

**過渡2次元電子分光装置の開発：
反応性電子励起状態における核波束の伝播過程の可視化に向けて**

¹JST さきがけ, ²理研・田原分子分光, ³理研・光量子工学研究センター
○倉持光^{1,2,3}, 竹内佐年^{2,3}, 田原太平^{2,3}

**Development of transient two-dimensional electronic spectroscopy for
visualizing evolution of nuclear wavepacket in reactive excited states**

○ Hikaru Kuramochi^{1,2,3}, Satoshi Takeuchi^{2,3}, Tahei Tahara^{2,3}
¹ *JST PRESTO, Japan*
² *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*
³ *RIKEN Center for Advanced Photonics, RIKEN, Japan*

【Abstract】 Chemical reactions proceed on a complex potential energy surface with a vast degree of freedom of nuclear motions. For unraveling the underlying molecular mechanisms, it is essential to clarify how nuclear wavepacket migrates on the reactive potential energy surfaces and reaches the product state, which has been a central interest in both experimental and theoretical chemistries. To accomplish this goal, we have been developing transient two-dimensional electronic spectroscopy (tr-2DES), with the aim to visualize the evolution of nuclear wavepacket with rich structural information and extreme time resolution. In this presentation, we report on the development of a prototype tr-2DES setup based on sub-8-fs pulses. We demonstrate how the present technique can unveil the time evolution of the heterogeneity and molecular structure in the excited state.

【序】 化学反応は単純化された 1 次元ポテンシャル図を用いてしばしば記述され、反応物から生成物に至るまでの 2 状態間の遷移として理解される。一方で実際の化学反応において分子が多く自由度からなる多次元ポテンシャル曲面上をどのように伝播し、どのようにして反応生成物が生まれるのかは自明ではない。このようなポテンシャル曲面上の分子の振る舞い、すなわち波束の伝播過程を明らかにすることは化学反応を理解する上で根源的な重要性を持つが、既存の時間分解分光法から得られる情報は極めて限られている。そこで我々はこうした反応性励起状態ポテンシャル曲面上における波束の伝播過程を可視化するべく、紫外~可視モノサイクルパルスを用いた“過渡 2 次元電子分光法”の開発に取り組んでいる。2 次元電子分光法は系の不均一性、分子の構造情報を得る上で極めて強力な手法であり [1], これを励起状態分子に対して適用し、得られる過渡 2 次元電子スペクトルの時間変化を解析することで励起状態ポテンシャル曲面上における核波束の伝播過程を可視化することを目指す。今回可視 8 fs パルスを用いた過渡 2 次元電子分光装置の開発を行ったので報告する。

【実験】 Fig. 1A に過渡 2 次元電子分光法のスキームを示す。この手法では反応開始光により電子励起状態を生成させた後、任意の遅延時間 ΔT においてパルス対からなる励起光 (2D 励起光) とプローブ光の 3 つの極短パルスを用いて 2 次元電子分光を行う。パルス対間の遅延時間 τ_{12} を掃引しながら遅延時刻 τ_{23} における時間分解吸収スペクトルをプローブ光により測定し、一連のデータを τ_{12} 軸に対してフーリエ変換することで 2 次元電子スペクトルを得る。構築した実験装置の概略図を Fig. 1B に示す。

反応開始光には基本波の第 2, 3, 4 高調波, または非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の出力を用いた. 2D 励起光, プロブ光には NOPA の出力を用いた. パルス対は複屈折性媒質 α -BBO で作られたウェッジペアを用いて同軸光路上で発生させ[2], これにより長時間に渡って極めて高い位相安定性 ($<\lambda/780$, ~ 3 as)を得るとともに, パルス対間の遅延時間を 2.2 as の精度で操作することを可能にした. 2D 励起光, およびプロブ光の群遅延分散は可変形鏡を取り入れた 4f パルス整形器で補償し, 試料位置において 8 fs のパルス幅を得た.

