

中赤外光パルスを用いた $W(CO)_6$ 分子における振動ラダークライミングの効率化

(農工大院 (工)¹ 農工大 (光ナノ)²) ○平山 喜隆¹, 田山 純平², 芦原 聡¹

Efficient vibrational ladder climbing of $W(CO)_6$ by mid infrared pulses

(Dept. Appl. Phys. Tokyo Univ. of Agri. & Technol.¹, Photon-Nano Science, Tokyo Univ. of Agri. & Technol.²) Yoshitaka Hirayama¹, Jumpei Tayama², Satoshi Ashihara¹

[序] レーザーコヒーレント制御とは、光の振幅と位相を制御して、物質の波動関数の振幅と位相を操作する技術である。この技術により、化学結合の解離や構造異性化、プロトン移動などの化学反応を誘導できる可能性がある。これまでは、紫外から可視領域のパルスを用いて、電子励起状態を介した反応制御の研究が主に行われてきた。これに対して、中赤外光による振動励起を用いて電子的基底状態で反応を誘導できれば、新しい反応制御ツールになると考えられる[1][2]。

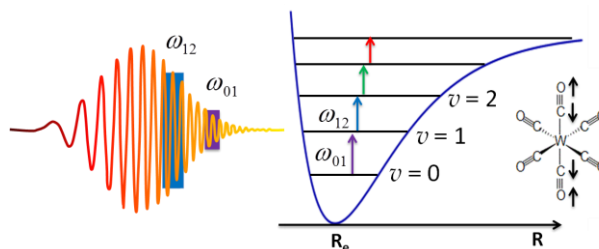


図1 振動ラダークライミングの概念図

上述した反応の中で、化学結合の解離は最も基本的な反応の一つである。過去に、気相中で赤外多光子解離に成功した例はある[3]が、液相中での実現例はない。本研究では、中赤外光パルスにより液相中で $W(CO)_6$ 分子の解離反応を起こすことを目標としている。反応を起こすためには、 $W(CO)_6$ 分子の反対称 CO 伸縮振動モードの振動量子数を段階的に上昇させて、高振動準位に励起する必要がある。通常、振動ポテンシャルには非調和性があり、また、ポピュレーションの移動には有限の時間がかかる。そのため、照射パルスにダウンチャープを付加することにより多段階励起効率が向上することが期待できる(図 1)。そこで、数値計算と実験の両面から、照射パルスに付加する 2 次分散量の最適値を求め、これを決定する要因を明らかにすることを目的とした。

[実験] 波形整形器によってチャープを付加した中赤外光パルスをポンプ光とし、チャープを付加していないパルスをプローブ光とするポンプ・プローブ吸収分光測定を行った。溶媒として、トリデカンを用いた。図 2 は、得られた吸収変化スペクトルである。負の 2 次分散量を付加することにより $v = 5$ 準位のポピュレーションを明確に観測できる程度まで多段階励起の効率を向上することができた。フーリエ限界パルスでは $v = 5$ 準位のポピュレーションはノイズレベル以下(0.9 mOD)であるが、負の 2 次分散量を -50000 [fs^2]まで付加したときに励起効率が 0.21%まで向上した。この結果から、 0 [fs^2]~ -50000 [fs^2]の範囲内では、負の 2 次分散量を増やすにつれて、多段階の励起効率が向上することが分かった。

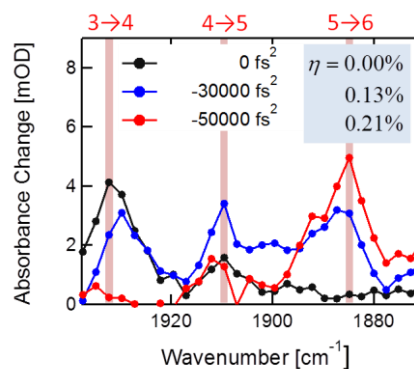


図2 プローブ光の吸収変化

[計算] ルンゲ・クッタ法を用いて密度行列の時間発展を数値計算した。遷移双極子モーメントは $W(CO)_6$ の線形吸収スペクトルから 3.44×10^{-30} [$C \cdot m$]と見積もった。 $v = 1$ 準位のポピュレーション

