

化学反応では、反応物から生成物への変化に伴い分子の形や結合状態が変化する。このため、反応を理解するためには分子構造の変化を時々刻々観測し追跡することが重要である。これまで、反応性励起状態分子の構造ダイナミクスの研究は主に時間分解自発ラマン分光により研究されてきた。しかしこの方法では、必要な周波数分解能を維持しつつ時間分解能を上げることが困難であるため、観測対象は数ピコ秒よりも遅いダイナミクスに限られていた。最近われわれは、この点を克服するために 10 fs 秒パルスを用いた独自のフェムト秒インパルスラマン分光法を開発し[1]、それにより超高速光異性化における連続的構造ダイナミクスをラマンスペクトル変化として捉えることに成功した[2]。しかしながら、10 fs パルスの波長可変域が狭いため適用可能な系が限定されること、時間領域分光であるため高波数領域での感度が低下することなど、分光法として改善すべき点も残されてきた。そこで今回われわれは、インパルスラマン分光と相補的な関係にあり、ラマン信号を周波数領域で観測するフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) [3,4]による研究を開始した。発表では、開発した分光装置の詳細と、それにより観測した基本分子のフェムト秒ラマンスペクトルについて議論する。

図1に示す通り、FSRS 分光ではまず励起光 (Ex) により分子を光励起し、電子励起状態を生成する。任意の遅延時間の後、励起状態の吸収に共鳴する狭帯域ラマンポンプ光 (Rp) とフェムト秒白色プローブ光 (Pr) を同時に照射し、励起状態の振動をラマン利得信号として検出する。観測の周波数分解能は Rp 光の帯域幅で決まり、またラマン過程を引き起こすタイミングは Ex 光と Pr 光との相互相関幅程度の精度で決められるため、この方法により、十分な周波数分解能のラマンスペクトルをほぼ全振動波数領域にわたり数十フェムト秒の精度で遅延時間を変えながら測定できる。

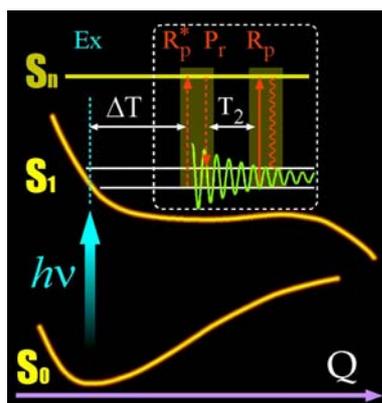


図1 フェムト秒誘導ラマン分光の実験スキーム。

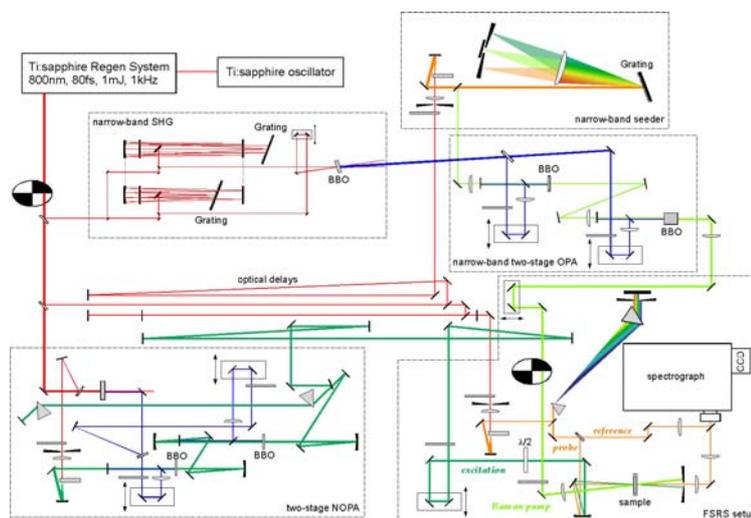


図2 フェムト秒誘導ラマン分光装置の概略図。

分光装置の概略を図2に示す。光源はチタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 80 fs, 1 mJ, 1 kHz)であり、その第2高調波(400 nm)、第3高調波(267 nm)、または非同軸光パラメトリック増幅器の出力(500~700 nm)を Ex 光として使い、またサファイア中で発生させたフェム

ト秒白色光を Pr 光として用いた。測定の鍵となる Rp 光には狭帯域性と波長可変性が必要とされる。そこで我々は、まず正と負に等量だけチャープさせた 800 nm 光の間の和周波発生により帯域幅  $9\text{ cm}^{-1}$  の 400 nm 光を発生させた[5]。次に、サファイア中で発生させた白色光を回折格子とスリットにより狭帯域化し、このシード光を狭帯域 400 nm 光を励起とするパラメトリック過程により増幅した。この方式により、帯域幅  $15\text{ cm}^{-1}$  程度、時間幅 1~2ps の Rp 光を 480 nm から近赤外領域にかけて発生することができた (図 3)。

