解離チャンネル $A+BC$ 、 $AB+C$ を持つ三原子分子 ABC を選択的に解離させることである。三原子分子の具体例として HOD などの簡単な分子の二次元モデルを想定している。 $A-B$ 結合あるいは $B-C$ 結合の一方だけを選択的に振動励起することが出来る場合には、振動励起した後で紫外のレーザーを照射することによって振動励起した結合を選択的に切断することが出来ることは Schinke らによって理論・実験の両面から指摘されている [5]。ところが、 $A-B$ 結合と $B-C$ 結合の間に強いモード結合が存在している場合には $A-B$ あるいは $B-C$ 結合の一方だけを選択的に振動励起することは困難である。ここでは二つの結合が両方とも振動励起されているような状況を仮定している。そのような状況においても完全反射現象を利用してどちらの解離チャンネルへも選択的に解離させることが出来ることを実証する。我々の制御法の基本的なアイデアは次の通りである：まず最初に基底電子状態上に適当な振動励起状態を用意する。次にレーザー周波数 ω (紫外) の定常レーザー場を分子に照射する。そうすると、左右に解離チャンネルを持つ励起電子状態と一光子分のエネルギー $\hbar\omega$ だけ上にシフトした基底電子状態 (フロケ状態) との間に二つの NT 型ポテンシャル曲線交差が作られる、つまりそれぞれの解離チャンネルに NT 型ポテンシャル曲線交差が一つずつ作られる。一方の曲線交差で完全反射が起こればその方向への解離は完全に抑制され、反対側のチャンネルへの解離のみが起これる。レーザー周波数と最初の振動励起状態を適切に選ぶことによって、どちらのチャンネルへも選択的に解離を起こすことが出来る。

7.2 節ではまず、完全反射現象及びそれが起こる条件を半古典公式を用いて簡単に説明する。例として 7.3 節では一次元モデルを、7.4 節では HOD 分子を模倣した二次元モデルを取り上げて波束計算を行ない、最初の振動励起状態とレーザー周波数を適切に選ぶことによって分子をどちらのチャンネルへも選択的に解離させることが出来ることを実証する。我々の制御法は一次元のポテンシャル系に対しては完全に選択的である。二次元のポテンシャル系において制御が上手く働くためには、最初に用意する振動励起状態がフロケ状態のポテンシャル曲線交差の周辺でローカルモードの性質を強く持っている必要がある。ポテンシャルエネルギー曲面の多次元性のために完全な制御は困難であるが、かなり選択的な制御が可能であることが示

される。また、定常レーザー場の代わりにレーザーパルスを用いた場合の結果及び制御の選択性についても言及する。

7.2 完全反射現象

完全反射は非断熱トンネル (nonadiabatic tunneling; NT) 型のポテンシャル曲線交差で起こる現象である。異符号の傾きを持つ二つの透熱ポテンシャル曲線が交差する NT 型のポテンシャル曲線交差 (図 7-1(a)) において、上側の断熱ポテンシャルの底よりも高いエネルギーでの透過確率 (左側から入射した粒子が右側へ透過する確率) は、図 7-1(b) に示されているように入射粒子のエネルギーの関数として振動する。この透過確率の振る舞いには次に挙げるような幾つかの興味深い特徴がある：(i) 透過確率がある飛び飛びのエネルギーのところで厳密に 0 になる、つまり入射粒子が完全に跳ね返される。これを完全反射と呼ぶ (図 7-1(b) の窪み)。(ii) 完全反射はポテンシャル曲線交差が NT 型であればその形には依らないで起こる。(iii) 透過確率の包絡線はエネルギーが増加するにつれて単調に減少する。

次に非断熱遷移の半古典理論を用いて完全反射現象を説明する。NT 型ポテンシャル曲線交差での非断熱遷移に対する一次元半古典理論は最近になって朱と中村によって定式化されており [1-4]、非断熱遷移確率や動的位相などが簡便な式として解析的に与えられている。入射粒子のエネルギー E が上側の断熱ポテンシャルの底 E_b よりも高い場合の透過確率振幅 T は

$$T \equiv |T|e^{i\delta_T} = \left[\frac{4 \cos^2 \psi}{4 \cos^2 \psi + p^2/(1-p)} \right]^{1/2} e^{i\delta_T} \quad (7.1)$$

という形で与えられており、位相 δ_T は

$$\delta_T = \int_{x_0}^{x_1} k_1(x) dx + \sigma - \tan^{-1} \left[\frac{(1-p) \sin(2\psi)}{1 + (1-p) \cos(2\psi)} \right] + \pi \Theta[-\text{sgn}(\cos \psi)] \quad (7.2)$$

である。ここで p 及び ψ はそれぞれ、NT 型のポテンシャル曲線交差を 1 回通過する際の非断熱遷移確率及び上側の断熱ポテンシャルに沿った二つの転回点 t_1 と t_2 の間の位相積分 (非断熱カップリングによる補正を含んでいる) を表わしており、その厳密な表式は次式によって与えられる：

$$p = \exp \left[-\frac{\pi}{4\sqrt{\alpha\beta}} \left(\frac{2}{1 + (1 - \beta^{-2}f)^{1/2}} \right)^{1/2} \right], \quad (7.3)$$

$$\psi = \sigma - \phi_S - g, \quad (7.4)$$

$$\phi_S = \frac{\delta}{\pi} \ln \left(\frac{\delta}{\pi} \right) - \frac{\delta}{\pi} - \arg \Gamma \left(i \frac{\delta}{\pi} \right) - \frac{\pi}{4} , \quad (7.5)$$

$$\sigma = \int_{t_1}^{t_2} k_2(x) dx , \quad (7.6)$$

$$g = \frac{0.23\alpha^{1/4}}{\alpha^{1/4} + 0.75} 40^{-\sigma} , \quad (7.7)$$

$$f = 0.72 - 0.62\alpha^{0.715} , \quad (7.8)$$

$$\delta = \frac{\pi}{16\sqrt{\alpha\beta}} \frac{(6 + 10\sqrt{1 - \beta^{-2}})^{1/2}}{1 + \sqrt{1 - \beta^{-2}}} , \quad (7.9)$$

$$\alpha = \frac{(1 - \gamma^2)\hbar^2}{m(x_b - x_t)^2(E_b - E_t)} , \quad (7.10)$$

$$\beta = \frac{E - (E_b + E_t)/2}{(E_b - E_t)/2} , \quad (7.11)$$

$$\gamma = \frac{E_b - E_t}{E_2\left(\frac{x_b + x_t}{2}\right) - E_1\left(\frac{x_b + x_t}{2}\right)} , \quad (7.12)$$

$$k_j(x) = \frac{\sqrt{2m(E - E_j(x))}}{\hbar} . \quad (7.13)$$

関数 $\Theta(x)$ は次のように定義されるステップ関数である：

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ 1 & \text{for } x > 0 \end{cases} .$$

$E_1(x)$ ($E_2(x)$) は下側 (上側) の断熱ポテンシャルであり、 x_t (x_b) 及び E_t (E_b) は下側 (上側) の断熱ポテンシャルの山 (底) の位置及び $E_1(x_t)$ ($E_2(x_b)$) である。 m は

系の換算質量で透過粒子の有効質量に対応する。 ϕ_S は非断熱遷移に伴って生じる位相変化であり、0 (断熱極限) と $\pi/4$ (透熱極限) の間の値をとる。 g は上の公式を広いパラメータ範囲で成り立たせるように決めた補正項であり、通常は非常に小さい値をとる。

式 (7.1) からすぐに分かるように、完全反射 ($|T|^2 = 0$) は

$$\psi = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (7.14)$$

を満たす離散的なエネルギーの位置で起こる。この現象は、上側の断熱ポテンシャルに遷移することなく下側の断熱ポテンシャルに沿ってポテンシャル障壁を通過する波と、上側の断熱ポテンシャルに遷移してそこで束縛される波とが量子力学的な干渉効果のために互いに打ち消しあって透過波が0になる結果現われる。完全反射が起こるエネルギーの位置では、非断熱遷移確率 p がいかなる値であろうとも、これらの波は干渉により完全に打ち消し合い、その結果透過波が0になって入射波が確率1で跳ね返される。

ここではこの新奇な完全反射という現象を積極的に利用して分子の光解離分岐を制御することを試みる。我々のアイデアを実証するために、束縛型の基底電子状態と二つの解離チャンネル $A+BC$ と $AB+C$ を持つ解離性の励起電子状態から成る三原子分子 ABC の簡単な一次元モデルを取り上げる (図 7-2 を見よ)。この一次元モデルは、三原子分子 ABC の $A-B$ 結合と $B-C$ 結合の二自由度を考慮して得られる二次元ポテンシャルを最小エネルギー経路に沿って切り出したときのポテンシャル断面に相当している。我々の制御では、まず最初に基底電子状態に適切な振動励起状態を用意する (コヒーレント反ストークス-ラマン散乱 (coherent anti-stokes Raman scattering; CARS) [6] や誘導ラマン断熱通過法 (stimulated Raman adiabatic passage; STIRAP) [7] などを適切に用いて振動励起する)。次にレーザー周波数 ω (紫外) の定常レーザー場を照射する。この定常レーザー場は基底電子状態を一光子分のエネルギー $\hbar\omega$ だけ上にシフトして、二つの解離チャンネル $A+BC$ と $AB+C$ のそれぞれに NT 型の曲線交差を作る。レーザー周波数 ω を調節することによって、二つの NT 型曲線交差のどちらか一方だけで完全反射条件が満たされるようにすることが出来る。すなわち完全反射条件が満たされる側の解離チャンネルをスイッチオフにして閉じ、反対側のチャンネルだけへ分子を解離させることが出来る。最初に基底電子状態に用意する振動状態が基底振動状態の場合には、(7.14) 式が満たされないために、このような完全反射を利用した制御を実現することは残念ながら出来ない。

半古典理論を用いて上に述べた制御法を解析的にもっと明確に示すことが出来る。次に定義する遷移 N 行列 [8,9] を用いると便利である。 N は $SU(1,1)$ リー群に属し、交差の両側の波動関数の係数 A 、 B 、 C 及び D を次のように接続する行列である (図 7-1(a) を見よ)：

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad (7.15)$$

$$N = \begin{pmatrix} \frac{1}{T^*} & \frac{R^*}{T^*} \\ \frac{R}{T} & \frac{1}{T} \end{pmatrix}. \quad (7.16)$$

ここで、 $R \equiv |R|e^{i\delta_R}$ は反射振幅であり、次式のように定義される：

$$|R| = \sqrt{1 - |T|^2}, \quad (7.17)$$

$$\delta_R = -\frac{\pi}{2} + 2 \int_{x_0}^{x_t} k_1(x) dx + 2 \int_{x_b}^{t_2} k_2(x) dx + 2\sigma_0 - \tan^{-1} \left[\frac{(1-p) \sin(2\psi)}{1 + (1-p) \cos(2\psi)} \right]. \quad (7.18)$$

ここで、 T 、 p 及び ψ は前と同じように定義されていて、

$$\sigma_0 = \frac{x_b - x_t}{2} \left\{ k_1(x_t) + k_2(x_b) + \frac{1}{3} \frac{[k_1(x_t) - k_2(x_b)]^2}{k_1(x_t) + k_2(x_b)} \right\}. \quad (7.19)$$

さてここで、図 7-3 に示されているような二つの NT 型曲線交差を考えよう。真ん中にあるポテンシャル障壁は十分に高く、トンネルは無視出来ると仮定する。最初の波を真ん中に用意し、系の外側からの入射波はないとすると、次に示す方程式が得られる：

$$\begin{pmatrix} C \\ 0 \end{pmatrix} = N_{II} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad (7.20)$$

$$\begin{pmatrix} A' \\ B' \end{pmatrix} = N_I \begin{pmatrix} 0 \\ D \end{pmatrix}, \quad (7.21)$$

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ikl} & 0 \\ 0 & e^{-ikl} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A' \\ B' \end{pmatrix}. \quad (7.22)$$

ここで N_I (N_{II}) は左 (右) 側の NT 型曲線交差の N 行列を表わしていて、

$$N_j = \begin{pmatrix} \frac{1}{T_j^*} & \frac{R_j^*}{T_j^*} \\ \frac{R_j}{T_j} & \frac{1}{T_j} \end{pmatrix} \quad (j = \text{I, II}) \quad (7.23)$$

と書かれる。 k 及び l はそれぞれ、真ん中のポテンシャルが 0 のところでの波数及び二つのポテンシャルユニットの間の距離 $x_0^{\text{II}} - x_1^{\text{I}}$ である。(7.20) 式、(7.21) 式及び (7.22) 式から、

$$B = -R_{\text{II}} A = \frac{1}{R_1^*} e^{-2i(\delta_T^{\text{I}} + kl)} A, \quad (7.24)$$

$$C = T_{\text{II}} A, \quad (7.25)$$

$$D = \frac{T_1^*}{R_1^*} e^{-ikl} A \quad (7.26)$$

が得られる。これらから、次のことが分かる：右側のチャンネルへの解離を止めて分子を完全に左側のチャンネルへ解離させたい場合には（すなわち $C = 0$ ）、(7.25) から次の条件式

$$T_{\text{II}} = 0 \quad (7.27)$$

が得られる。従って、右側の NT 型曲線交差で完全反射条件を満たすようにレーザー周波数と最初の振動状態を適切に選べば良いということが分かる。同様に、分子を完全に右側のチャンネルへ解離させたい場合には（すなわち $D = 0$ ）、次の条件式

$$T_1 = 0 \quad (7.28)$$

を満たさなければならない。一般に、(7.28) 式は (7.27) 式とは異なるレーザー周波数ところで満たされる。従って、レーザー周波数を適切に調節することによって、望みのままに解離チャンネルをオンにしたりオフにしたりすることが出来る。二つの条件 (7.27) 式と (7.28) 式が同時に満たされる場合には、最初に用意した波は二つのポテンシャルユニットの間にトラップされて、連続状態の中に束縛状態が形成される [9]。

Vardi と Shapiro [10] は、ポテンシャル障壁を持った基底電子状態を上へシフトさせることによって井戸型の励起電子状態の間に二つの曲線交差を作り、基底電子状

態のポテンシャル障壁で起こるトンネルを完全に抑制する、レーザー触媒というアイデアを提案した。彼等の制御では、完全反射と完全透過がエネルギーが非常に近いところに共存しており、このことは Fano 型共鳴 [10,11] の特別な場合であることを示している。興味深いことに、この現象も朱・中村理論によって解析的に解釈可能である [12]。この場合の完全反射現象は二つの曲線交差によって引き起こされており、我々がここで提案している一つの NT 型曲線交差で起こる完全反射現象とは全く別である。

7.3 一次元モデル系の制御

我々の制御法が選択的であることを実証するために、図 7-2 に示す一次元ポテンシャルモデルに対して波束計算を行なった。使用しているポテンシャル関数は、

$$V_1(r) = 0.2(1 - e^{-1.5r^2}) , \quad (7.29)$$

$$V_2(r) = \begin{cases} 0.15e^{-2.0(r-0.25)^2} + 0.25 & (r > 0.25) \\ 0.18e^{-2.0(r-0.25)^2} + 0.22 & (r \leq 0.25) \end{cases} \quad (7.30)$$

である（単位は原子単位である）。 r は核座標を表わしている。分子とレーザー場との相互作用は双極子近似の下で

$$V_{\text{int}}(t) = -\mu E(t) \propto \mu \sqrt{I} \cos(\omega t + \delta) \quad (7.31)$$

と与えられる。ここで、 μ は二つの電子状態間の遷移双極子モーメントであり、 $E(t)$ は周波数 ω 及び強度 I の定常レーザー場である。一次元の時間依存シュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_1(r, t) \\ \Psi_2(r, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_1(r) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_2(r) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_1(r, t) \\ \Psi_2(r, t) \end{bmatrix} \quad (7.32)$$

と表わされる。ここで、 $\Psi_1(r, t)$ ($\Psi_2(r, t)$) は基底（励起）電子状態上の核の波動関数である。(7.32) 式は高速フーリエ変換と演算子分割（split operator）法 [13] を用いて数値的に解くことが出来る：

$$\begin{bmatrix} \Psi_1(r, t + \Delta t) \\ \Psi_2(r, t + \Delta t) \end{bmatrix} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{K} \Delta t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{V} \Delta t\right) \begin{bmatrix} \Psi_1(r, t) \\ \Psi_2(r, t) \end{bmatrix} + o(\Delta t^3) . \quad (7.33)$$

ここで、 \hat{V} と \hat{K} は、 2×2 の行列であり、

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} V_1(r) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & V_2(r) \end{bmatrix}, \quad (7.34)$$

$$\hat{K} = \begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \end{bmatrix} \quad (7.35)$$

によって与えられる。

解離確率は、解離のフラックスをある漸近領域の点で時間積分することによって計算される。グリッドの端での波束の非物理的な反射を抑制するために、負の複素ポテンシャル（吸収ポテンシャル）をグリッドの両端に設置した [14]。初期状態として基底電子状態の 14 番目の振動固有状態（量子数 $v = 13$ ）を用意し、以下のパラメータを波束計算のために用いた： m （換算質量）= 1.0 [a.m.u.]、 $\mu = 1.0$ [a.u.]、 $I = 1.0$ [TW/cm²]、 Δt （時間刻み）= 1.0 [a.u.]、 Δr （空間のグリッドの大きさ）= 0.016 [a.u.]。空間グリッドの総数を 512 とした。

完全反射の起こるエネルギーの位置は図 7-4(a) に示すように解析的に予測することが出来る。レーザー強度 I を決めれば、断熱ポテンシャル曲線の形、すなわち、一光子分のエネルギーだけ上にシフトした基底電子状態 $V_1(r) + \hbar\omega$ と励起電子状態 $V_2(r)$ の曲線交差はレーザー周波数 ω の関数として決定されるので、完全反射の位置は、(7.14) 式を解くことによって図 7-4(a) のようにレーザー周波数 ω の関数として容易に見積もることが出来る。図 7-4(a) 中の実線（破線）は、左側（右側）のチャンネルの NT 型曲線交差において完全反射が起こるエネルギーを表わしている。点線は一光子分のエネルギー $\hbar\omega$ だけ上にシフトした $v = 13$ の振動固有状態を表わしていて、周波数 ω の一次関数になっている。従って、実線（破線）の丸でマークされた交差は、左（右）側のチャンネルの NT 型曲線交差においてこの振動準位のときに完全反射が起こるレーザー周波数の位置を示している。波束計算から求めた解離確率のレーザー周波数依存性を図 7-4(b) に示す。ここでは、重要な解離ダイナミクスに着目するために、最初の振動励起状態 $v = 13$ があらかじめ用意されていると仮定した。実線（破線）は左（右）側のチャンネルへの解離確率を表わしている。この実線（破線）の確率が 0 になっている位置が図 7-4(a) の実線（破線）の丸に一致していることが分かる。 $\omega \sim 48000$ [cm⁻¹] のところにある窪みはトンネルのために完全に 0 には到達していない。図 7-5 に (a) 右側のチャンネルで完全反射が起こる場合 ($\omega = 31000$ [cm⁻¹]) 及び (b) 左側のチャンネルで完全反射が起こる場合 ($\omega = 35000$ [cm⁻¹]) の波束ダイナミクスを示す。図 7-5(a) [(b)] を見て分かるように、時刻 $t = 0$ で最初に用意された振動固有状態 $v = 13$ を表わしている基底状態の成分 $|\Psi_1|^2$ は時間が経つにつれて次第に減少していき、一方励起状態の成分 $|\Psi_2|^2$ は完全に左 [右] 側の解離チャンネル、 $A+BC$ [$AB+C$] へ解離している。

次に、定常レーザー場の代わりにレーザーパルスを用いた場合に制御の選択性がどうなるのかについて考察する。ここでは二種類のレーザーパルスを扱う。一つは \tanh 関数を組み合わせた形をしており、(5.4) 式によって定義されている。もう一つは (5.5) 式によって定義される sech 関数である。図 7-6 に \tanh 型パルスの場合の波束計算結果を示す。レーザー周波数は $\omega = 31000 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ に固定されている。実線は左側のチャンネル A+BC へ解離する成分の分岐比を、点線は全解離確率を表わしている。分岐比は、(左側のチャンネルへの解離確率) / (全解離確率) のように定義されている。図 7-6(a) はレーザーのピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2\text{]}$ に、 $\beta_e = 0.2 \text{ [fs}^{-1}\text{]}$ に固定してパルスの半値全幅 (FWHM) $t_{e2} - t_{e1}$ を変えた場合の分岐比の振る舞いを表わしている。FWHM が小さくなるにつれて分岐比が若干悪くなるのが分かる。これは、パルスの時間幅が短くなるとフロケ状態の描像が成り立たなくなるからである。図 7-6(b) は、FWHM を 1400 [fs] に、そして $\beta_e = 0.1 \text{ [fs}^{-1}\text{]}$ に固定してピーク強度を変えた場合の分岐比の振る舞いを表わしている。ピーク強度が大きくなるにつれて分岐比は次第に悪くなるが、広いパラメータ範囲で 1 に近い値に保たれている。これは、完全反射条件がレーザー強度にはあまり敏感ではないからである。レーザー強度が大きくなると、完全反射を満たすレーザー周波数が短波長側にシフトするために完全反射条件が満たされなくなり、分岐比が悪くなるのである。図 7-6(c) は、ピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2\text{]}$ に、FWHM を 1400 [fs] に固定して β_e を変化させた場合の分岐比の振る舞いを表わしている。図から β_e を変えても分岐比は 1 に保たれていることが分かる。図 7-7 に sech 型パルスの場合の波束計算結果を示す。ここでもレーザー周波数は $\omega = 31000 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ に固定されており、実線は左側のチャンネル A+BC へ解離する成分の分岐比を、点線は全解離確率を表わしている。図 7-7(a) はピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2\text{]}$ に固定して FWHM を変えた場合の分岐比の振る舞いを示している。 \tanh 型パルスの場合と同様に FWHM が小さくなるにつれて次第に分岐比は悪くなり、FWHM が 10 [fs] を切ると制御の選択性は著しく低下する。パルスの時間幅が短くなるとフロケ状態の描像が成り立たなくなるからである。図 7-7(b) は FWHM を 1053.6 [fs] ($\beta_e = 0.0025 \text{ [fs}^{-1}\text{}]$) に固定してピーク強度を変えた場合の分岐比の振る舞いを表わしている。この場合には、 \tanh 型パルスの場合とは異なってピーク強度が大きくなっても分岐比は 1 に保たれている。これは、 sech 型パルスの場合にはピーク強度になっている時間が短かいからである。

以上の数値計算から実証されたように、一次元モデルにおいては我々の制御法は完全に選択的であり、与えられた振動状態に対してレーザー周波数を適切に調節することによってどちらの解離チャンネルへも望みのままに分子を解離させることが出来る。しかし、最初に用意する振動状態は、 ψ が (7.14) 式を満たさなければならないため、適切に振動励起された状態でなければならない (残念ながら振動基底状態の場合にはこの完全反射を利用した制御は不可能である)。また、定常レーザー場の代わりにゆっくりと時間変化するレーザーパルスを用いても制御の選択性が非常に良く保たれることも示された。時間幅の長いパルスを用いる限り、我々の制御法

はピーク強度やパルスの形に敏感ではなく、非常に安定して選択的な解離を実現することが出来る。

7.4 HOD の二次元モデル系の制御

次に二次元モデルの場合の光解離分岐の制御について考察する。例として二つの解離チャンネル $\text{H}+\text{OD}$ と $\text{HO}+\text{D}$ を持つ HOD 分子を取り上げ、その基底電子状態 \tilde{X} と励起電子状態 \tilde{A} を考える。簡単のために変角振動と回転運動を無視して、変角を基底電子状態の平衡構造、つまり 104.52 [deg] に固定する。基底電子状態のポテンシャル $V_1(r_H, r_D)$ [図 7-8(a) 中に点線で描かれている] は二つの結合したモース振動子として表わされる：

$$V_1(r_H, r_D) = D(1 - e^{-\gamma(r_H - r_0)})^2 + D(1 - e^{-\gamma(r_D - r_0)})^2 - B \frac{(r_H - r_0)(r_D - r_0)}{1 + e^{A((r_H - r_0) + (r_D - r_0))}} . \quad (7.36)$$

ここで、 r_H (r_D) は H-O (D-O) 結合の長さを表わしており、 $D = 0.2092$ [hartree]、 $\gamma = 1.1327$ [a.u.⁻¹]、 $r_0 = 1.81$ [a.u.]、 $A = 3.0$ [a.u.⁻¹] そして $B = 0.25$ [hartree/a.u.²] である。(7.36) 式の最後の項はモード結合を表わしている。パラメータ A 及び B は文献 [15] で使用されている値 ($A = 1.0$ [a.u.⁻¹] 及び $B = 0.00676$ [hartree/a.u.²]) よりも大きく仮定されているが、これはこの制御法の選択性をよりはっきりと実証するためである。図 7-8(b) に示されている励起電子状態 $V_2(r_H, r_D)$ は、Staemmler ら [16] による ab initio 計算結果を Engel らがフィットした解析関数 [17] に基づくものである。ここでは質量スケールヤコビ座標 (r, R) を用いている。 r 及び R はそれぞれ O-H 及び OH-D の距離であり、

$$r = \left(\frac{m_{\text{OH}}}{m_{\text{D,OH}}} \right)^{1/4} |\mathbf{r}_H| , \quad (7.37)$$

$$R = \left(\frac{m_{\text{D,OH}}}{m_{\text{OH}}} \right)^{1/4} \left| \mathbf{r}_D - \frac{m_H}{m_H + m_O} \mathbf{r}_H \right| \quad (7.38)$$

と定義される。ここで、 \mathbf{r}_H (\mathbf{r}_D) は O 原子から H (D) 原子へのベクトルであり、 $m_{\text{OH}} = \frac{m_O m_H}{m_O + m_H}$ 、 $m_{\text{D,OH}} = \frac{m_D(m_O + m_H)}{m_D + m_O + m_H}$ 、 m_H 、 m_O 及び m_D はそれぞれ H、O 及び D 原子の質量である。この (r, R) 座標を使用すると二次元時間依存シュレディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_1(r, R, t) \\ \Psi_2(r, R, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2}) + V_1(r, R) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2}) + V_2(r, R) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Psi_1(r, R, t) \\ \Psi_2(r, R, t) \end{bmatrix} \quad (7.39)$$

と書かれる。ここで m は系の換算質量であり、

$$m = \sqrt{\frac{m_H m_O m_D}{m_H + m_O + m_D}} \quad (7.40)$$

である。 $\Psi_1(r, R, t)$ ($\Psi_2(r, R, t)$) は基底 (励起) 電子状態の核の波動関数である。(7.39) 式は一次元の場合と同様に演算子分割 (split operator) 法と二次元高速フーリエ変換を用いて数値的に解かれる。グリッドの両端に置かれた負の虚数ポテンシャルに到達する前のある漸近領域で、解離フラックスの時間積分を行なう。遷移双極子モーメント μ は 1.0 [a.u.] と仮定され、定常レーザー場 $E(t)$ は $\sqrt{I} \cos(\omega t + \delta)$ の形で与えられている。DVR (discrete variable representation) 法 [18] を用いて二次元固有値問題を解き、その結果得られた $V_1(r, R)$ の 145 番目の振動固有状態を初期状態とした。この初期状態は主に O-H 結合の 18 番目の振動固有状態と O-D 結合の 24 番目の振動固有状態から構成されており、図 7-8(a) の実線で描かれているようにモード結合のために両方の結合に広がっている。レーザー強度 I 及びグリッドの大きさはそれぞれ 1.0 [TW/cm²]、 $\Delta t = 1.0$ [a.u.]、 $\Delta r = 0.029$ [a.u.] そして $\Delta R = 0.034$ [a.u.] である。空間グリッドの総数は 256×256 である。図 7-9(a) に波束計算から求めた解離確率をレーザー周波数の関数として示す。実線 (破線) は H+OD (HO+D) チャンネルへの解離確率を表わしている。レーザー周波数 ω の関数として解離確率の山と谷が交互に現れており、H+OD (HO+D) チャンネルへの解離は、レーザー周波数 ω が約 7000、8000、10000、11500 [cm⁻¹] (9000、11000、14000 [cm⁻¹]) の時に優勢になっている。ポテンシャルの多次元性のために制御は完全ではないが、かなり選択的であることが分かる。レーザー周波数と最初の振動状態を適切に選ぶことによって、どちらのチャンネルへも望みのままに選択的に分子を解離させることが出来る。H+OD (HO+D) チャンネルで起こる完全反射の位置は、O-H (O-D) 結合の最小エネルギー経路に沿ってポテンシャルエネルギー曲面を切り出して得られる一次元のポテンシャルエネルギー曲線を用いて (7.14) 式を解くことによって大雑把にはあるが解析的に見積もることが出来る。O-H (O-D) チャンネルに対する振動状態を $v = 17$ ($v = 23$) とする。図 7-9(b) は、このようにして解析的に完全反射の起こる位置を見積もった結果を示している。実線 (破線) は H+OD (HO+D) チャンネル側の NT 型曲線交差における完全反射のエネルギー位置を表わしている。点線 (一点破線) は一光子分のエネルギーだけ上にシフトした O-H 結合の $v = 17$

