

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	二階堂 誠		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	大島 康裕	教授	審査員	北島 昌史	准教授
	審査員	山崎 優一	准教授			
		石内 俊一	教授			
		腰原 伸也	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「超短パルスレーザーを用いた大振幅振動波束制御」との題目のもとに、ピフェニル誘導体などの大振幅なねじれ振動を有する分子を対象とし、超短パルスレーザーによる大振幅振動のコヒーレント制御に関する研究について記載したものである。以下に章ごとの要約を示す。

第1章は、全体の導入として、近年の超短パルスレーザー技術の発展に伴う、分子運動を表す量子波束を能動的に制御する研究の状況を簡潔にまとめている。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ことを紹介し、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ことを指摘している。その上で、電子基底状態における大振幅振動波束を制御・観測することを本研究の目的とすることを示している。本研究では、大振幅振動波束を観測するために、当該申請者が所属する研究室で開発され、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) と呼ばれる手法が適用されている。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す。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 (R2PI) により分子を振動状態選択的にイオン化し、イオン強度からねじれ振動の状態分布を観測する。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することができることが述べられている。

第2章は、ねじれ振動を持つ最もシンプルな系の1つである2-フルオロピフェニル分子 (2-FBP) を対象とし、 $s^2$ ID-ISRS を適応することで、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述べられている。実験では、超短パルス対のパルス間隔を掃引しながら R2PI 信号を測定することにより、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ている。この時間領域のデータをフーリエ変換することで、 $v=3$  までのねじれ振動のエネルギー構造を明らかにできることが示されている。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ことが述べられている。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が明らかにされた。

第3章は、非断熱分子配列制御による振動波束干渉の回復について述べられている。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る研究について記述されている。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、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分子回転によって失われるためだと考えられる。そこで、振動励起を引き起こす2発のパルスの前に、非断熱分子整列を引き起こす整列パルスを導入したことが述べられている。このパルス列の導入によって、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、実際、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ことが明らかにされている。

第4章は、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に関する研究について述べられている。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、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は類似の振動数(約  $20 \text{ cm}^{-1}$  程度)を有する。そのため、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  $3.1 \text{ ps}$  とすることで対称ねじれ振動を、 $4.1 \text{ ps}$  と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ことが述べられている。

第5章は、第2~4章で記述された、 $s^2\text{ID-ISRS}$  を用いた1自由度系(2-FBP)における大振幅振動波束制御、非断熱分子配列制御を用いた振動波束干渉の回復、ならびに、多自由度系における振動波束制御、を総括し、今後、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展開できるとの期待が述べられている。

以上のように、本論文は、極短パルスを利用して大振幅振動をコヒーレントに制御することを実証したものである。本成果は、真に量子論に基づいて大規模な構造変化(=異性化反応)を制御する可能性につながるという点で物理化学研究の上で重要な一歩である。このように本論文は理学上貢献するところが大きく、博士(理学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。