

## スペクトルと非真性共鳴条件下での実測ラマンスペクトル

(埼玉大理<sup>1</sup>・富士フィルム足柄研<sup>2</sup>・静大教<sup>3</sup>・アルカディア研<sup>4</sup>)

○坂本章<sup>1</sup>・河戸孝二<sup>2</sup>・古屋和彦<sup>2</sup>・鳥居肇<sup>3</sup>・倉升智明<sup>1</sup>

・松野真也<sup>1</sup>・田隅三生<sup>4</sup>

【序】密度汎関数法や分子軌道法を用いて赤外・ラマンスペクトルを計算することは広く行われているが、ほとんどの場合電子基底状態の分子に限られている。渡邊らは CIS レベルでトランスースチルベンの最低励起一重項( $S_1$ )状態の振動計算を行い、実測過渡赤外・ラマンスペクトルの帰属を行った[1]。しかしながら、電子励起状態分子の過渡ラマンスペクトルを強度まで含めて量子化学計算で予測した報告はこれまでにほとんどない。本研究では、有限電場法を適用した CIS 計算に基づき、トランスースチルベン  $S_1$  状態のラマンスペクトルを計算した。この計算ラマンスペクトルは非共鳴条件下で測定されたラマンスペクトルに対応するため、近赤外光をラマン励起光源にした非真性共鳴条件下での過渡ラマンスペクトルの測定を新たに行い、計算ラマンスペクトルとの比較・検討を行った。

【計算】トランスースチルベンの  $S_1$  状態を対象として、 $C_{2h}$  対称を仮定した構造最適化および振動数計算を、Gaussian98 プログラムを用いて CIS/6-311+G(d,p) レベルで行った。計算振動数は、単一の因子 0.9126[1]を用いてスケーリングを行った。ラマン強度を計算するために、有限電場法を適用し、有限電場の大きさを 0.005 au から 0.0005 au の範囲で変化させて CIS 計算を行い、電場の大きさの電子状態への影響を評価した。有限電場法に基づくラマン散乱テンソルの計算[2]は、RASLD2 プログラム[3]を用いて行った。

【実験】ラマン励起(プローブ)光源には、チタン・サファイア再生増幅器の基本波出力(波長: 775 nm, パルス幅: 約 2.1 ps, 繰り返し: 1 kHz)を用いた。ポンプ光には、再生増幅器出力の第三高調波(波長: 258 nm)を用いた。トランスースチルベンのヘキササン溶液を試料として、回転セルまたはフローセルを用いて過渡ラマンスペクトルの測定を行った。ラマン分光計には、CCD 検出器(1340 素子×400 素子)を取り付けたシングル分光器(焦点距離: 320 mm)を用いた。

【結果と考察】電場のない条件で最適化されたトランスースチルベン  $S_1$  状態の分子構造に対して有限電場を 18 通りの方向からかけて CIS 計算を行ったところ、すべての方向について電場のないときの電子配置を保持するためには、有限電場の大きさを 0.0015 au 以下にすることが必要であった。有限電場の大きさを 0.0015 au にしてラマン散乱テンソルを計算することにより得たトランスースチルベン  $S_1$  状態の計算ラマンスペクトルを図 1a に示す。図 2 には、計算ラマンスペクトルにおいて、大きな強度をもつ 1633, 1561, 1285, 1237, 1179, 1128  $\text{cm}^{-1}$  バンドの振動形を示した。次に、ラマン励起(プローブ)波長を 775 nm にすることにより非真性共鳴条件下で測定したトランスースチルベン  $S_1$  状態の過渡ラマンスペクトルを図 1b に、すでに数多く報告されている真性共鳴条件下で測定された過渡ラマンスペクトル[4]を図 1c に示す。非

真性共鳴条件下で測定された過渡ラマンスペクトル(図 1b)に観測されているラマンバンドの波数は、共鳴条件下で測定された過渡ラマンスペクトル(図 1c)に観測されているバンドの波数と比較的良好一致を示した。計算ラマンスペクトル(図 1a)を非真性共鳴条件下のラマンスペクトル(図 1b)および真性共鳴条件下でのスペクトル(図 1c)と比較すると、 $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  領域と  $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  領域の相対的な強度に関して、非真性共鳴ラマンスペクトル(図 1b)のほうが計算ラマンスペクトルと良好な対応を示している。また、共鳴条件下(図 1c)で最も強く観測されている  $1179 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンド(図 2, ベンゼン環 CH 面内変角振動)は、共鳴効果により大きな強度を示したと考えられる。このようなことから、CIS 法と有限電場法を組み合わせることで電子励起状態のラマン強度を計算することの妥当性が示されるとともに、得られた計算ラマンスペクトルが実測ラマンスペクトルの帰属にある程度有用であることも明らかになった。しかしながら、計算(図 1a)では大きな強度を持つ  $1633 \text{ cm}^{-1}$  バンド(図 2, C-Ph 伸縮振動)が非真性共鳴条件下(図 1b)でも観測されていないなど、問題点も残されている。今後、さらに長いラマン励起(プローブ)波長(例えば  $1064 \text{ nm}$ )を用いた非共鳴ラマンスペクトルの測定などを試みる予定である。

