

化学反応誘起を目指したニトロシル錯体 NO 伸縮振動の振動ラダークライミング  
(東大生研) 田山 純平, 芦原 聡

Efficient Vibrational Ladder Climbing of NO Stretching Mode of Nitrosyl Complex for Laser  
Induced Chemical Reaction

(IIS, The University of Tokyo) Jumpei Tayama, and Satoshi Ashihara

E-mail: [tayama@iis.u-tokyo.ac.jp](mailto:tayama@iis.u-tokyo.ac.jp)

【序】近年、波形整形されたレーザー光によって化学反応を制御することが試みられてきた。光による化学反応制御の特徴は、起こす反応を自由に選択できることにある(図 1(a)). これまで我々は波形整形中赤外パルスによる反応誘起を目指し、振動ラダークライミングや経路間干渉などの振動状態制御を行ってきた。<sup>1</sup> 本研究では、波形整形中赤外パルスを用いた高効率振動ラダークライミングによってニトロシル錯体の NO 伸縮モードを高振動励起し、溶液中反応を誘起することを目指した。

光による化学反応の制御では、反応に関与する運動モードを直接励起することで行うことが多い。本研究では、ターゲットとなる低振動モードの励起を、それと非調和カップリングの大きい基準モードを中赤外光で高振動励起することで行った。具体的には  $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2+}$  のニトロシル錯体 NO 伸縮モードを振動励起して反応が起こるかどうかを、波形整形中赤外ポンプ-プローブ測定および数値シミュレーションにより解析した。

【結果と考察】まずは NO 伸縮モードとの非調和カップリングを、ポテンシャルを以下のように冪展開した際の 3 次の非調和ばね定数  $\Phi_{ijk}$  により評価した(図 1(b)).

$$V = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{eq} Q_i Q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \right)_{eq} Q_i Q_j Q_k + \dots, \quad \Phi_{ijk\dots} = \left( \frac{\partial^n V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \dots} \right)_{eq}$$

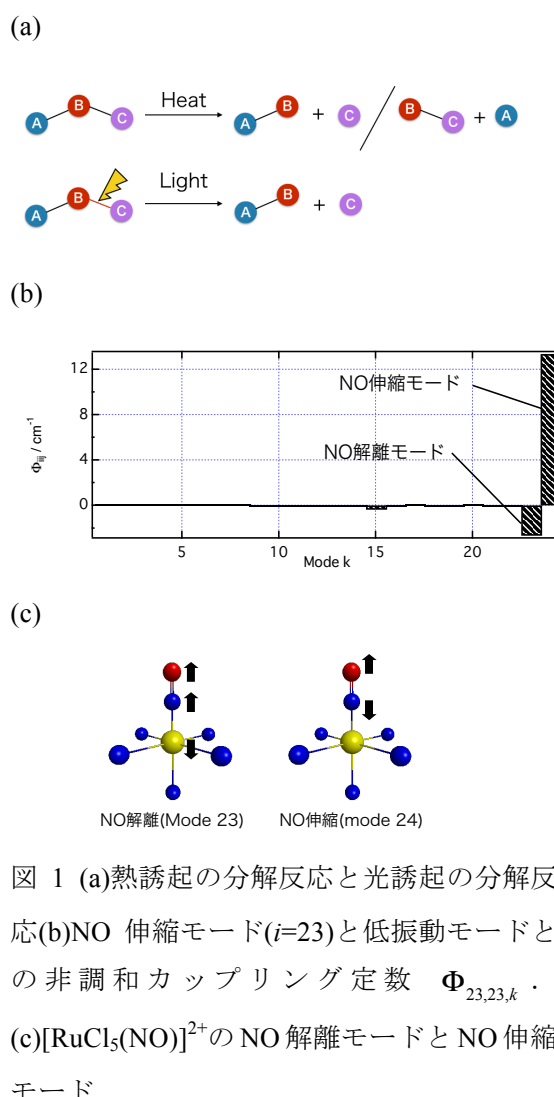


図 1 (a)熱誘起の分解反応と光誘起の分解反応(b)NO 伸縮モード( $i=23$ )と低振動モードとの非調和カップリング定数  $\Phi_{23,23,k}$  · (c) $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2+}$ の NO 解離モードと NO 伸縮モード

