

2P023

紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光によるシス - スチルベン S_1 状態の指紋領域スペクトルの観測

(¹理研・田原分子分光、²東工大院・理工) ○竹内佐年¹、倉持 光^{1,2}、田原太平¹

シス-スチルベンはオレフィン光異性化の最も代表的なモデル分子として活発に研究されてきた (図 1)。この分子は光励起により中央の C=C 結合まわりにねじれ、約 1 ピコ秒でシス→トランス異性化を起こすが、この反応時間はトランス体のトランス→シス異性化時間 (約 100 ps) に比べ 2 桁近く短い。このため、シス体の超高速の構造変化経路やそれを決める反応性 S_1 状態のポテンシャル形状に興味をもたれている。

これまで反応性 S_1 状態の構造は、ピコ秒自発ラマン分光[1]、フェムト秒インパルスラマン分光[2]、フェムト秒誘導ラマン分光[3]などによって詳しく調べられてきた。これらはいずれも 630nm にピークをもつ強い $S_n \leftarrow S_1$ 吸収[4, 5]に共鳴する条件下での測定であり、この場合

に共通して観測されるラマンスペクトルの特徴は、約 240 cm^{-1} の強いバンドと 1000 cm^{-1} 以下の領域に数個の弱いバンドが存在する点である。言い換えれば、シス - スチルベンの S_1 状態では、高波数領域に帰属の確定したラマンバンドの観測はこれまで報告されておらず、このことが S_1 状態の構造情報が限られている原因であった。特に C=C 伸縮振動モードは C=C 結合次数、すなわちこの分子が中央の C=C 部位でどれくらいねじれた構造をもつかを示す鍵となる振動であるため、このモードを含む指紋領域のラマンスペクトルの観測が強く望まれる。

これまでの研究から、シス - スチルベンには 630 nm の吸収だけでなく、350 nm にも強い過渡吸収を示すことが知られている [4, 6] (図 2)。この 350 nm 吸収は 630 nm 吸収と同じ時間スケールで減衰することから、同じ反応性 S_1 状態から (別の) 高励起状態への電子遷移によるものと考えられる。そこで、630 nm 吸収の代わりに 350 nm 吸収に共鳴する新たな条件でラマン測定を行うと、この電子遷移におけるフランク・コンドン因子を反映して、これまで観測できなかった指紋領域でのスペクトルを観測できる可能性がある。この考えにもとづき、今回われわれは世界で初めて紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置を開発し、さらに、これを用いてシス - スチルベン S_1 状態の指紋領域のラマンスペクトルの観測に初めて成功したので、その実験結果について報告する。

実験ではチタンサファイア再生増幅器 (800 nm, 80 fs, 1 mJ, 1 kHz) を光源として使い、それによりポンプ光、ラマンポンプ光、プローブ光を発生させて誘導ラマン分光を行った。ポンプ光には再生増幅光の第 3 高調波 (267 nm) を、またプローブ光には CaF_2 中で発生させたフェムト秒白色光を用いた。ラマンポンプ光の発生では、まず正と負に等量だけチャープさせた基本波どうしの和周波光発生により狭帯域の 400 nm 光を発生させた。次にサファイア中で発生

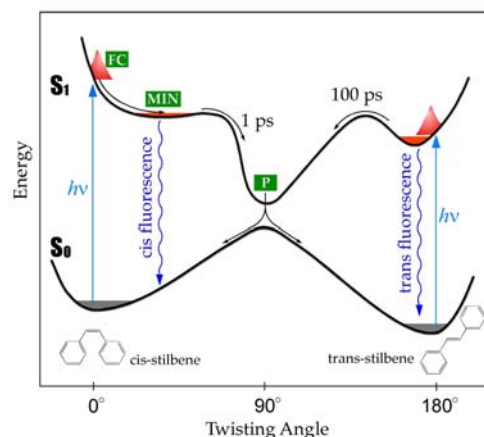


図 1. スチルベンの光異性化反応と S_0 状態、 S_1 状態のポテンシャル曲線

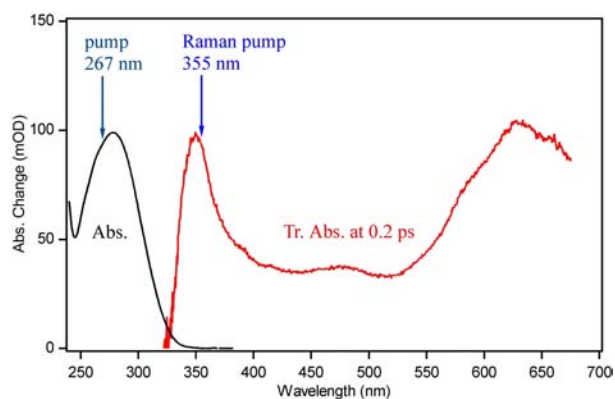


図 2. シス - スチルベン (アセトニトリル溶液) の定常吸収および過渡吸収スペクトル。矢印はポンプ波長とラマンポンプ波長を示す。

させたフェムト白色光を回折格子とスリットにより狭帯域化し、それを狭帯域 400 nm 光を励起光とする 2 段の光パラメトリック過程により増幅した。最後に、この狭帯域増幅光を第 2 高調波に変換し、紫外領域のラマンポンプ光 (355 nm, 13 cm^{-1} , 2.2 ps, 1.2 μJ) を得た。測定では、試料であるシス - スチルベンのアセトニトリル溶液 (1 mM) を光路長 1 mm のフローセルを用いて循環させた。

