化学反応のレーザー光による量子制御

川崎 昌博, 杉田 明宏

京都大学 工学研究科 分子工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Quantum Control of Chemical Reactions by Laser Light

Masahiro KAWASAKI and Akihiro SUGITA

Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received February 12, 1999)

Quantum control of chemical reactions was first proposed by Brumer and Shapiro. Since then, various other ideas have been reported, using quantum mechanical interference and manipulation of wave packets. In this review, recent progress of the quantum control is discussed.

Key Words: Coherent control, Phase control, Manipulation, Wave packet

1. はじめに

二十世紀における科学の最大の成果の1つである量子論が確立されて以来、分子の量子状態をいかにして観測するか、また、マクロな物質の性質が分子固有の量子状態とどのように関係しているかを解明することに多くの研究・努力がなされてきた。その次の発展段階として現在、物質の量子状態を能動的に操作し、積極的に物性を変えようとする量子状態の直接操作「量子制御」がトピックスの一つとして注目を集めている。レーザーによるコヒーレント光制御技術が進歩して、「量子制御」の可能性が実現化の様相を帯びてきたためである。

量子制御の研究は、1986年にBrumerとShapiro¹⁾が、位相差をもった2つの光を分子に照射して、光励起状態からの反応分岐比を制御する理論を提唱したことから始まる。2年後には、Elliottら²⁾がHg原子について、続いてGordonら³⁾、Bersohnおよび川崎ら⁴⁾が多原子分子のイオン化断面積に対する光位相制御の実験結果を報告した。

一方、1988年にRabitz⁵⁾、TannorとRice⁶⁾らは核波束運動を反応の終状態の位置に移動させるにはどのような超短時間パルス波形をつくれればよいかを予測する最適制御理論を提唱した。これに基づきShank, Wilson⁷⁾はチャープパルスによる光励起法を用いて、それぞれ色素やヨウ素分子の電子励起状態における一定の運動量をもった核波束運動の制御実験に成功している。さらに凝縮相分子の反応ダイナミックスの例として、極低温中におけるI₂の反応の制御についても報告がある⁸⁾。Dantusら⁹⁾はCH₂I₂から生じるI₂分子の解離反応制御を行った。Bandrauk¹⁰⁾は強いレーザー場中での分子反応制御の理論研究を行い、Corkumおよび酒井ら¹¹⁾がクーロン爆発を利用した核波束運動の実験を報

告した。また、Manzら¹²⁾は表面吸着分子の異性化、解離反応の非定常レーザー制御理論を構築し、核波束運動の制御実験条件を吟味した。

2. 量子制御の原理

量子制御のうち、Fig.1 (a)-(d)に示す4つの方法が実験の立場から見て興味深い。

(a)位相による制御：電子励起状態にある分子が複数の異なった反応チャンネルに進む時、その光吸収確率ならびに反応分岐比を2つの異なった光によって制御する。この際の制御パラメーターは、それぞれの光の持つ位相である。

(b)波束制御による準位分布の移動：波束が出現するダイナミックスを制御して、ある特定の励起準位に効率的に移動させる。パラメーターは、光遷移の周期(Rabi周波数)と2つのパルス光の遅延時間 t である。

(c)波束制御による光触媒作用：強い光によって分子の波束の動きを、基底状態→励起状態→基底状態と制御することで、基底状態に存在するポテンシャル障壁を越える反応を起こす。パラメーターは、強い光の場による分子準位の広がりである。

(d)光強電場による反応制御：強い光でポンプされた分子のポテンシャル曲面(光の衣を着た状態, photodressed state)は、光強度に依存してその形を変えるので、プローブ光によって分子の核間距離を制御できる。パラメーターは、光強度とその波長および2つのパルス光の遅延時間である。

