

波形整形した赤外パルスによる気相分子の振動ラダークライミング

Vibrational ladder climbing in gas-phase molecules by shaped mid-infrared pulses

東大生研¹, [○](M2)津坂 裕己¹, 森近 一貴¹, 芦原 聡¹

IIS, The University of Tokyo¹, [○]Hiroki Tsusaka¹, Ikki Morichika¹, and Satoshi Ashihara¹

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

赤外超短パルスレーザーで分子の振動を強く励起することにより、化学結合の選択的な切断・生成が可能となることが知られている[1]。これまで我々は、液相分子に対して波形を適切に制御した赤外超短パルスを照射し、解離反応の誘起・観測に成功している[2]。一方、気相分子に対しても分子種や同位体を選択して解離反応を制御した例が報告されているが[3]、その振動励起過程の詳細は明らかにされておらず、理論・実験ともに十分な知見が得られていない。特に、気相では振動励起の際に回転準位の影響が顕著になるため、液相とは異なる振動励起過程となること、また、それを制御するための新たな指針が必要となることが予想される。今回我々は、赤外超短パルスによる気相分子の振動励起について数値計算を行ったので、そこで得られた励起過程や励起効率を向上させるための知見について報告する。

数値計算は量子リウヴィル方程式に基づいて行い、対象モードは CO₂ 分子の非対称伸縮モードとした。気相の CO₂ は振動準位 (v) のほかに複数の回転準位 (J) を持ち、光学遷移の選択則から $\Delta v, \Delta J = \pm 1$ の遷移のみが許される (図 1)。また、振動ポテンシャルの非調和性により、遷移周波数は高次になるほど低くなるため、赤外パルスにダウンチャープをつけることで、励起効率の向上が期待される。図 2 にダウンチャープパルスを用いたときのポピュレーションの時間発展を示す。ポピュレーションが下の準位から上の準位に段階的に移行し、第 7 振動励起状態まで励起できていることがわかる。また、同じフルエンスのフーリエ限界パルスを作用させた時と比べて、第 7 振動励起に関して 200 倍以上の励起効率が見積もられた。今後は更なる効率化に向けた指針を考察するとともに、実験的な検証を進める。

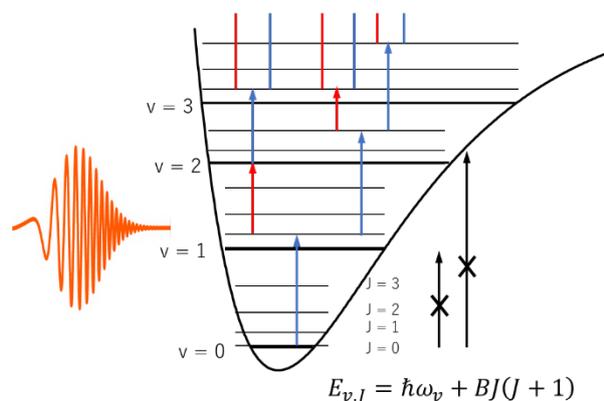


図 1 振動回転励起と選択則について。

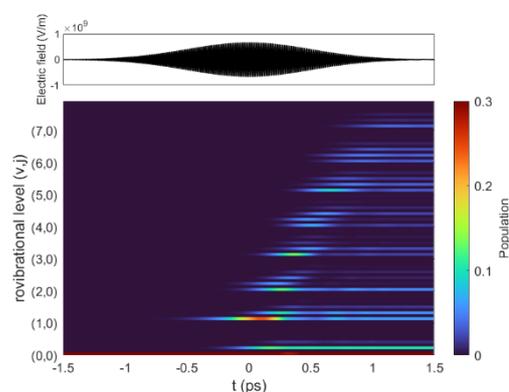


図 2 計算により得た各振動回転準位のポピュレーションの時間発展。

[1] K. Heyne and O. Kühn, J. Am. Chem. Soc. 141, 11730 (2019).

[2] I. Morichika et al., Nat. Commun. 10, 3893 (2019). [3] L. Windhorn et al., Chem. Phys. Lett. 357, 85 (2002).