【結果・考察】 新たに構築した装置の性能を評価するため, 定常状態にある Rhodamine 800 (R800) に対して 2 次元電子スペクトル測定を行った. $\tau_{23} = 30$ fs における R800 の 2 次元電子スペクトルを Fig. 1C に示す. 観測されるピークは対角線上に伸長しており, 基底状態における不均一性の存在を示唆する. さらにこの測定を様々な遅延時間 τ_{23} において行い, スペクトル上の各点における強度を遅延時間 τ_{23} に対してプロットした結果を Fig. 1D に示す. 信号は分子の核波束運動に由来する明瞭な変調成分を示しており, 高い感度で 2 次元電子スペクトルが得られていることが分かる. これら変調成分のフーリエ変換からは R 800 のラマンスペクトルが得られ (Fig. 1E), 2 次元電子分光が系の不均一性を検出可能なだけでなく, 分子の構造情報も与えることができる強力な手法であることを示している. 講演では反応開始光を導入し得られた励起状態分子に対する過渡 2 次元電子スペクトル測定の結果についても議論する.

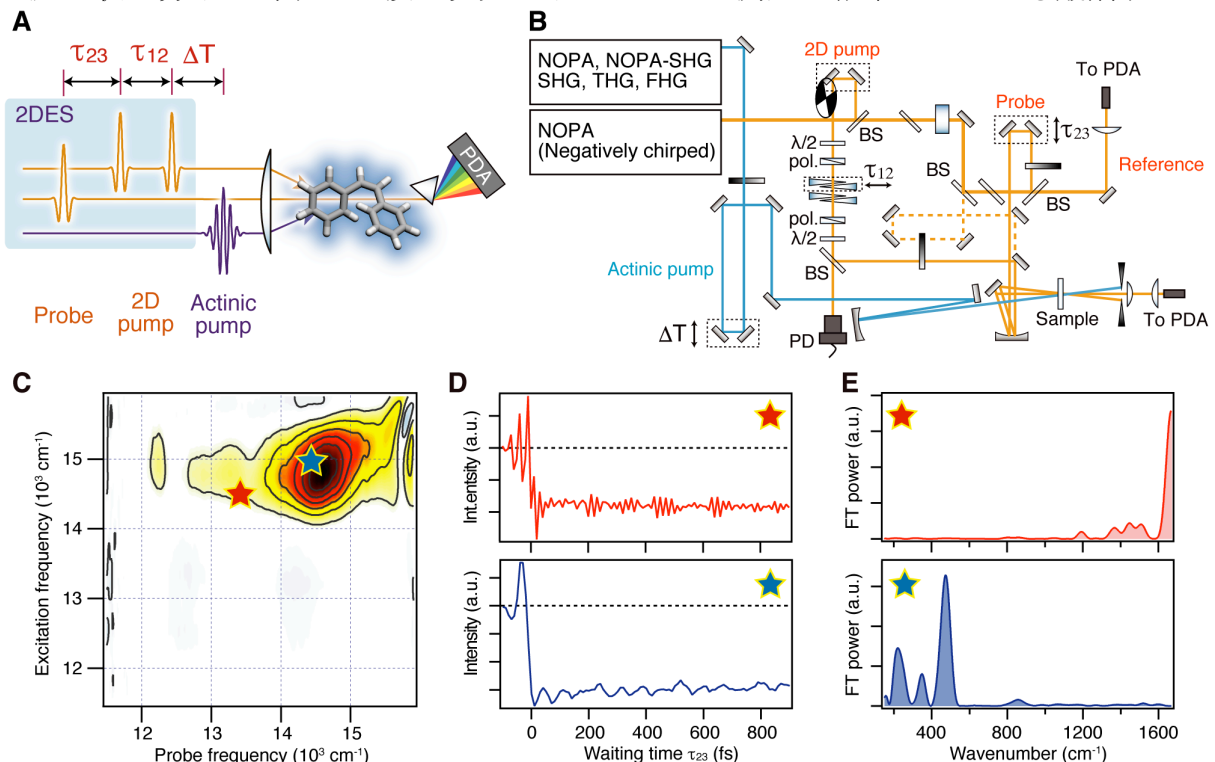


Fig. 1 (A) Principle and pulse sequence of the transient two-dimensional electronic spectroscopy (tr-2DES). (B) Setup of the tr-2DES. (C) Two-dimensional electronic spectrum of R800 at $\tau_{23} = 30$ fs. (D) Temporal evolution of the intensity of the two-dimensional electronic spectrum against τ_{23} at selected points. (E) Fourier transform power spectra of the oscillatory component of the two-dimensional electronic spectra.

【参考文献】

- [1] J. D. Hybl, A. A. Ferro, D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **115**, 6606 (2001).
 [2] D. Brida, C. Manzoni, G. Cerullo, *Opt. Lett.* **37**, 3027 (2012).