まず、Fig.1 (a)に示す場合の制御原理について述べる。分子が光(ω_3)を1光子吸収するとき、その遷移行列要素は、 $\langle \Psi_e | -\mu \cdot E(\omega_3) | \Psi_0 \rangle$ で表わされる。一方、3つの ω_1 光子が関与する3光子遷移については、 $\langle \Psi_e | -T \cdot E^3(\omega_1) | \Psi_0 \rangle$ となる。

ここで、 μ は1光子遷移双極子オペレーター、 T は3光子遷移双極子オペレーター、そして E は光の電場ベクトルである。したがって、分子がそれぞれの光を個別に光吸収するとき、1光子遷移確率は次式で与えられ、

$$P_3 = |\langle \Psi_e | -\mu \cdot E(\omega_3) | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (1)$$

また、3光子遷移確率は次式となる。

$$P_1 = |\langle \Psi_e | -T \cdot E^3(\omega_1) | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (2)$$

しかし、Fig.1 (a)のように、2つの光 ω_3 と ω_1 によって、分子が同時に励起された場合、分子の光遷移確率 P はこれら遷移行列要素の和の2乗となるので、干渉項として次式の第3項が現れる。

$$P(\Delta\phi, \delta_{13}) = |\langle \Psi_e | -\mu \cdot E(\omega_3) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_e | -T \cdot E^3(\omega_1) | \Psi_0 \rangle|^2 \\ = P_3 + P_1 + 2\sqrt{P_1 P_3} \cos(\Delta\phi + \delta_{13}) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\phi$ は ω_3 と ω_1 の相対的な位相差であり、実験室において変えることができるパラメーターである。したがって、入射光の相対位相 $\Delta\phi$ を任意に変化させることで、光遷移確率 P を増減させることが可能となる。右辺第3項中の δ_{13} は1光子・3光子遷移双極子オペレーターの相対的な位相差である。また、Fig.1 (a)において左右の反応チャンネルの位相 $\delta_{13}(L)$ 、 $\delta_{13}(R)$ の差を $\Delta\delta_{13}$ とくと、 $\Delta\delta_{13} = \delta_{13}(R) - \delta_{13}(L) \neq 0$ である時は $\Delta\phi$ を変えることによって、左右の反応チャンネルへの進行を選択できることになる。位相制御法によって左右の異なる2つの反応分岐比を制御するためには、反応チャンネルの位相 δ_{13} を乱さないために始状態の位相を単一のものに揃えておくことが必要である¹³⁾。

上記の制御原理は入射光を定常光としている。しかし、Fig.1 (b)-(d)に示してある分子ダイナミックスの制御では、時間依存の波動関数を取り扱う必要がある。時刻 $t=0$ において、分子とパルス光が瞬間的に相互作用を開始した時、任意の時刻 t での分子の状態 $\Psi(t)$ は、2状態モデルを用いると次式のように表される。

$$\Psi(t) = c_1(t)\Psi_1 + c_2(t)\Psi_2 \\ c_1(t) = \cos(\Omega t/2) + i(\Delta/\Omega)\sin(\Omega t/2) \\ c_2(t) = -(\Omega_0/\Omega)\cos(\Omega t/2) \\ \Omega = [\Omega_0^2 + \Delta^2]^{1/2} \quad (4)$$

ここで Ω_0 は共鳴時のラビ周波数、 Δ は共鳴周波数からのずれである。この式を用いると、時刻 t における状態 Ψ_2 の存在確率 $|c_2(t)|^2$ が(5)式で得られる。

$$|c_2(t)|^2 = (1/2)(\Omega_0/\Omega)^2 [1 - \cos(\Omega t)] \quad (5)$$

これから、ある時刻 t における状態 Ψ_2 の存在確率を制御するためには、 Ω_0 と Δ の大小を変えれば良いことが分かる。これが、パルス波形の整形と呼ばれる手法であり、単一パルス内で Δ の値を負→零→正と変化させることで、状態 Ψ_2 の反転分布を得ることができる。強い光の場合では、分子と光の相互作用を取り込んだ状態(photo-dressed state)を考えなければならない。この状態のポテンシャルエネルギーは、

Fig.1 Four different schemes of coherent control. (a) phase control, (b) population inversion, (c) photocatalysis, and (d) photodressed state.

