

フェムト秒縮退四光波混合による

イオン液体中のコヒーレント振動の増幅

(阪大院・基礎工・極限量セ) 津森 央輝, 村松 正康, ○長澤 裕, 宮坂 博

【序】超高速分光において十分に短いパルスレーザー（パルス幅 30 fs 以下）を用いると、コヒーレントに核波束運動を誘起することができ、その振動を過渡吸収スペクトルの経時変化などで観測することができる。筆者らは、3つのフェムト秒パルスを使用する縮退四光波混合（DFWM）法において、最初の2つのパルス間隔を変化させると核波束運動の増幅と抑制が可能であることを明らかにしている[1]。不均一極限において単一の分子振動がある場合、DFWMの信号強度は以下のように近似できる。

$$S(t_{12}, t_{13}) \cong \exp[-4D_{\text{vib}}^2(1 - \cos \omega t_{12})(1 - \cos \omega t_{13})] \exp[-\frac{4t_{12}}{T_2}] \quad (1)$$

ここで、 t_{12} と t_{13} は1番目と2番目、1番目と3番目のパルスの時間差、 D_{vib} は振動強度を表すパラメータ、 ω は振動の角速度、 T_2 は電子位相緩和時間である。(1)式を見るとわかることは、 t_{13} を $2\pi n/\omega$ ($n=0, 1, 2, \dots$)に固定して t_{12} をスキャンした場合、分子振動は消えるのに対し、 t_{13} を $2\pi(n+1/2)/\omega$ にした場合、その振幅は最大になる。なおDFWMの場合、パルスはすべて同等なので t_{12} と t_{13} を入れ替えても変化はない。

しかし、(1)式は不均一極限で単一の分子振動しか考えていないので、実際の系でこのとおりの挙動を示すとは限らないことを我々は見出している[1,2,3]。複数の分子内振動が存在すると、振動間にカップリングが生じる場合があり、DFWMでこうした挙動が観測可能か検討する必要がある。さらに、化学反応とカップルした分子振動も存在すると考えられるので、DFWMで特定の振動を増幅または抑制した場合に反応にどのような影響を及ぼすかも興味深い[3]。我々はこうした観点から新規な分光法を開発する研究を進めているが、現時点まではおもに 100 K 以下の低温で実験を行ってきた。しかし、この手法を化学反応に応用するには、より高温でも実験が可能なのが有利である。

そこで、今回はイオン液体を溶媒として室温で実験を行った。イオン液体は常温で液体の熔融塩であり、新規な溶媒として応用が期待されている。カチオンに付いたアルキル鎖が弱く会合し、極性部位と無極性部位に相分離した微視的な溶液構造をイオン液体はとるとされる。イオン液体は粘度も高く、拡散的な溶媒和ダイナミクスは抑制され

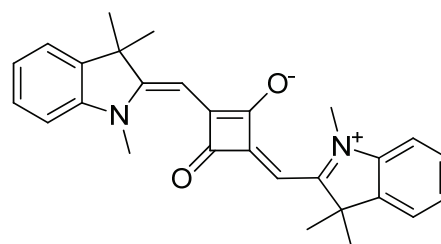


図1. NK2990の分子構造。

ており、デコヒーレンスが起こりにくく DFWM の実験には有利であると考えられる[5]。

【実験】当研究室で制作したキャビティダンプ型の自己モード同期フェムト秒 Cr: forsterite レーザーの第2高調波を実験に使用した。中心波長は 635 nm で、パルス幅は約 30 fs、繰返し周波数は 100 kHz、3つのパルスのエネルギーはそれぞれ 1 nJ 弱である。プローブ分子としては、2-[[3-[(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)methyl]-2-hydroxyl-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidene]methyl]-1,3,3-trimethyl-3-indolium, inner salt (NK-2990、株式会社 林原生物化学研究所、図1)、イオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI) を使用した。

【結果と考察】図2(a)と(b)に NK-2990/BmimTFSI の DFWM の測定結果とそのフーリエ変換スペクトル(実数部)を示す。 $t_{13} = 13\text{-}27\text{ fs}$ にかけて振幅が極大値をとり、とくに $92, 160, 311\text{ cm}^{-1}$ のモードが増幅されていることがわかる。1-プロパノール中の 10-150 K の実験では、 $t_{13} = 45\text{ fs}$ 付近で極大となったので、室温のイオン液体ではこれよりも若干短いところで極大になっていることがわかる。これはデコヒーレンスが室温で速くなったためと考えられる。また、 92 cm^{-1} のモードはガラス中ではブロードになることが知られているが、イオン液体中では比較的シャープであり、高粘度で不均一なイオン液体であっても、ガラスよりも液体の特徴を呈していることがわかる。また、 $t_{13} \geq 80\text{ fs}$ で現れているブロードな低振動モードは DFWM 信号の超高速減衰を反映したものであり、溶媒の慣性応答の寄与によるものである。

この実験より、縮退四光波混合によるコヒーレントな核波束運動の制御は、室温でも可能であり、反応系にもこの手法が応用可能であることが示唆された。

【参考文献】

1. Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11946-11952 (2005)
2. Y. Nagasawa, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, DOI: 10.1039/C1PP05048F (2011)
3. Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2431-2441 (2003)
4. Y. Nagasawa, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 263-268 (2009)
5. M. Muramatsu, et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3886-3894 (2011)

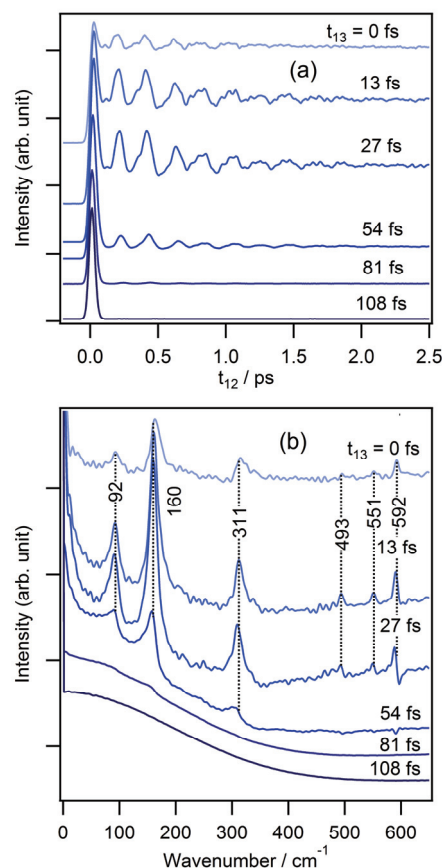


図2. (a) 室温 (295 K) における NK2990/BmimTFSI の DFWM 信号。(b) そのフーリエ変換スペクトル(実数部)。