

超高速反応する分子の核波束運動実時間観測と 励起状態ポテンシャル曲面のトポロジー

田原 太平

(理化学研究所 田原分子分光研究室)

Observation of nuclear wavepacket motion in ultrafast chemical reactions and the topology of the excited-state potential energy surfaces

Tahei Tahara

Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN

<Synopsis>

Thanks to the advance of ultrafast lasers, we are now able to use sub-10-fs pulses in a variety of femtosecond spectroscopy. This kind of short optical pulse can excite bunch of vibrational eigen states coherently, and the evolution of the vibrational coherent state induces real-time nuclear motion of molecules (nuclear wavepacket motion). Creation and observation of the nuclear wavepacket motion is one of the most important aspects of femtosecond spectroscopy and is attracting much interest. Especially, the observation of the wavepacket motion of short-lived excited states that undergo ultrafast chemical reactions provide crucial information about the topology of the relevant potential energy surfaces that is essential for understanding of realistic reaction coordinates of polyatomic molecules.

<本文>

チタンサファイアレーザーの発明をはじめとする超高速レーザー技術の長足の進歩を背景にして、われわれは現在、10 fs をきる短い時間幅の光パルスと比較的自由に様々な実験に用いることができるようになってきている。このような極短パルスを用いた分光実験の大きな特長の一つは、その広いエネルギー幅を利用して、一群の振動固有状態をコヒーレントに励起できることである。このようにコヒーレントに励起された状態は時間発展するが、これは古典的に行うところの分子の核の運動にほかならない。すなわち、極短パルスを用いたフェムト秒分光では、一般的に、分子の核運動(振動)が直接、分光信号の時間変化として観測される。振動分光学の立場にたつと、このような分子の核の運動(核波束運動)の実時間観測は、「時間領域の振動分光 time-domain vibrational spectroscopy」であると考えられる。時間領域の振動分光は、原理的には、スペクトル測定を行う伝統的な振動数領域の振動分光 frequency-domain spectroscopy と等価な情報を与える。しかし、超高速反応する電子励起状態のように、極めて短い寿命しかもたない化学種の研究においてはきわめて強力であり、これによって、本質的に多次元である、多原子分子の反応性エネルギーポテンシャル曲面に關す

る貴重な情報を得ることができる。講演では、われわれが最近行った、1 ピコ秒、あるいはそれ以下の寿命しかもたない“反応する”電子励起状態の核波束運動の観測について述べ、そこから得られた多原子分子の反応座標に関する新しい知見について議論する。

参考文献

1. T. Tahara, S. Takeuchi, K. Ishii, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2006**, 53, 181-189.
2. S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 494-500.
3. S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 4768-4776.
4. S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 10199 -10207.
5. K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 398, 400-406.
6. S. Takeuchi, S. Ruhman, K. Ishii, T. Tahara, *Ultrafast Phenomena XV*, in press.
7. S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, in preparation.
8. M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5248-5256.
9. M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, in preparation.