(O-D 結合の $\nu = 23$) の振動固有状態を表わしている。従って実線 (破線) の丸は 145 番目の振動固有状態を初期状態として用意した場合に、H+OD (HO+D) チャンネル側の NT 型曲線交差で完全反射が起こるレーザー周波数の位置を示している。図 7-9 から分かるように、波束計算から求められた解離確率の窪みの位置は解析的に予測された完全反射の位置と良く一致している。例外は H+OD チャンネルにおける $\omega \sim 7200 \text{ cm}^{-1}$ の窪みと $\omega \sim 13500 \text{ cm}^{-1}$ のピークである。前者の窪みは浅くて高周波数側 ($\sim 7500 \text{ cm}^{-1}$) にシフトしており、後者のピークはほとんど消えてしまっている。これはポテンシャルエネルギー曲線のトポグラフィーのためであり、多次元の場合の難しさを表わしている。図 7-10 に励起電子状態上の波束のダイナミクスを示す。波束は各時刻ごとに実線で描かれている。破線はドレストされた基底電子状態と励起電子状態の間の交差シーム線を表わしている。図 7-10(a) はレーザー周波数が 9000 cm^{-1} のときの波束ダイナミクスであり、ほとんどの波束は HO+D チャンネルへ解離しているのが分かる。図 7-10(b) はレーザー周波数が 11500 cm^{-1} のときの波束ダイナミクスを表わしており、大分部の波束は H+OD チャンネルへ解離している。

以上の結果から実証されたように、二次元のポテンシャル系においても完全反射現象を利用した選択的解離の制御は実現可能である。この場合制御は一次元の場合のように完全ではないが、かなり選択的である。あるチャンネルへの解離が完全反射現象によって止められ、跳ね返された波束は基底電子状態を経由してモード結合によって反対側のチャンネルへ移動し、最終的にそのチャンネルへ解離する。二次元問題に対する解析理論は存在しないが、一次元理論を上で述べたように用いて適切な条件を大雑把に見積もることがある程度可能である。二次元の系における選択的制御のために好ましい条件は、基底電子状態のモードカップリングが平衡位置の周辺に局在していて、レーザー場によって作られる交差シームの領域では無視できるくらいに小さいことである。さもなければ、モード結合が完全反射条件を壊してしまう。言い換えると、最初の振動励起状態は交差シームの領域で一つのローカルモードの性質を持っている必要があり、図 7-8(a) のような "L" 字形の波動関数が望ましい。

我々の制御法は、励起電子状態のある解離チャンネルの側にポテンシャル障壁があつてそのチャンネルへの解離が起こらないような系にも適用することが出来る。そのようなポテンシャルモデル系として、前に使用したのと同じ二次元ポテンシャルを用意し、励起電子状態のポテンシャルを鞍点が HO+D チャンネルに位置するように少し変えた (図 7-11 を見よ)。文献 [17] に出ている励起電子状態ポテンシャル関数の一つの項、 $0.2443589 \times 10^2 \times (S_1 S_3^2 + S_1^2 S_3)$ を $0.1443589 \times 10^2 \times (S_1 S_3^2 + 0.8 S_2^2 S_3)$ に変えた。最初に用意する振動励起状態及び波束伝播の方法については、前の計算と同じである。図 7-12(a) に波束計算から求められた解離確率のレーザー周波数依存性を示す。実線 (破線) は H+OD (HO+D) チャンネルへの解離確率を示している。レーザー周波数が $\sim 10000 [\text{cm}^{-1}]$ 、 $\sim 12500 [\text{cm}^{-1}]$ 、 $\sim 17000 [\text{cm}^{-1}]$ あるいは

~ 19000 [cm^{-1}] の場合には、 $\text{H}+\text{OD}$ チャンネルへの解離が支配的に起こる。一方、レーザー周波数が ~ 9000 [cm^{-1}]、 ~ 11000 [cm^{-1}] あるいは ~ 13500 [cm^{-1}] の場合には、 $\text{HO}+\text{D}$ チャンネルへの解離が支配的になる。この結果から明らかに示されているように、制御はかなり選択的であり、レーザー周波数を適切に調節することによって、非解離チャンネルである $\text{HO}+\text{D}$ チャンネルへも選択的に解離させることが出来る。完全反射の位置を解析的に予測した結果を図 7-12(b) に示す。実線（破線）は $\text{H}+\text{OD}$ （ $\text{HO}+\text{D}$ ）チャンネル側の NT 型曲線交差における完全反射の位置を示しており、点線（一点破線）は一光子分のエネルギーだけ上にシフトした O-H 結合の $v=17$ （O-D 結合の $v=23$ ）の振動固有状態を表わしている。実線（破線）で書かれた丸は、今回用いた 145 番目の振動固有状態の場合に $\text{H}+\text{OD}$ （ $\text{HO}+\text{D}$ ）チャンネル側の NT 型曲線交差で起こる完全反射のレーザー周波数の位置を示している。図 7-12(a) の解離確率の窪みはこの解析的な予測と非常に良く一致していることが分かる。ところが、いくつかの窪み（ $\omega \sim 16000$ [cm^{-1}] 及び 18000 [cm^{-1}]) と $\omega \sim 15000$ [cm^{-1}] のところのピークは、多次元ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィーのために完全ではない。

CH_3SH は、励起状態の鞍点が CH_3+SH チャンネル側に位置していて C-S 結合の切断が起こらないようにしているという点において、上で述べたモデルに似ている [19]。実際にこの分子は通常の光解離では CH_3+SH チャンネルへ解離しないことが知られている。文献 [19] から入手したポテンシャルエネルギー曲面を用いて同様の二次元波束計算を行なった。最初の振動状態として S-H 結合のローカルモード $v=8$ に対応する基底電子状態の 123 番目の振動固有状態を用意した。図 7-13(a) は、S-H 結合の最小エネルギー経路に沿ってポテンシャルエネルギー曲面を切り出して得られる一次元のポテンシャルエネルギー曲線と S-H 結合の振動固有状態 $v=8$ に基づいて $\text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ チャンネル側の NT 型曲線交差で起こる完全反射の位置を解析的に予測した結果である。図 7-13(b) は、波束計算において 1 [ps] の間 $\text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ チャンネルへの解離フラックスを積分した値をレーザー周波数の関数として描いたものである。図 7-13(a) 中に記された丸の位置と図 7-13(b) の解離確率の窪みが良く一致していることが分かる。つまりこれらの窪みは $\text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ チャンネルで起こる完全反射のために現われている。これらの結果は、跳ね返された波束が基底状態を経由してモード結合の助けを借りてもう一方のチャンネル CH_3+SH へ解離することを示唆している。しかし、このモデルでは、基底電子状態の二つの結合の間にモード結合を考慮していないために、波束はモード間を乗り移ることが出来ず一つのモード $\text{CH}_3\text{S}-\text{H}$ に留まったままであり、 CH_3+SH チャンネルへの解離は起こらない。もし、二つの結合の間に適当なモード結合があれば、ここで示した制御法を用いることによって通常の方法では解離が起こらない CH_3+SH のチャンネルへ解離させることが出来ると思われる。

7.5 議論

この章では、定常レーザー場を用いて人工的にポテンシャル交差を誘起し完全反射現象を実現することによって、分子の光解離分岐を選択的に制御するための新しい方法を提案し、二つの解離チャンネルを持つ三原子分子に応用した。この制御法では、まず最初に適当な振動励起状態を用意する。次にレーザー周波数 ω の定常レーザー場を照射することによって、一光子分のエネルギー $\hbar\omega$ だけかさ上げされた束縛型の基底電子状態と二つのチャンネルを持つ解離型の励起電子状態との間に二つのNT型曲線交差を人工的に誘起する。ある解離チャンネル側のNT型曲線交差で完全反射が起こる場合には、その解離チャンネルのスイッチは閉じて、反対側の解離チャンネルへの解離が支配的に起こる。レーザー周波数を調節することによって、二つの解離チャンネルのうちのどちらか一方で完全反射条件を満たすようにすることが可能であり、解離のチャンネルを選択的に切り換えることが出来る。一次元モデルにおいてはこの制御法は完全であることが示された。二次元モデルにおいては、多次元性のために制御は完全ではないが、かなり選択的な解離が起こることが実証された。非解離チャンネルへの選択的な解離も可能であることが波束計算から確かめられた。また、定常レーザー場の代わりにゆっくりと時間変化するレーザーパルスを用いても制御の選択性が非常に良く保たれることも示された。この制御法の長所は以下のようにまとめられる：

- (1) 定常レーザー場で十分であり、レーザー周波数が調節されてさえいれば良い。
定常レーザー場の代わりにレーザーパルスを用いることも出来る。時間幅の長いパルスを用いる限り、我々の制御法はピーク強度やパルスの形に敏感ではなく、非常に安定して選択な解離を実現することが出来る。
- (2) 強いレーザー場は必ずしも必要ではない。また、この制御法はレーザー強度 I の揺らぎに対して敏感ではない。なぜなら、完全反射の位置は主にレーザー周波数に依存していて、レーザー強度にはほとんど依存しないからである。レーザー周波数に対する敏感度はレーザー強度が小さくなるにつれて小さくなる。これは、より小さな透熱カップリング、つまりより小さなレーザー強度に対しては完全反射の窪みの幅が広がるからである。
- (3) 励起電子状態にあるポテンシャル障壁のために通常の光解離の方法では解離が起こらないチャンネルへも我々の制御を用いて選択的に解離させることが可能である。
- (4) 一次元の半古典理論を用いて完全反射の位置を解析的に予測することが簡単であり、その解析から初期状態とレーザー周波数を適切に決めることが出来る。二次元モデルにおいても、最初の振動励起状態がレーザー場によって作られる交差シームの領域でローカルモードの性質を持っている場合には、つまりモー

ド結合が交差シームから遠く離れた場所に局在している場合には、一次元の半古典理論を用いて解析的に予測することが可能である。

一方、この方法の欠点は、特に次元数の多い系において制御の選択性がポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィーに対して非常に敏感であること、初期状態として振動励起状態を用意する必要があるということである。本質的ではないが実際の応用の際に考慮しなければならない別の問題は、遷移双極子モーメントの核間距離依存性である。また、変角運動や回転の影響を考慮に入れて現実的な多次元計算を進め、それらの運動が完全反射にどのような影響を及ぼすのかを調べる必要がある。

完全反射現象は文献 [12] に報告されているような別のポテンシャル交差の系でも起こり得るので、他の様々な分子過程の制御に使うことが出来ると思われる。

よく知られているように、ポテンシャル曲線の交差による非断熱遷移は分子の様々な動力学的過程において常に重要な役割を担っており、物理学、化学、更には生物学の様々な分野において状態変化の非常に基本的なメカニズムとなっている [1,2]。何度も述べているようにレーザー場中での分子過程もまた、非常に重要な非断熱遷移の一つである。レーザー場によってフロケ状態のポテンシャル曲線交差が誘起され、そこで非断熱遷移が引き起こされる。レーザー周波数や強度を適切に選ぶことによって、任意の形の曲線交差を人工的に作り出し、そこでの非断熱遷移及び干渉を操作することが出来る。このことは、レーザーを用いて分子の動力学的過程を制御する際の最も重要な特徴の一つである。

参考文献

- [1] H. Nakamura, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996), p.473.
- [2] H. Nakamura and C. Zhu, *Comments At. Mol. Phys.* **32**, 249 (1996).
- [3] C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127 (2001).
- [4] C. Zhu and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **97**, 1892 (1992), *ibid* **97**, 8497 (1992), *ibid* **98**, 6208 (1993), *ibid* **101**, 4855 (1994), *ibid* **101**, 10630 (1994), *ibid* **102**, 7448 (1995), *ibid* **107**, 7839 (1997).
- [5] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, 1993).
- [6] A. Laubereau and W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 607 (1978).
- [7] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, and K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).
- [8] H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **97**, 256 (1992).
- [9] S. Nanbu, H. Nakamura, and F. O. Goodman, *J. Chem. Phys.* **107**, 5445 (1997).
- [10] A. Vardi and M. Shapiro, *Phys. Rev. A* **58**, 1352 (1998).
- [11] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [12] L. Pichl, H. Nakamura, and J. Horacek, *J. Chem. Phys.* **113**, 906 (2000).
- [13] C. Leforestier, R. H. Besseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [14] Á. Vibók and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **96**, 7615 (1992).
- [15] J. R. Reimers and R. O. Watts, *Mol. Phys.* **52**, 357 (1984).
- [16] V. Staemmler and A. Palma, *Chem. Phys.* **93**, 63 (1985).
- [17] V. Engel, R. Shinke, and V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **88**, 129 (1988).
- [18] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [19] J. E. Stevens, H. W. Jang, L. J. Butler, and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **102**, 7059 (1995).

Figure captions

図 7-1 (a) 非断熱トンネル (NT; Nonadiabatic tunnel) 型のポテンシャル曲線交差の概念図。実線 (点線) : 断熱 (透熱) ポテンシャル曲線。破線 : 透熱カップリング。 $x \leq x_0$ 及び $x \geq x_1$ の領域ではポテンシャルは水平であると仮定している。(b) 図 7-1(a) のポテンシャルに対する透過確率のエネルギー依存性。

図 7-2 制御で用いる一次元のポテンシャルモデル。実線 : 基底電子状態 $V_1(r)$ 、点線 : 励起電子状態 $V_2(r)$ 。二つの丸は励起電子状態と一光子分のエネルギーだけ上にシフトした基底電子状態 (破線) の間で作られる NT 型のポテンシャル曲線交差を表わしている。 $V_1(r)$ の 14 番目 ($v = 13$) の振動固有状態 (細い実線) 及びそのドレスト状態 (細い破線) が描かれている。

図 7-3 二つの NT 型ポテンシャル交差がある場合の概念図。左 (右) 側のユニットを I (II) とする。実線 (点線) : 断熱 (透熱) ポテンシャル曲線。 $x \leq x_0^I$ 、 $x_1^I \leq x \leq x_0^{II}$ 及び $x \geq x_1^{II}$ の領域のポテンシャルは水平であると仮定している。真ん中のポテンシャル障壁は十分に高いので、そこでのトンネルは無視することが出来る。

図 7-4 (a) 完全反射が起こる位置を解析的に予測した結果。実線 (破線) : 左側 (右側) の NT 型曲線交差で起こる完全反射の位置。点線 : 一光子分のエネルギーだけ上にシフトした $V_1(r)$ の 14 番目の振動固有状態。実線 (破線) の丸は、初期状態が $V_1(r)$ の 14 番目の振動固有状態の時に左側 (右側) の NT 型曲線交差で完全反射が起こるレーザー周波数の位置を示している。(b) 波束計算から得られた解離確率のレーザー周波数依存性。実線 : 左側のチャンネル (A+BC) への解離確率、破線 : 右側のチャンネル (AB+C) への解離確率、点線 : 全解離確率。

図 7-5 レーザー周波数が (a) $31000 \text{ [cm}^{-1}]$ 及び (b) $35000 \text{ [cm}^{-1}]$ の場合の波束ダイナミクスの時間変化。上 (下) 側は励起 (基底) 電子状態の核波束ダイナミクス (実線) を表わしている。点線 (破線) は上 (下) 側の断熱ポテンシャル曲線を示している。

図 7-6 定常レーザー場の代わりに tanh 型パルスを用いた場合の波束計算結果。レーザー周波数は $31000 \text{ [cm}^{-1}]$ に固定されている。実線 : 左側のチャンネル A+BC へ解離する成分の分岐比、点線 : 全解離確率。(a) ピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2]$ に、 $\beta_e = 0.2 \text{ [fs}^{-1}]$ に固定して、パルスの半値全幅 (FWHM) を変えた場合の振る舞い。(b) FWHM を 1400 [fs] に、 $\beta_e = 0.1 \text{ [fs}^{-1}]$ に固定して、ピーク強度を変えた場合の振る舞い。(c) ピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2]$ に、FWHM を 1400 [fs] に固定して、 β_e を変えた場合の振る舞い。

図 7-7 定常レーザー場の代わりに sech 型パルスを用いた場合の波束計算結果。レーザー周波数は $31000 \text{ [cm}^{-1}]$ に固定されている。実線:左側のチャンネル A+BC へ解離する成分の分岐比、点線:全解離確率。(a) ピーク強度を $1.0 \text{ [TW/cm}^2]$ に固定して FWHM を変えた場合の振る舞い。(b) FWHM を $1053.6 \text{ [fs]} (\beta_e = 0.0025 \text{ [fs}^{-1}])$ に固定してピーク強度を変えた場合の振る舞い。

図 7-8 (a) HOD の基底電子状態の等高線図 (点線)。等高線の間隔は $8500 \text{ [cm}^{-1}]$ である。145 番目の振動固有状態を重ねて図示している (実線)。(b) HOD の励起電子状態の等高線図。等高線の間隔は $5000 \text{ [cm}^{-1}]$ である。

図 7-9 (a) 波束計算から得られた、HOD の 145 番目の振動固有状態を初期状態とした時の解離確率のレーザー周波数依存性。実線 (破線): H+OD (HO+D) チャンネルへの解離確率。点線: 全解離確率。(b) 完全反射が起こる位置を解析的に予測した結果。実線 (破線): H+OD (HO+D) チャンネル側の NT 型ポテンシャル交差で起こる完全反射の位置。点線 (一点破線): O-H 結合の $v = 17$ (O-D 結合の $v = 23$) の振動固有状態。実線 (破線) の丸は 145 番目の振動固有状態を初期状態として用意した時の H+OD (HO+D) 側の NT 型ポテンシャル交差で起こる完全反射の位置を示している。

図 7-10 レーザー周波数が (a) $9000 \text{ [cm}^{-1}]$ 及び (b) $11500 \text{ [cm}^{-1}]$ の場合の励起状態の核波束の時間変化 (波束の等高線を実線で示す)。励起電子状態ポテンシャルの等高線図を重ねて図示している (点線)。破線はレーザー場によって誘起される交差シームを表わしている。

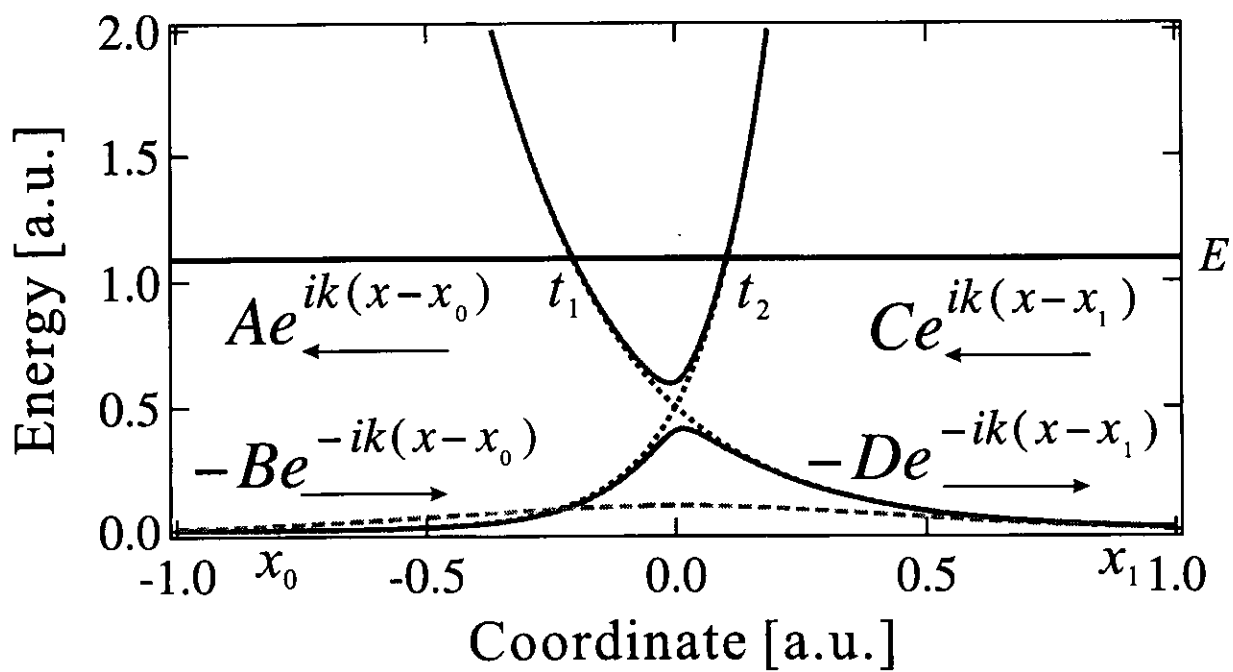
図 7-11 HOD の励起電子状態の鞍点をずらして変形したポテンシャルの等高線図。鞍点が HO+D チャンネル側に位置している。等高線の間隔は $5000 \text{ [cm}^{-1}]$ である。

図 7-12 (a) 波束計算から得られた、HOD の 145 番目の振動固有状態を初期状態とした時の解離確率のレーザー周波数依存性。実線 (破線): H+OD (HO+D) チャンネルへの解離確率。点線: 全解離確率。(b) 完全反射の位置を解析的に予測した結果。実線 (破線): H+OD (HO+D) チャンネル側の NT 型ポテンシャル交差で起こる完全反射の位置。点線 (一点破線): O-H 結合の $v = 17$ (O-D 結合の $v = 23$) の振動固有状態。実線 (破線) の丸は 145 番目の振動固有状態を初期状態として用意した場合に H+OD (HO+D) チャンネル側での NT 型曲線交差で起こる完全反射の位置を表わしている。

図 7-13 (a) CH_3SH の二次元ポテンシャルモデルにおいて完全反射の位置を解析的に予測した結果。実線: $\text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ チャンネル側の NT 型ポテンシャル交差で起こる完全反射の位置。点線: S-H 結合の $v = 8$ の振動固有状態 (一光子分の

エネルギーだけ上にシフトしている)。実線の丸は123番目の振動固有状態を初期状態とした時に $\text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ チャンネル側の NT 型ポテンシャル曲線交差で起こる完全反射の位置を示している。(b) 波束計算から得られた、123 番目の振動固有状態を初期状態とした時の $\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}+\text{H}$ に対する解離確率のレーザー周波数依存性。

(a)



(b)

