

2B02

可視6フェムト秒パルスを用いた時間分解インパルスラマン分光装置の開発とその応用 (理研・田原分子分光¹、理研・光量子工学領域²)

○倉持光¹、竹内佐年^{1,2}、田原太平^{1,2}

Development and Application of Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectrometer Using Visible 6-fs Pulse

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN¹, Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP)²)

Hikaru Kuramochi¹, Satoshi Takeuchi^{1,2}, and Tahei Tahara^{1,2}

化学反応では結合の開裂・生成を伴って分子の構造が変化するため、その過程で分子内の核配置がどのように変化していくかを知ることが化学反応を理解する上で本質といえる。このためには分子構造の変化を高い時間分解能で時々刻々と観測することが必須であるが、フェムト～ピコ秒スケールの構造変化を捉えることは実験的な困難から容易ではない。このような状況のもと、我々の研究室ではフェムト秒の遅延時間精度で反応過渡状態にある分子のラマンスペクトルを得ることができる時間分解インパルスラマン分光法(Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy: TR-ISRS)を開発してきた [1, 2]。TR-ISRS の実験スキームを図 1 (a)に示す。この手法では分子をフェムト秒パルス(P1)で光励起した後、任意の遅延時間 ΔT 後に極短ラマン励起パルス(P2)を照射し、共鳴インパルス誘導ラマン散乱過程を利用して電子励起状態に核波束運動を誘起する。この核波束運動をプローブ光(P3)を用いて時間分解吸収信号の変調成分として検出し、フーリエ変換により周波数領域の分子の振動スペクトルを得る。これまで TR-ISRS を用いていくつかの反応性分子におけるフェムト秒構造ダイナミクスを報告してきたが、従来用いていた装置では核波束運動を誘起するために用いるパルス(P2)の時間幅が 12 fs 程度とやや長く、分子の全振動モードを励振するには十分ではなかった。そのため分子の構造を鋭敏に反映する骨格振動などの高波数振動モードに関する情報を得ることが困難であった。今回我々はこの点を克服するため可視 6 fs パルスを用いた新たな装置の開発を行ったのでその詳細、及び応用例について報告する。

図 1 (b)に TR-ISRS の装置の概略図を示す。Ti:Sapphire 再生増幅器(780 nm, 1 mJ, 1 kHz)の出力を光源とし、その第 2 高調波(390 nm)、第 3 高調波(260 nm)、または非同軸光パラメトリック

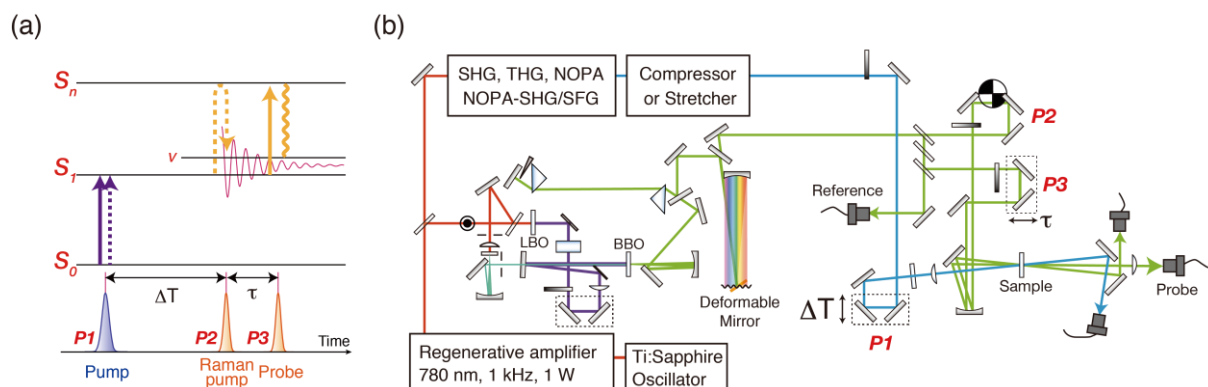


図 1. (a) TR-ISRS の実験スキーム. (b) TR-ISRS 装置の概略図.