光の強度と周波数により変化する。このように、分子波束の動きを制御するコヒーレント分布移動によって、また、2つのパルスの遅延時間制御によって、Fig.1 (b)-(d)に示す反応ダイナミックスの制御や、ある特定の量子準位の反転分布を実現することが可能となる。この点に関しては藤村による総説に詳しく述べてある¹⁴⁾。

3. 入射光位相による化学反応の制御

3.1 光吸収確率の制御

ナノ秒パルスレーザー装置を用いて分子の光吸収確率を位相制御した例を述べる。Bersohnら⁴⁾によると、まず600.6nmのレーザー光を気体媒体により3倍波変換し、200.2nm光を発生させる。これら2つのレーザー光を、アルゴンガスセル中を通過させることにより、可視・紫外レーザー光の相対的な光位相を変え、その後、分子に同時に集光照射する。分子としてシクロオクタテトラエン($c\text{-C}_8\text{H}_8$)を用い、レーザー光が通過するセル中のArガス圧力 p を変えた時、光吸収確率にFig.2に示す周期的変化がみられた。これは、(3)式に現れるレーザー光位相差 $\Delta\phi$ が変化したからである。

また、Fig.2に現れる周期的変化に対応して、(3)式の P の最大値と最小値を用いて、制御能を示す量 F を定義する。

$$F = (P_{\max} - P_{\min}) / (P_{\max} + P_{\min}) = 2\sqrt{P_1 P_3} / (P_1 + P_3) \quad (6)$$

この F は $P_1 = P_3$ の時に最大となる。つまり、位相制御をより選択的にするためには、1光子遷移確率 P_3 と3光子遷移確率 P_1 が同じになるように、可視・紫外レーザー光強度なら

Fig.2 Phase control of the photoabsorption of cyclo-octatetraene by the phase lag between 201 and 603 nm laser light.^{4b)}

びにそれらの空間的重なりを調節する必要がある。

光吸収確率の位相制御実験が容易な試料として, Kr, Xe¹⁵⁾などの原子や, NO, COなどの簡単な分子があげられる。しかし, ヨウ化メチル, アンモニア, トリメチルアミン, c-C₈H₈のような一般の無機・有機分子でも光吸収確率の位相制御は可能である⁴⁾。Fig.1 (a)の光励起過程と異なり, 2光子・4光子励起による場合にも, 終状態が同じ対称性であれば光吸収断面積の制御は可能となる¹⁶⁾。

3.2 反応経路の位相制御

Fig.1 (a)に示すような反応経路制御の例としては, Gordonら¹⁷⁾によるHIやDIの355nm/118nmによる光イオン化がある。

DI⁺とI⁺の信号強度は入射レーザー光の相対位相 $\Delta\phi$ に対して, (3)式で示す余弦関数の依存性を持つ。加えて, それぞれのチャンネルの位相差, $\delta_{13}(\text{DI}^+) - \delta_{13}(\text{I}^+) = \Delta\delta_{13}$ も信号強度に影響する。Lee¹⁸⁾のモデル計算によると $\Delta\delta_{13}$ の大小は3光子遷移双極子オペレーターに依存しており, もし中間状態として実状態を経由する3光子過程であれば $\Delta\delta_{13} \approx 0$ となる。実際にGordonら¹⁷⁾の実験結果にはこの共鳴効果が現れ, $\Delta\delta_{13}$ は2光子共鳴のある3光子吸収の波長353.9nmで零に近づいている。したがって, 共鳴準位を避けて, δ_{13} が大きい波長を選ぶことにより反応の位相制御が可能となる。