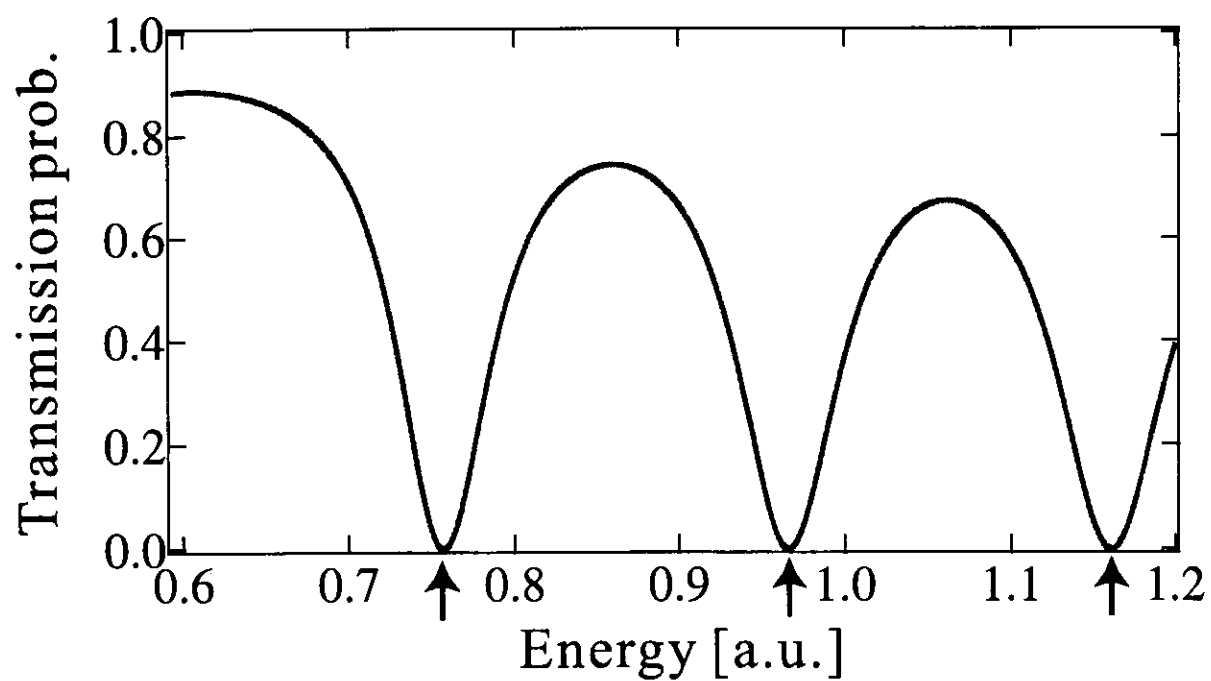


图7-1

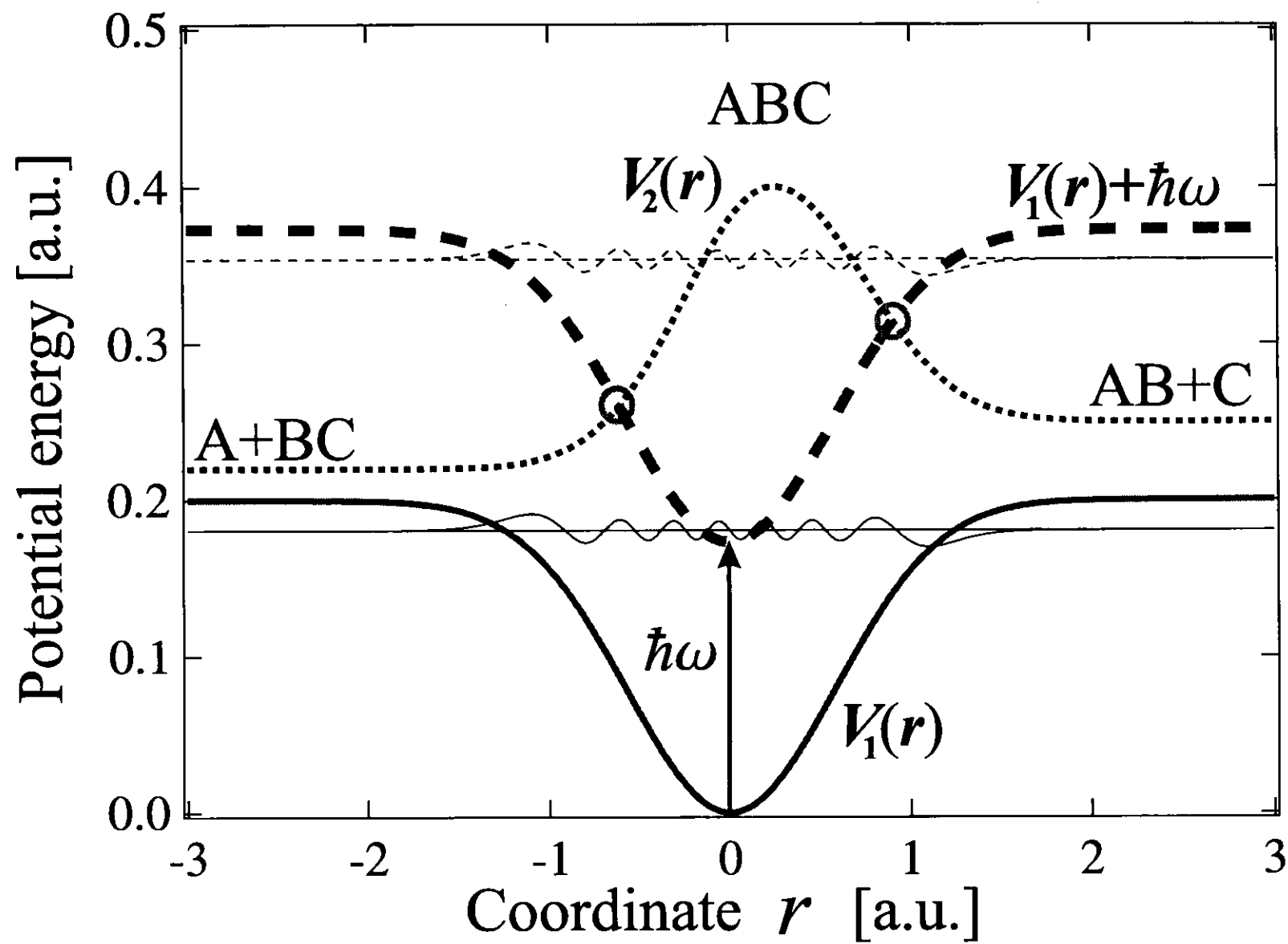


图7-2

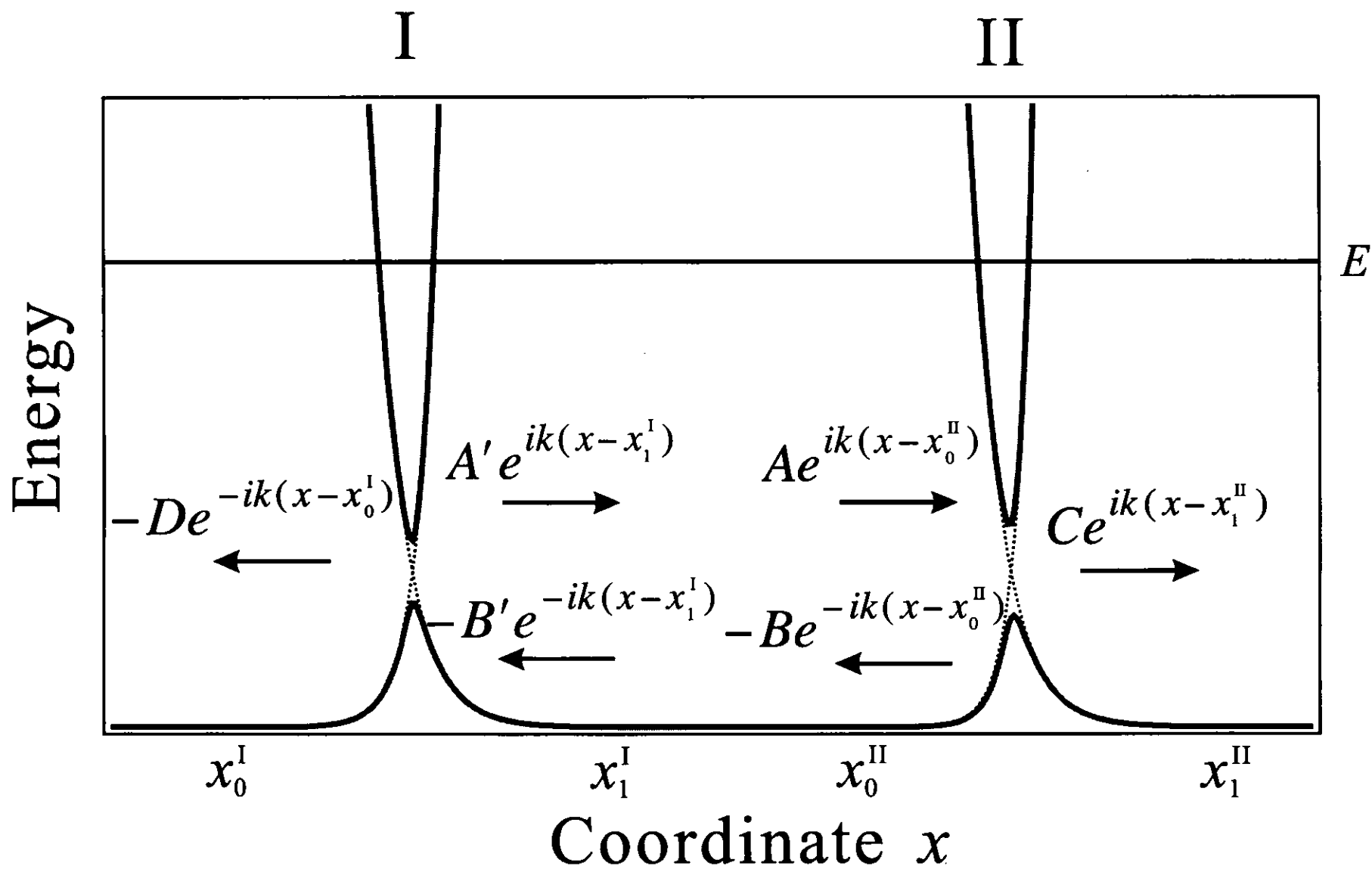


图7-3

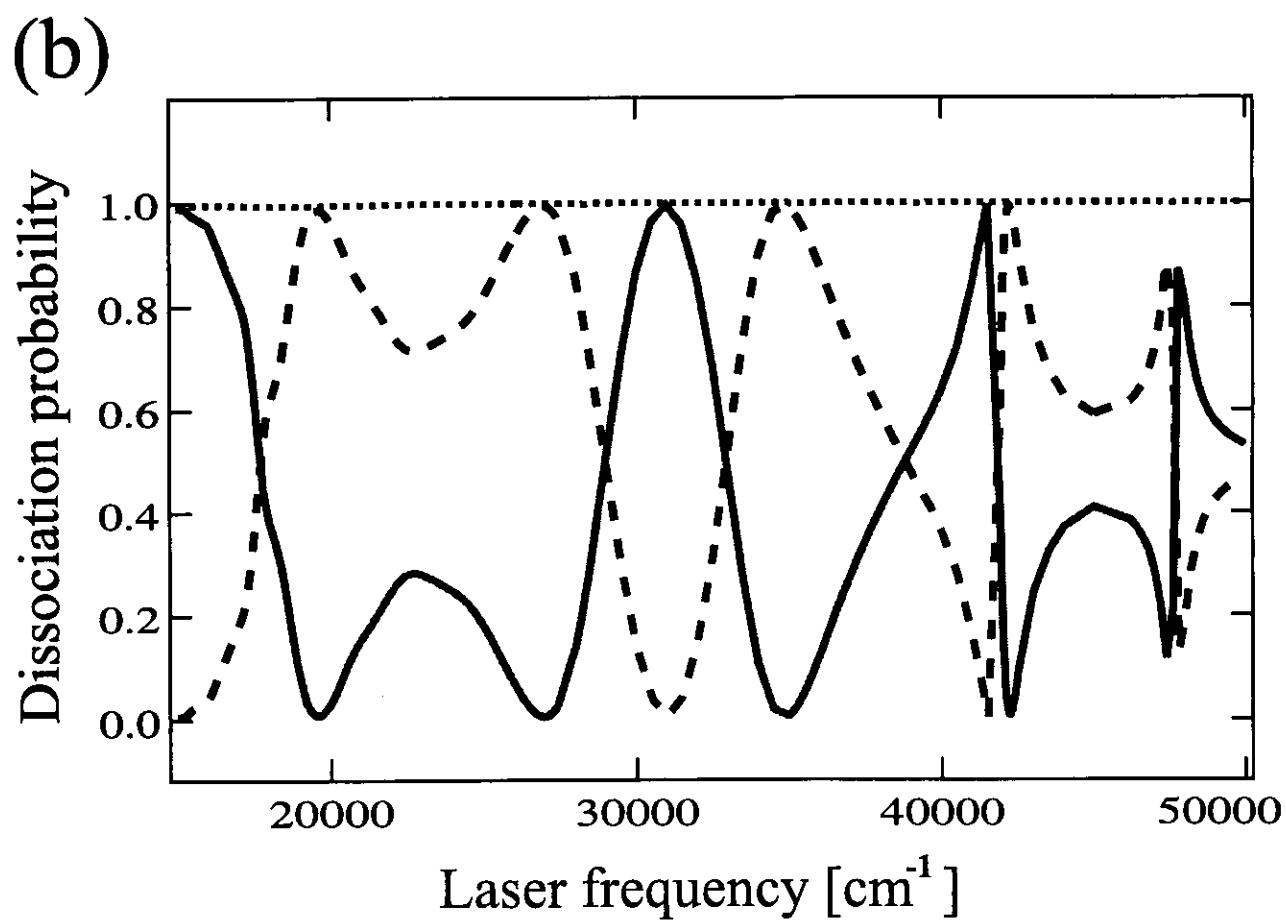
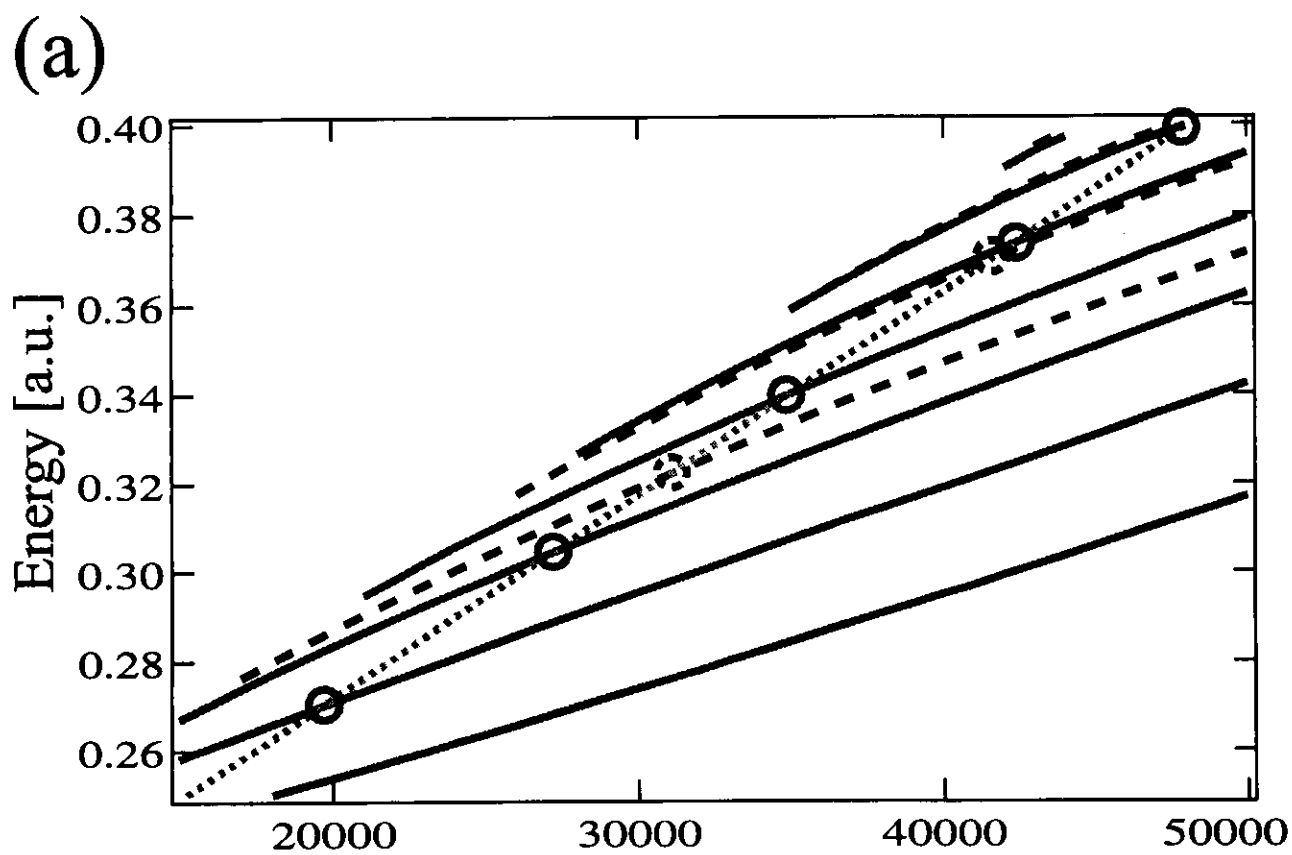


图 7-4

(a)

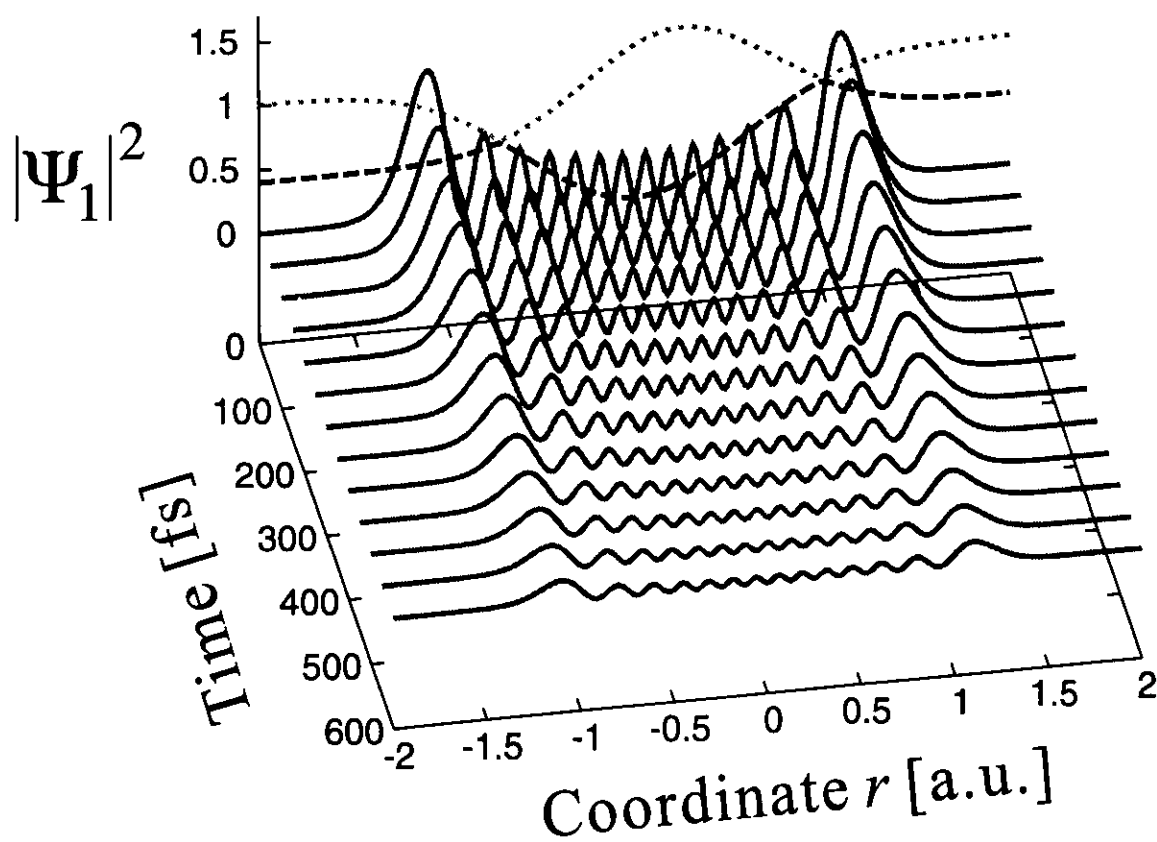
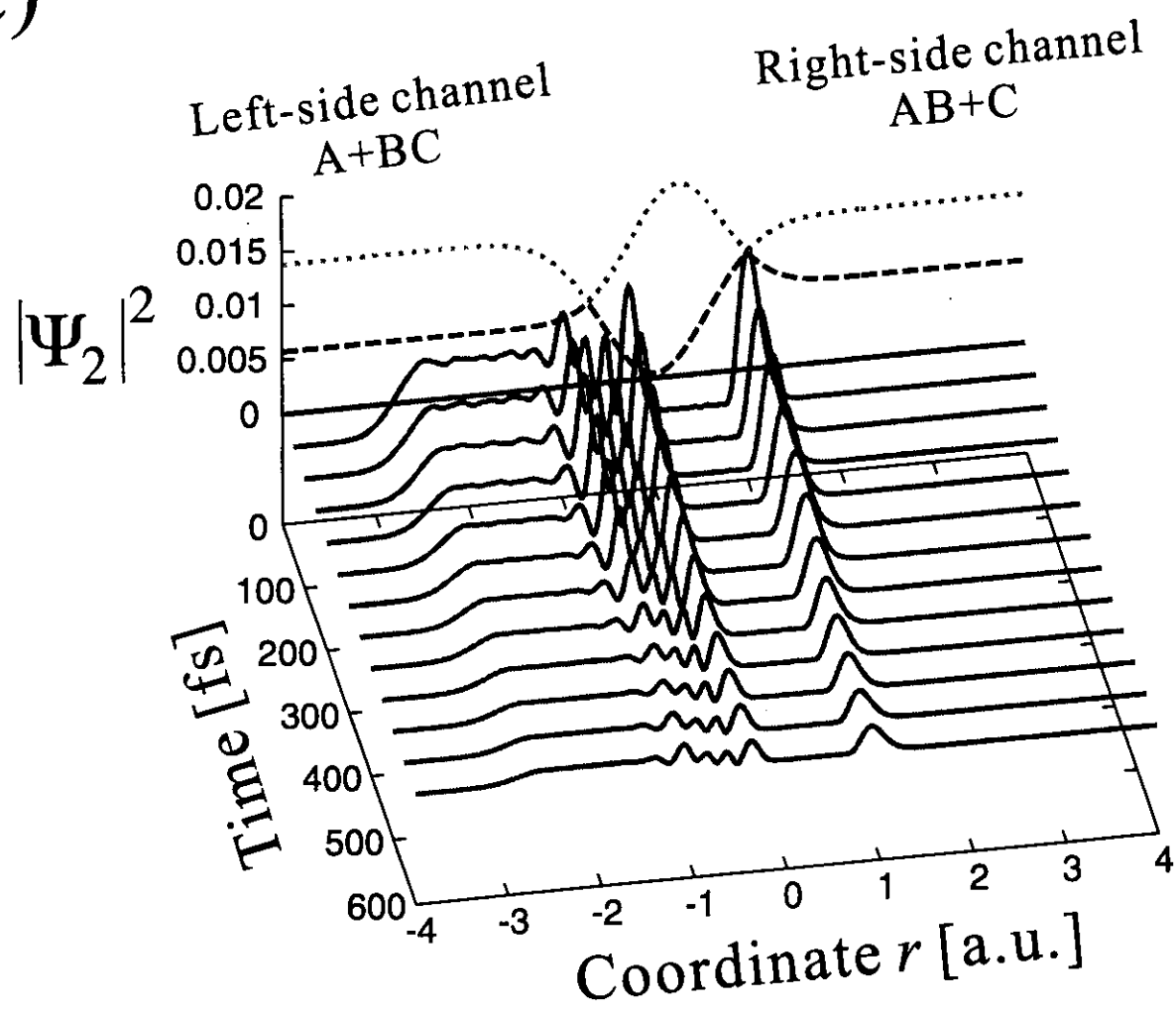


图7-5

(b)

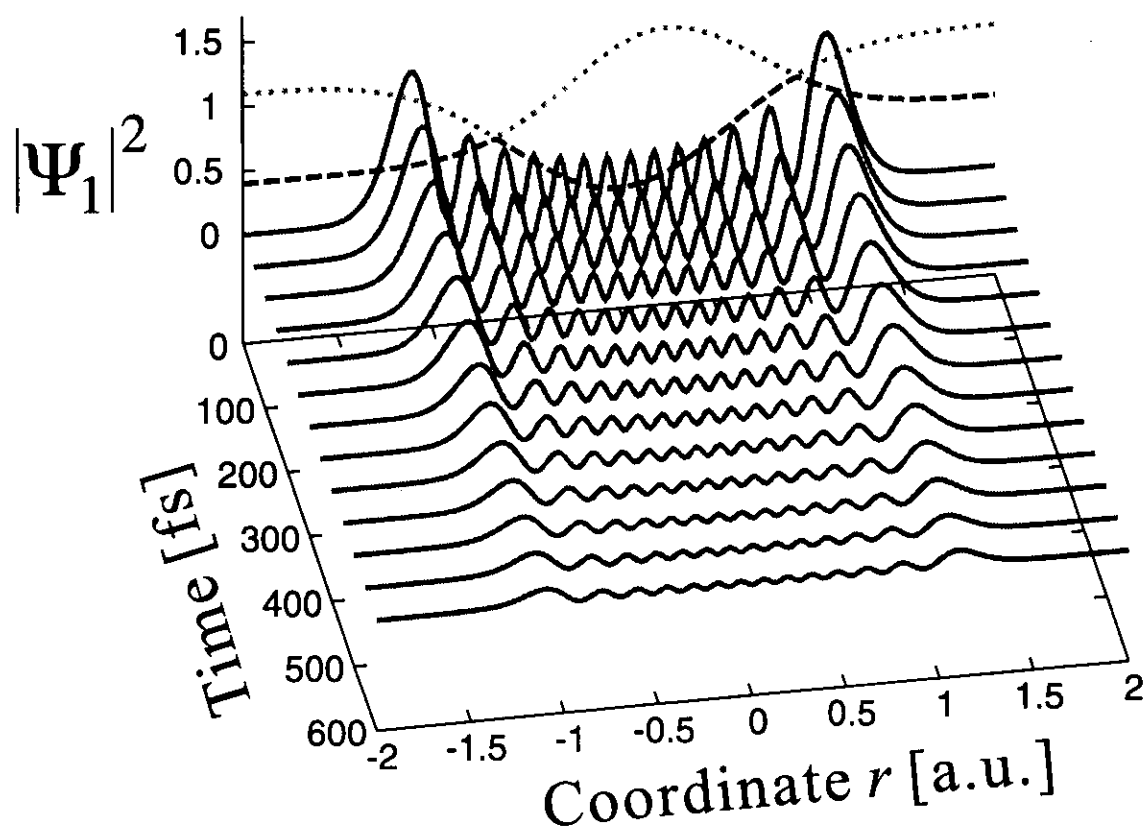
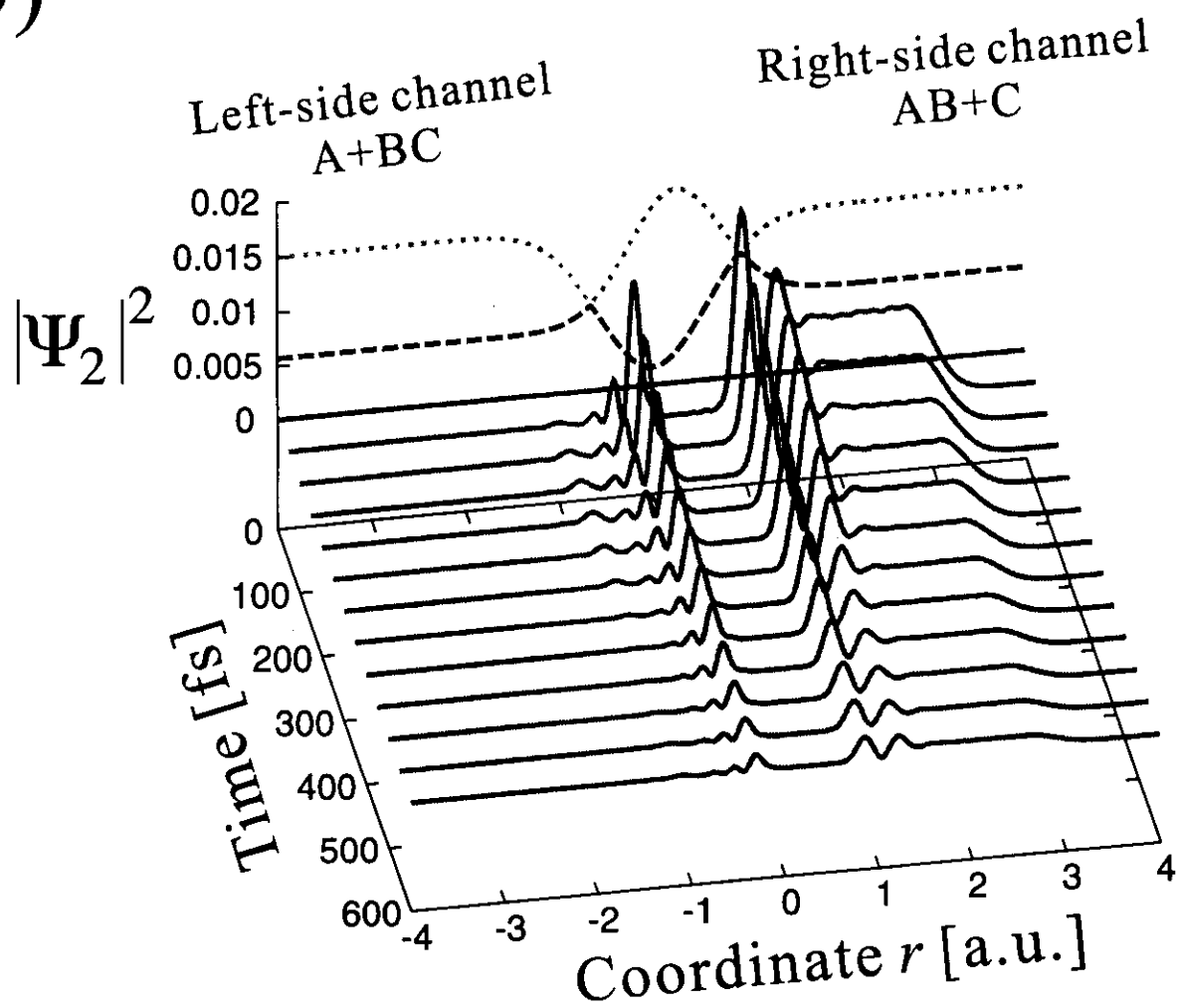


