

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超短パルスレーザーを用いた大振幅振動波束制御
Title(English)	
著者(和文)	二階堂誠
Author(English)	Makoto Nikaido
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12645号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,山崎 優一,石内 俊一,腰原 伸也,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12645号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	二階堂 誠		審査員主査： Chief Examiner	大島 康裕	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx. 2000 Japanese Characters)

「超短パルスレーザーを用いた大振幅振動波束制御」に関する研究成果をまとめた。本論文は5つの章から構成される。以下に章ごとの要約を示す。

第1章：全体の導入

近年の超短パルスレーザー技術の発展に伴い、分子運動を表す量子波束を能動的に制御する研究が盛んに行われている。分子運動の中でも、電子基底状態における大振幅運動は、異性化を引き起こし、生体分子に代表される機能性分子が常温下で多彩な機能を発現する駆動力になりうるため非常に興味深い。しかしながら、このような重要性にかかわらず、電子基底状態における振動波束生成・観測の研究例は少ない。そこで本論文では、電子基底状態における大振幅振動波束を制御・観測することを目的とした。

大振幅振動波束を観測するために、本研究室で開発され、これまで回転波束を制御・観測するために用いられてきた状態選択的イオン検出インパルス誘導ラマン分光 (s^2 ID-ISRS) と呼ばれる手法を大振幅振動波束制御に適用した。本手法では、ポンプ光として超短パルス対を分子に照射することで、インパルス誘導ラマン散乱による大振幅振動波束の生成と振動波束干渉を引き起こした。その後、プローブ光としてナノ秒色素レーザーの2倍波を照射することで、共鳴2光子イオン化により分子を振動状態選択的にイオン化し、イオン強度から大振幅振動の状態分布を観測した。ポンプ光の条件を変えることで大振幅振動の状態分布を制御した。

第2章：超短パルス対を用いた2-フルオロビフェニルにおける、ねじれ振動波束制御

本章では、ねじれ振動を持つ最もシンプルな系の1つである2-フルオロビフェニル分子 (2-FBP) を対象とし、 s^2 ID-ISRS を適用することで、2-FBP のねじれ振動波束の制御・観測を行った研究について議論した。実験では、超短パルス対のパルス間隔を掃引しながら、ねじれ振動の状態分布をプローブした。振動波束干渉によりねじれ振動の状態分布がパルス間隔に対して周期的に変化する様子が観測された。この振動構造をフーリエ変換することで、 $\nu = 3$ までのねじれ振動のエネルギー構造を明らかにした。また、ダブルポンプ間隔の増加とともに振動波束干渉が減衰する様子が観測された。ねじれ振動を量子力学的に、分子回転を古典力学的に計算するハイブリッド計算を開発し、実験と比較することで、振動波束干渉の減衰は分子回転によって引き起こされていることを明らかにした。

第3章：非断熱分子配列制御による振動波束干渉の回復

第2章では、振動波束干渉がダブルポンプ間隔の増加とともに減衰する様子が観測された。これは、波束制御や振動分光の観点から望ましくない。本章では2-FBP を対象として、非断熱分子配列制御を用いることで、回転によって減衰された振動波束干渉を回復させた研究について議論した。ダブルポンプ間隔が大きい場合に振動波束干渉が減衰する原因は、分子回転によって1発目のポンプ光と2発目のポンプ光照射時の分子配向の相関が失われるためだと考えられる。そこで、2発目の振動励起を引き起こす振動励起パルスの前に、非断熱分子配列を引き起こす整列パルスを導入した。こうすることで、振動励起パルス照射時の分子配向の相関が取り戻され、回転によって減衰された振動波束干渉が回復することが期待される。実験・計算両方において、整列パルス導入により振動波束干渉が回復する様子を観測することに成功した。

第4章：ジフェニルメタンにおける大振幅振動の超高速モード選択的励起

第2, 3章では、ラマン活性な大振幅モードが1つしかないシンプルな系であるビフェニル誘導体に超短パルスを照射することでねじれ振動波束を制御した。一方で、超短パルスはフーリエ変換の不確定性により、エネルギー領域では広い周波数帯域を持っている。そのため、より一般的な系に超短パルスを照射すると、帯域がカバーする複数のラマン活性な振動モードが同時に励起されることが予想される。ジフェニルメタンの場合は、約 20 cm^{-1} 程度に大振幅振動である対称ねじれ振動モー

ドと反対称ねじれ振動モードが存在する。これらはエネルギー的に近接するため、超短パルスを照射すると通常は選択性なく同時に両方の振動モードが励起される。これは、反応制御の観点から望ましくない。本章では、超短パルスを 2 発照射することで振動波束干渉を引き起こし、一方の振動モードを効率的に励起しつつ、もう一方の振動モード励起を抑制するモード選択的励起を引き起こした研究について議論した。実験では第 2 章と同様にダブルポンプを、パルス間隔を掃引しながらジフェニルメタンに照射した後に、ねじれ振動の状態分布をプローブした。ダブルポンプ間隔を 3.1 ps することで対称ねじれ振動を、4.1 ps にすることで反対称ねじれ振動を選択的に励起することに成功した。

第 5 章: 総括

本論文ではまず s^2 ID-ISRS を用いた 1 自由度系 (2-FBP) における大振幅振動波束制御を紹介し、さらに非断熱分子配列制御を用いた振動波束干渉の回復と、多自由度系における振動波束制御に議論を展開した。本研究は、より高度なポンプパルスを用いた異性化の実現や、異性化反応の制御および大振幅振動の分光に活用できると期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	二階堂 誠		審査員主査： Chief Examiner	大島 康裕	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx. 300 English Words)

With recent advances in ultrashort laser techniques, many studies have been conducted to control rotational and vibrational wave packets. Among the molecular motions, large-amplitude motions in the electronic ground state are especially important because such a motion induces isomerization, which may result in a variety of functions in functional molecules. However, in the gas-isolated systems, there have been only a few studies on the creation and observation of vibrational wave packets in the electronic ground state. In this paper, I aim to control and observe the wave packets of large-amplitude vibration in the electronic ground state.

State-selective ionization-detected impulsive stimulated Raman spectroscopy (s^2 ID-ISRS) was applied to control the wave packet. In this method, interference of the vibrational wave packet was induced by the irradiation of a pair of ultrashort laser pulses. Then, molecules were state selectively ionized by resonant-enhanced two-photon ionization, and the population of the vibrational eigenstates was calculated from the ion intensity. The population was controlled by tuning the condition of pump pulses.

In Chapter 2, the population control of torsional vibration in a biphenyl derivative by vibrational wave packet interference is discussed. It is revealed that vibrational wave packet interference is damped by molecular rotation. In Chapter 3, restoring vibrational wave packet interference by using non-adiabatic molecular alignment is explored. In Chapter 4, the mode-selective excitation by vibrational wave packet interference in a system with multiple Raman active large-amplitude modes is discussed.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).