

近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光法による 9,9'-ビアントリルの光励起状態の研究

(埼玉大院理工) 齊藤 友里恵, 坂本 章

Picosecond time-resolved near-infrared Raman spectroscopic studies on the photoexcited states of 9,9'-bianthryl

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.) Yurie Saitou, Akira Sakamoto

【序】光励起された極性溶媒中の9,9'-ビアントリル(図1(a))は、一方のアントラセン環が励起された局所励起状態(LE状態)から分子内で電荷分離した状態(CT状態)へ遷移するが、無極性溶媒中ではLE状態にとどまることが知られている[1, 2]. 時間分解ラマン分光法は、短寿命過渡分子種の分子構造とダイナミクスに関する情報を同時に得る手法としてきわめて有効であるが、これまで9,9'-ビアントリルの光励起状態に対する時間分解ラマン分光法による研究は報告されていない。これは、9,9'-ビアントリルをはじめとするアントラセン誘導体が可視領域に強い蛍光を発すること、また、過渡吸収を示す近赤外領域のラマン励起レーザー光を用いた場合に、それよりも長波長の近赤外領域において性能の良い検出器があまり存在しなかったことが理由としてあげられる。これに対し、我々の研究室では、新たに導入したInGaAsアレイ検出器を用いて1064 nm励起のピコ秒時間分解ラマン分光システムの改良を行ってきた。本研究では、改良したシステムを9,9'-ビアントリルの光励起状態に応用し、LE状態とCT状態に関する知見をラマン分光学的に得ることを目的とした。まず、9,9'-ビアントリルのLE状態の近赤外光励起ピコ秒過渡ラマンスペクトルの測定を行い、そのモデルと考えられる9-メチルアントラセン(図1(b))のS₁状態の過渡ラマンスペクトルと比較した。さらに、9,9'-ビアントリルのCT状態の測定を行った。

【装置】測定に用いた近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図を図2に示す。モード同期エルビウムドープファイバーレーザー(SErF)の第2高調波をシード光にした、ピコ秒チタンサファイア再生増幅器(ps-Ti:Sapphire RGA)の基本波出力(波長: 775 nm)を2つに分け、一方の光で第二高調波を発生(SHG)

させてポンプ光(波長: 388 nm)とした。さらに、もう一方の基本波出力で励起したピコ秒光パラメトリック発生増幅器(OPG/A)からのシグナル光出力(波長: 1064 nm)をプローブ(ラマン励起)光源とした。ポンプ光とプローブ光を同軸に通してサンプルに

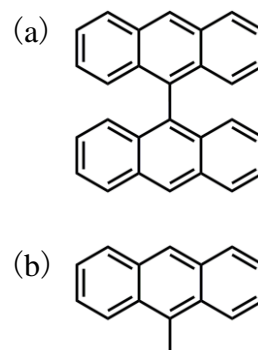


図 1(a)9,9'-ビアントリルと(b)9-メチルアントラセン

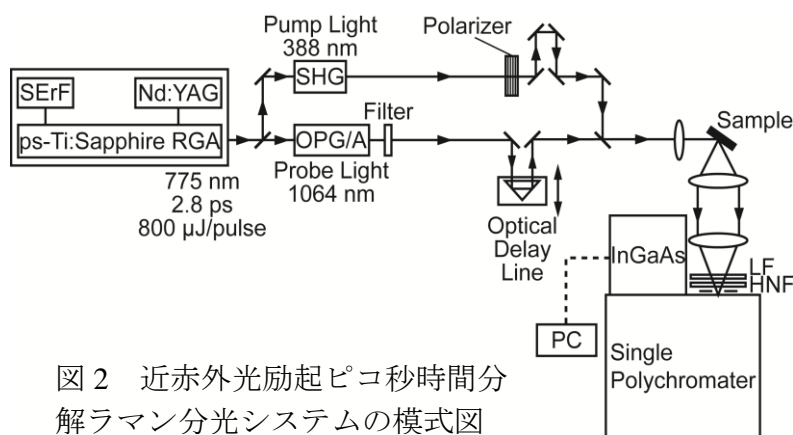


図 2 近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図

入射し、発生したラマン散乱光をシングルポリクロメーター(焦点距離 32 cm)で分光し、InGaAsアレイ検出器(液体窒素冷却 1024チャンネル)を用いて検出した。