图7-5

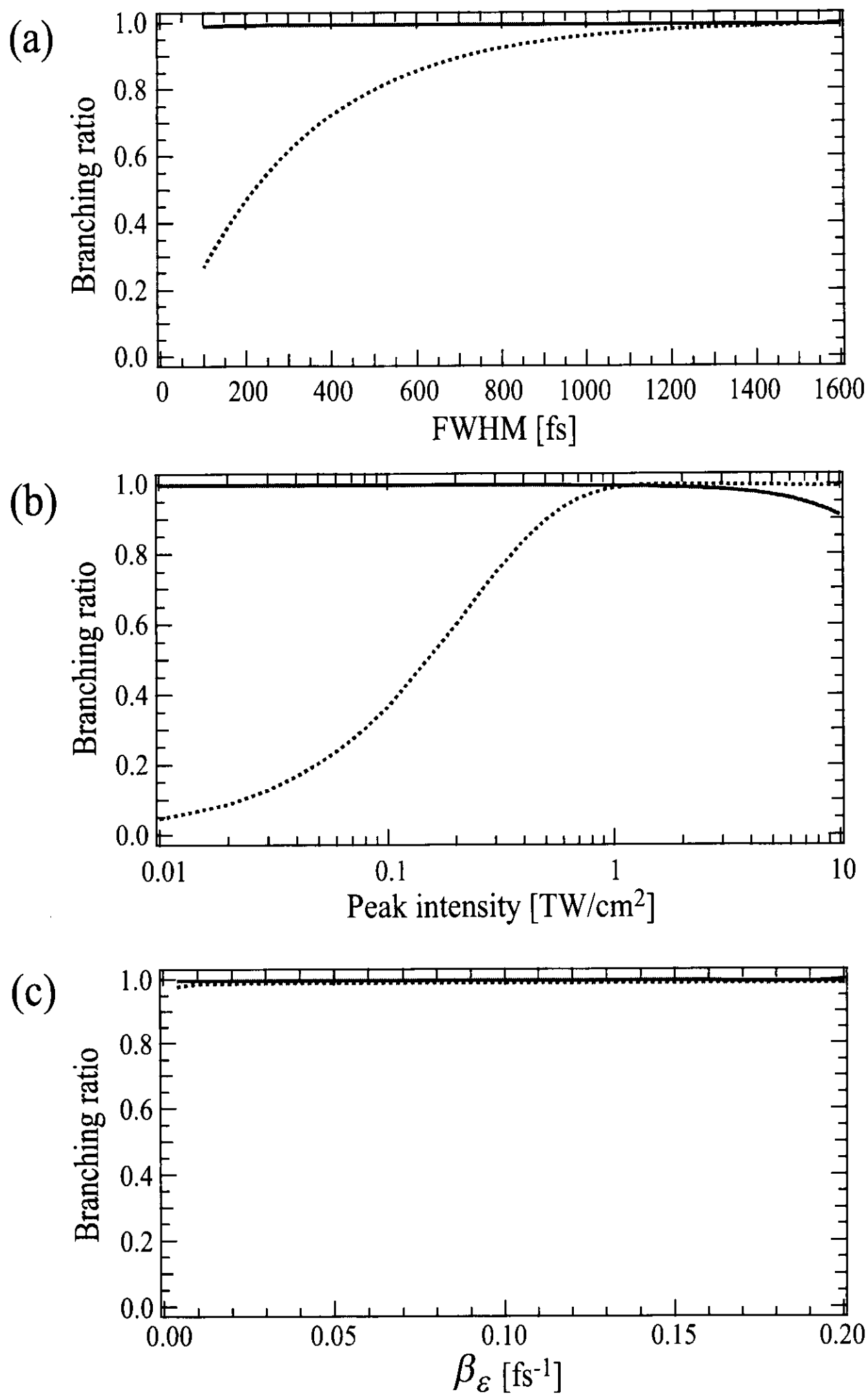
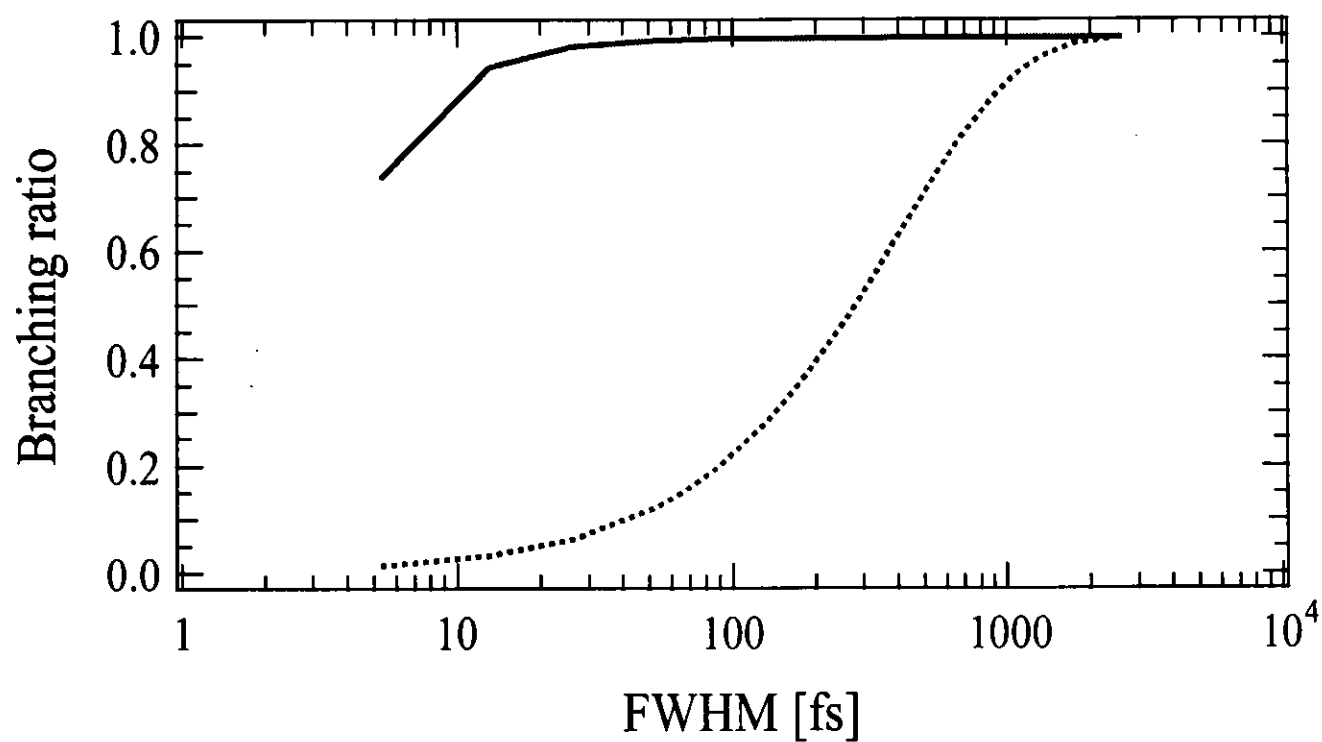


图7-6

(a)



(b)

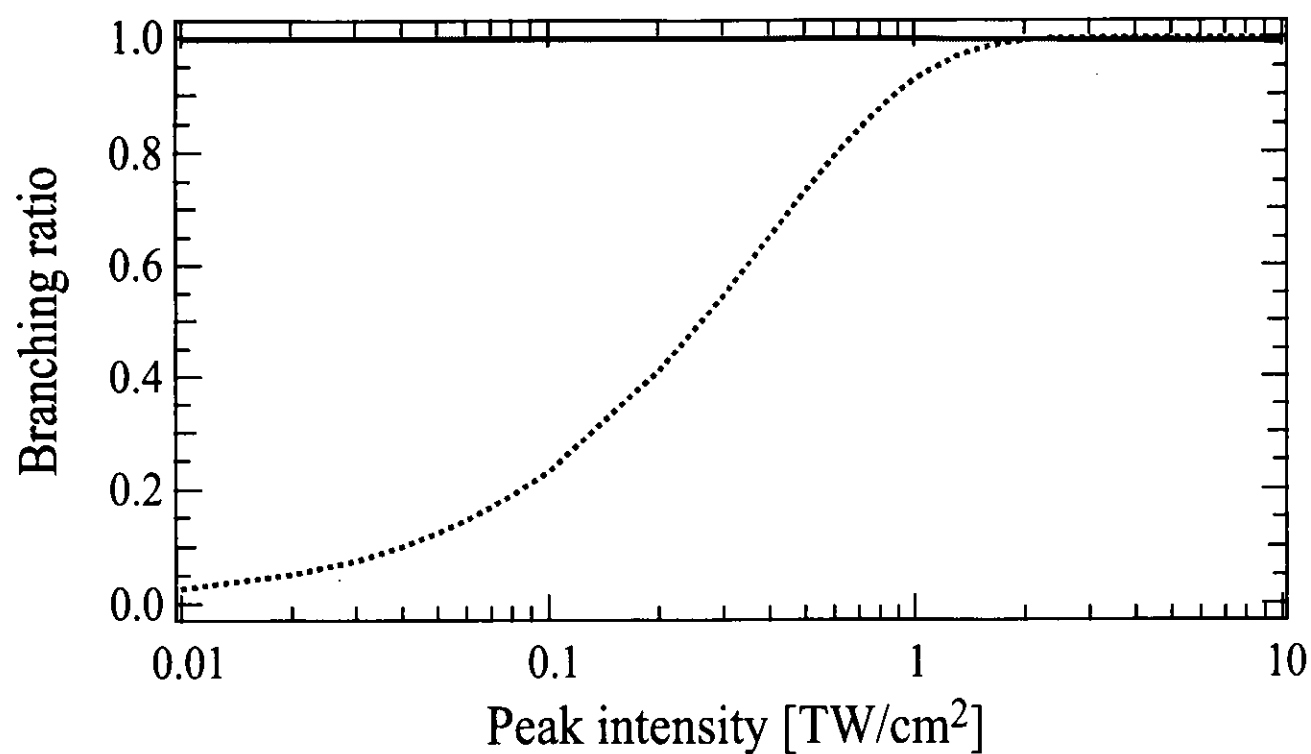
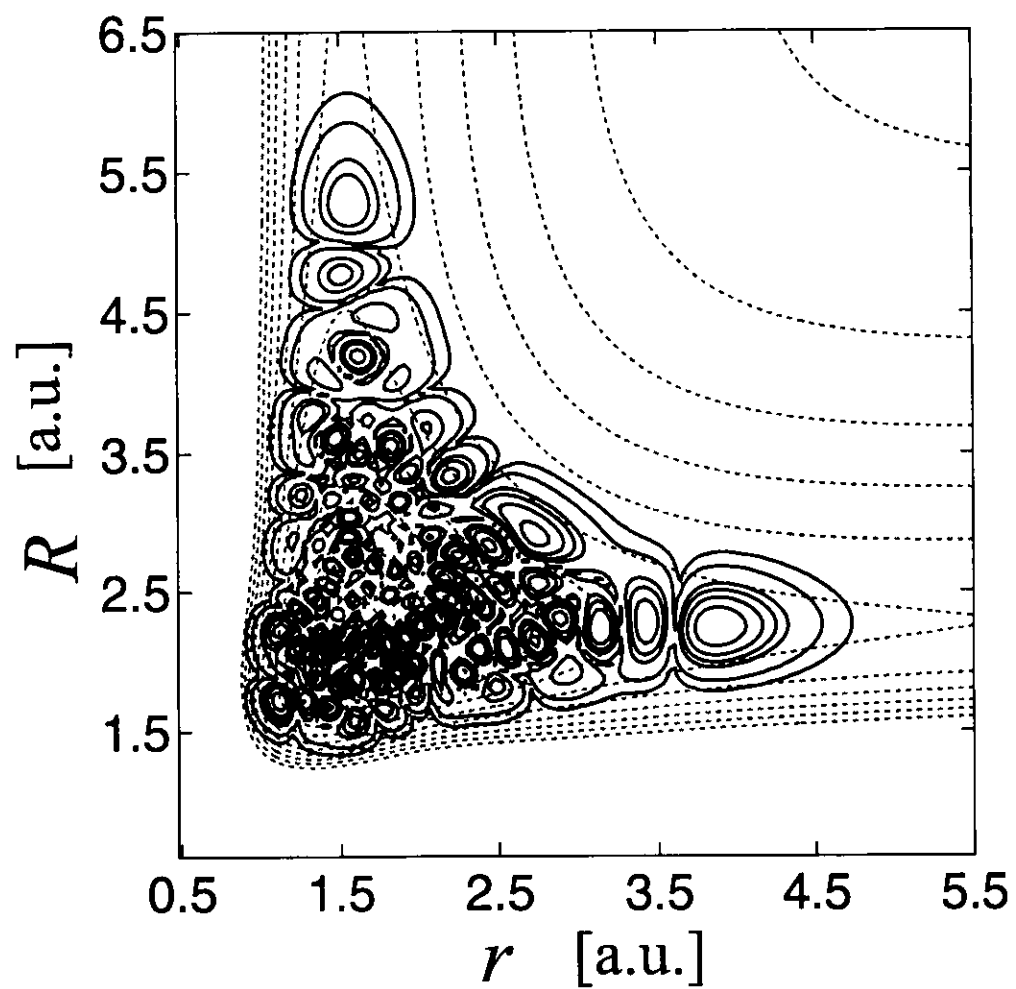
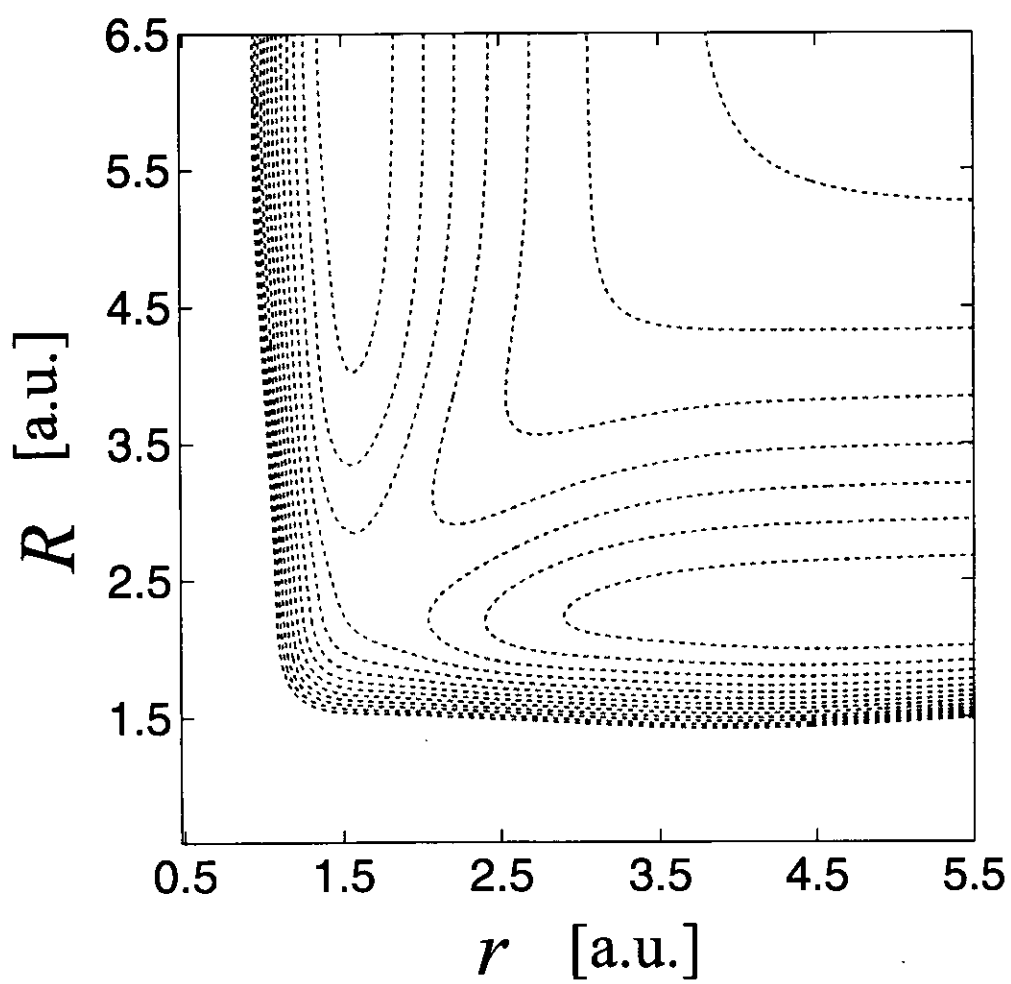


图7-7

(a)



(b)



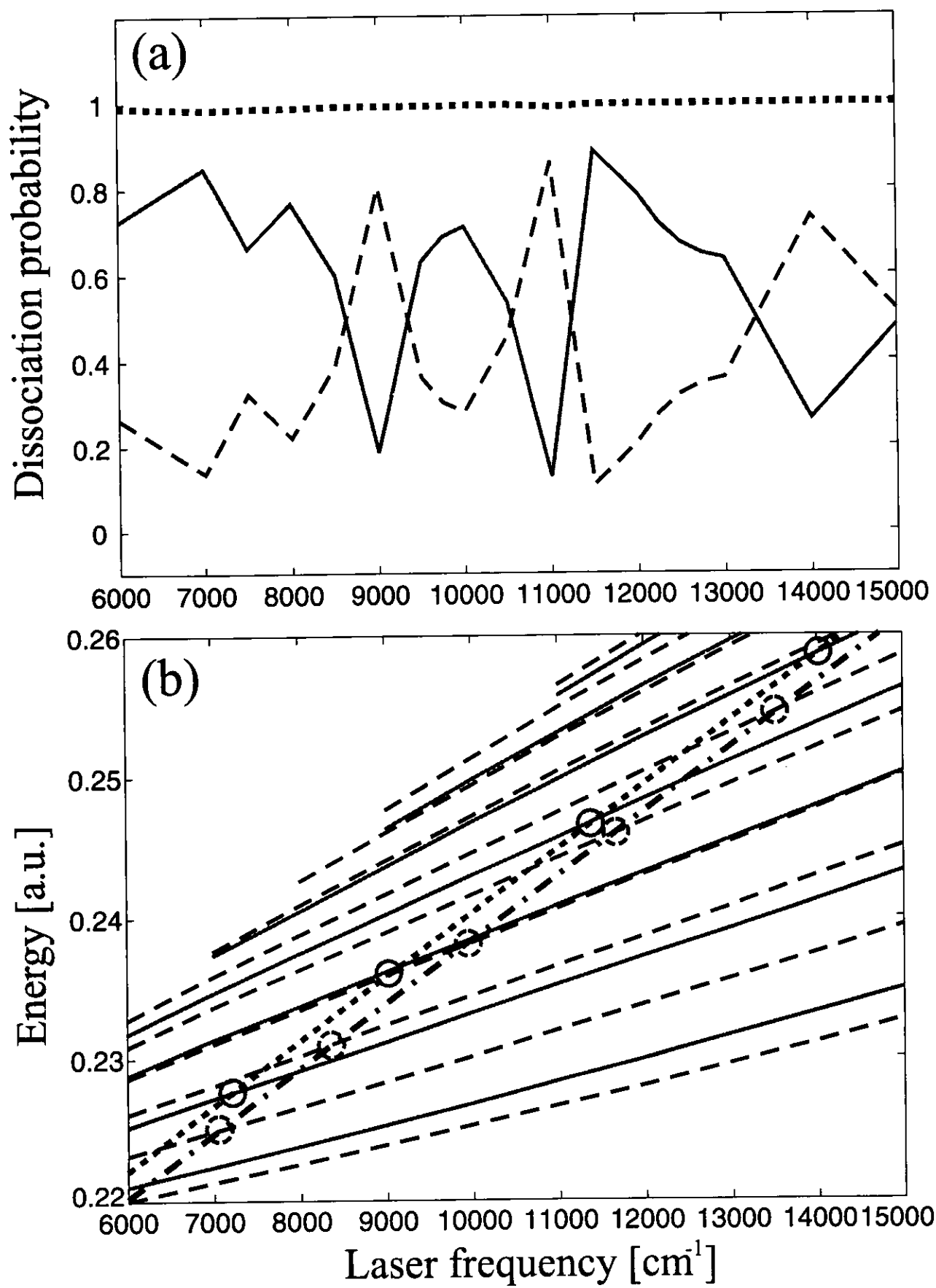


图7-9

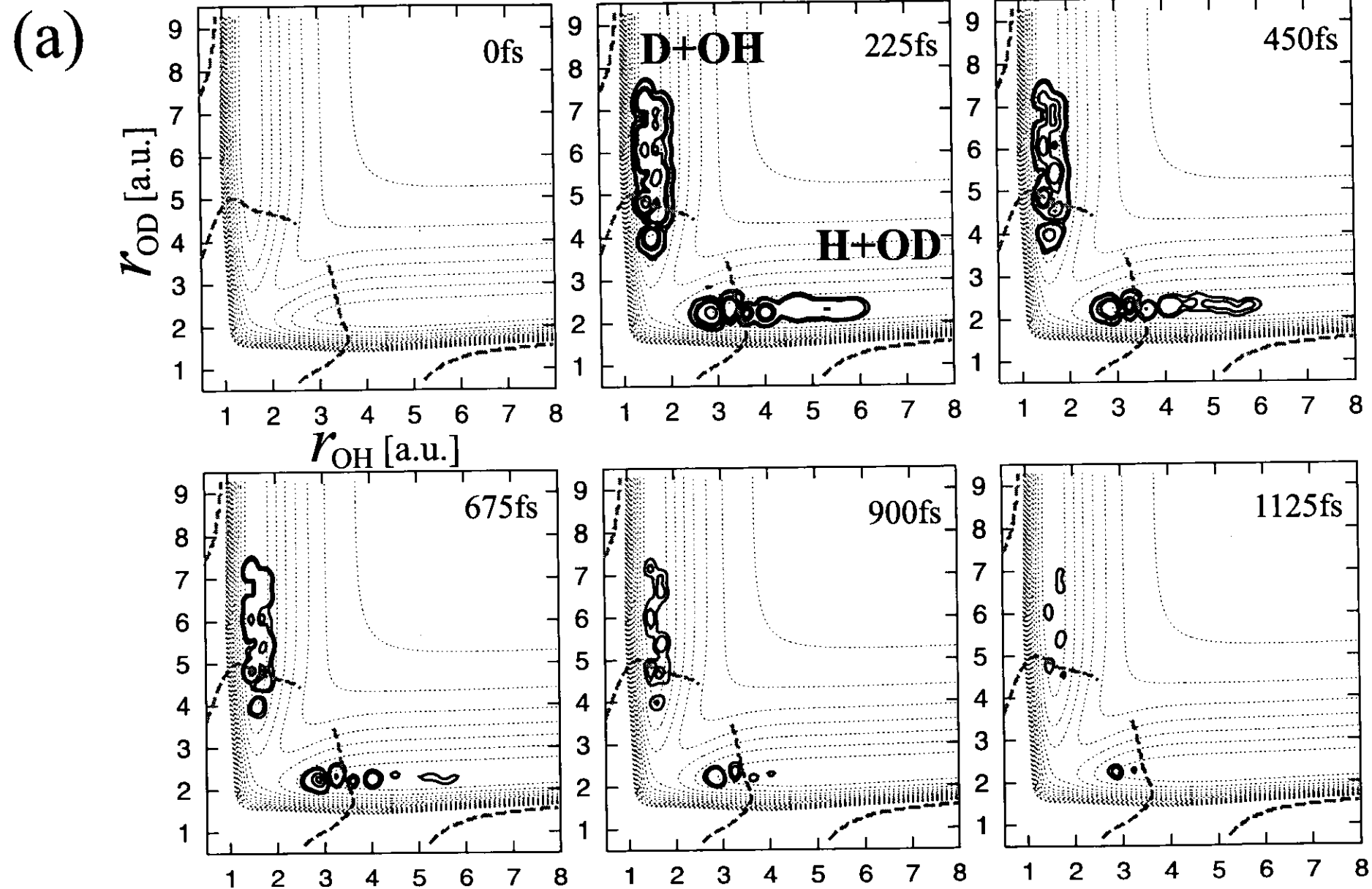


图7-10

(b)

