

## 2P003

### 高強度およびアト秒レーザーパルスを用いる量子干渉分光法

(東北大院・理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○大槻幸義<sup>1</sup>, 布施泰斗<sup>1</sup>, 後藤 悠<sup>2</sup>, 香月浩之<sup>2</sup>, 大森賢治<sup>2,3</sup>

### Quantum Interference Spectroscopy with Intense and/or Attosecond Laser Pulses

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○Yukiyoshi Ohtsuki<sup>1</sup>, Taito Fuse<sup>1</sup>, Haruka Goto<sup>2</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>2</sup>, Kenji Ohmori<sup>2,3</sup>

**【序】** 量子干渉分光法は量子干渉を直接捉えるため非常に高精度で測定を行える[1]。励起に用いる2つのレーザーパルスは、光振動の精度で位相が固定される。そのため、生成する2つの振電波束の間で量子干渉を生じ、サブフェムト秒の時間分解能でシグナルが測定できる。従来の量子干渉分光法では、時間幅が $\sim 100$  fsの低強度のレーザーパルスが用いられてきた。

本研究では、アト秒および高強度のレーザーパルスの導入により、量子干渉分光法の拡張を議論する。アト秒超短パルスの導入に関しては、ICN分子の光解離を具体例に、核波束ダイナミクスと強く関連した電子コヒーレンスが観測できることを示す。一方、高強度のレーザーパルスの導入に関しては、近年、後藤ら [2] により実験報告された「強レーザー誘起量子干渉」シグナルを解析する[3]。これは、 $I_2$ 分子の振動波束に高強度の近赤外(NIR)レーザーパルス(中心波長1.4 nm)を照射することで、振動波束の位相情報を振動固有状態の分布にコーディングできることを示した実験である。

**【理論】** 本研究では電子基底・励起状態からなる2電子状態を考える。それぞれの電子状態での振動波束 $|\psi_g(t)\rangle$ ,  $|\psi_e(t)\rangle$ は次の時間依存のシュレーディンガー方程式に従う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} |\psi_e(t)\rangle \\ |\psi_g(t)\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_e(t) & -\mu(r)E(t) \\ -\mu(r)E(t) & H_g(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_e(t)\rangle \\ |\psi_g(t)\rangle \end{bmatrix} \quad (1)$$

$\mu(r)$ は遷移双極子モーメント関数、 $E(t)$ は全電場である。電子励起状態のハミルトニアンは、分極相互作用も考慮すると次式で表せる。

$$H_e(t) = H_e^0 + V_e^\alpha(t) = H_e^0 - \frac{1}{2} \alpha_e(r) [E(t)]^2 \quad (2)$$

電子基底状態についても同様である。なお、初期状態は電子基底状態の最低振動状態とする。

本研究においても従来と同様に2組のレーザーパルスを用い、最初に強度の低いポンプパルス $E_{\text{pump}}(t)$ で分子を励起する。この励起過程は1次の摂動論で非常によく近似でき、次式で定義される一般化したフランク・コンドン波束を電子励起状態に生成する[4]。

$$|\tilde{\psi}_e\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{iH_e^0 t_1/\hbar} E_{\text{pump}}(t_1) \mu_{eg} |\psi_{g0}\rangle = \tilde{E}_{\text{pump}}(H_e^0/\hbar) \mu_{eg} |\psi_{g0}\rangle \quad (3)$$

この後に続く超短・高強度レーザーパルスによる励起過程を理論的・数値的に解析する。

**【結果】** まず、図1に示すICNの光解離にアト秒パルスを適用する例を示す。遅延時間 $\tau_d$ 後にプローブパルス $E_{\text{probe}}(t - \tau_d)$ を照射すれば、 $\tau_d$ 依存の解離確率が量子干渉シグナル

$$S(\tau_d) = \langle \tilde{\psi}_e | \tilde{\psi}_e \rangle + \text{Re} \langle \tilde{\psi}_e | e^{-iH_e^0 \tau_d/\hbar} | \tilde{\psi}_e \rangle \quad (4)$$

を与える。一方、同様の解析から、電子状態体間のコヒーレンスは  $\langle \psi_{g0} | e^{-iH_e t/\hbar} | \tilde{\psi}_e \rangle$  で与えられる。両者の表式は異なっており、従来の  $\sim 100$  fs 時間幅のパルスを仮定すると、シグナルから直接には電子コヒーレンスは求められない。本研究で提案するアト秒パルスを用いる方法では  $|\tilde{\psi}_e\rangle$  はフランク・コンドン波束で非常によく近似できるため、両者は実質上一致する。実際、図2に示した数値計算結果からもよい一致が確かめられる

