

3B11

ピコ秒時間分解ラマン分光法による *p*-ターフェニルの光誘起構造変化と 振動緩和ダイナミクス

(東大院理*、学習院大理**) ○吉田匡佑*・川手千枝子*・岩田耕一**・濱口宏夫*

【序】 *p*-ターフェニル分子は3つのベンゼン環が単結合によりパラ位で繋がった構造をもつ(図1)。これまでの理論的および実験的研究から、電子基底(S_0)状態では3つのベンゼン環が同一平面上にない

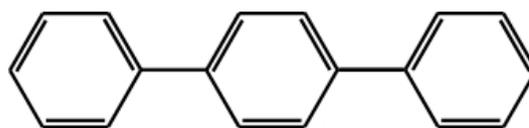


図1 *p*-ターフェニルの分子構造

ねじれ構造をとること、また、最低励起一重項(S_1)状態では全てのベンゼン環が同一平面上にある平面構造が安定構造であることが提唱されている。従って、光励起されると、ねじれ型の構造を保ったまま S_0 状態から S_1 状態へと遷移し、 S_1 状態で安定な平面型への構造変化が起こる。この構造変化は非常に速く起こることが予想されるが、これを直接観測したという報告は無い。

我々の研究室では、フェムト秒時間分解紫外可視吸収分光法を用いて *p*-ターフェニルの光励起ダイナミクスに関する研究を行ってきた[1]。*p*-ターフェニルの時間分解吸収スペクトルには、吸収ピークのシフトを伴う時間変化が見られた。時間分解スペクトルの特異値分解(SVD)解析を行い、このスペクトル変化は3つの過渡種が関連するダイナミクスを仮定することで説明できることが分かった。光励起直後、分子種Aが生成し、0.5 ps程度の時間で分子種Bへと変化する。その後、分子種Bは10 ps程度の時間で減衰し、平面構造をもつ S_1 状態になる。分子種A、Bの吸収スペクトルの特徴などから、分子種Aはねじれ構造をもった S_1 状態、分子種Bは振動励起状態にある平面型の S_1 状態であると帰属した。本研究では、これらの帰属を更に検証するために、ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて、*p*-ターフェニルの光励起ダイナミクスを調べた。既にストークスラマンを観測した結果は報告したが[2]、今回はアンチストークス側を測定した結果について報告する。アンチストークスラマンのバンド強度は振動励起準位の分布を反映する。従って、得られた時間分解アンチストークスラマンスペクトルから、光励起直後の *p*-ターフェニルの振動ダイナミクスについて検討することができる。

【実験】 ピコ秒時間分解ラマン分光計の光源は、再生増幅、およびマルチパス増幅されたモード同期チタンサファイアレーザーの出力を励起光とした二台の光パラメトリック増幅器(OPA)からなる。一方のOPA(800 nm励起)の出力の第四高調波をポンプ光として用い、もう一方のOPA(400 nm励起)の出力をラマンプローブ光として用いた。一組の回折格子対を用いた挟帯域フィルターにより、プローブ光のスペクトル幅を圧縮した。光学遅延回路などを経た後、ポンプ光とプローブ光をダイクロイックミラーにて同軸上に重ね、試料に集光した。試料からのラマン散乱光を、レイリー散乱光除去用ノッチフィルターと蛍光除去用の色ガラスフィルターを経て分光器に導入し、液体窒素冷却 CCD カメラにより検出した。