【試料】9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液($1.65 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)とアセトニトリル溶液($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)、9-メチルアントラセンのシクロヘキサン溶液($3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)を、それぞれマグネティックギアポンプを用いて石英製フローセル(光路長1 mm)に送液した。

【結果と考察】図3に9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液を用いて遅延時間 50 ps で測定した過渡ラマンスペクトルを示す。1360 cm^{-1} と 1230 cm^{-1} 付近に過渡ラマンバンドを観測した(980 cm^{-1} 付近の*を付けたバンドは溶媒ベンゼンによるアーティファクト)。次に、9-メチルアントラセンのシクロヘキサン溶液を用いて遅延時間 50 ps で測定した過渡ラマンスペクトルを図4に示す。1380 cm^{-1} と 1240 cm^{-1} 付近に過渡ラマンバンドを観測した。9-メチルアントラセンの S_1 状態の過渡ラマンスペクトルはこれまで報告されていないが、これら2つのバンドは、すでに報告されているアントラセンの S_1 状態の過渡ラマンバンド(1389 cm^{-1} と 1242 cm^{-1}) [3]と良く対応している。したがって、図4の過渡ラマンスペクトルは9-メチルアントラセンの S_1 状態のものと考えられる。また、9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液の測定結果(図3)と9-メチルアントラセンの S_1 状態の測定結果(図4)を比較すると、スペクトルパターンが非常によく一致していることが分かる。このことから、図3の過渡ラマンスペクトルは9,9'-ビアントリルの LE 状態に帰属されると考えている。さらに、9,9'-ビアントリルのアセトニトリル溶液を用いて遅延時間 100 ps で測定した過渡ラマンスペクトルにも、今のところ S/N 比が高くないものの、1370 cm^{-1} と 1250 cm^{-1} 付近に2つの過渡ラマンバンドを観測した。9,9'-ビアントリルのアセトニトリル溶液の過渡吸収は、1.2ps で LE 状態の吸収が消滅し、300 ps まで9,9'-ビアントリルの CT 状態の吸収が観測されることが報告されている[2]。このことから、アセトニトリル溶液において遅延時間 100 ps で観測された2つの過渡ラマンバンドは CT 状態によるものと考えられる。今後は CT 状態のスペクトルの S/N 比を上げて、LE 状態の過渡ラマンスペクトルと比較することにより、9,9'-ビアントリルの光励起状態の解明を目指す。

参考文献

- [1] M. A. Kahlow, T. J. Kang, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6452 (1987).
- [2] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 210 (2004).
- [3] A. Sakamoto, H. Okamoto, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998).

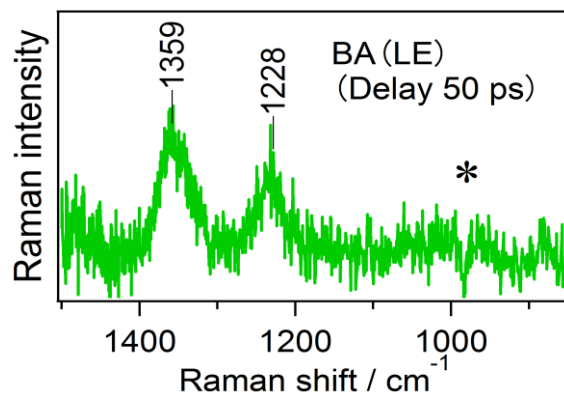


図3 9,9'-ビアントリル(ベンゼン溶液)の過渡ラマンスペクトル

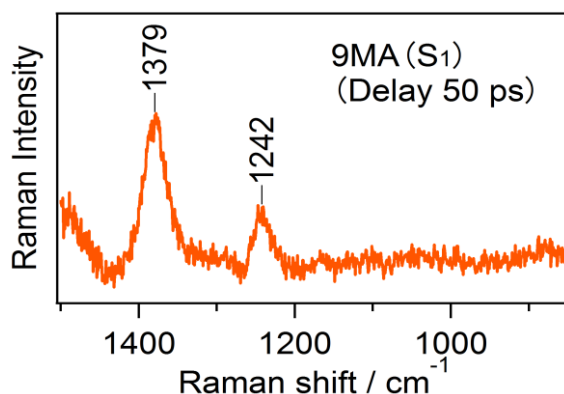


図4 9-メチルアントラセン(シクロヘキサン溶液)の過渡ラマンスペクトル