ク増幅器(NOPA)の出力(450~700 nm)を励起光(P1)とした。核波束運動を誘起、検出するための極短ラマン励起光、プローブ光(P2, P3)の発生にはNOPAを用いた。NOPAの出力(500-700 nm)はまずプリズム対を用いて12 fsまで圧縮した。さらに4f光学系に組み込んだ可変形鏡をFrequency-Resolved Optical Gating (FROG)測定から得られるパルス特性を指標とする遺伝アルゴリズムにより最適化し、高次の分散を取り除いた。これによりほぼフーリエ限界である6.1 fsパルスを得た(図2(a,b))。この極短パルスを用いて測定したアセトニトリルの(非共鳴)インパルスラマン信号、およびそのフーリエパワースペクトルを図2(c,d)に示す。周期が約11 fsのCH伸縮振動(2941 cm^{-1})を含む全振動モードが高い感度で観測されており、この結果は本装置により分子の全振動モードのフェムト秒ダイナミクスを追跡することが可能であることを示している。

講演では本装置を用いて測定したdiphenylcyclopropenone光解離反応における超高速構造ダイナミクスについても報告する。

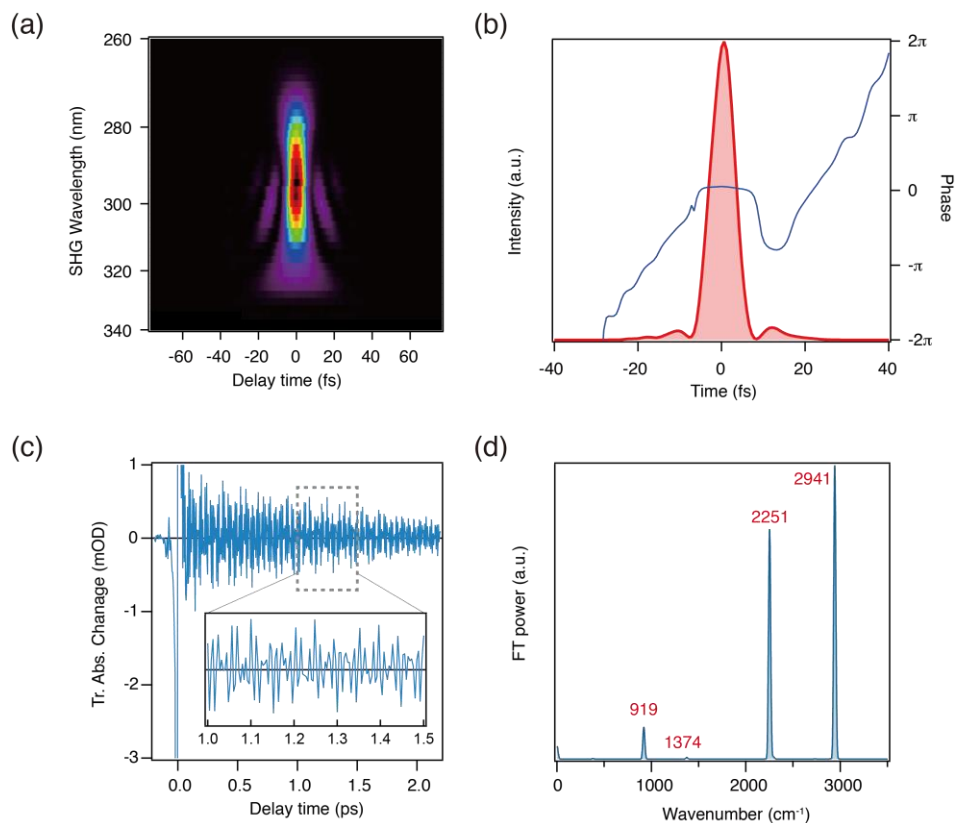


図2. (a) 分散補償後のパルスのSHG-FROG像. (b) SHG-FROG像より取得したパルスの強度および位相波形. (c) アセトニトリルの非共鳴ISRS信号. (d) ISRS信号のFTパワースペクトル.

【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).