

## アト秒位相制御ダブルパルス励起による溶液中ポルフィリンの量子干渉測定

(北大院工) 笠嶋辰也、佐藤信一郎

【序論】 位相制御されたパルス対(ダブルパルス)を用いて分子を光励起することで、電子励起状態のエネルギーポテンシャル上において波動関数同士を量子干渉させることができる。これに関して、2準位系を共鳴励起する場合について簡単に説明する。まず初めに、ダブルパルスのうち1つめのパルスが分子と相互作用すると、分子の電子励起状態に(1)式で表される波動関数が形成される。

$$\psi(r, t) = e^{i\theta_1} C \phi(r) e^{-i\omega t} \quad (1)$$

ここで  $e^{i\theta_1}$  は位相因子、 $C$  は規格化定数、 $\omega$  は遷移エネルギーに対応する角周波数である。次に、この同じ分子に遅延時間  $\tau$  後に2つめのパルスが作用すると2つめの電子励起波動関数が形成され、分子波動関数は次式のようになる。

$$\psi(r, t, \tau) = e^{i\theta_1} C \phi(r) e^{-i\omega t} + e^{i\theta_2} C \phi(r) e^{-i\omega(t-\tau)} \quad (2)$$

電子励起状態のポピュレーションは(2)式を2乗した

$$|\psi(r, t, \tau)|^2 = 2C^2 |\phi(r)|^2 [1 + \cos[\theta_1 - (\theta_2 + \omega\tau)]] \quad (3)$$

に比例するので、蛍光強度も(3)式に比例する。これより、各励起パルスの光学位相とパルス間の遅延時間とによって決まる、波動関数の相対量子位相差に依存して、蛍光が変調を受けることが分かる。この蛍光の変調効果は、1つめのパルスによって生じた電子励起波動関数の量子位相が保たれている間しか観測されない。したがって、変調蛍光の振幅を遅延時間に対してプロットしていくと、電子位相緩和曲線を得ることができる。本研究では、上記の量子干渉実験を溶液中のポルフィリン分子に対して行い、その電子位相緩和過程について調べた。

【実験】 Figure 1 に今回作製した量子干渉実験装置を示す。フェムト秒レーザーパルスをマイケルソン干渉計によって、遅延時間を持った1組のパルス対に分けた。このとき可動鏡側に液晶位相変調素子(LCM)を置き、ダブルパルス間の相対位相を約45 asの分解能で制御した。内周と外周とで異なるチョッピング周波数を持ったデュアルチョッパーを用いたロックイン検出によって、(3)式の  $\cos[\theta_1 - (\theta_2 + \omega\tau)]$  に相当する蛍光干渉成分(量子干渉信号、QI信号)だけを観測した。QI信号の振幅は、各遅延時間で測定したQI信号の標準偏差によって評価した。THF溶液中のテトラフェニル亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)に対してSoret帯(422 nm)を励起し、Soret蛍光(430 nm)およびQ蛍光(654 nm)のQI信号を測定した。

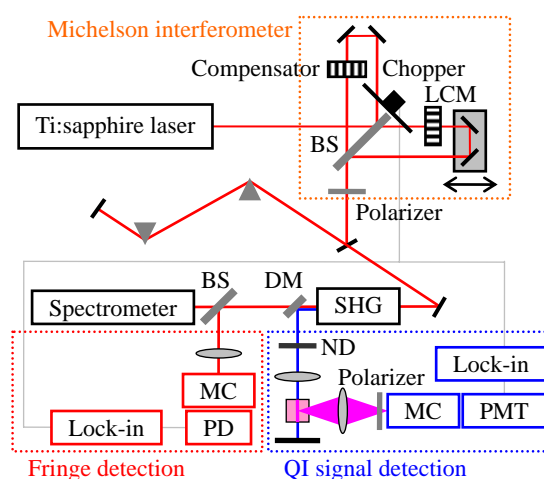


Figure 1

【結果と考察】 Figure 2(a) に典型的な QI 信号を示す。時刻 0 fs では励起パルス同士が時間的に重なっており、パルス同士の光学的な干渉によって励起光強度自体が変化する。そのため、基本波で測定したフリンジ信号と同じ周期で蛍光強度が変調されたと考えられる。一方、時刻 120 fs ではフリンジ信号の周期とは異なる周期で蛍光が変調された。この時間領域では、波動関数同士の量子干渉が蛍光変調の主な原因であると考えられる。中間の時間領域である時刻 87 fs では、光学的干渉と量子干渉の両方が蛍光変調に影響している。これらの QI 信号を

