

4Pp054 時間分解インコヒーレントアンチストークスラマン分光の偏光条件

(神戸大院自然科学、神戸大分子フォト、CREST/JST)

植村卓典、水谷泰久、富永圭介

【序】時間分解インコヒーレントアンチストークスラマン分光法(TR-IARS)とは、振動数の差が分子振動の共鳴振動数に一致する二色の短パルスのポンプ光による誘導ラマン過程によって分子の振動を励起し、プローブ光の自発アンチストークスラマン過程により励起振動状態にある分子のダイナミクスを追跡する手法である。近年、赤外領域の短パルスを用いたポンププローブ法等により振動励起状態の動的挙動に関する研究が精力的に行われている。赤外パルスを用いた手法では、溶質-溶媒系をその研究対象とするのが一般である。純液体や混合液体などの分子振動の場合、吸収断面積が非常に大きくなるため、赤外短パルスを用いる場合、試料の光路長を極めて短くしなければならない。一方、非共鳴のラマン過程を用いる場合は、散乱断面積がそれほど大きくなく、純液体等の分子振動ダイナミクスを調べる際にも光路長を極端に短くする必要がない。また光吸収による試料内の温度上昇なども起こらない。近年、水のOH伸縮振動の励起状態において、100 fsより速い時定数を持つ超高速の共鳴エネルギー移動が存在することが示唆されており、このような現象を調べる手法としてTR-IARSは威力を発揮すると思われる。実際、TR-IARSは30年ほど前からいくつかのグループで行われており、分子振動ダイナミクスを研究する上で有用であることが示されてきた。しかし、振動励起状態ではTR-IARS信号の時間依存性に分布緩和と配向緩和による寄与が含まれており、その二つの寄与は、入射パルスの入射方向や偏向方向、また分子のラマン散乱テンソルの成分等により複雑に変化する。TR-IARSにより振動励起状態ダイナミクスを詳細に調べるためにはこれらの関連を明らかにする必要があり、本研究ではその点について理論的に調べた。

【理論】TR-IARSは励起過程とプローブ過程の二つの段階に分けて考えることができる。励起過程では、振動励起に必要な波長に調整した二つのポンプ光(レーザー光及びストークス光)を試料に照射し、誘導ラマン散乱過程により振動状態を励起する。プローブ過程では、プローブ光を照射し自発アンチストークスラマン散乱を観測する。

1. 励起過程について；励起状態における分布の角度依存性

ラマン散乱テンソルが軸対称で表されると仮定し、その等方的寄与を α 、異方的寄与を γ で表す。外場により個々の分子には双極子モーメントが誘起されるが、そのモーメントの大きさは分子と外場の配向角度に依存する。このモーメントを計算するためには、外場を分子座標に変換して分極率テンソルとの相互作用を計算し、得られた双極子モーメントを再び実験室座標系に変換する。さらに配向分布に関する統計平均を取る。得られた分子の誘起双極子モーメントの全ての重ね合わせを取り、全分極を求めることができる。一方、外場存在のもとでの分子の振動運動は次の二つの変数で記述することができる。一つは振動座標の演算子の期待値、もう一つは励起状態における分布の平衡状態からのずれである。これらの動的変数は、 T_1 (分布緩和時間)及び T_2 (位相緩和時間)等を含む時間に関する微分方程式を満たす。この式と全分極に関する表式により誘導ラマン散乱は理論的に記述することができる。励起状態の分布は分子と入射光の偏光面との相対的な配向に依存する。レーザー光とストークス光の偏光面が平行な時に分布は簡単な形で表現される、

$$n(\theta) \propto \alpha + \frac{4}{45}\gamma - \left(\frac{4}{3}\gamma\alpha - \frac{8}{63}\gamma\right)P_2(\cos\theta) + \frac{8}{35}\gamma^2 P_4(\cos\theta)。$$

ここで、 P_2 及び P_4 はそれぞれ2次、4次のルジャンドル関数で、 θ は分子と偏光面の角度である。図1に2つのポンプ光により励起された分布の θ 依存性を示す。偏光解消度 p が3/4であるモード