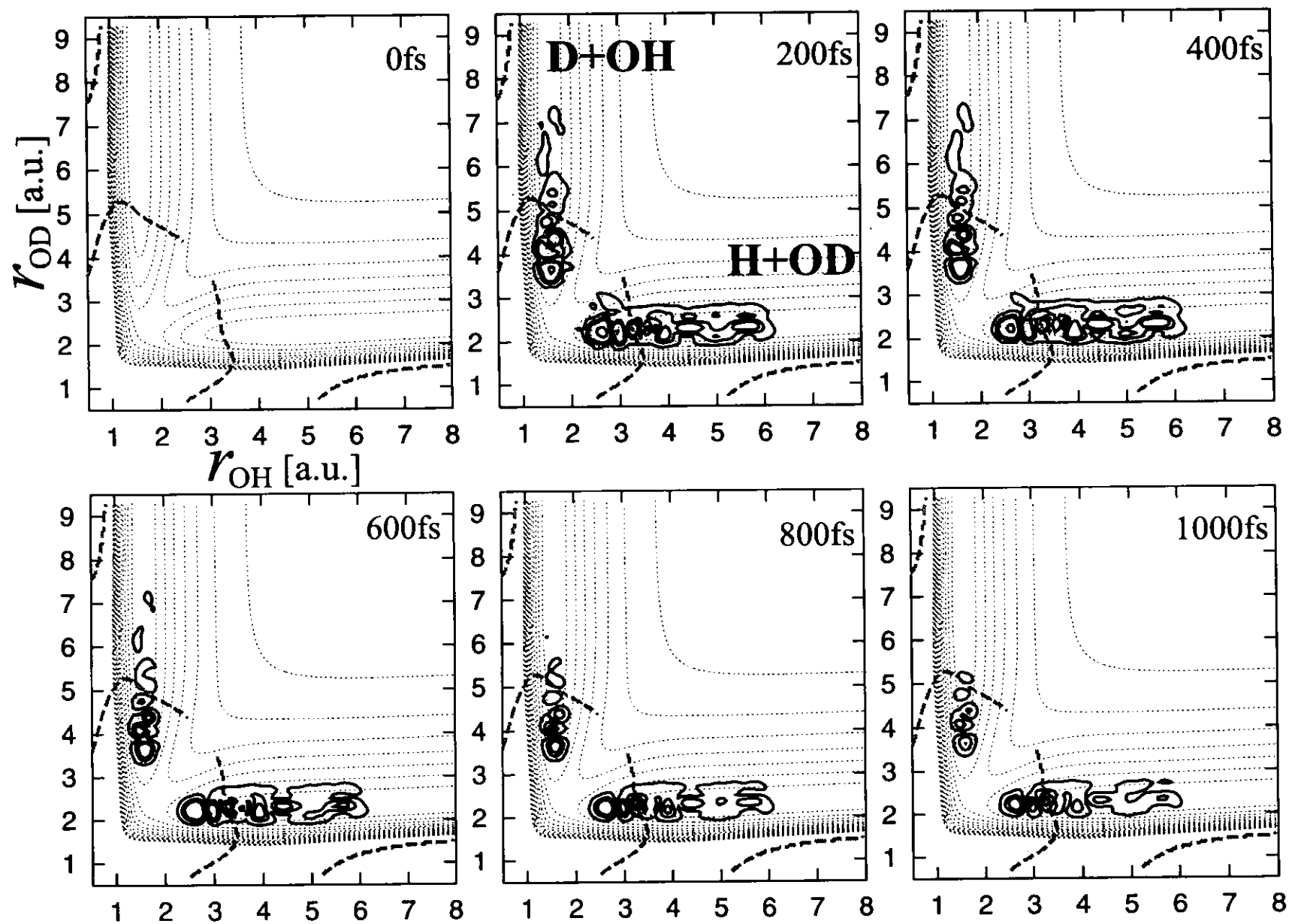


图7-10

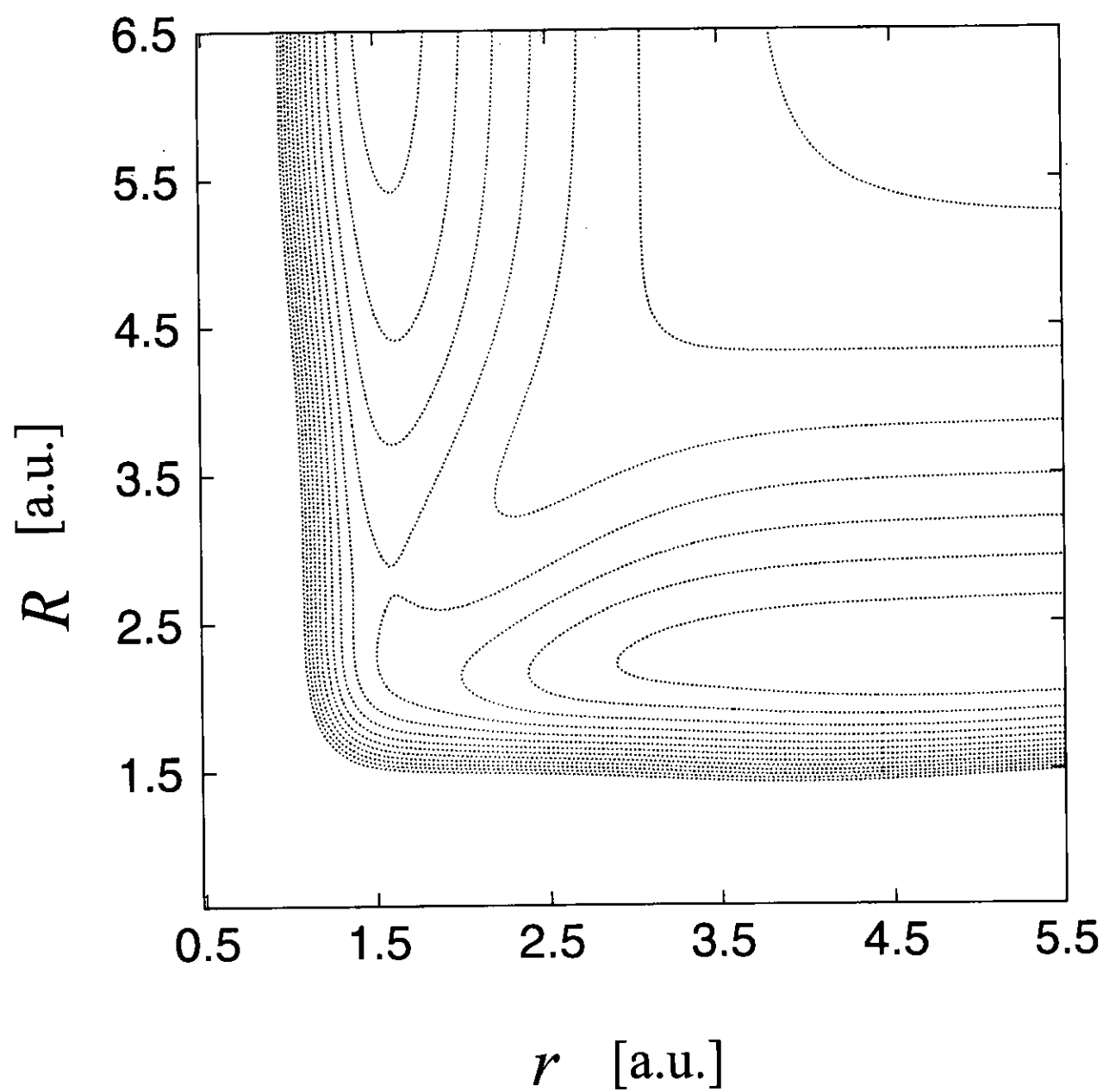


図7-11

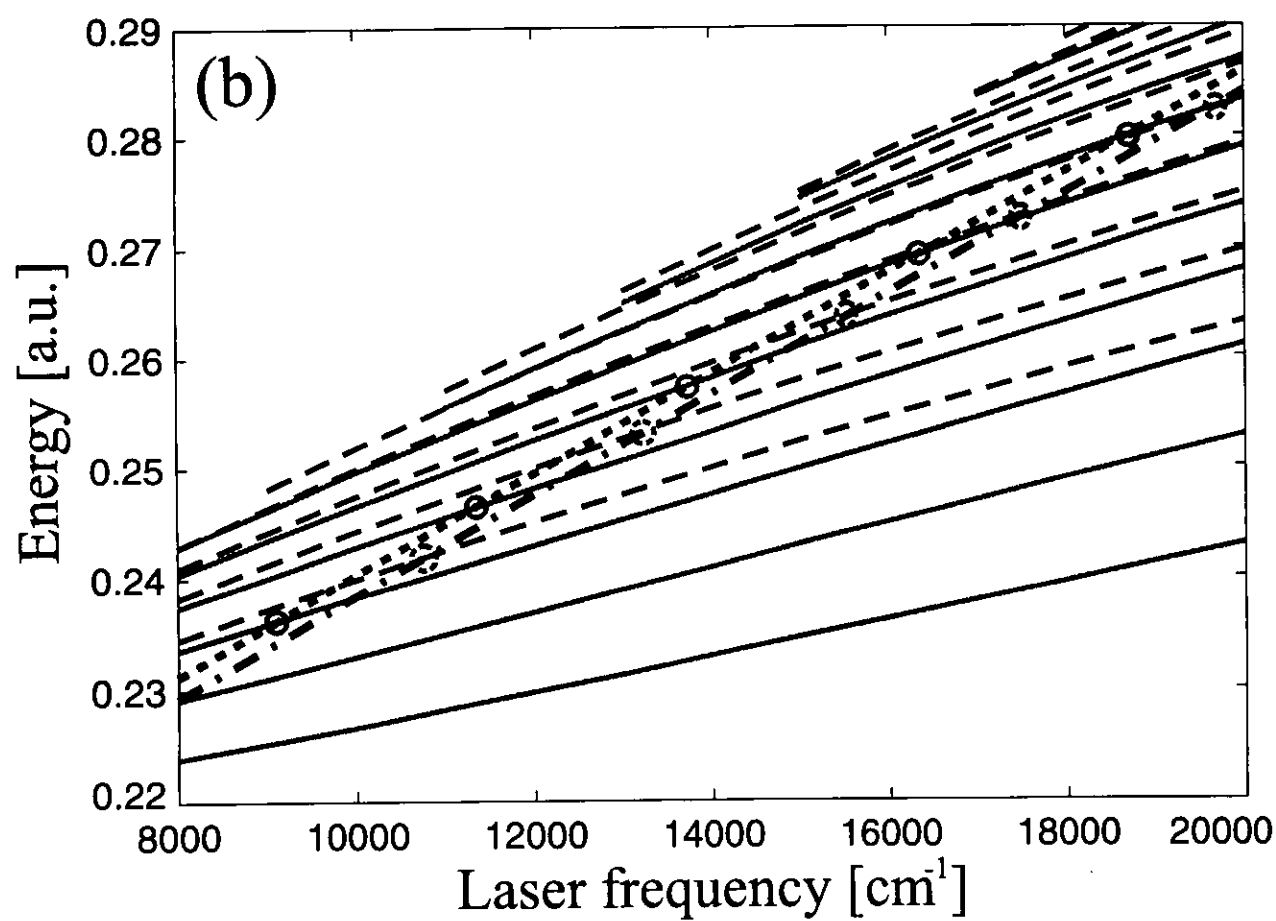
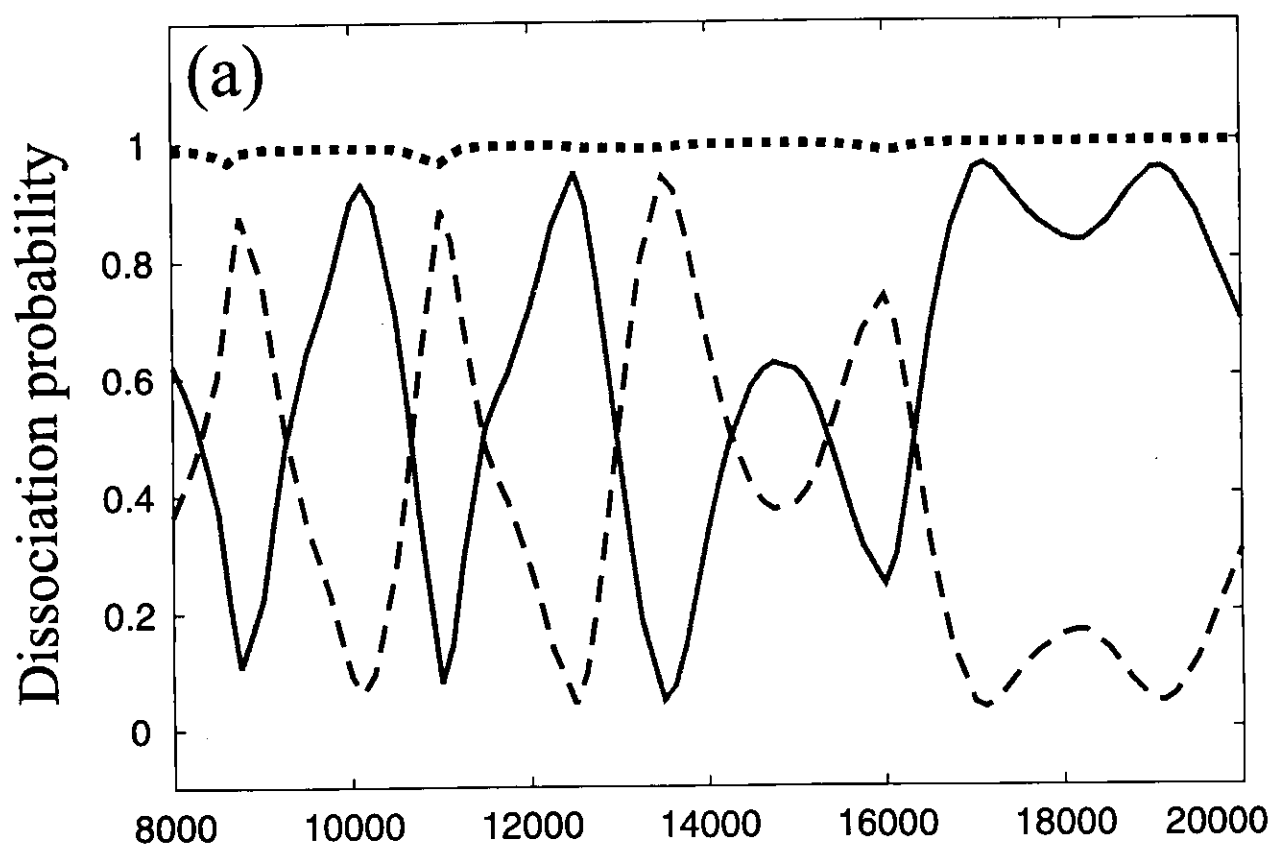


图7-12

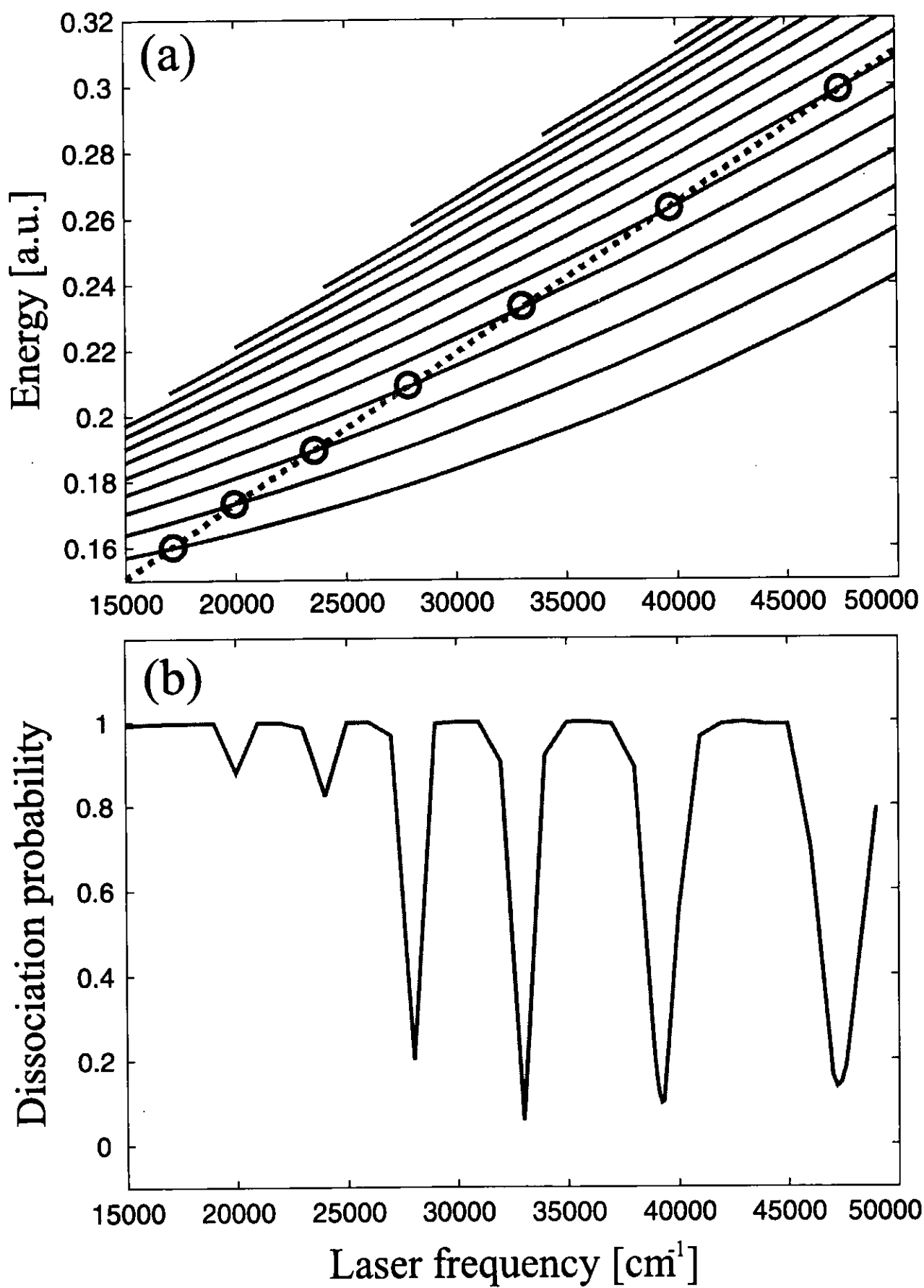


图7-13

8 定常レーザー場による分子過程の制御II

一 非断熱解離過程の選択的制御

8.1 導入

ここでは、二つの解離性ポテンシャルエネルギー曲線がある核間距離で透熱的に強く結合していて解離過程が断熱的に進行する場合に、そこで起こる非断熱解離過程を選択的に制御する方法を提案する。前章では、定常レーザー場を分子に照射してNT型のポテンシャル曲線交差を人工的に作り出し、そこで起こる完全反射現象を上手く利用して選択的に光解離分岐を制御する方法を提案した。この章でも定常レーザー場を照射して人工的にポテンシャル曲線交差を誘起し、そこで起こる非断熱遷移を上手く利用した制御を行なう。但し、今回はLandau-Zener (LZ) 型の非断熱遷移 [1-4] を利用する。

7章で議論したような光解離反応は一つの励起電子状態を経由して起こる最も簡単な素過程の一つである。ところがよく知られているように、実際には多くの光解離過程が二つあるいはそれ以上の電子状態を経由して起こる [5]。図8-1に二つの解離型電子状態が関与する一般的な光解離の概念図を示す。分子は光子を吸収して基底電子状態から双極子許容の励起電子状態へ励起する。その励起電子状態はある核間距離 R_X において別の励起電子状態と透熱的に強く結合している。パンプパルスだけを用いる通常の光解離では、二つの解離チャンネルの間の分岐比は擬交差 R_X における非断熱遷移確率 p によって決定されてしまい、その比を自由に制御することは出来ない。従って選択的な解離を実現するためには、複数のレーザーパルス（パンプパルスと制御パルス）や、もっと複雑な波形のパルスを用いる必要があり、様々な制御法が他の研究グループによって提案されている（8.3節を参照）。

我々の制御法では、パンプパルスと定常制御レーザーの二種類のレーザーを用いる。まず、パンプパルスによって二つの解離性ポテンシャルエネルギー曲線のどちらか一方へ励起して波束を生成する。そして、定常レーザー場を照射することによって、元々の解離性ポテンシャルエネルギー曲線（図8-2の実線）とそのフロケ状態（一光子のエネルギーだけシフトした状態、図8-2の点線）との間に二箇所のLZ型ポテンシャル曲線交差（図8-2中の四角印）を人工的に作る。つまり二つの擬交差が光誘起される。励起波束は最初の光誘起擬交差で二つの波束に分岐する：一つは元々のポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波束であり、もう一つはフロケ状態のポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波束である。この二つの波束はいずれも元々の交差のところで殆ど断熱的に通過して二番目の光誘起擬交差において出会い、干渉を起こす。二つの光誘起擬交差の所で定常レーザー場の周波数及び強度を調節することによって、完全ではないが選択的な解離を実現することが出来る。レーザー強度によって最初の光誘起擬交差で起こる分岐が決まり、レーザー周波数によって二つの経路間で生じる位相差が変化する。半古典理論を用いることによってある望みの解離チャンネルへの選択的な解離を実現するためのレーザーパラメータを容易に見積もることが出来る。8.2節では、二つの直線ポテンシャルエネルギー曲線から成るモデル系に対して我々の制御法を半古典論的に定式化し、その半古典論に基づ

く予測と波束計算の結果を比較する。8.3節では、この制御法を NaI の前期解離過程に応用する。NaI は、イオン結合性の基底電子状態と共有結合性の励起電子状態が強く結合しているために、励起した後に起こる前期解離 $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ の確率が非常に小さいことでよく知られている分子である。我々の制御法を用いることによってこの前期解離を大幅に促進することが出来ることを実証する。

8.2 モデル系での半古典理論と予備的計算

我々の制御のアイデアは、定常レーザー場によって LZ 型のポテンシャル曲線交差を誘起し、そこで起こる非断熱遷移を上手く利用して選択的な解離を実現しようとするものである。二つの解離性のポテンシャル $V_1(R)$ 及び $V_2(R)$ から成るモデル系を用いて、この制御法を半古典論的に定式化し制御の物理的意味を説明する。 $V_1(R)$ と $V_2(R)$ はある核間距離 R_X において交差しており、透熱的に結合している (図 8-3(a) を見よ)。定常レーザー場 $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi)$ を照射するとき、分子ハミルトニアンのポテンシャル部分は双極子近似の下で

$$\begin{bmatrix} V_1(R) & V_{12}(R) - \mu(R) E(t) \\ V_{12}(R) - \mu(R) E(t) & V_2(R) \end{bmatrix} \quad (8.1)$$

と書くことが出来る。ここで、 $V_{12}(R)$ は $V_1(R)$ と $V_2(R)$ の間の透熱結合であり、 $\mu(R)$ は $V_1(R)$ と $V_2(R)$ の間の遷移双極子モーメントである。ここでは簡単の為、パンプパルスによる励起が既に終了した状況を考えており、初期波束は $V_2(R)$ 上の $R = R_0$ に置かれていると仮定する。周波数 ω の定常レーザー場を照射することによって、フロケ状態 $V_{1F}(R)$ 及び $V_{2F}(R)$ を形成する。 $V_{1F}(R)$ 及び $V_{2F}(R)$ はそれぞれ、 $V_1(R)$ 及び $V_2(R)$ よりも一光子分のエネルギー $\hbar\omega$ だけ上にシフトしたポテンシャルである (図 8-3(b) を見よ)。 $V_1(R)$ 、 $V_2(R)$ とともに一般の曲線ポテンシャルであってよく、解析理論も朱・中村理論 [1-4] を用いて定式化出来るが、ここでは簡単の為直線ポテンシャルを仮定する：

$$V_1(R) = F_1(R - R_X) + E_X, \quad (8.2)$$

$$V_2(R) = F_2(R - R_X) + E_X, \quad (8.3)$$

$$V_{1F}(R) = F_1(R - R_X) + E_X + \hbar\omega, \quad (8.4)$$

$$V_{2F}(R) = F_2(R - R_X) + E_X + \hbar\omega. \quad (8.5)$$

$F_1(F_2)$ は $V_1(R)$ ($V_2(R)$) の勾配であり、 E_X は $V_1(R)$ と $V_2(R)$ が交差しているところのエネルギーである。フロケハミルトニアン of ポテンシャル部分は

$$\begin{bmatrix} V_1(R) & V_{12}(R) & 0 & -\mu(R) E_0/2 \\ V_{12}(R) & V_2(R) & -\mu(R) E_0/2 & 0 \\ 0 & -\mu(R) E_0/2 & V_{1F}(R) & V_{12}(R) \\ -\mu(R) E_0/2 & 0 & V_{12}(R) & V_{2F}(R) \end{bmatrix} \quad (8.6)$$

となる。 $V_{1F}(R)$ と $V_{2F}(R)$ の間にも、位置 R_X に擬交差がある。位置 R_X に元々からある二つの擬交差（図 8-3(b) 中の丸印）以外に、レーザー場によって二つの擬交差が誘起される（図 8-3(b) 中の四角印）。一つは $V_{1F}(R)$ と $V_2(R)$ の間に核間距離 $R_A = R_X - \hbar\omega/\Delta F$ の位置に、もう一つは $V_1(R)$ と $V_{2F}(R)$ の間に核間距離 $R_B = R_X + \hbar\omega/\Delta F$ の位置に作られる。 ΔF は二つの直線ポテンシャル $V_1(R)$ と $V_2(R)$ の勾配の差であり、 $\Delta F = |F_1 - F_2|$ と定義される。従って全部で四つの擬交差が存在する。それぞれの擬交差を図 8-3(b) に記されているように 1、2、A、B とし、そこでの非断熱遷移確率をそれぞれ p_1 、 p_2 、 p_A 、 p_B とする。LZ 公式を用いると p_1 、 p_2 、 p_A 、 p_B は次のように表わされる：

$$p_1 = \exp\left(-\frac{2\pi V_X^2}{\hbar v_1 \Delta F}\right), \quad (8.7)$$

$$p_2 = \exp\left(-\frac{2\pi V_X^2}{\hbar v_2 \Delta F}\right), \quad (8.8)$$

$$p_A = \exp\left(-\frac{2\pi V_A^2}{\hbar v_A \Delta F}\right), \quad (8.9)$$

$$p_B = \exp\left(-\frac{2\pi V_B^2}{\hbar v_B \Delta F}\right). \quad (8.10)$$

ここで v_1 、 v_2 、 v_A 、 v_B は、波束がそれぞれの擬交差を通過する速度であり、次のように書くことが出来る：

$$v_1 = \sqrt{\frac{2(E_0 - E_X)}{m}}, \quad (8.11)$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{2(E_0 - E_X - \hbar\omega)}{m}}, \quad (8.12)$$

$$v_A = \sqrt{\frac{2(E_0 - E_X + \frac{F_2}{\Delta F} \hbar\omega)}{m}}, \quad (8.13)$$

$$v_B = \sqrt{\frac{2(E_0 - E_X - \frac{F_1}{\Delta F} \hbar\omega)}{m}}. \quad (8.14)$$

m は系の換算質量である。 E_0 は初期波束が置かれた位置のポテンシャルエネルギーであり $E_0 = V_2(R_0)$ で与えられる。また、

$$V_A = -\frac{\mu_A \varepsilon}{2}, \quad (8.15)$$

$$V_B = -\frac{\mu_B \varepsilon}{2}. \quad (8.16)$$

$\mu_A(\mu_B)$ は $R_A(R_B)$ における遷移双極子モーメントである。 ε はレーザーの振幅であり \sqrt{I} (I はレーザー強度) に比例する。 $V_A(V_B)$ は $R_A(R_B)$ におけるレーザーと分子の間の結合の大きさであり、 V_X は R_X における $V_1(R)$ と $V_2(R)$ の間の透熱結合である。

$R = R_0$ から $V_2(R)$ に沿って運動する波束は、図 8-4 に示されているように擬交差を通過する度に分岐する。この波束の分岐を半古典論的に取り扱うと、分岐した波束の遷移振幅の大きさは図中に書かれているように与えられる。 $R = R_B$ において遷移振幅の大きさが $\sqrt{(1-p_A)(1-p_2)}$ と $\sqrt{p_A(1-p_1)}$ の波束の間で干渉が起こる。レーザー場のパラメータを調節することによってこの干渉を制御することは可能である。しかし、遷移振幅の大きさが $\sqrt{(1-p_A)p_2}$ 及び $\sqrt{p_A p_1}$ である他の波束については残念ながら制御することは出来ない。従って、我々の制御は完全でないが、レーザーパラメータを適切に調節することによって擬交差 B において干渉を望みのままに引き起こし、解離をかなり選択的に制御することが出来る。しかも、元々の状態が強い断熱性を有する場合には $p_1 \sim 0$ 、 $p_2 \sim 0$ であるので効率も良い。擬交差 B において最も望ましい干渉が起こる（つまり擬交差 B においてチャンネル 1 と 2 のうちのどちらか一方だけへ解離が起こる）ための条件は簡単に分かって次のようになる：

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{(1-p_A)(1-p_2)}{p_A(1-p_1)}} = \sqrt{\frac{1-p_B}{p_B}} \\ \text{かつ} \\ \varphi_B - \psi_B + \alpha = (2n+1)\pi \end{array} \right. \Rightarrow \text{二つの波束が全てチャンネル 1 へ解離する} \quad (8.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{(1-p_A)(1-p_2)}{p_A(1-p_1)}} = \sqrt{\frac{p_B}{1-p_B}} \\ \text{かつ} \\ \varphi_B - \psi_B + \alpha = 2n\pi \end{array} \right. \Rightarrow \text{二つの波束が全てチャンネル 2 へ解離する} \quad (8.18)$$

ここで α は位置 R_B での二つの波束の間の位相差であり、 n は整数である。また、 φ_B 及び ψ_B は擬交差 B で起こる非断熱遷移の動的位相である。(8.17) 式が満たされる場合にはチャンネル 1 及び 2 への解離確率はそれぞれ、 $1 - p_A p_1$ 及び $p_A p_1$ となる。また、(8.18) 式が満たされる場合にはチャンネル 1 及び 2 への解離確率はそれぞれ、 $(1 - p_A) p_2$ 及び $1 - (1 - p_A) p_2$ となる。従って p_A を変えることによって解離確率を劇的に変えることが出来ることが分かる。 p_A はレーザー周波数と強度によって簡単に調節することが出来る。

位相 α を厳密に考慮して定式化を行なうと、 $R = R_B$ で起こる非断熱遷移は次のように表わされる：

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \sqrt{1-p_B} e^{i\varphi_B} & \sqrt{p_B} e^{i\psi_B} \\ -\sqrt{p_B} e^{-i\psi_B} & \sqrt{1-p_B} e^{-i\varphi_B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{p_A(1-p_1)} e^{i(\varphi_A-\varphi_1)} e^{-i(\Phi_2^{AX} + \Phi_1^{XB})} \\ \sqrt{(1-p_A)(1-p_2)} e^{i(-\varphi_A+\varphi_2)} e^{-i(\Phi_1^{AX} + \Phi_2^{XB})} \end{bmatrix} \\ &= e^{i(-\varphi_A+\psi_B+\varphi_2)} e^{-i(\Phi_{1F}^{AX} + \Phi_{2F}^{XB})} \begin{bmatrix} \sqrt{p_A(1-p_B)(1-p_1)} e^{i(2\varphi_A+\varphi_B-\psi_B-\varphi_1-\varphi_2)} e^{-i\Delta\Phi} \\ + \sqrt{(1-p_A)p_B(1-p_2)} \\ -\sqrt{p_A p_B(1-p_1)} e^{i(2\varphi_A-2\psi_B-\varphi_1-\varphi_2)} e^{-i\Delta\Phi} \\ + \sqrt{(1-p_A)(1-p_B)(1-p_2)} e^{-i(\varphi_B+\psi_B)} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