【結果と考察】 図2にデカン中での *p*-ターフェニルの時間分解アンチストークスラマンスペクトルを示す。ポンプ光の波長は 297 nm、プローブ光の波長は 595 nm である。時間原点付近では、1348, 1017, 993, 748 cm^{-1} のバンドが見られる。これは既に報告している *p*-ターフェニルの過渡ラマンスペクトルにおいて観測されている S_1 状態のバンドと一致する[2]。目立った時間変化として、約 10 ps の時間で 993 cm^{-1} のバンド強度が減少し、1017 cm^{-1} バンドと同程度の強度になることが挙げられる。また、1348 と 748 cm^{-1} バンド強度の時間変化についても、同様な速い減衰成分が見られた。ストークス側では、このようなスペクトル変化は見られなかったことから[2]、このスペクトル変化は、構造変化に伴う選択律の変化などに起因するものではないと考えられる。従って、アンチストークス側で観測されたこのスペクトル変化は、振動準位の分布が変化することを意味する。すなわち、光励起直後では、1348, 993, 748 cm^{-1} のバンドに対応する特定の振動モードが主に励起される。その後、分子内および分子間振動緩和により、エネルギーが全ての運動の自由度に分配され、熱平衡状態（ボルツマン分布）に達する、と考えられる。

前述のように、フェムト秒時間分解吸収分光法の結果からは、振動励起状態である分子種 B が存在し、この分子種 B が約 10 ps で減衰することが推定されていた。今回観測した時間分解アンチストークスラマンスペクトルの 0 から 10 ps の変化は、分子種 B の帰属を支持する。ピコ秒時間分解アンチストークスラマン分光法を利用することで、構造緩和した直後の S_1 *p*-ターフェニルにおけるモード選択的な振動励起とその緩和過程を観測することができた。

【参考文献】

- [1] C. Kawate, K. Iwata, and H. Hamaguchi, to be published.
 [2] K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **25**, 615 (1994).

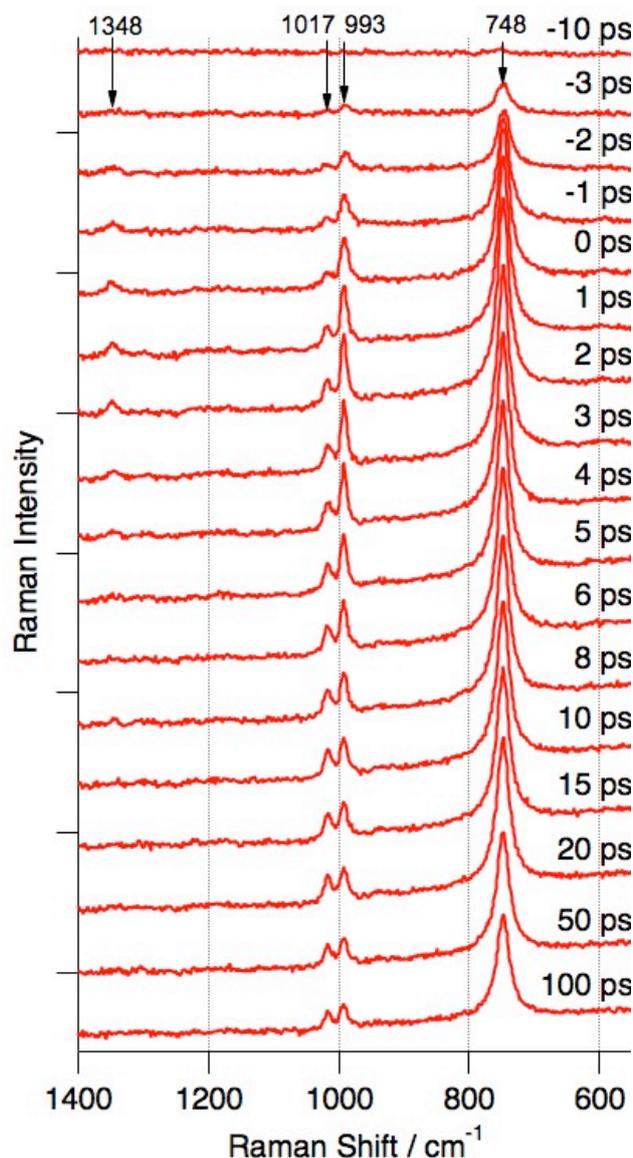


図2 *p*-ターフェニルのピコ秒時間分解アンチストークスラマンスペクトル（ポンプ光：297 nm、プローブ光：595 nm）