

整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御 II

(¹農工大(光ナノ), ²農工大(工)) 田山 純平¹, 若林 直樹², 芦原 聡²

Vibrational Coherent Control of Metal Di-Carbonyl using Shaped Mid-IR Pulses II (Photon-Nano Science, Tokyo Univ. of Agri. & Technol.^{*}, Dept. of Applied Physics, Tokyo

Univ. of Agri. & Technol.^{**}) J. Tayama^{*}, N. Wakabayashi^{**}, and S. Ashihara^{**}

E-mail: tayama@cc.tuat.ac.jp

【序】 コヒーレント制御とは、レーザー光によって物質の波動関数の振幅および位相を制御する手法である。整形中赤外パルスで分子振動をコヒーレント制御すれば、基準振動座標に沿ってコヒーレントに核波束の運動が誘起される(振動コヒーレント制御)。我々のグループの目標は、反応座標に沿った振動モードについてコヒーレント制御を実行し、核波束に反応の活性障壁を乗り越えさせて化学反応を誘起・制御することである。¹

一般に化学反応の反応座標は複数の振動モードの和で表現されるため、こういった反応を制御するには複数の振動モードに沿った核波束の運動を制御する技術が必要である。複数の振動モードの重ね合わせで表現される反応座標に沿った化学反応の制御をするには、高振動励起により波束を作る技術と、複数経路を通して生成する波動関数同士を強め合うように干渉させる技術が必要である。本研究では複数の振動モードのコヒーレント制御のためのモデル系として、2自由度系、ロジウムジカルボニル(RDC)のCO伸縮の対称モード・反対称モードの結合モードをターゲットとし、この結合モードのコヒーレント制御を行った。前回までの発表では、励起光の位相変調によって励起経路間の干渉が制御できることまでを報告した。²今回は、結合モード生成に寄与する2つの経路それぞれで群遅延量最適化により2段階励起効率を最大化した後、それぞれの経路から生成した波動関数同士を位相遅延量を最適化することで強めあうように干渉させ、結合モードの波動関数の振幅を最大化することを試みた。

【実験】 図1に実験装置の概略を示す。中赤外パルスを回折格子で周波数成分ごとに空間的に分散し、音響光学素子(AOM)で各波長成分に位相変調および振幅変調を与え、回折格子で周波数成分ごとの空間的な分散を除いて整形中赤外パルスを得た。波形整形器の振幅・位相変

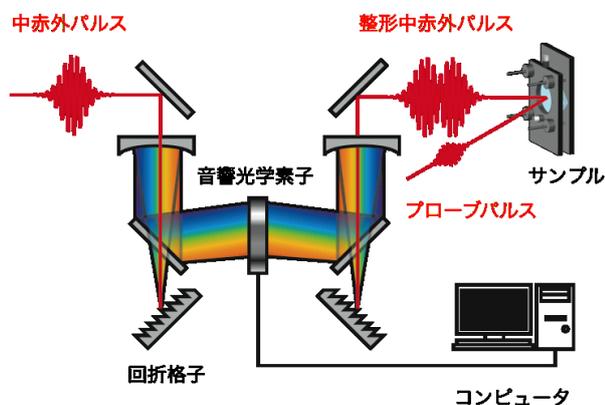


図1 波形整形ポンプ-プローブ測定装置の概略

調の波数分解能は 8.7 cm^{-1} であった。

【結果と考察】 図 2(a)に RDC の構造及びエネルギー準位図を示す。表記 $|i_s j_A\rangle$ は分子の固有状態を表し、 i_s および j_A はそれぞれ 2 つのカルボニル基の対称・反対称伸縮振動モードの $\nu = i$, $\nu = j$ 状態を表す。