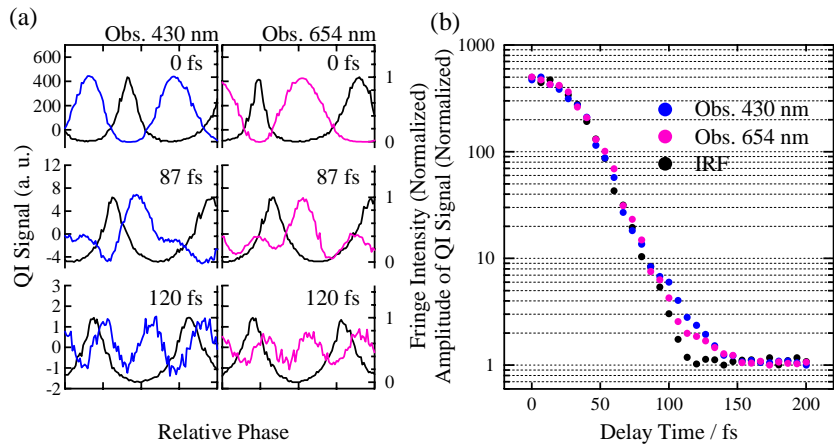


Figure 2

元に作成した電子位相緩和曲線を Figure 2(b) に示す。Soret 帯および Q 帯で測定した位相緩和曲線より、両者とも電子位相緩和時間は < 20 fs と求めた。次に、Soret 帯から Q 帯への内部転換がコヒーレント過程かどうかを調べるために QI 信号の周期を求めた。もし内部転換がコヒーレントに進行するならば、Q 帯 (654 nm) で測定した QI 信号に 654 nm で振動する成分が含まれていると期待される。フーリエ変換 (FT) を精度良く行うために長周期 (113-143 fs) の QI 信号を測定した。これを Figure 3

(a) に示す。QI 信号の振幅の減衰は電子位相緩和を反映している。FT の結果を Figure 3(b) に示す。Q 帯で観測した QI 信号の振動成分に 654 nm の成分は含まれていなかった。Soret 帯から Q 帯へのエネルギー緩和過程において、波動関数の量子位相はランダム化されることが明らかとなった。したがって、Q 帯で観測した QI 信号の変調は、量子干渉によって引き起こされたポピュレーションの変調が伝わってきているだけであると考えられる。さらに注目すべき結果は、振動成分が Soret 蛍光ピークの 430 nm ではなく Soret 吸収ピークの 422 nm であるということである。これに関する詳細な議論は発表当日に行う。

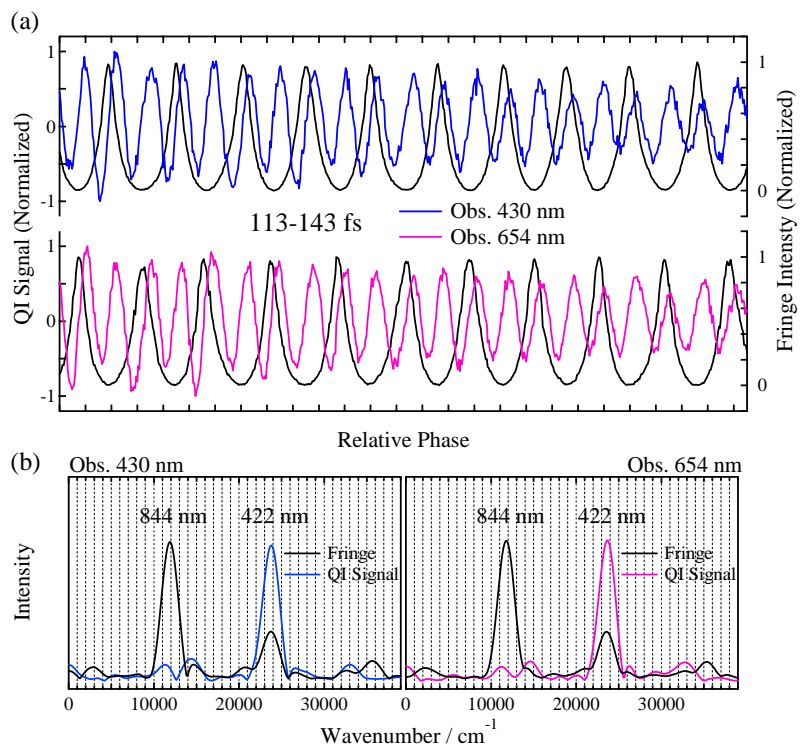


Figure 3