光励起後数ピコ秒以内の様々な遅延時刻で測定されたシス - スチルベン of フェムト秒誘導ラマンスペクトルを図 3 に示す。これらは、355 nm のラマンポンプ光を用いることにより、 S_1 状態の 350 nm 吸収に真性共鳴する条件で測定されたものである。この図から分かるように、この波数領域では約 815、1010、1325、1460 cm^{-1} にピークをもつ幅広いバンドがラマン利得信号の形で観測されている。これら 4 つのバンド強度の時間変化と 350 nm 吸収の時間変化とを比較した結果 (図 4)、バンド強度は (時刻ゼロ付近での変動はあるものの) 350 nm 吸収と同じ時間スケールで減衰することが分かった。この結果は、これら 4 つのバンドが S_1 状態に由来することを強く示している。この実験で観測されたモードは 350 nm 吸収に対応する $S_n \leftarrow S_1$ 電子遷移においてフランク・コンドン活性であるといえる。つまり、 S_1 状態と S_n 状態での平衡構造がこれらのモード方向にずれていることを意味している。このように、新たな共鳴条件を利用することにより、シス - スチルベン S_1 状態の指紋領域での共鳴ラマンスペクトルを初めて観測することができた。

発表では、各バンドのピーク振動数やバンド幅に関する定量的な解析、バンドの帰属に向けた更なる研究についても述べ、これらに基づいて S_1 状態での構造ダイナミクスの全貌について議論する。

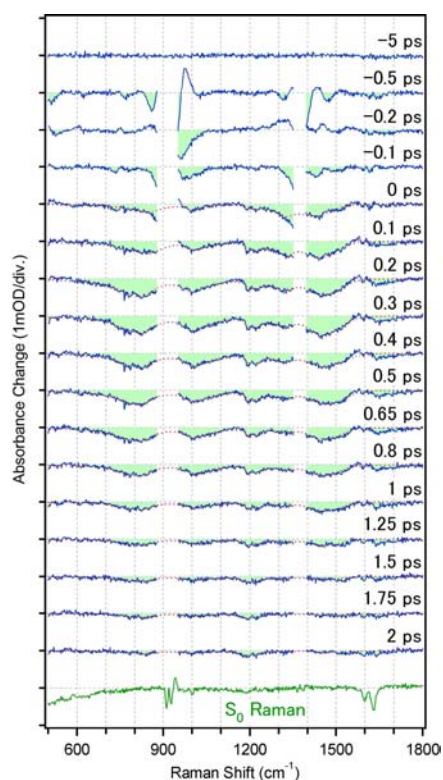


図 3. シス - スチルベン (アセトニトリル溶液) の紫外共鳴フェムト秒誘導ラマンスペクトル。ポンプ光 : 267 nm、ラマンポンプ光 : 355 nm。比較のため基底状態のラマンスペクトルも一番下に示した。

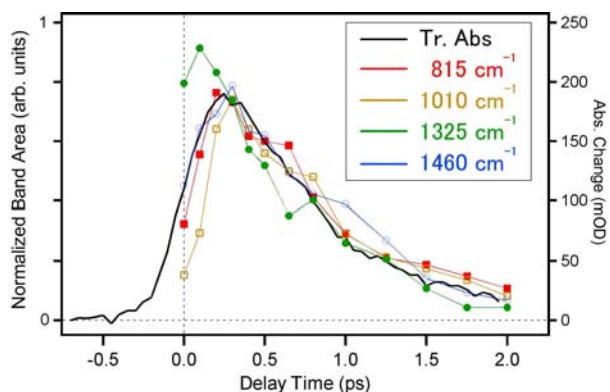


図 4. 過渡ラマンバンドのバンド強度の時間変化と 350 nm 過渡吸収の時間変化との比較。

参考文献

- [1] P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, G. D. Scholes, W. T. Toner, M. Towrie, Chem. Phys. Lett. 278, 56 (1997). [2] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, Science 322, 1073 (2008). [3] A. Weigel, N. P. Ernstring, J. Phys. Chem. B 114, 7879 (2010). [4] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 93, 1041 (1990). [5] K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, Chem. Phys. Lett. 398, 400 (2004). [6] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, I. Ioffe, N. P. Ernstring, Chem. Phys. Lett. 493, 255 (2010).