ここで φ_k 及び ψ_k は、擬交差 k ($k = 1, 2, A, B$) で起こる非断熱遷移により生じる動的位相である。 Φ_2^{AX} 及び Φ_1^{XB} (Φ_{1F}^{AX} 及び Φ_{2F}^{XB}) は、断熱ポテンシャル $E_2^{(a)}(R)$ ($E_3^{(a)}(R)$) に沿って伝播する間に生じる位相であり、

$$\Phi_2^{AX} = \frac{1}{\hbar} \int_{R_A}^{R_X} \sqrt{2m(E_0 - E_2^{(a)}(R))}, \quad (8.20)$$

$$\Phi_1^{XB} = \frac{1}{\hbar} \int_{R_X}^{R_B} \sqrt{2m(E_0 - E_2^{(a)}(R))}, \quad (8.21)$$

$$\Phi_{1F}^{AX} = \frac{1}{\hbar} \int_{R_A}^{R_X} \sqrt{2m(E_0 - E_3^{(a)}(R))}, \quad (8.22)$$

$$\Phi_{2F}^{XB} = \frac{1}{\hbar} \int_{R_X}^{R_B} \sqrt{2m(E_0 - E_3^{(a)}(R))} \quad (8.23)$$

と定義される。また、 $\Delta\Phi$ は二つの経路の間で生じる位相差である：

$$\Delta\Phi = \Phi_2^{AX} + \Phi_1^{XB} - \Phi_{1F}^{AX} - \Phi_{2F}^{XB}. \quad (8.24)$$

(8.19) 式の第一（二）行は、擬交差 B での干渉の結果断熱ポテンシャル $E_2^{(a)}(R)$ ($E_3^{(a)}(R)$) に遷移する波束の振幅を表わしている。断熱ポテンシャルは、(8.6) 式を対角化することによって得られる。従って、チャンネル 1 及び 2 への解離確率はそれぞれ次式のように記述される：

$$\begin{aligned} P_1 = & (1 - p_A)p_2 + p_A p_B (1 - p_1) + (1 - p_A)(1 - p_B)(1 - p_2) \\ & - 2\sqrt{p_A(1 - p_A)p_B(1 - p_B)(1 - p_1)(1 - p_2)} \\ & \times \cos(\Delta\Phi - 2\varphi_A - \varphi_B + \psi_B + \varphi_1 + \varphi_2) \end{aligned} \quad (8.25)$$

及び

$$\begin{aligned} P_2 = & p_A p_1 + p_A(1 - p_B)(1 - p_1) + (1 - p_A)p_B(1 - p_2) \\ & + 2\sqrt{p_A(1 - p_A)p_B(1 - p_B)(1 - p_1)(1 - p_2)} \\ & \times \cos(\Delta\Phi - 2\varphi_A - \varphi_B + \psi_B + \varphi_1 + \varphi_2). \end{aligned} \quad (8.26)$$

チャンネル 1 へ出来るだけたくさん解離させたい場合には、まず位相条件

$$\Delta\Phi - 2\varphi_A - \varphi_B + \psi_B + \varphi_1 + \varphi_2 = (2n + 1)\pi \quad (n: \text{整数}) \quad (8.27)$$

を満たすようにレーザー周波数を決める。勿論この位相はレーザー強度にも多少は依存するが、主にレーザー周波数によって決まる量である。次に P_1 がより大きくな

るようにレーザー強度を決定する。(8.17) 式の非断熱遷移確率に関する条件が満たされるときに P_1 は最大値 $1 - p_{AP1}$ をとる。チャンネル 2 へ出来るだけたくさん解離させたい場合には、位相条件

$$\Delta\Phi - 2\varphi_A - \varphi_B + \psi_B + \varphi_1 + \varphi_2 = 2n\pi \quad (n: \text{整数}) \quad (8.28)$$

を満たすようにレーザー周波数を決めればよい。このようにして非断熱遷移の半古典理論から望ましいレーザーパラメータの条件を容易に見積もることが出来る。

以下では図 8-3(a) のモデル系を用いて波束計算を行なう。ポテンシャルエネルギー曲線のパラメータは次のように与えられている： $F_1 = -0.005$ [a.u.]、 $F_2 = -0.01$ [a.u.]、 $R_X = 9.0$ [a.u.]、 $E_X = 0.15$ [a.u.]、 $\mu = 1.0$ [a.u.]、 $m = 20$ [a.m.u.]。遷移双極子モーメント μ については核間距離に依存しないと仮定している。 $V_1(R)$ と $V_2(R)$ の間の透熱結合は $V_{12}(R) = V_{cp} e^{-(R-R_X)^2}$ という関数型で与えられており、 $V_{cp} = 0.002$ [a.u.] としている。初期状態としてガウス型波束 $(\pi\sigma_0^2)^{-1/4} \exp[-(R-R_0)^2/(2\sigma_0^2)]$ を $V_2(R)$ 上に置く。 $R_0 = 2$ [a.u.]、 $\sigma_0 = 0.25$ [a.u.⁻¹] である。レーザー場は $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi)$ で定義され、 $\phi = 0$ とする。波束計算は高速フーリエ変換と演算子分割 (split operator) 法 [6] を用いて実行される。空間のグリッドサイズは 0.0122 [a.u.] であり、時間刻みは 1.0 [a.u.] である。空間グリッドの総数は 2048 である。解離する波束のフラックスは核間距離 $R = 18$ [a.u.] で数値積分される。空間グリッドの端で波束が非物理的な反射を起こすのを防ぐために核間距離 $R = 19$ [a.u.] のところに負の虚数ポテンシャルを設置している [7]。

この場合 $V_{cp} = 0.002$ [a.u.] という値は強い結合に対応していて、レーザー場がない場合に波束がチャンネル 2 へ解離する確率は 0.07691 と非常に小さい (波束のほとんど全てが上側の断熱ポテンシャルに沿ってチャンネル 1 へ解離してしまう)。チャンネル 2 への解離確率が出来るだけ大きくなるように、レーザー強度 I を 0.1 [TW/cm²] とする。図 8-5(a) は (8.26) 式から解析的に予測したチャンネル 2 への解離確率を表わしている。レーザー周波数を変えると位相差 $\Delta\Phi$ が変化するために解離確率は振動する。図 8-5(b) は波束計算から得られたチャンネル 2 への解離確率の周波数依存性を示している。レーザー周波数が 1000 [cm⁻¹] より大きい領域では予測と計算結果が比較的に一致している。レーザー周波数を適切に選ぶことによって、レーザー場がないときにはほとんど起こらなかったチャンネル 2 への解離を選択的に実現することが出来ることが分かる。レーザー周波数が大きくなるにつれて、ピークの位置は合っているものの、予測と計算結果が次第にずれてくる。これは、レーザー周波数が大きくなると、分岐した二つの波束が擬交差 B に到達する時刻のずれが大きくなること、及び擬交差 B での波束の分散が大きくなるためである。つまり、擬交差 B での干渉が予測どおりに起こらなくなるからである。また、レーザー周波数が 1000 [cm⁻¹] より小さい領域でも半古典論からの予測と計算結果が全く一致していない。これは、レーザー周波数が小さくなると、フロケの描像自体が成り立た

なくなるためである。フロケの描像では、(2.61) 式が成り立つことが前提となっている。つまり、核がほとんど止まっている間にレーザー場が何回も振動する必要がある訳だが、レーザー周波数が小さくなると、この前提は成り立たなくなってしまう。レーザー周波数が小さい領域では、むしろ静電場的な描像が正しい。大雑把に言って、波束が擬交差の領域 ($R_1 < R < R_2$) を通過する際にレーザー場が正負のどちらの値になっているかによって解離するチャンネルが決まる。つまり、レーザー場が正の値になっている場合には、ハミルトニアン (8.1) 式の非対角項から分かるように、レーザー場が透熱結合を打ち消す働きをするので非対角項が小さくなり、その結果チャンネル 2 への解離確率が大きくなる筈である。また、レーザー場が負の値になっている場合には、レーザー場が透熱結合を強める働きをするので、チャンネル 2 への解離確率は小さくなる筈である。図 8-6(a) は、レーザー場 $E(t)$ をレーザー振幅の大きさ E_0 で割ったものを $t = t_1$ から $t = t_2$ まで積分したもの

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t)/E_0 dt = \frac{1}{\omega} [\sin(\omega t_2 + \phi) - \sin(\omega t_1 + \phi)]. \quad (8.29)$$

である。ここで、 t_1 (t_2) は波束が R_1 (R_2) を通過する時刻であり、古典力学的に求めている。 $R_1 = 8$ [a.u.]、 $R_2 = 10$ [a.u.]、 $t_1 = 160.6$ [fs]、 $t_2 = 185.5$ [fs] である。図 8-6(b) は図 8-5(b) の波束計算結果を拡大表示したものである。予想した通りに、図 8-6(a) のピークの位置と図 8-6(b) のピークの位置がよく一致していることが分かる。

以上の結果から、我々の制御方法は残念ながら完全ではないが、かなり選択的であることが実証された。我々の方法の長所は次のようにまとめられる：(1) 定常レーザー場で十分であること、(2) 波束間の干渉を利用しており、制御のメカニズムが物理的に明快であること、(3) 最適なレーザー周波数と強度を非断熱遷移の半古典理論から容易に見積もることが出来ること、である。欠点としては、(1) 赤外の強いレーザー場が必要であること、(2) 波束の分散が大きい場合に制御の選択性が損なわれること等が挙げられる。次節では、この制御法を NaI の前期解離過程に応用する。

8.3 NaI の前期解離過程への応用

図 8-7(a) に NaI のとイオン結合性の基底電子状態 $V_1(R)$ と共有結合性の励起電子状態 $V_2(R)$ のポテンシャルエネルギー曲線を示す。これらのポテンシャル曲線は $R_X = 6.93$ [Å] の核間距離で交差し、強く結合している。 $V_1(R)$ と $V_2(R)$ のポテンシャル曲線及び透熱結合のパラメータについては Engel らの文献 [8] を参照した。NaI は、Zewail ら [9] が分子解離の核運動をフェムト秒分光によって観測して以来、幾つかの研究グループによって制御の対象として取り上げられ、様々な方法が提案されてきた [10–16]。例えば藤村らは、パンプパルスによって $V_2(R)$ 上に作られた励起波束が擬交差 R_X を通過した後で制御パルスを照射し、 $V_1(R)$ 上の波束を $V_2(R)$ へダンプして Na+I チャンネルへの解離を増やす方法 [10] や、負のチャープパルスに

よって $V_2(R)$ 上に作られた励起波束（右向きの運動量を持つ）をすぐにダンプして $V_1(R)$ 上で大きく振動する波束を作り、その波束が左端に到達したときにパンプパルスを用いて励起してより大きな運動エネルギーを持つ励起波束を生成して Na+I チャンネルへの解離を増やす方法 [11] を提案した。その他には、線形チャープパルス（励起波束の局在性を制御）とパンプパルスを用いて Na+I* と Na+I の分岐比を制御する方法 [12] などが報告されている。

我々の制御法は、まずパンプパルスを用いて $V_2(R)$ 上に波束を生成し、その後定常レーザー場を照射して 8.2 節で述べたように LZ 型のポテンシャル曲線交差を誘起し (図 8-7(b) の四角印)、そこでの非断熱遷移を上手く利用して波束間の干渉を引き起こすことによって Na+I チャンネルへの分岐比を制御しようというものである。 $V_1(R)$ と $V_2(R)$ が強く結合しているために、パンプパルスだけを用いる場合には、擬交差を一回通過して Na+I チャンネルへ解離する確率は約 2% と非常に小さく、Na+I チャンネルへ解離させることは非常に困難である。ここでの制御の目的は、励起波束が擬交差 R_X を一度通過する際の Na+I チャンネルへの解離の分岐比、つまり (Na+I への解離確率) / (パンプパルスによる励起確率) を増やすことである。

波束計算は高速フーリエ変換と演算子分割 (split operator) 法を用いて実行される。DVR (discrete variable representation) 法 [17] によって $V_1(R)$ の振動基底状態を計算し、それを初期状態とする。簡単な為に遷移双極子モーメントの大きさを 1.0 [a.u.] とし、その核間距離依存性については無視する。また、回転の影響についても無視出来ると仮定する。パンプパルスとしてガウス型包絡線

$$\varepsilon(t) = (\pi\sigma_0^2)^{-1/4} \exp[-\beta_e(t-t_0)^2 / (2\sigma_0^2)] \quad (8.30)$$

を持つパルスを仮定し、そのパルス中心を $t_0 = 100$ [fs] とする。 $t = 150$ [fs] の時刻に定常レーザー場の照射を開始する。定常レーザー場の強度は 0.1 [TW/cm²] に固定する。 1 [Å] から 21.48 [Å] までの核間距離を考慮して 2048 の空間グリッドに分割する。時間刻みは 1.0 [a.u.] である。擬交差を一回通過して Na+I チャンネルへ解離する確率を求めたいので、 $t = 1$ [ps] で計算を終了する。解離フラックスは 1 [ps] の間 $R = 18$ [Å] の所で数値積分される。空間グリッドの端で起こる波束の非物理的な反射を防ぐために $R = 18.5$ [Å] のところに吸収ポテンシャルを設置する。

図 8-8 はパンプパルスの周波数が 31400 [cm⁻¹]、ピーク強度が 0.05 [TW/cm²]、パルス面積が π の場合の Na+I チャンネルへの分岐比を示している。(a) [(b)] は実際のポテンシャルに基づく半古典理論からの予測 [波束計算結果] である。図の横軸は定常レーザー場の周波数を表わしている。この場合も直線モデル系の場合と同様に、レーザー周波数が 1000 [cm⁻¹] より大きい領域では、予測と計算結果は比較的よく一致している。パンプパルスのピーク強度が小さいので励起確率は 0.2164 と小さいが、レーザー周波数を適切に選ぶことによって、Na+I チャンネルへの分岐比を劇的に改善することが出来ることが実証された。レーザー周波数が大きくなるにつれて予測と計算結果のずれが急激に大きくなる。これは、パンプパルスの周波数が 31400

[cm^{-1}]であるために波束が漸近領域で持ち得るエネルギーが約 0.81 [eV] (~ 6500 [cm^{-1}]) だからである。つまりレーザー周波数が大きくなると二番目の光誘起擬交差 B に到達する波束の速度が 0 に近づいて波束の分散が顕著になるからである。一方、レーザー周波数が 1000 [cm^{-1}] より小さい領域でも予測と計算結果は全く一致していない。これは、フロケの描像自体が成立していないからである。この周波数領域の振る舞いは、直線モデル系で考えたような静電場的な描像によって解釈することが出来る。

図 8-9 はパンプパルスの周波数が 35000 [cm^{-1}]、ピーク強度が 0.05 [TW/cm^2]、パルス面積が π の場合の Na+I チャンネルへの分岐比を示している。(a) [(b)] は半古典理論からの予測 [波束計算結果] である。レーザー周波数が 1000 [cm^{-1}] より大きい領域では、予測と計算結果は非常によく一致しており、Na+I チャンネルへの分岐比が劇的に改善されている (パンプパルスの周波数が共鳴から大きくずれているために励起確率は 0.01629 と小さいが)。この場合、波束が漸近領域で持ち得るエネルギーが大きいために、レーザー周波数が大きくなっても予測と計算結果のずれは小さい。レーザー周波数が 1000 [cm^{-1}] より小さい領域で予測と計算結果が一致しないのは、前述の通りフロケの描像が成り立たないからである。

ここでは、Na+I チャンネルへの解離の分岐比を制御することが目的であったため、パンプパルスについては最適な波形を探すことをしなかった。解離確率そのものを大きくするためには、当然ながらパンプパルスによる励起確率を大きくする必要がある。パルスの形は励起波束の局在性にも影響するので、パンプパルスの最適化はそれほど簡単な問題ではない。パンプパルスとしてチャープパルスを用いる必要があるかもしれない [12]。

以上の計算では、遷移双極子モーメントの核間距離依存性及び回転の効果を無視している。今後、それらを厳密に考慮に入れてより現実的な計算を行なう必要がある。

8.4 議論

定常レーザー場を用いて非断熱解離過程を制御するための新しい方法を提案し、直線ポテンシャルモデルや NaI に適用してその有効性を数値的に実証した。制御のアイデアは、定常レーザー場を照射してフロケ状態間に LZ 型のポテンシャル曲線交差を誘起し、そこで起こる非断熱遷移を上手く制御して波束間の干渉を引き起こす、という物理的に明快なメカニズムに基づいている。

我々の方法の長所は次のようにまとめられる：(1) 非断熱遷移の半古典理論を用いて最適なレーザーパラメータを容易に見積もることが出来ること、(2) 定常レーザー場で十分であること、(3) 制御のアイデアが非常に簡単かつ直感的で理解しやすいこと、である。欠点としては、(1) 制御が完全ではない (あるチャンネルへ 100% の解離を実現することは出来ない) こと、(2) 強い強度 (サブ $\text{TW}/\text{cm}^2 \sim \text{TW}/\text{cm}^2$) の赤外レーザーが必要となること、(3) 波束の分散が制御の効率を悪くすること、などが

挙げられる。

波束の分散を回避する手段として、パンプパルスをチャープすることが考えられる [18]。例えば NaI のような場合には、正のチャープパルスを用いて励起波束を作ることによって波束の分散を抑えることが出来る [12]。従って、正のチャープパルスと定常レーザー場を組み合わせることによって、より効率的な制御を実現することが出来ると予想される。

また、定常レーザー場の代わりにレーザーパルスを用いることも考えられる。この場合には、 p_A と p_B の両方を自由に変えることが出来るために、完全な干渉が起こるための条件 (8.17) 式あるいは (8.18) 式をより容易に満たすことが出来る筈である。

参考文献

- [1] H. Nakamura, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996), p.473.
- [2] H. Nakamura and C. Zhu, *Comments At. Mol. Phys.* **32**, 249 (1996).
- [3] C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, *Adv. Chem. Phys.* **117**, 127 (2001).
- [4] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications* (World Scientific, Singapore, in press).
- [5] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, 1993).
- [6] C. Leforestier, R. H. Besseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **94**, 59 (1991).
- [7] Á. Vibók and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **96**, 7615 (1992).
- [8] V. Engel and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **90**, 6116 (1989).
- [9] T. Rose, M. Rosker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [10] T. Taneichi, T. Kobayashi, Y. Ohtsuki, and Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 50 (1994).
- [11] K. Hoki, Y. Ohtsuki, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6301 (1999).
- [12] C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, P. Cong, B. Kohler, J. L. Krause, and M. Messina, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3815 (1997).
- [13] M. Gronager and N. E. Henriksen, *J. Chem. Phys.* **109**, 4335 (1998).
- [14] J. L. Herek, A. Materny, and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 15 (1994).
- [15] H. Tang and S. A. Rice, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9587 (1997).
- [16] K. Mishima and K. Yamashita, *Theochem* **461-462**, 483 (1999).
- [17] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [18] J. K. Krause, R. M. Whitnell, K. R. Wilson, Y. Yan, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 6562 (1992).

Figure captions

- 図 8-1 二つの励起電子状態が関与する光解離過程の概念図。二つの励起状態は R_X で交差して透熱的に強く結合している。
- 図 8-2 我々の制御法の概念図。実線：元々のポテンシャルエネルギー曲線（図 8-1 の二つの励起状態に対応している）。点線：フロケ状態のポテンシャルエネルギー曲線。定常レーザー場によって二つの擬交差が誘起される（四角で記されている）。最初の光誘起擬交差で二つの経路に分岐した波束は、二番目の光誘起擬交差において再び一つになって干渉する。
- 図 8-3 (a) 直線モデル系のポテンシャルエネルギー曲線。初期波束は $V_2(R)$ 上に置かれている。(b) 実線：元々のポテンシャルエネルギー曲線（図 8-3(a)）。点線：フロケ状態のポテンシャルエネルギー曲線。 p_k は擬交差 k ($k = 1, 2, A, B$) における非断熱遷移確率を表わしている。丸（四角）は元々からある（光誘起された）擬交差を表わしている。
- 図 8-4 図 8-3(b) の拡大図。細い点線：ハミルトニアン (8.6) 式を対角化して得られる断熱ポテンシャルエネルギー曲線。波束の分岐の様子を示している。
- 図 8-5 図 8-3(a) の直線ポテンシャル系に対する計算結果。横軸は定常レーザー場の周波数、縦軸はチャンネル 2 への解離確率を表わしている。(a) 解析的に予測した結果、(b) 波束計算結果。
- 図 8-6 (a) 定常レーザー場の周波数に対して (8.29) 式をプロットしたグラフ。(b) 図 8-5(b) を拡大表示したもの。
- 図 8-7 (a) NaI のポテンシャルエネルギー曲線。実線：イオン結合性の基底電子状態 $V_1(R)$ 及び共有結合性の励起電子状態 $V_2(R)$ 。細い点線：断熱ポテンシャルエネルギー曲線。 $R_X = 6.93 [\text{\AA}]$ において強く結合している。(b) フロケ描像によるポテンシャル曲線交差の様子。実線：元々からあるポテンシャルエネルギー曲線。点線：フロケポテンシャルエネルギー曲線。丸（四角）は元々からある（光誘起された）擬交差を表わしている。
- 図 8-8 励起波束が擬交差を一回通過するときの Na+I チャンネルへの分岐比。ガウス型パンプパルスの周波数は $31400 [\text{cm}^{-1}]$ 、ピーク強度は $0.05 [\text{TW}/\text{cm}^2]$ 、パルス面積は π である。定常レーザー場の強度は $0.1 [\text{TW}/\text{cm}^2]$ に固定されている。(a) [(b)] は半古典理論からの予測 [波束計算結果] である。横軸は定常レーザー場の周波数を表わしている。(b) の縦軸は $1 [\text{ps}]$ の間積分した Na+I チャンネルへの解離フラックスを励起確率で割った値である。

図 8-9 励起波束が擬交差を一回通過するときの Na+I チャンネルへの分岐比。ガウス型パンプパルスの周波数は $35000 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ 、ピーク強度は $0.05 \text{ [TW/cm}^2\text{]}$ 、パルス面積は π である。定常レーザー場の強度は $0.1 \text{ [TW/cm}^2\text{]}$ に固定されている。(a) [(b)] は半古典理論からの予測 [波束計算結果] である。横軸は定常レーザー場の周波数を表わしている。(b) の縦軸は 1 [ps] の間積分した Na+I チャンネルへの解離フラックスを励起確率で割った値である。

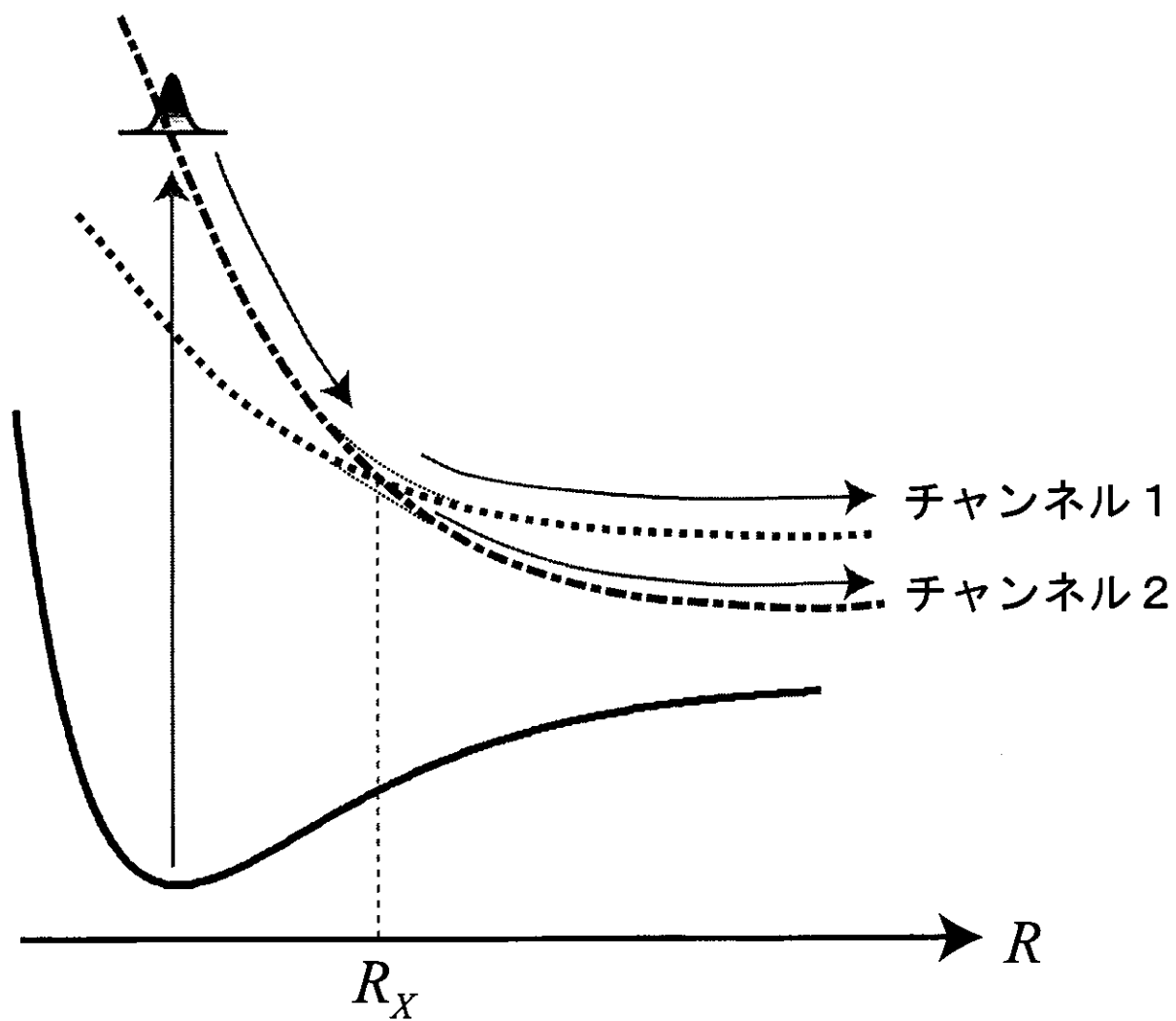


図8-1

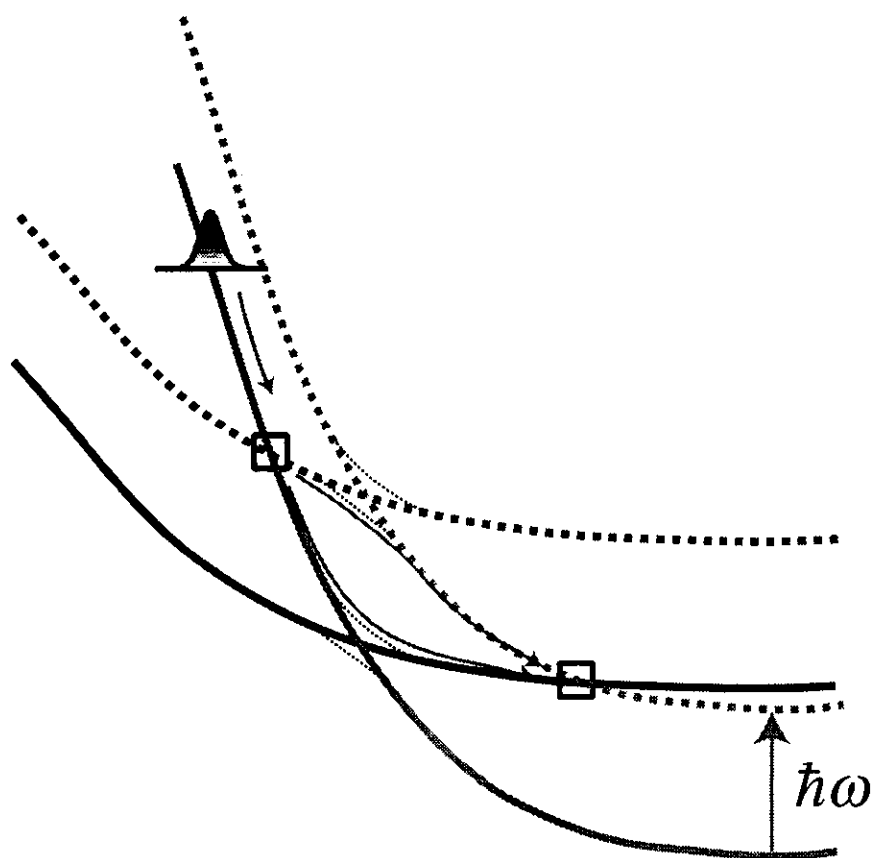
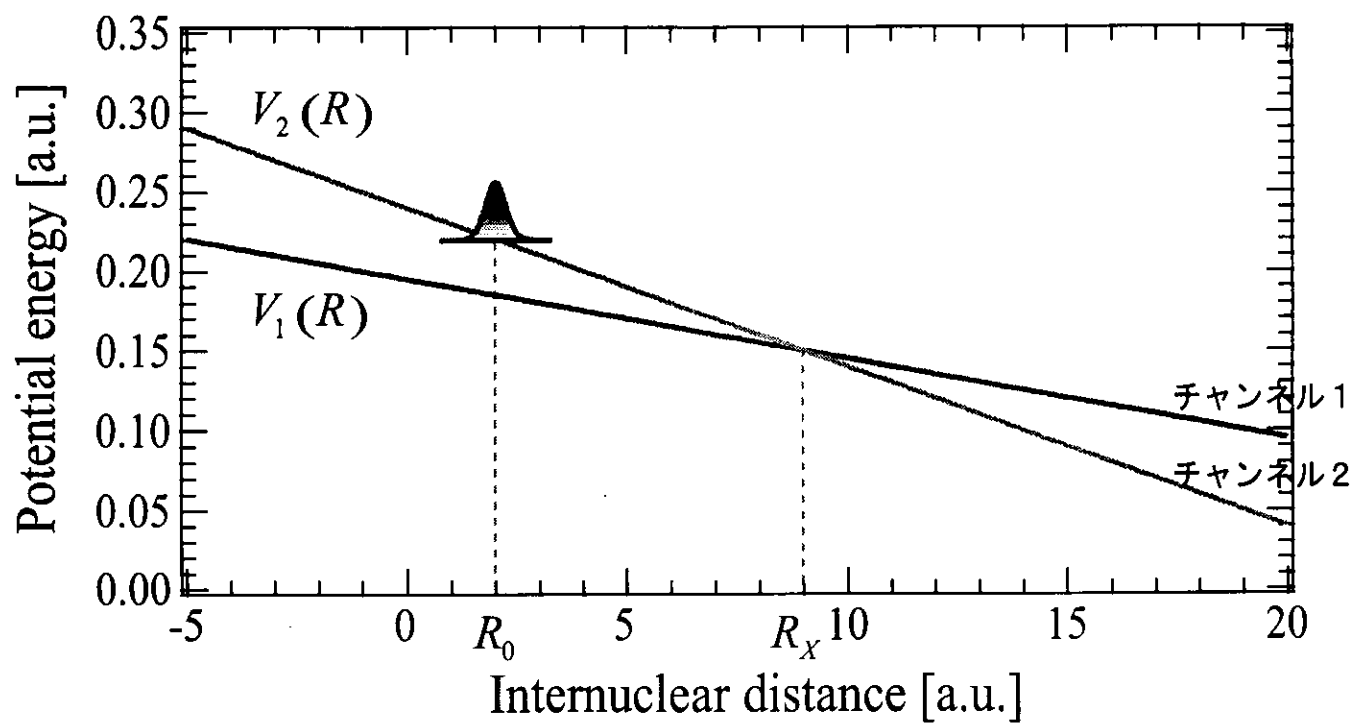