緩和時間として文献値 150 [ps]を用い[4]、この値の $1/n$ 倍を第 n 励起準位のポピュレーション緩和時間と仮定した。コヒーレンス緩和時間は、全ての準位間で 5 [ps]と仮定した[5]。解離反応を起こすために励起することが必要な $v = 7$ 準位[3]への励起効率を最大化する 2 次分散量を求めた。その結果、パルスエネルギー 0.3 μJ の場合、2 次分散量が -1.7×10^5 [fs^2]のときに $v = 7$ 準位への励起効率が最大となった。このときの各準位のポピュレーションの時間発展を図 3 に示す。ポピュレーションが各準位を段階的に移行していることが分かる。

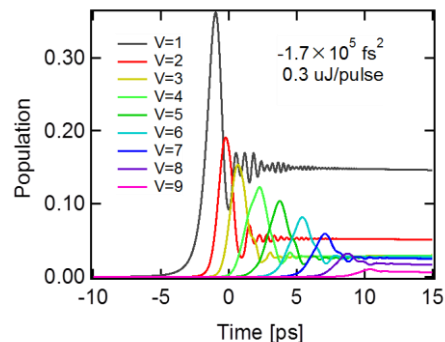


図 3 ポピュレーションの時間発展

次に、 $v = 7$ 準位への励起効率を最大化する 2 次分散量(最適 2 次分散量)がコヒーレンス緩和時間と光強度にどのように依存するかを調べた。図 4 にコヒーレンス緩和時間がそれぞれ 10 ps, 5 ps, 1 ps の場合における励起効率の 2 次分散依存性を示す。この結果から、コヒーレンス緩和時間が短くなるにつれて、最適 2 次分散量が小さくなることが分かる。2 次分散を付加する程、各準位間に共鳴する周波数成分同士の群遅延が長くなる。この群遅延がポピュレーション移動にかかる時間よりも長い場合、ポピュレーションが効率良く上準位に移行する。しかし、群遅延がコヒーレンス緩和時間と同程度かそれ以上になると、インコヒーレントな励起に近づくため、励起効率が下がる。したがって、コヒーレンス緩和時間とパルスエネルギーに応じて 2 次分散量の最適値が決まると考えられる。パルスエネルギーを変えた場合にも同様の計算を行った結果を図 5 に示す。光強度が大きいほど最適 2 次分散量が小さくなる傾向は、上述した考察と合致する。

[まとめ] 本研究では、多段階励起効率を最大にする 2 次分散量を実験と計算の両面から調べた。また、最適な 2 次分散量を定める要因を考察した。今後は、スペクトル位相をより自由に制御することにより、多段階励起効率のさらなる向上を図る。

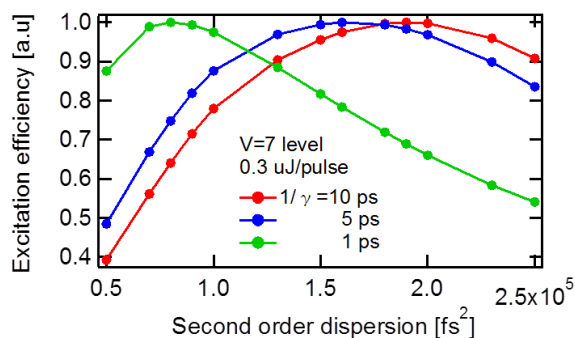


図 4 第 7 準位励起効率の 2 次分散依存性

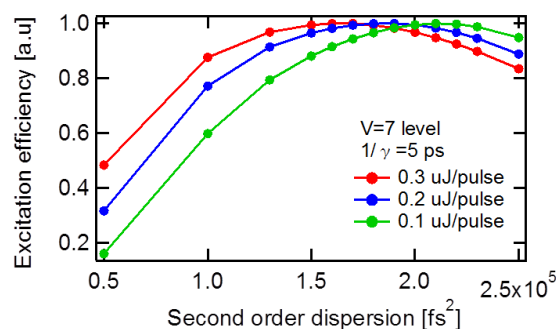


図 5 第 7 準位励起効率の 2 次分散依存性

[参考文献]

[1] Y.Ohtsuki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 74,(2001)1167-1191.
 [2] S.Ashihara et al., Ultrafast Phenomena XVIII, Mon4A.4 (2012).
 [3] L.Windhorn et al., Chem. Phys. Lett. 357 (2002) 85-96.
 [4] K.Iwata et al., Chem. Phys. Lett. 412 (2005) 464-469.
 [5] E.J. Heilweil et al., Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 156-161.