図 2(c) は、図 2(a) 中の青で示した励起経路 ($|0_s 0_A\rangle \rightarrow |0_s 1_A\rangle \rightarrow |1_s 1_A\rangle$) で結合モード $|1_s 1_A\rangle$ を生成し、 $|1_s 1_A\rangle \rightarrow |2_s 1_A\rangle$ 遷移で結合モードの占有数をプローブした際のヘキササン中 RDC 分子のポンプ-プローブ信号である (プローブ波数は 1975 cm^{-1})。 $|1_s 1_A\rangle$ の占有数を最大化するには、 $|0_s 1_A\rangle$ の占有数が十分に大きくなった後に $|0_s 1_A\rangle \rightarrow |1_s 1_A\rangle$ 遷移を行う必要があるため、ポンプ光の 2058 cm^{-1} の成分と 2015 cm^{-1} の成分の間に群遅延 T_{GD} を付加した。その結果、 $T_{\text{GD}} = 0.75 \text{ ps}$ のとき (図 2(b) に時間-周波数スペクトルを示した) に結合モードの占有数が最大になり、ポンププローブ信号の振幅はフーリエ限界パルス ($T_{\text{GD}} = 0 \text{ ps}$, 図 2(c) 黒線) に比べ、ポンプ-プローブ遅延時間 1.5 ps (ポンプパルスが試料を通り過ぎた直後の時刻) において約 2 倍になった。

次に、図 2(a) に緑線で示した経路についても同様の群遅延最適化を行い、最後に群遅延最適化した 2 つの経路を同時に使って励起し、2 経路間の干渉を片方の経路の励起パルスに位相遅延を付加することで制御して結合モードの占有数を最大化することを試みた。詳細は講演にて紹介する。

【参考文献】

¹ Y. Ohtsuki, M. Sugawara, H. Kono, and Y. Fujimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1167(2001)

² 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, 分子科学討論会 2012, 1D19

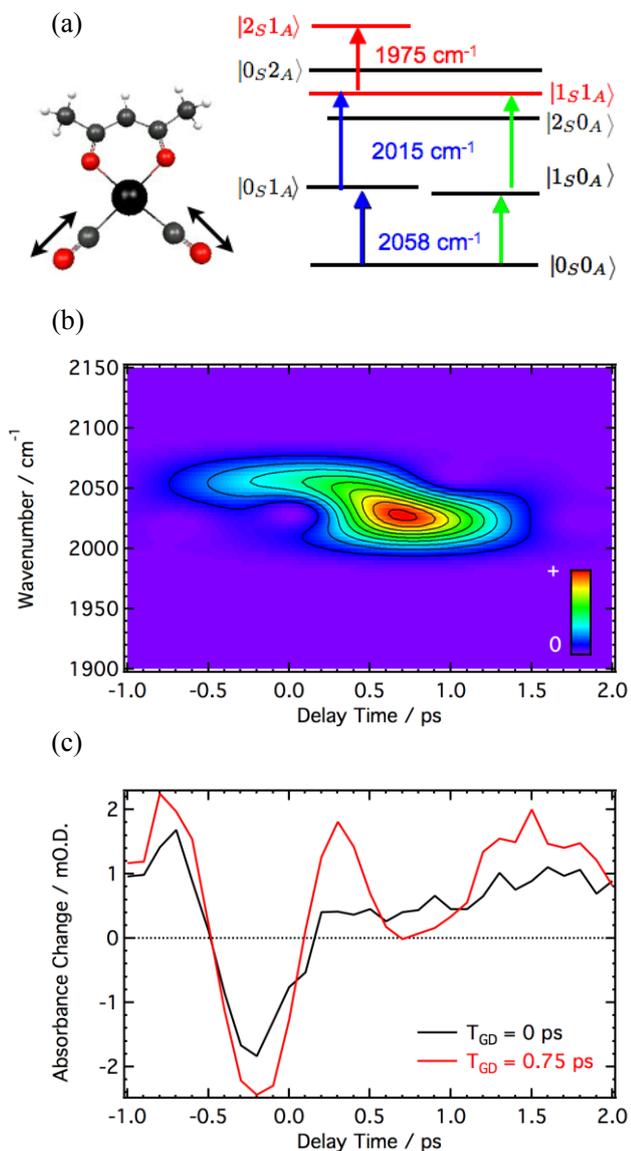


図 2 (a)RDC の構造とエネルギー準位. (b)整形ポンプパルスの時間-周波数波形(2058 cm^{-1} , 2015 cm^{-1} 成分間の群遅延 T_{GD} は 0.75 ps) (c)ポンププローブシグナル(プローブ周波数 1975 cm^{-1}).