例としてトランス-スチルベン分子のフェムト秒誘導ラマン信号[6]を図 4 に示す。この実験では、トランス-スチルベン分子を 267 nm 光で励起し、 $S_1$  状態の吸収に共鳴する 580 nm の Rp 光を用いてストークス側で測定した。誘導ラマン利得を吸収変化として測定するため、ラマンバンドが負のピークの形で得られる。このデータから分かるように、少なくとも  $200\text{ cm}^{-1}$  以上の全波数領域においてレイリー成分の影響をほとんど受けることなく、また十分な周波数分解能でラマンスペクトルを観測することができる。特に顕著な変化を示したのは  $1565\text{ cm}^{-1}$  付近に観測された C=C 伸縮振動バンドである。励起直後の振動数 ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) は、これまでピコ秒自発ラマンで観測された値 ( $1563\text{ cm}^{-1}$ ) [7]を大きく下回っており、フェムト秒時間スケールでの初期の振動数測定ができていていることを示している。

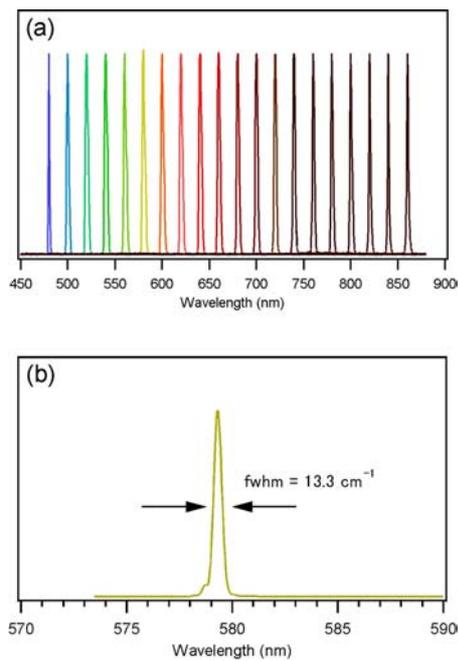


図 3 (a) 狭帯域ラマンポンプ光源の波長可変特性 (強度規格化された出力スペクトル)。 (b) 高分解能分光器で測定したスペクトル。

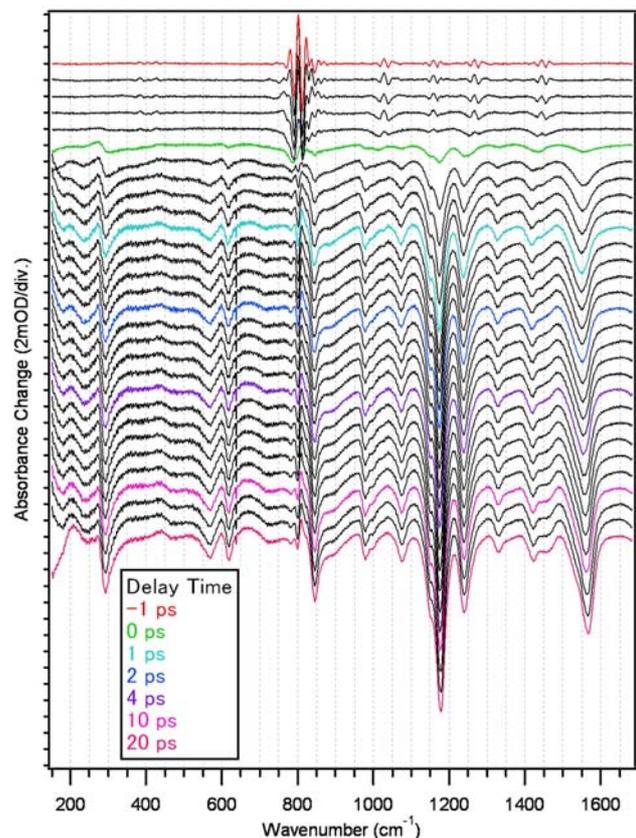


図 4 トランス-スチルベン (シクロヘキサン溶液) の  $S_1$  状態のフェムト秒誘導ラマン信号。

## 参考文献

- [1] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Phys. Chem. A 107, 494 (2003). [2] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, Science 322, 1073 (2008). [3] M. Yoshizawa, M. Kurosawa, Phys. Rev. A 61, 013808 (1999). [4] P. Kukura, D. W. McCamant, R. A. Mathies, Annu. Rev. Phys. Chem. 58, 461 (2007). [5] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Sauteret, A. Modena, V. Malka, F. Dorchies, A. Migus, Opt. Lett. 23, 1117 (1998) [6] A. Weigel, N. P. Ernsting, J. Phys. Chem. B 114, 7879 (2010) [7] K. Iwata, H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. 196, 462 (1992).