図8-2

(a)



(b)

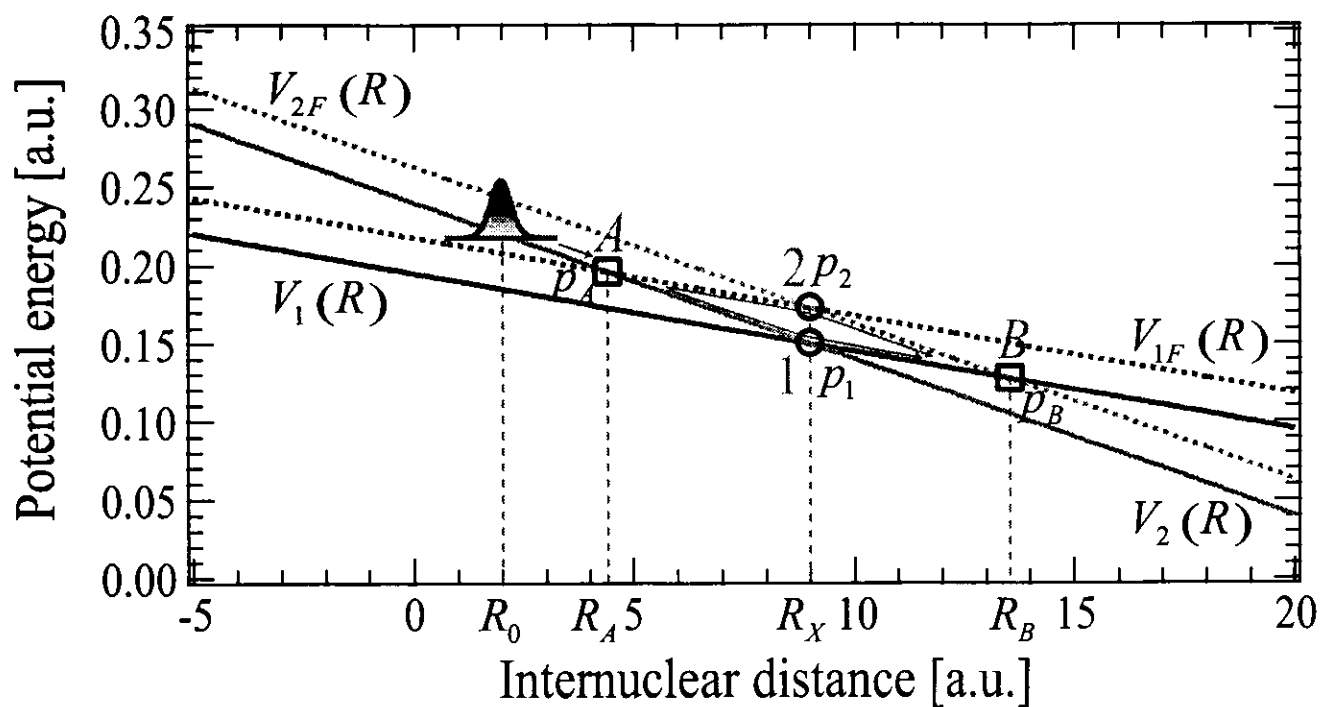


図8-3

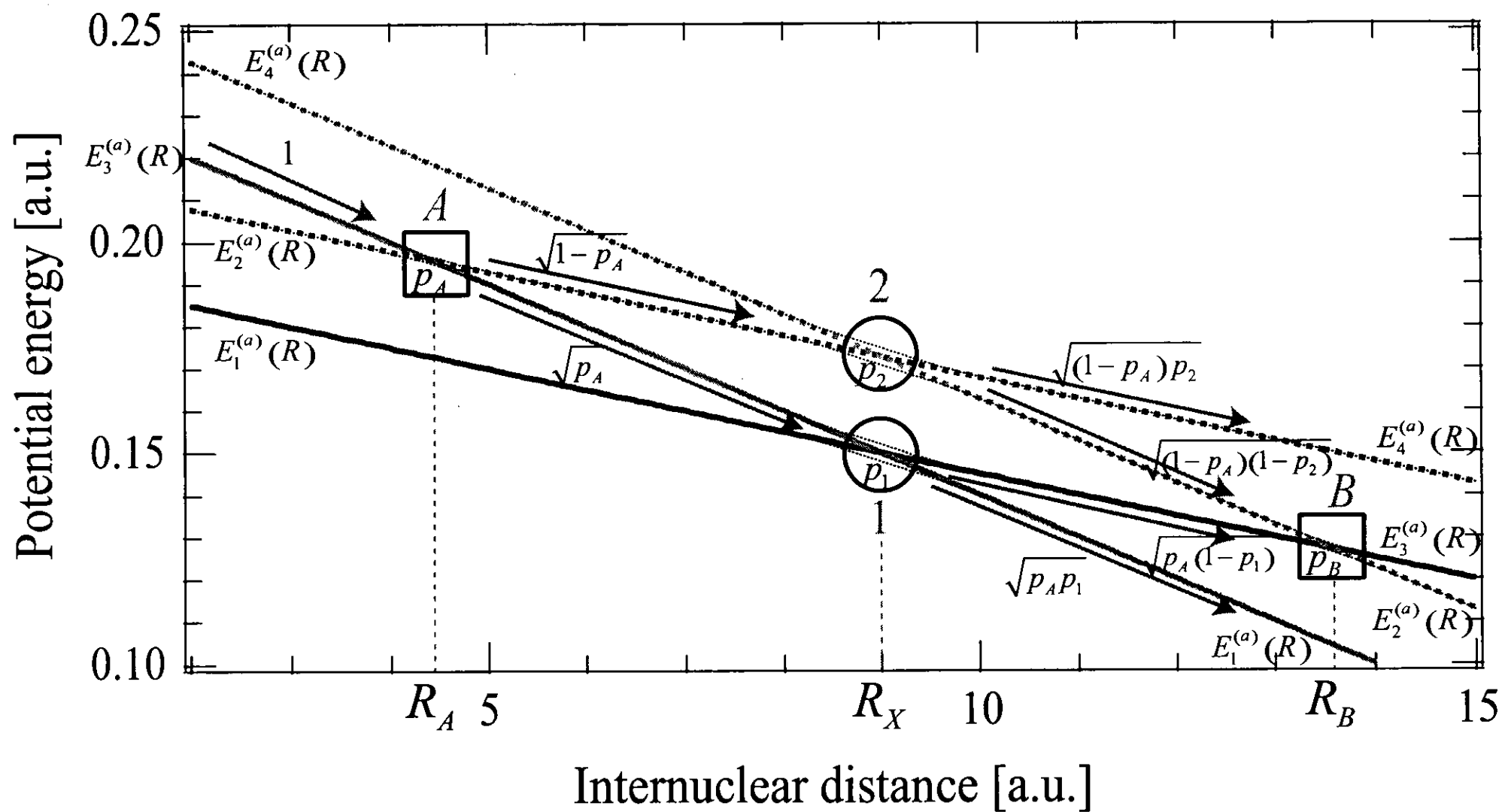
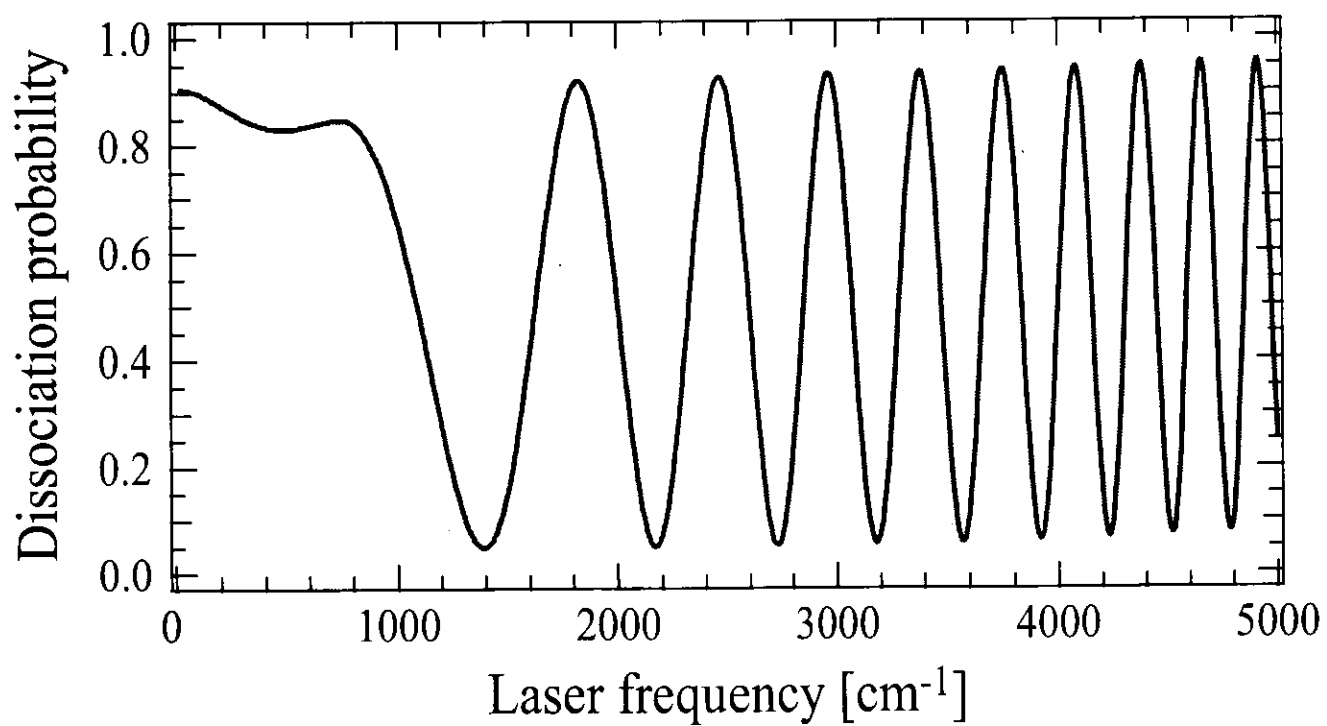
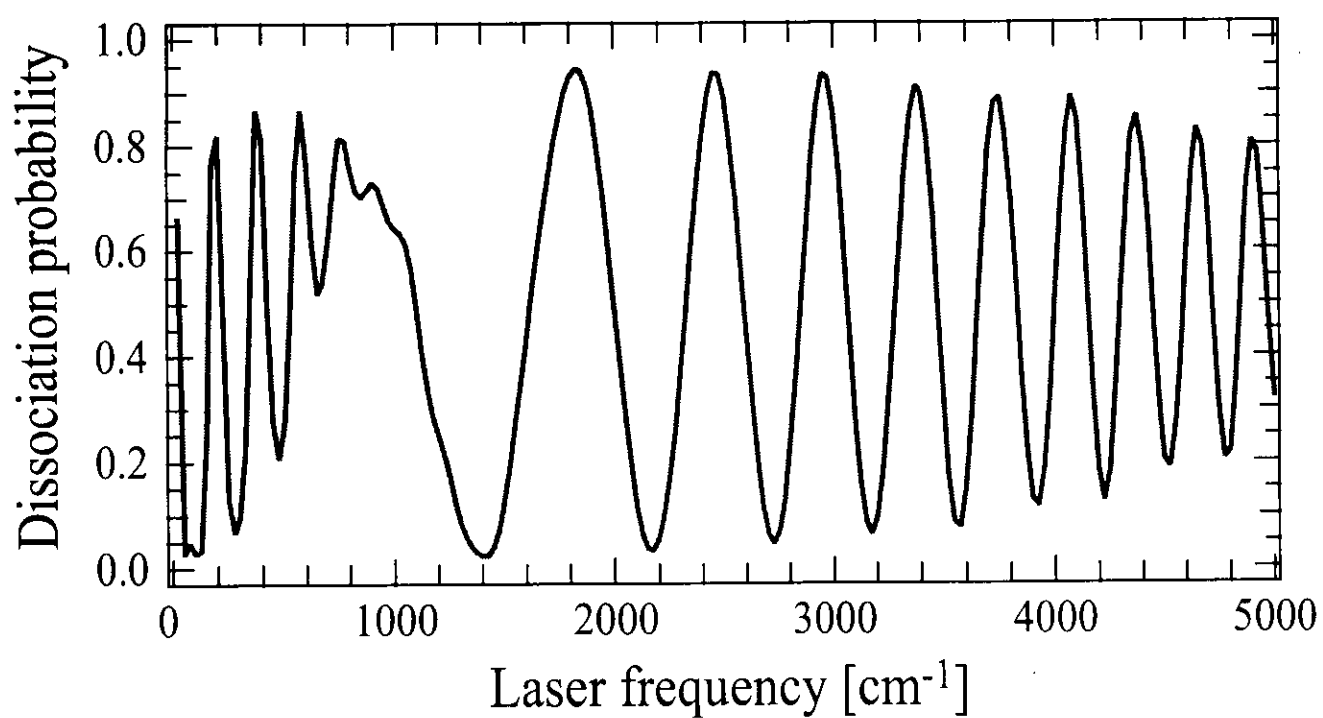


图8-4

(a)



(b)



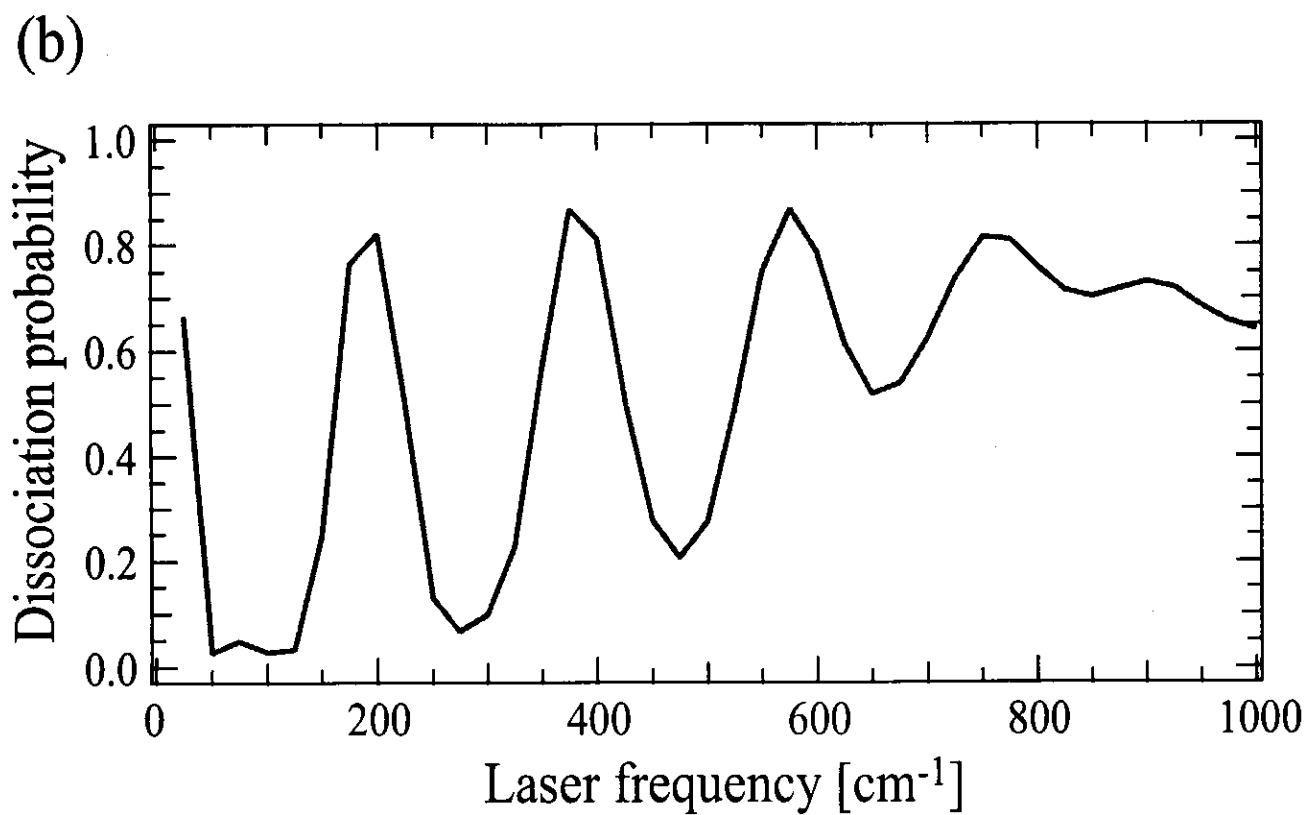
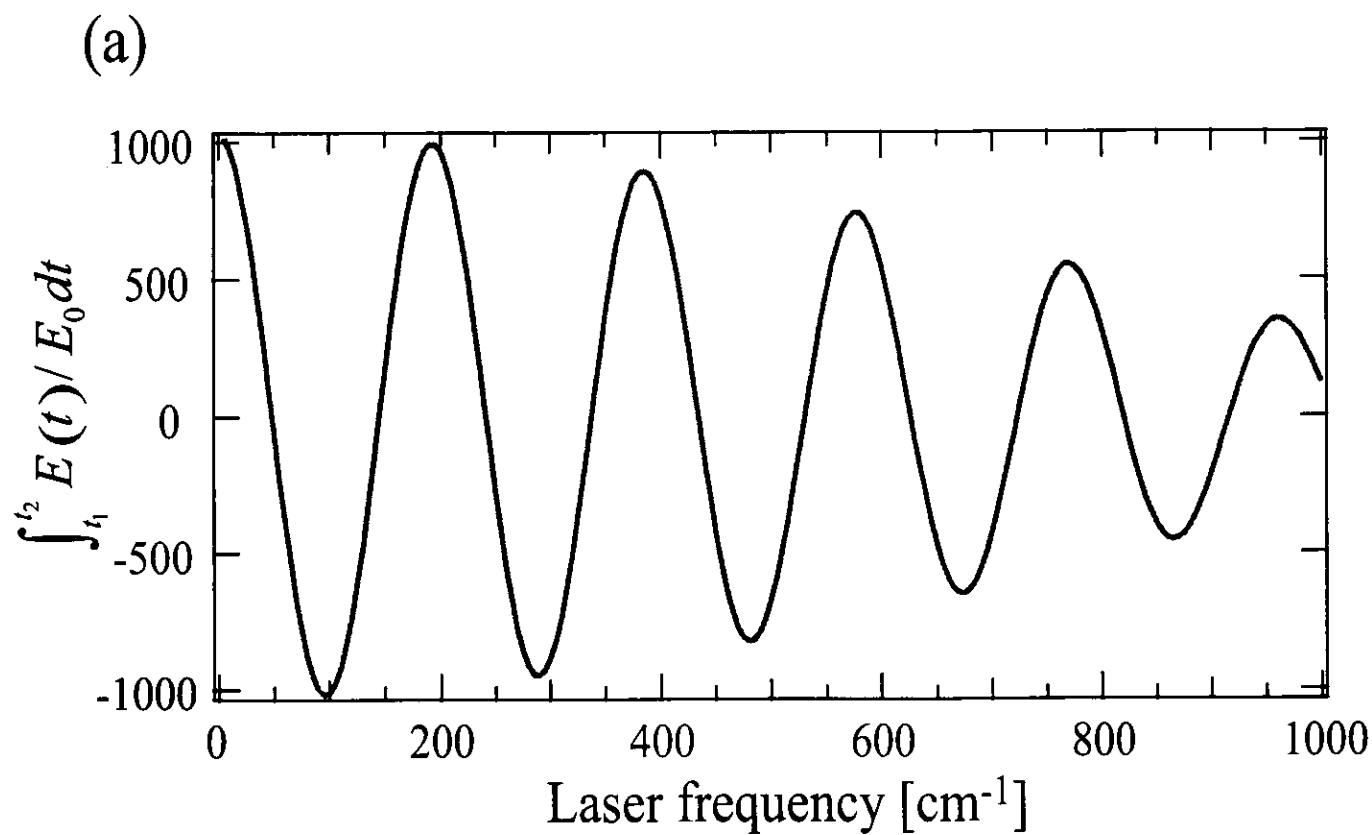


