

波形整形中赤外パルスによる反応制御に向けた試み：

$K_2[RuCl_5(NO)]$ 重水溶液の NO 伸縮振動ラダークライミング

Controlling Chemical Reactions in Condensed Phase by Shaped Mid-Infrared Pulses:

Vibrational Ladder Climbing of NO Stretching Mode of $K_2[RuCl_5(NO)]$ in D_2O

東大生研 °田山 純平, 芦原 聡

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, °J. Tayama and S. Ashihara

E-mail: tayama@iis.u-tokyo.ac.jp

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。¹ 光による化学反応誘起の特徴は、反応の方向を自由に選択できることにある。例えば図(a)の分解反応を熱により励起した場合、反応は常に弱い結合の解離から優先的に起こり、どんな生成物ができるのかは物質の性質のみで決まる。また、複数の方向に反応が進んでしまい、望まない副生成物ができる場合も多い。その一方で光による反応誘起では、光の周波数を解離させたい結合の共鳴周波数に調整することで、任意の生成物のみを得ることができる。これまで我々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 $K_2[RuCl_5(NO)]$ 重水溶液の NO 伸縮モードを高振動励起し、溶液中で反応を誘起することを目指した。

振動ラダークライミングとはコヒーレントな占有数移行を行って高振動状態への励起を行う手法である。Windhorn らはこの手法を用い、気相中で $W(CO)_6$ の配位子 CO を解離させることに成功した。⁴ 凝縮系においても、負チャープパルス(図(b))励起を用いた高振動励起が行われた。^{2,5}

図(c)に $K_2[RuCl_5(NO)]$ 重水溶液の NO 伸縮モードの実験結果を示す。図中の破線はフーリエ限界パルス励起、実線は負チャープパルス励起の場合のポンプ-プローブスペクトルである。負チャープパルス励起により、フーリエ限界パルスでは見えなかった振動状態 $v = 4$ からの過渡吸収信号までが観測され、高振動励起の高効率化に成功した。講演では、振動ラダークライミングの高効率化に加え、これにより化学反応が誘起されたのかどうかを紹介したい。

¹P. Brumer and M. Shapiro, *Acc. Chem. Res.*, 22, 12, 407(1989)

²平山喜隆, 田山純平, 芦原聡, 第 60 回応用物理学関連連合講演会, 2013 年 3 月 28 日

³田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 20a-A3-8, 2013 年 9 月 20 日

⁴L. Windhorn, K.-L. Kompa, *J. Chem. Phys.*, 119, 64 (2003)

⁵J. Treuffet, K. J. Kubarych, J.-C. Lambry, E. Pilet, J.-B. Masson, J.-L. Martin, M. H. Vos, M. Joffre, and A. Alexandrou, *Proc. Natl. Acad. Sci.(USA)*, 104, 40, 15705(2007)

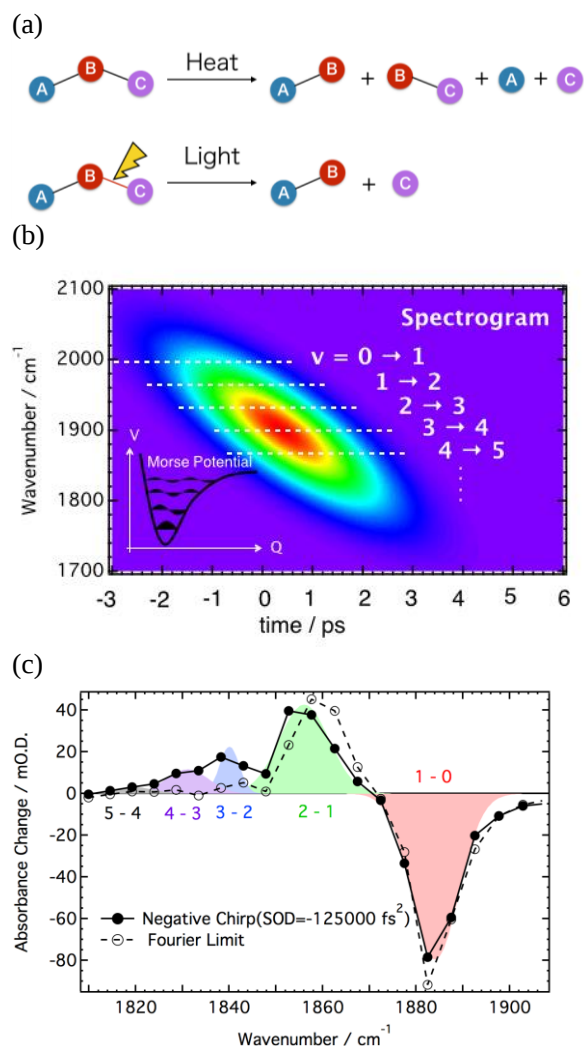


図 (a)熱と光によって誘起された分解反応 (b)負チャープパルスによる高効率振動ラダークライミング (c) $K_2[RuCl_5(NO)]$ 重水溶液の NO 伸縮振動のポンプ-プローブスペクトル(遅延時間 700 fs). 破線がフーリエ限界パルスによる励起. 実線が負チャープパルス励起(付加 2 次分散量-125000 fs²)