- [1] H. Watanabe, Y. Okamoto, K. Furuya, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3318 (2002).  
 [2] A. Komornicki and J. W. McIver, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2014 (1979).  
 [3] H. Torii, A. Ishikawa, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **413-414**, 73 (1997).  
 [4] H. Hamaguchi, in *Sekigai Raman Shindo*, Vol. III, Nankodo, pp.11-19 (1986).

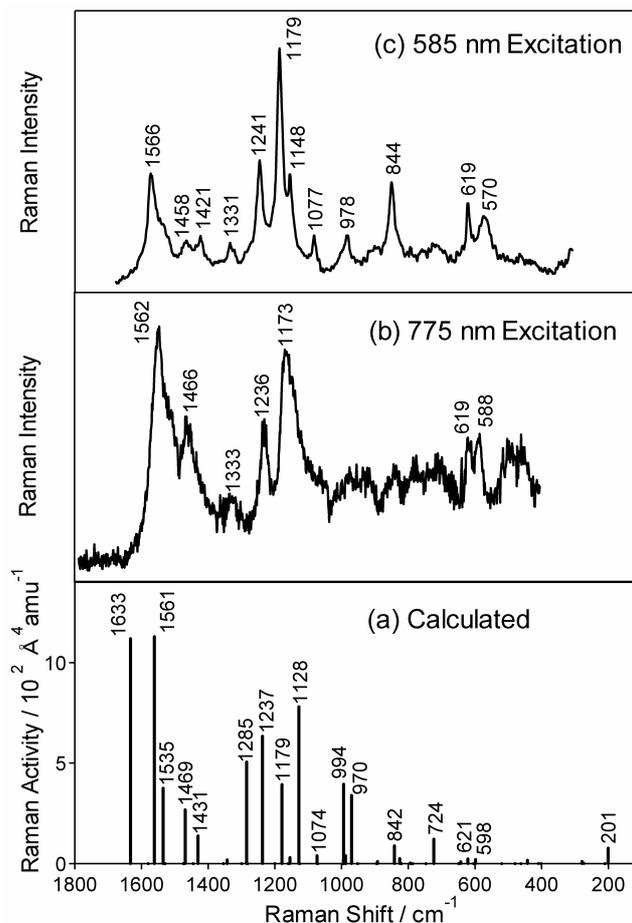


図 1 トランスースチルベン  $S_1$  状態の計算 (a) および実測 (b, c) ラマンスペクトル

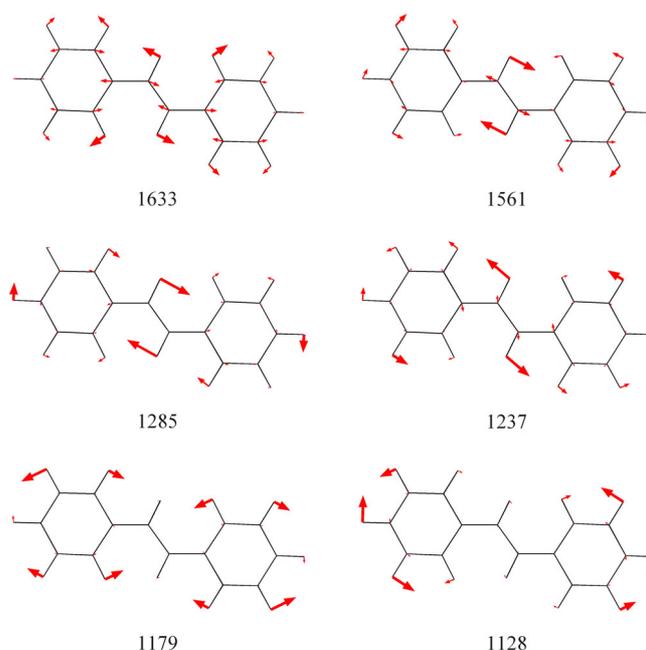


図 2 大きなラマン強度をもって計算された基準振動波数と振動形