图8-6

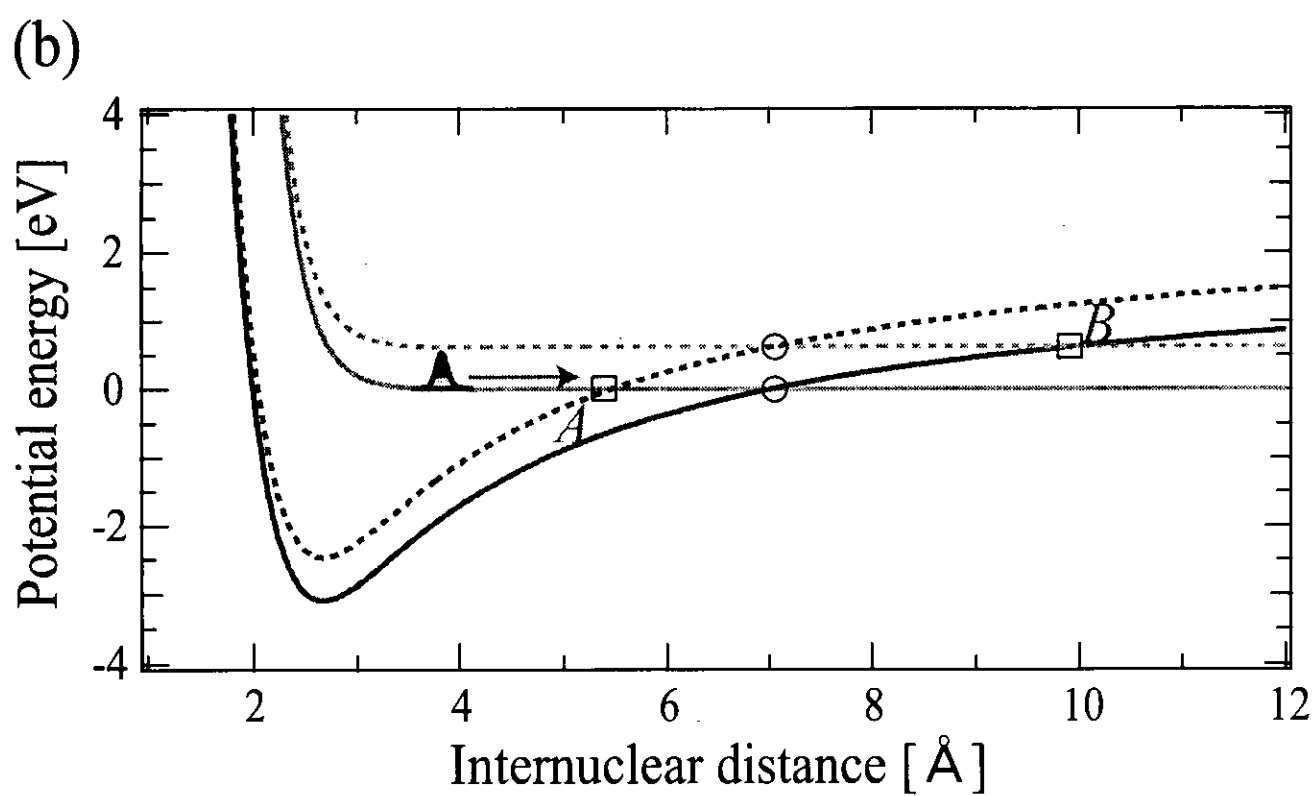
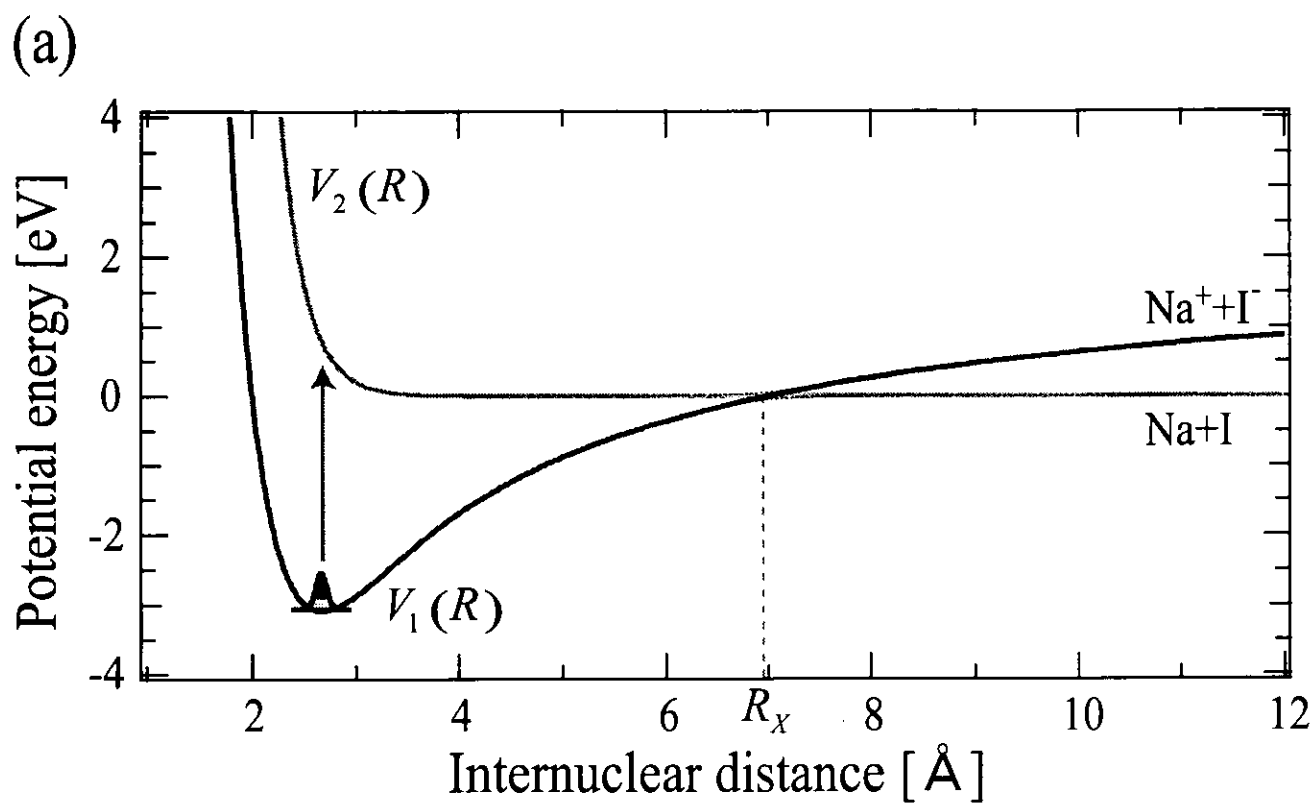
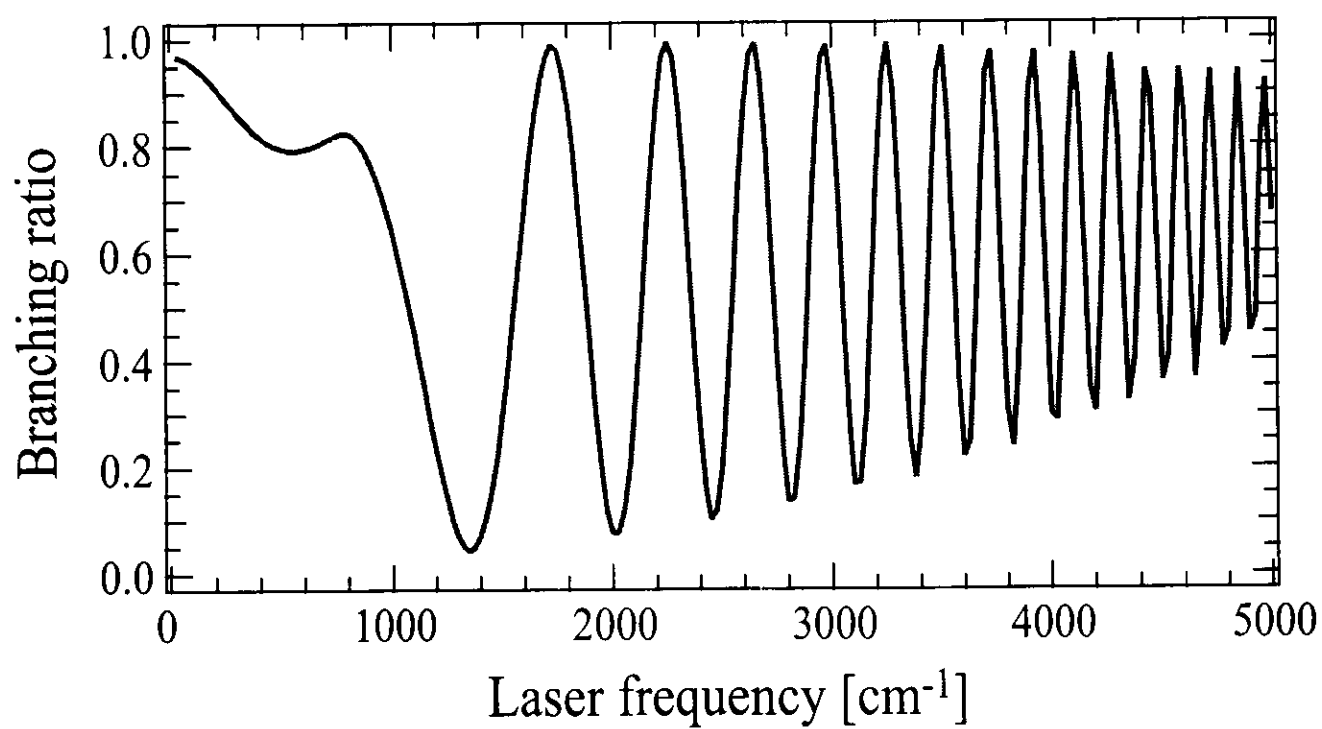
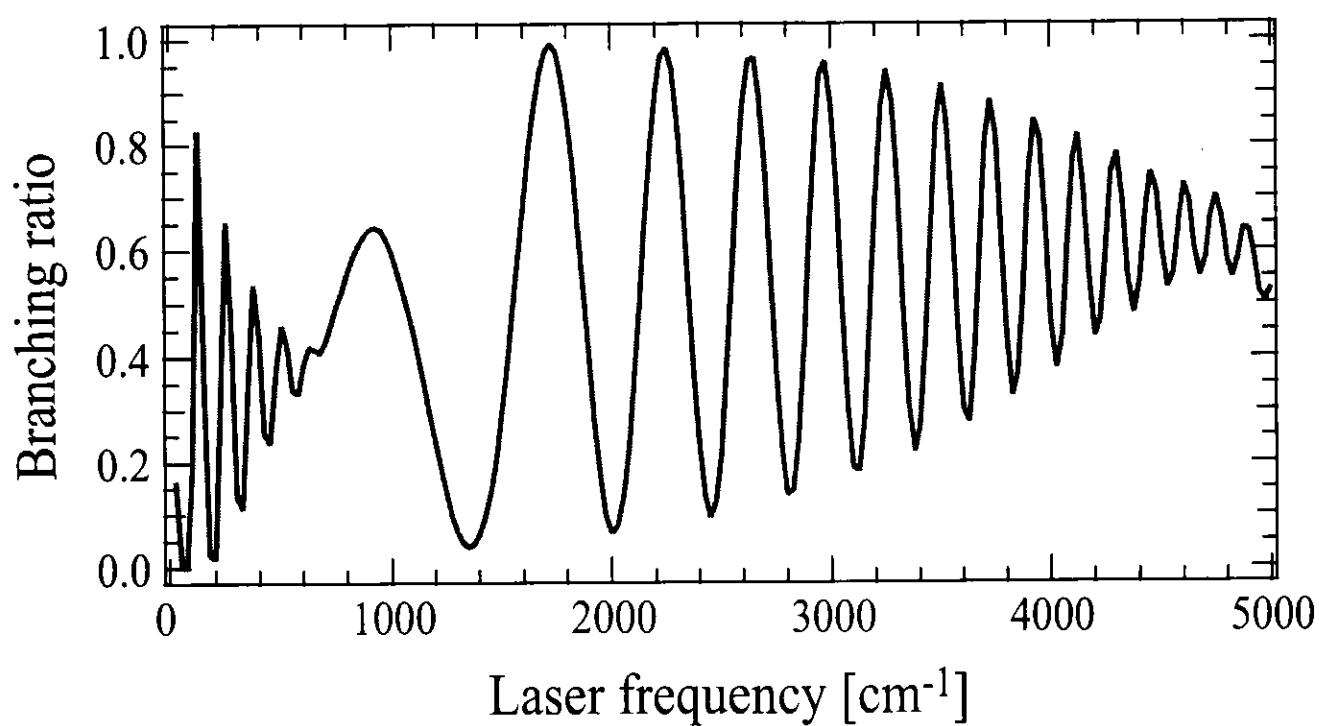


图8-7

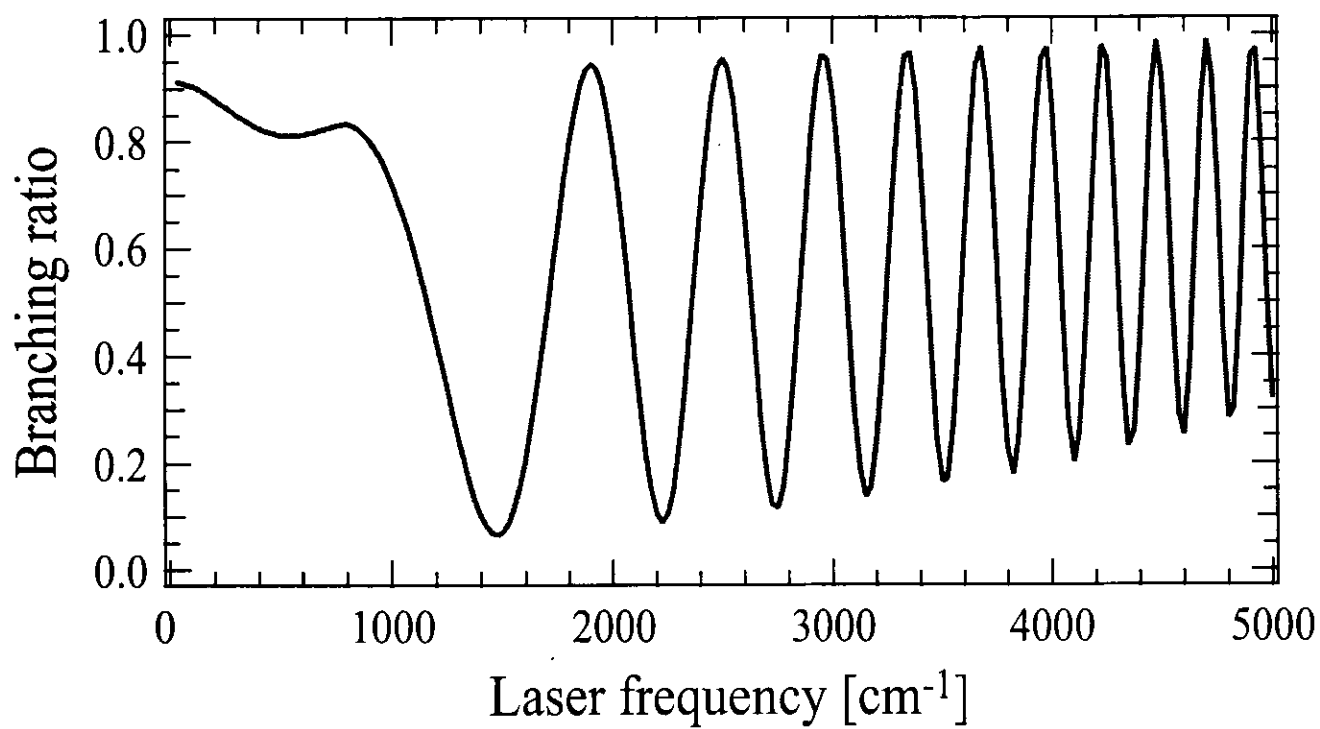
(a)



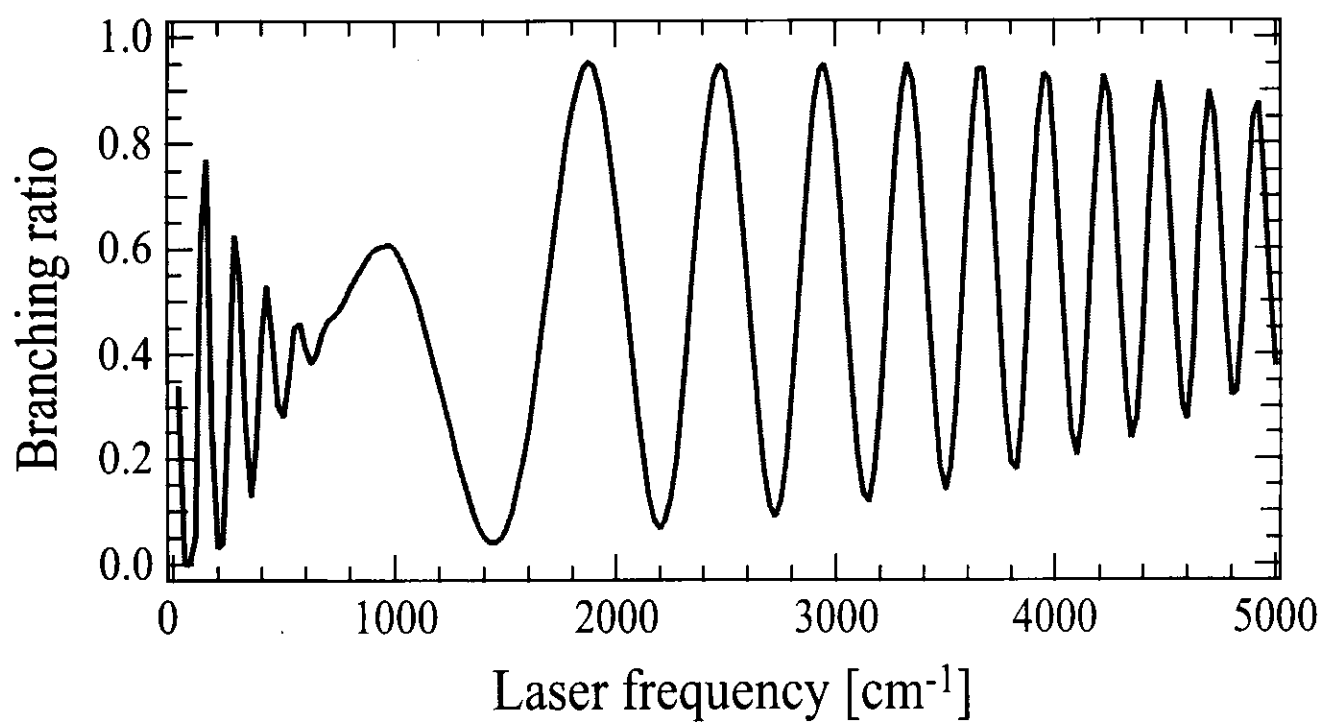
(b)



(a)



(b)



9 まとめ

最近のレーザー技術の著しい発展のおかげで、レーザーのコヒーレントな性質を利用することによって化学反応などの様々な分子過程を制御しようとする研究が理論・実験の両面から非常に活発になされるようになってきており、これまでに様々な制御法が提案されている。

我々の制御法は、レーザー場中の原子・分子過程をフロケ状態間のエネルギー交差の所で局所的に起こる一連の非断熱遷移とみなし、その交差で引き起こされる非断熱遷移（分岐）と干渉の効果を積極的に利用するというものである。即ち、非断熱遷移によって作り出される様々な履歴を持った波の間で建設的な量子力学的干渉を引き起こすことによって、望みの終状態を達成する方法である。非断熱遷移は物理、化学、生物などの諸分野の様々な現象の根本原因となる状態変化の基本メカニズムの一つで非常に学際的な概念であるが、レーザー場中での原子・分子過程もまた重要な非断熱遷移の一つなのである。

レーザー場が時間に依存する非定常場であるか、定常場であるかによって制御すべき非断熱遷移の機構が異なってくる。非定常レーザー場の場合には、制御の基本となる非断熱遷移はレーザーパラメータの時間変化によって誘起される時間依存非断熱遷移である。一方、定常レーザー場の場合には、エネルギー交差が核座標の関数としてフロケポテンシャルエネルギー曲線の間に形成され、基本となる非断熱遷移は核の運動によって誘起される時間非依存の非断熱遷移である。本論文は、この二種類の非断熱遷移の機構に基づいて、様々な原子・分子過程の新しい制御理論を解析的に考案し、それらの有用性を議論したものである。

論文の前半部分では、チャープレーザーパルスを用いた時間依存非断熱遷移に基づく様々な制御法に関する議論を行なった。これらの制御は、寺西・中村によって構築されたレーザーパラメータの周期掃引による時間依存非断熱遷移の制御理論に基づいている。その基本的アイデアは、複数回の非断熱遷移によって生じる様々な履歴を持った波の干渉によって遷移確率を自由に制御するというものである。この制御理論は非常に一般的であり、従来の π パルスやARPによる制御を非断熱遷移という枠組みの中で統一的に理解することも可能とする。

パルス波形の整形技術が大幅に進歩したとはいえ、現実問題として実験でレーザー周波数を周期的にチャープすることは容易ではない。そこで、線形チャープパルス列を用いて分子過程を制御する新理論を解析的に構築した。制御の機構は寺西・中村の周期チャープパルスの場合と同じで、周期チャープパルスによる制御の一般化に相当する。従来の寺西・中村理論との大きな違いは、振動電場の描像とフロケの描像との間でユニタリー変換を行なう点である。この変換を用いることによって、より広範な種類のパルスを、非断熱遷移の半古典理論の枠組みの中で取り扱うことが出来るようになった。原理的には、一往復の周期チャープパルスを二つの線形チャープパルスによって置き換えることが出来る。特に二つのチャープパルスによる制御を取り扱い、まず二準位系に対して、そして次に多準位系への拡張として三準位系に対して遷移行列及び遷移確率の解析表式を厳密に導出し、完全な分布反転が起こる

ための条件を明らかにした。この二つのチャープパルスによる分布移動の制御において初めて明らかにされた注目すべき顕著な性質は、二つのパルスのチャープ速度が同符号の場合には遷移確率がパルスの時間幅、つまりパルス面積にほとんど依存しないという点である。これは次の二つの性質、即ち Landau-Zener 型の非断熱遷移が共鳴周波数近傍において局所的に起こること、パルス両端でパルスが急激に時間変化することによって誘起される非断熱遷移の影響がチャープ速度が同符号の場合には無視出来るくらいに小さいこと、のためである。一方、二つのパルスのチャープ速度が異符号の場合には、パルス両端で起こる非断熱遷移の影響を無視することが出来なくなり、遷移確率はパルスの時間幅に依存してしまう。実際の実験では正確な面積を持つパルスを作ることは困難であるので、遷移確率がパルス面積に依存しないという特質は、実験においては非常に有利であると予想される。線形チャープパルスは現在では標準的なレーザー技術であり比較的容易に操作出来るので、この新しい制御法は近い将来に実験で実現可能な現実的な方法であると強く期待される。

エネルギーが接近している多準位系の中のある一つの準位へ完全な分布反転を実現するためには、時間幅の長い π パルスか ARP を用いるのが一般的であり、そのために遷移に要する時間が必然的に長くなってしまう。ところが、我々の周期チャープパルスあるいは線形チャープパルス列による方法を用いると、遷移時間を不確定性関係から決まる限界の時間にまで短縮することが出来、 π パルスや ARP に比べて大幅に短くすることが可能であることを数値的に実証した。従って我々の方法は緩和の速い系に対してかなり有益であると思われる。特に量子コンピューティング等の量子情報操作において威力を発揮すると考えている。またこの多準位問題の拡張として、準位間に結合が存在しているために分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が起こる系の分布移動制御も非常に興味深い問題である。

新たに構築した線形チャープパルス列による制御法を二原子分子の束縛状態間の電子励起に応用した。あるポテンシャルエネルギー曲面上に局在した波束を作ることとは、そのポテンシャルエネルギー曲面の情報を引き出したりする際に非常に重要である。局在性に加えてなるべく大きな存在確率を持つ波束であることが望ましい。セシウムダイマー Cs_2 を例に取って波束計算を行ない、我々の線形チャープパルス列が π パルスや位相ロックパルスに比べて 100% の存在確率を持つ局在した励起波束を安定して生成するのに適していることを実証した。また、ARP に比べて必要なパルス面積が大幅に小さくてすむことも示した。この制御法は簡単だが非常に自由度の高い方法であるために、様々な波束ダイナミクスの制御に適用することが出来ると思われる。例えば光会合によるレーザー冷却への応用などが考えられる。

論文の後半部分では、定常レーザー場を用いた時間非依存非断熱遷移に基づく制御法を展開した。この場合の制御の基本は、定常レーザー場の周波数や強度を適切に選ぶことによって、フロケ状態間に任意の形の曲線交差を核座標の関数として人工的に作り出し、そこでの非断熱遷移や干渉を操作することである。この考えに基づいてまず最初に、非断熱トンネル (nonadiabatic tunneling; NT) 型遷移において

中村らによって発見された完全反射現象という量子力学的干渉効果を利用して分子の光解離分岐を選択的に制御する方法を提案した。定常レーザー場を分子に照射することによって、左右に解離チャンネルを持つ励起電子状態と一光子分のエネルギーだけ上にシフトした基底電子状態との間に二つのNT型ポテンシャル曲線交差を作り出す。一方の曲線交差で完全反射が起こるとその方向への解離は完全に抑制され、反対側のチャンネルへの解離のみが起こる。レーザー周波数と最初の振動励起状態を適切に選ぶことによって、どちらのチャンネルへも選択的に解離を起こすことが出来ることを一次元及び二次元の波束計算を行なって数値的に実証した。この制御法は一次元のポテンシャル系に対しては完全に選択的である。二次元のポテンシャル系において制御が上手く働くためには、最初に用意する振動励起状態がフロケ状態間のポテンシャル交差の周辺でローカルモードの性質を強く持っている必要があり、ポテンシャルエネルギー曲面の多次元性のために完全な制御は困難にはなるが、かなり選択的な制御が可能であることが実証された。今後は、変角振動、分子の回転運動、遷移双極子モーメントの核間距離依存性を考慮した現実的な分子において完全反射が実際に起こるかどうかを調べる必要がある。

また、二つの解離性ポテンシャルエネルギー曲線がある核間距離で透熱的に強く結合していて解離過程が断熱的に進行する場合に、そこで起こる非断熱解離過程を選択的に制御する方法を提案した。定常レーザー場を照射すると、元々の解離性ポテンシャルエネルギー曲線とそのフロケ状態との間に二つのLandau-Zener型擬交差が光誘起される。最初の光誘起擬交差において波束は元々のポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波と一光子分のエネルギーだけシフトしたポテンシャルエネルギー曲線を伝播する波に分岐し、二番目の光誘起擬交差において再び出会って、そこで干渉が起こる。定常レーザー場の強度によって光誘起された擬交差で起こる分岐の割合を、レーザー周波数によって二つの経路間で生じる位相差を調節することにより選択的な解離を実現することが出来る。この制御法をNaIの前期解離過程に応用し、イオン結合性の基底電子状態と共有結合性の励起電子状態が強く結合しているために通常の光励起ではほとんど起こらない前期解離 $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ の分岐比を大幅に増やすことが出来ることを実証した。赤外の強いレーザーが必要なことがこの制御の実現を大きく妨げているが、自由電子レーザー等の発達によってこの困難が解決されることを期待したい。

本論文で考察した様々な制御法の基礎となっている時間依存及び時間非依存の非断熱遷移の半古典理論は、朱・寺西・中村らによって簡便な形で解析的に定式化されている。従ってここで提案した制御法には、その解析理論の助けを借りて解析的にレーザー場を設計することが出来ること、設計されたレーザー場の持つ物理的意味（制御の条件）が明快であること、それ故に簡単な関数型のレーザー場で十分であること、という長所がある。このことは、実験での具体的な実現を視野に入れて現実的な制御設計を目指す上で非常に重要なことであり、最適制御理論に基づく制御設計やGerberらの実験で行なわれているフィードバックによるパルス最適化と比

べて非常に優れている点である。

現実的に化学反応をレーザー制御するためには、理論家と実験家の間の親密な連携が必要不可欠である。理論の立場から様々なアイデアを提供し、また、実験家からレーザーについての現実的な示唆を受け、お互いに情報をフィードバックしあうことは非常に重要である。理論の立場から提案したレーザー場を実際の実験で再現するためには、レーザー場の形が比較的簡単であることは勿論のこと、そのレーザー波形が制御に対して持つ物理的意味（レーザー波形のどの部分が制御に対して重要なのか等）が明らかである必要がある。我々のグループは、日本原子力研究所関西研究所の理論・実験グループとチャープパルス列による原子の選択的励起の共同研究を、また京都大学の川崎グループとは完全反射現象を用いた二原子分子の選択的解離の制御の共同研究を始めたところである。解析的に設計された我々のレーザー場の形は非常に簡単な形をしており且つその物理的意味が明白であるので実験での実現が強く期待されるが、そのためにはなるべく現実的な計算を実行して制御のための条件を出来るだけ正確に見積もる必要があり、これが当面の研究課題である。本論文で提案した様々な制御法が実験で実現されて実りあるものになるように、実験家の人たちと精力的に共同研究を行なって行きたいと考えている。

謝辞

まず最初に28年間育ててくれた父と母に深く感謝します。これまでに金銭的にも精神的にも大きな負担をかけてしまいましたが、今まで研究を続けて来られたのは、両親の献身的な援助・励ましがあったからに他なりません。これまで本当にありがとうございました。

指導教官である中村宏樹教授にも大変感謝しております。ほとんど毎週行われた(時には週2回の)中村教授との議論を通して、研究者としての姿勢、研究の厳しさ、物理的な考え方などを、徹底的に教えて頂きました。厳しさの中にもこれからのことを思い遣った暖かさをいつも感じていました。途中精神的に苦しかった時期に頂いた叱咤激励に何度救われたことか分かりません。

研究を進めていく上で、共同研究者である理研の寺西慶哲さんとは、何度も議論して頂きました。寺西さんの要所をついた鋭い指摘に何度か困りましたが、彼の物理的なセンスを目指して頑張ろうという意欲を起こさせてくれました。助手の朱超原さんとは何度か半古典論について大変有益な議論をして頂きました。また、台湾の原子分子研究所にいる三嶋謙二さんともよく議論して頂きました。三嶋さんには特にチャープパルスのことについて色々と教えて頂きました。以前同室だったPichl Lukasさんとは、完全反射を用いたレーザー制御のことで議論して頂きました。また就職の情報なども教えて頂きました。同じ研究室の藤崎弘士さんには、就職の情報などを色々と教えて頂きました。神坂英幸さんには研究室のワークステーションの管理などをして頂き、非常に助かりました。また、東北大学の佐藤幸紀先生と大森賢二さんをはじめとする実験グループの方々には、レーザーの実験のことについて色々と教えて頂きました。日本原子力研究所関西研究所の白井先生をはじめとする理論・実験グループの方々とは、協力研究を通じてレーザー制御に関する有益な議論をして頂きました。京都大学の川崎昌博先生には、二原子分子の振動励起について色々と教えて頂きました。このような実験グループの方々との共同研究の現場に立ち会えたことは非常に有意義でありました。

大学時代の後輩である斉藤桃香さんにも深く感謝します。貴方からの手紙やメールにどれだけ励まされたことか分かりません。私の筆不精ぶりにきっと呆れていたことと思いますが、それにもかかわらず定期的に届いた貴方からの言葉に何度も勇気付けられました。

最後に、3年間に亘り奨学金を貸与して下さった日本育英会、ならびに学芸奨励生として採用して頂き奨励金を給付して下さった大幸財団に深く感謝します。

平成14年1月10日 長屋州宣