ここで  $V$  はポテンシャル,  $Q_i$  は無次元化された基準座標である. 図 1(b) に計算結果を示す. NO 伸縮振動は 23 番目のモード(図 1(c), NO 解離モード)と特に強くカップリングしていることがわかる(ただし 24 番は NO 伸縮モード自身の非調和性). 次いで, NO 伸縮モードと非調和カップリングの最も強い NO 解離モードの 2 次元を反応に関与する座標として選択し, NO 伸縮モードの振動励起に伴う NO 解離モードの解離反応を, 2 次元ポテンシャル面上における核波束の運動から解析した. NO 伸縮モードを励起するパルス波形には負チャープパルスを用いた.

図 2 に計算に用いたポテンシャル面(a), 振動基底状態( $t=0$  fs)および振動励起状態の波動関数の実部(b) (c)を示す. 座標系には質量調整されたヤコビ座標系

$$Q_1^J = \sqrt{\frac{m_{\text{RuCl}_5}(m_{\text{N}} + m_{\text{O}})}{m_{\text{RuCl}_5(\text{NO})}}} r_{\text{Ru-NO}}, Q_2^J = \sqrt{\frac{m_{\text{N}}m_{\text{O}}}{m_{\text{N}} + m_{\text{O}}}} r_{\text{NO}}$$

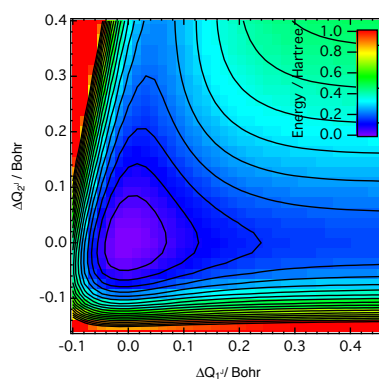
を用いた. ここで  $m_i$  は原子(および分子)  $i$  の質量,  $r_{\text{Ru-NO}}$  は NO の重心と Ru 間の距離,  $r_{\text{NO}}$  は NO 間距離であり,  $Q_1^J$ ,  $Q_2^J$  はそれぞれ NO 解離モードと NO 伸縮モードに平行である. 中赤外光によって励起された波動関数は基底状態に比べて NO 解離座標 ( $Q_2^J$ ) の方向にも節を有しており, NO 解離モードが振動励起されていることがわかる.

NO の振動励起により反応が実際に起こり, 波形整形赤外ポンプ-プローブ測定で信号として観測されるかどうかは, 上に示したように非調和カップリングを通じた励起の起こりやすさに加え, 反応座標に沿ったポテンシャル地形や反応物と生成物の赤外スペクトルの変化量にも依存する. 当日は, 上記の数値シミュレーションによる解析に加え, 波形整形ポンプ-プローブ計測による実験結果(現在のところ NO 伸縮振動を  $v=4$  まで励起)も合わせて紹介する予定である.

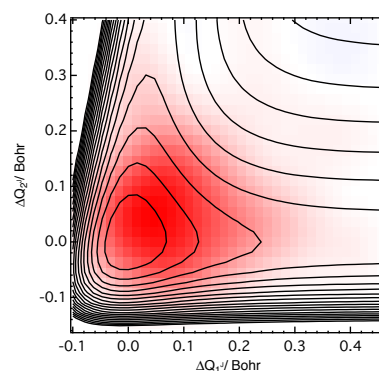
### 【参考文献】

<sup>1</sup> 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, 第 7 回分子科学討論会 1D07

(a)



(b)



(c)

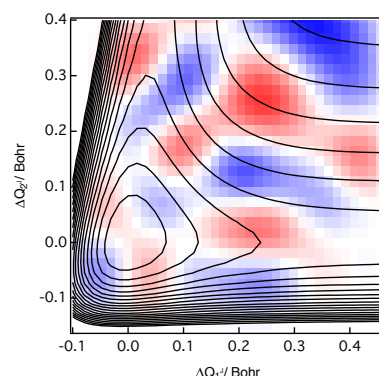


図 2(a) ポテンシャルエネルギー面(b)基底状態の波動関数(実部)(c)中赤外光により励起された波動関数(実部).