反応チャンネル固有の位相 δ_{13} に関連して終状態が解離状態, 光イオン化状態を考える。もし, 多数の異なった位相をもつ始状態が光励起された時には, 位相成分 δ_{13} が平均化されるため, 結局, 光遷移は位相制御され得ない。そのため, 極低温に分子を冷却しておくことが実験的には必要とされている。しかし, Gordonら¹⁹⁾のH₂Sの光イオン化実験結果においては, チャンネル位相 δ_{13} は回転準位には無関係である。また, 安定状態の波動関数は実関数であり, その1光子・3光子遷移双極子オペレーターの位相は $\delta_{13} = 0$ (または π)のみとなるので, 室温にある有機分子の安定状態

間の光遷移は位相制御可能となる⁴⁾。

3.3 光解離生成物の空間角度分布の位相制御

分子が光を吸収して分解する時, 光分解生成物は空間角度分布を持つ。分子の光吸収は, (1)式のように光の電場方向と分子の遷移双極子モーメントの内積で表される。その結果, 直線偏光を用いれば, 生成する解離生成物は偏光方向に空間角度分布を示す。この空間角度分布を実験的に調べる方法として画像分光法がある²⁰⁾。この方法では, 親分子の光吸収により生成した解離生成物をイオン化させ加速電極で蛍光スクリーン方向にはじき飛ばす。イオンが蛍光スクリーンにぶつかると蛍光を発し, その蛍光を2次元検出器であるCCDカメラで観測する。観測した画像を見れば, 偏光に対し角度 θ に散乱した角度・速度分布がわかる。分子が光子1個を吸収し光分解するとき, その光遷移確率は, (1)式の1光子遷移モーメント, $\mu E = \mu E \cos\theta$ の2乗で与えられ, 光吸収微断面積はこれに比例する。したがって, 空間的に等方的に分布する分子を直線偏光で光分解するとき, 解離生成物の角度分布は(8)式となる。

$$S_1(\theta) = \mu^2 E^2 (\omega_2) \cos^2 \theta \quad (8)$$

例として, CH₃Iの紫外1光子解離で生成するI原子の角度分布測定結果をFig.3 (a)に示す。

さて, Bersohnら²¹⁾はFig.1 (a)の2ビーム法を用い, 1光子・2光子遷移間の位相を変えることにより, この解離生成物の空間角度分布を制御できることを理論的に示した。分子が2光子吸収して分解するとき, 中間状態 Ψ_n の遷移が平行のみの場合を考えると, 2光子遷移確率は(9)式に比例する。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e | -\mu_{en} \cdot E(\omega_1) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | -\mu_{n0} \cdot E^2(\omega_1) | \Psi_0 \rangle \\ = E^2(\omega_1) \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (9)$$

2光子吸収の微断面積 $S_2(\theta)$ は, この式の2乗に比例するから, 解離生成物の角度分布は次式となる。

$$S_2(\theta) = B^2 E^4 (\omega_1) \cos^4 \theta \quad (10)$$

ここで B は吸収断面積を含む係数である。次に(3)式において議論したと同様に, 2つの異なった光 ω_1 と ω_2 が同時に分子に作用すれば, この時の光吸収微断面積には干渉項が現れる。最も大きい変化を示すのは, 1光子遷移確率と2光子遷移確率が同じ時である。(9), (10)式において $E^2(\omega_1) = B^2 E^4$ とおいた時, 微断面積つまり光解離生成物の角度分布は次式に比例する。

$$S(\theta) = \cos^2 \theta + \cos^4 \theta - 2 \cos^3 \theta \cos(\Delta\phi) \quad (11)$$

ここで, $\Delta\phi$ は2つの光, ω_1 と ω_2 の位相差である。これを積分すればわかるが, 全断面積には干渉効果は見られない。(11)式において $\Delta\phi = \pi/4$ とした時, その角度分布変化はFig.3 (b)となる。また光遷移が垂直遷移である2原子分子ではFig.3 (c)となる。しかし非直線3原子分子, H₂O(結合角 = 52.5°)ではほとんど変化がみられない。この結果, 平行遷移である2原子分子を用いれば, 顕著な位相制御が実験的に可能であると予想される。

Fig.3 Phase control of angular distribution: (a) Experimental angular distribution of I atom photofragments from the CH_3I photodissociation at 304 nm. (b) Calculated angular distribution from Eq.(11), with $\Delta\phi = \pi/4$, assuming two consecutive parallel transitions. (c) Calculated angular distribution, with $\Delta\phi = \pi/4$, assuming two consecutive perpendicular transitions.