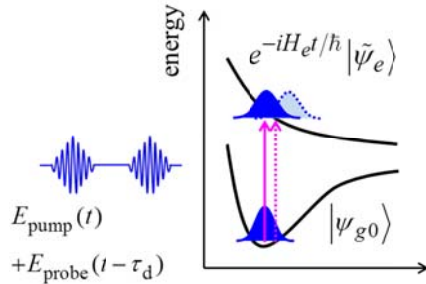


図1 ICN 光解離を表す1次元2電子状態モデルとパルス照射および波束の概念図

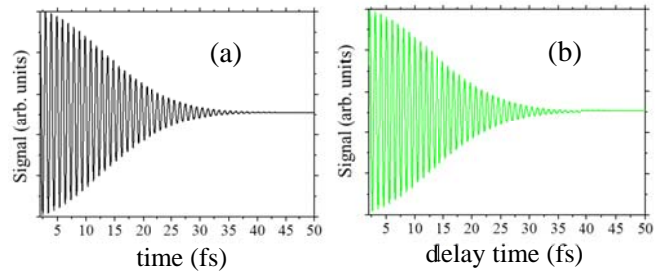


図2 (a) 電子コヒーレンスの時間発展と (b) 量子干渉シグナル (両者は極めてよく一致する)

次に、「強レーザー誘起量子干渉」シグナルの概要を説明する[2]。実験ではヨウ素分子の電子基底  $X$  状態と電子励起  $B$  状態が利用された。ポンプパルスで生成した  $|\tilde{\psi}_e\rangle$  は電子励起状態のハミルトニアン  $H_e(t)$  [(2)式]に従って時間発展する。遅延時間  $\tau_d$  後に高強度の赤外パルス (中心波長1.4 nm, 時間幅  $\sim 100$  fs) が照射されると、ラマン遷移が誘起され振動波束内での干渉が生じる。各振動固有状態の分布を遅延時間の関数として測定したものが量子干渉シグナルとなる。  $\hbar\omega_v$  のエネルギーをもつ振動固有状態に着目すると、実験では以下の特徴あるシグナル  $S_v(\tau_d)$  が観測された。(i) 量子ビートには  $\omega_v$  と波束内の他の振動準位に対応する振動数の差だけが含まれる。(ii) 振動数依存の位相シフトはみられない。(iii) シグナルの明瞭度はNIRパルス強度にほぼ比例する。

以上の特徴を理論的・数値的に解析する。分布変化をNIRパルス強度のべきとして表すと、レーリー散乱とラマン散乱過程との干渉項が最低次になる。この項を用いて量子ビートの特徴が定性的に説明できると考え、符号も含め係数を詳細に検討した。その結果、実験で報告された  $v=25, 27, 29$  では、振動量子数がある程度大きいためシグナルは次式で近似できることが分かった。

$$S_v(\tau_d) \simeq 1 + \sum_{v'(\neq v)} |A_{v,v'}| \sin[(\omega_v - \omega_{v'})\tau_d] \quad (5)$$

(5) 式から直ちに、実験結果(i) (ii)が説明できる。係数  $|A_{v,v'}|$  がNIRパルス強度に比例することから(iii) も説明できる。図3には(5) 式によるフィッティングと実験スペクトルを示す。両者の良い一致から、「強レーザー誘起量子干渉」を特徴づけるのは上述の干渉効果であると結論できる [3]。

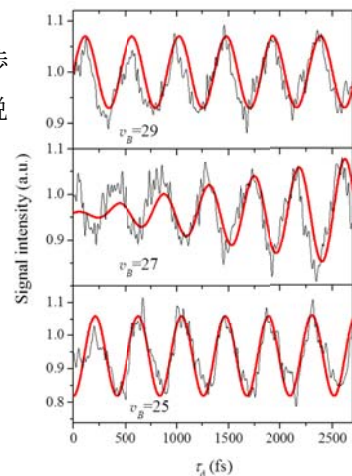


図3 量子ビートシグナルの実測値 (黒線) と(5) 式によるフィッティング

[1] K. Ohmori, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487 (2009).

[2] H. Goto, H. Katsuki, H. Ibrahim, H. Chiba, and K. Ohmori, *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011).

[3] Y. Ohtsuki, H. Goto, H. Katsuki, and K. Ohmori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5689 (2014).

[4] Y. Ohtsuki and W. Domcke, in *Conical Intersections* (World Scientific, New Jersey, 2011, ch. 14).