非常に強いレーザー場による「光の衣を着た分子」を用いて $\text{Kr}^{22)}$, $\text{Rb}^{23)}$, $\text{NO}^{24)}$ の光電子の角度分布制御が、この1光子・2光子法で行われている。しかしながら解離生成分子の角度分布制御の直接観測は未だなされていない。

4. 核波束の運動制御による反応の制御

4.1 分布移動の制御

光と分子の相互作用は瞬発的ではなく、ある時間をかけて働く。従ってダイナミクスを記述するには、時間に依存するSchrödinger方程式を解く必要がある。その時、(4)、(5)式に現れるラビ周波数、共鳴周波数のずれは時間の関数となり、 $\Omega(t)$, $\Omega_0(t)$, $\Delta(t)$ として表される。存在確率にはこれらのパラメーターが含まれているので、これらパラメーターの時間変化を制御することにより、反応を制御することが出来る。これらのパラメーターをゆっくりと変化させ断熱状態を経由することによって制御を実現する方法を断熱通過という。Fig.1 (b)に示したような誘導ラマン断熱通過を利用して状態|1>から|3>への分布移動が制御でき、これは断熱通過による分布反転と呼ばれている。誘導ラマン断熱通過は、ポンプ光ーストックス光パルス間の時間差を操作することによって分布移動を制御する方法である。まずダンプ光としてストックス光 ω_s を入射し仮想状態|2>から状態|3>へ遷移させ、引き続きポンプ光 ω_p により状態|1>から仮想状態|2>へ遷移させることで最終的には状態|3>の反転分布を得る。実際に Na_2 について効率的な分布移動をBergmannが行った²⁵⁾。

また別の方法としてチャープパルス(周波数を掃引したパルス)を利用した制御法がある。線形チャープパルスは $\omega(t) = \omega + \xi t$ で表され、分子との相互作用に対してラビ周波数、共鳴周波数のずれ $\Omega(t)$, $\Omega_0(t)$, $\Delta(t)$ が時間変化し、分布移動の制御が出来る。実際にチャープパルスを利用して、2準位モデル系でMellingerら²⁶⁾がp-terphenylに埋め込まれたpentaceneの $^1\text{B}_{2u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ (0-0)振動電子遷移の制御を試みている。彼らは多準位系である気相 I_2 の($\text{B} \leftarrow \text{X}$)遷移に対しても応用に成功している。Dantusら⁹⁾はチャープパルスによる CH_2I_2 分子から生じた I_2 分子の解離生成量の制御を報告している。また山下ら²⁷⁾は超極短パルス領域のチャープパルスを用いた非断熱遷移の理論的研究を行い、 O_2 分子、 CO 分子への実験的応用を示唆した。

4.2 光触媒作用

Fig.1 (c)に示したようにポンプ・ダンプ法を用いて波束の運動を制御することにより、ポテンシャル障壁を越えることが出来る。まず $\text{AB} + \text{C}$ が状態|1>に対応し、これらがポテンシャル障壁を越えて反応し、 A と BC になった時を状態|2>とする。|1>状態にある AB と C が衝突する際、ポンプ光 ω_p により ABC 分子の混合状態|0>へ遷移させる。ポンプ光 ω_p と衝突による断熱状態|0>は ABC^* という AB と C が一体となった状態である。ポンプ光 ω_p の通過後、ダンプ光 ω_d が通過し相互作用が終わると、分布は|2>へ移動する。すなわち $\text{A} + \text{BC}$ となり、ポテンシャル障壁を越えた結果となる。

Zhuら²⁸⁾はこの原理に基づき、コヒーレント光による光触媒作用を行った。励起したXeから基底状態にあるKrへのエネルギー移動である。彼らが行ったポンプ・ダンプ法をFig.4に示した。 $2\omega_1$ によって励起した Xe^* とKrが衝突してもポテンシャル障壁が存在するためKrへエネルギー移動は生じない。しかし、光励起と衝突によって(XeKr) * という混合状態が形成され、次に ω_2 により、高い励起状態(XeKr) ** へ遷移させてみたところ、XeとKr * が生成した。すなわち、 ω_2 によってエネルギー移動した結果となる。

Fig.4 Laser catalysis of energy transfer between Xe^* and Kr .²⁹⁾

4.3 ポテンシャル曲面の制御による化学反応の制御

強い光子場によって生成する「光子の衣を着た状態」は相互作用の大きさにより、そのポテンシャル曲面を変化させる。Chenら²⁹⁾はレーザー強度を変えることによるOCIO分子の解離過程の制御を報告している。OCIO分子には光吸収により次の2つの解離過程が存在する。

考えているエネルギー領域には $^2\text{A}_2$, $^2\text{A}_1$, $^2\text{B}_2$ の3つのOCIO*の励起状態があるが、レーザー場が弱い時には $^2\text{A}_2$ への励起がほとんどである。この時、(12)式の過程はポンプ光レーザー強度を大きくすると $^2\text{A}_2$ への励起は飽和し、ClOの生成量もやがて減少し始める。一方、ポンプ光レーザー強度を大きくすると励起状態OCIO*のポテンシャル曲面が変化し、 $^2\text{A}_1$, $^2\text{B}_2$ への遷移確率が增大する。その結果、(13)式の分解過程が有効に起こり、 O_2 の生成量はポンプ光強度に比例して増大していく。このようにポンプ光レーザー強度の変化により反応の分岐比を制御している。

「光の衣を着た」分子について、Corkum¹¹⁾はクーロン爆発を利用してFig.1 (d)に示したような I_2 分子の核波束運動の制御実験を行っている。またSheerhy³⁰⁾らは $\text{HD}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{D}/\text{H} + \text{D}^+$ の分岐比制御を報告している。

参考文献

- (a) M. Shapiro and P. Brumer: Chem. Phys. Lett. **126** (1986) 541.; (b) J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93** (1997) 1263.
- (a) C. E. Chen, Y.-Y. Yin, and D. S. Elliott: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 507.; (b) C. E. Chen and D. S. Elliott: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1737.
- S. M. Park, S.-P. Lu, and R. J. Gordon: J. Chem. Phys. **94** (1991) 8622.
- (a) G. Xing, X. Wang, X. Huang, R. Bersohn, and B. Katz: J. Chem. Phys. **104** (1996) 826.; (b) X. Wang, R. Bersohn, K. Takahashi, M. Kawasaki, and H. L. Kim: J. Chem. Phys. **105** (1996) 2992.
- (a) A. P. Peirce, M. A. Dahleh, and H. Rabitz: Phys. Rev. A **37** (1988) 4950.; (b) ibid. **42** (1990) 1065.; (c) S. Shi, A. Woody, and H. Rabitz: J. Chem. Phys. **88** (1988) 6870.
- D. J. Tannor and S. A. Rice: J. Chem. Phys. **83** (1985) 5013.
- (a) G. Cerullo, C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank: Chem. Phys. Lett. **262** (1996) 362.; (b) B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che, J. L. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, and Y. Yan: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3360.; (c) C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, P. Cong, B. Kohler, J. L. Krause, and M. Messina: J. Phys. Chem. **A101** (1997) 3815.; (d) V. V. Yakovlev, C. J. Bardeen, J. Che, J. Cao, and K. R. Wilson: J. Chem. Phys. **108** (1998) 2309.
- C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, V. A. Apkarian, C. C. Martens, R. Zadoyan, B. Kohler, and M. Messian: J. Chem. Phys. **106** (1998) 8486.
- I. Pastrok, E. J. Brown, Q. Zhang, and M. Dantus: J. Chem. Phys. **108** (1998) 4375.
- A. D. Bandrauk (ed.): *Atomic and Molecular processes with short intense laser pulse* (Plenum Press, New York, 1987).
- H. Stapelfeldt, H. Sakai, E. Constant, and P. B. Corkum: Phys. Rev. A **55** (1997) R3319.
- M. V. Korolkov, J. Manz, and G. K. Paramonov: J. Chem. Phys. **105** (1996) 10874.
- 中島隆, 川崎 昌博: 分光研究 **48** (1999) 5.
- 藤村 勇一: 分光研究 **47** (1998) 141.
- N. E. Karapanagioti, D. Xenakis, D. Charalambidis, and C. Fotakis: J. Phys. B **29** (1996) 3599.
- A. D. Bandrauk, J.-M. Gauthier, and J. M. McCann: Chem. Phys. Lett. **200** (1992) 399.
- (a) L.-C. Zhu, V. D. Kleiman, X. Li, S.-P. Lu, K. Trentelman, and R. J. Gordon: Science **270** (1995) 77.; (b) L.-C. Zhu, K. Suto, J. A. Fiss, R. Wada, T. Seideman, and R. J. Gordon: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4108.
- S.-G. Lee: J. Chem. Phys. **108** (1998) 3903.
- V. D. Kleiman, L.-C. Zhu, X. Li, and R. J. Gordon: J. Chem. Phys. **102** (1995) 5863.
- 鈴木 俊法: 分光研究 **45** (1996) 3.
- H. L. Kim and R. Bersohn: J. Chem. Phys. **107** (1997) 4546.
- H. G. Muller, P. H. Bucksbaum, D. W. Schumacher, and A. Zavriyev: J. Phys. B **23** (1990) 2761.
- Y.-Y. Yin, C. E. Chen, D. S. Elliott, and A. V. Smith: Phys. Rev. Lett. **65** (1992) 1734.
- Y.-Y. Yin, D. S. Elliot, R. Shehadeh, and E. R. Grant: Chem. Phys. Lett. **241** (1995) 591.
- U. Gabatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann: J. Chem. Phys. **92** (1990) 5363.
- (a) J. S. Mellinger, S. R. Gardhi, and W. S. Warren: J. Chem. Phys. **95** (1991) 2210.; (b) J. S. Mellinger, S. R. Gardhi, A. Hariharan, D. Goswami, and W. S. Warren: J. Chem. Phys. **101** (1994) 6439.
- K. Mishima and K. Yamashita: J. Chem. Phys. **109** (1998) 1801.
- W. R. Garrett and Y. Zhu: J. Chem. Phys. **106** (1997) 2045.
- M. Blachwell, P. Ludowaise, and Y. Chen: J. Chem. Phys. **107** (1997) 283.
- B. Sheerhy, B. Walker, and L. F. DiMauro: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4799.

レーザーワード

量子制御・位相制御 (quantum and coherent control)

原子・分子と光のコヒーレントな相互作用に着目し、原子・分子のミクロスコピックな状態である非定常単一量子状態、あるいは、その線形結合状態を取り出し、このコヒーレント状態にある原子・分子のポテンシャル曲面でのダイナミクスを光により直接制御することを「量子制御」と言う。その中でも、特に光の位相を利用して量子制御することを「位相制御」と言う。最近のレーザー技術の進

歩によって、光位相ならびに光パルス成形(チャーピング)技法が発達し、原子・分子の量子状態を能動的に制御することが可能となった。レーザー光による量子制御・位相制御の例として、光吸収断面積の制御、状態分布の移動制御、光量子の触媒作用、化学反応経路・反応分岐比の選択、光電子の角度分布制御などがある。(川崎 昌博)