の場合、図中1で示されるように θ が 0, 90, 180°のところにピークを示し、主軸がマジックアングル 54.7°の方向を向く分子は励起されない。一方、偏光解消度がゼロの全対称モードの場合、ポンプ光の偏光面がどのような向きであれ、励起状態の分布の角度依存性は生じない(図1の2)。実験からメタノールの OH 伸縮振動バンドについての偏光解消度は 0.18 と測定され、これは $\alpha/\gamma = \pm 0.53$ に相当する。偏光解消度自体から α/γ の符号を決定することはできないが、ab initio 計算から OH 伸縮振動のラマン散乱テンソルは O-H 結合の軸方向の要素が最も大きい値を取ることがわかっており、これを考慮すると $\alpha/\gamma = -0.53$ となる(図1で3)。また図中の5は赤外光を用いた場合励起される分布に対応する。誘導ラマン散乱による励起は振動モードのラマン散乱テンソルの形によって大きな影響を受けるのに対して、赤外光による励起は振動モードの特徴によらず常に $n(\theta) \propto \cos^2\theta$ となる。ラマン散乱の場合、 \cos 関数についての4次の項まで現れるのは、ラマン過程が2光子過程であることからでてくることで、吸収における1光子過程との重要な違いである。

2. プローブ過程について

次に励起後、時間 t においてプローブ光が入射し自発ラマン過程が起こる場合について考える。この時刻での配向分布関数は、

$$W(\Omega, t) = \frac{1}{8\pi} \sum_i c_i(t) P_i(\cos\theta)$$

で与えられる。この配向分布関数を用いるとラマン散乱の強度は、一つの分子によるラマン散乱強度 $I(\Omega, t)$ を用いて、

$$I(t) = N(t) \int d\Omega W(\Omega, t) I(\Omega, t)$$

と表すことができる。 $N(t)$ は励起状態の全分布である。詳しいことは発表にて報告するが、励起状態の分布緩和 $N(t)$ 及び異方性の減衰 $c_2(t)$, $c_4(t)$ をそれぞれ求めるためには、実験装置を図2のように配置し、以下のような測定を行えばよい。

1. 2つのポンプ光とプローブ光の偏光の角度 θ を 54.7°に設定し、入射方向に対して 90 度方向に散乱される偏光成分を測定する(信号1)。
 2. θ を 35.3°に設定し、偏光解消成分を測定する(信号2)。
 3. 信号1と信号2を1対2で足しあわせることにより、 $N(t)$ を得る(信号3)。
 4. 信号1あるいは信号2を信号3でわることにより、 $c_4(t)$ を得る(信号4)。
 5. θ を 63.4°に設定し、偏光解消成分を測定する(信号5)。
 6. 信号5を信号3で割ることにより、 $c_2(t)$ を得る。
- 以上の測定から TR-IARS により分布緩和及び配向緩和のダイナミクスを独立に測定することが可能である。

参考文献

- A. Laubereau and W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 607 (1978).
 Y. Mizutani, *J. Chem. Phys.* **109**, 9197 (1998).

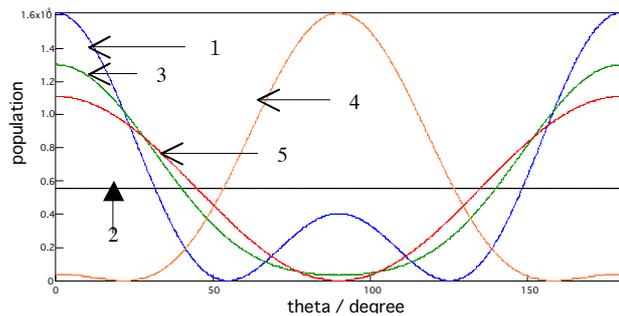


図1. 偏光面が平行のレーザー光及びストークス光によって励起された分布の角度依存性。1: 全対称モード, $\alpha=0$, 2. 非全対称モード, $\gamma=0$, 3. $\alpha/\gamma=-0.53$, 4. $\alpha/\gamma=0.53$, 5. 赤外吸収による励起

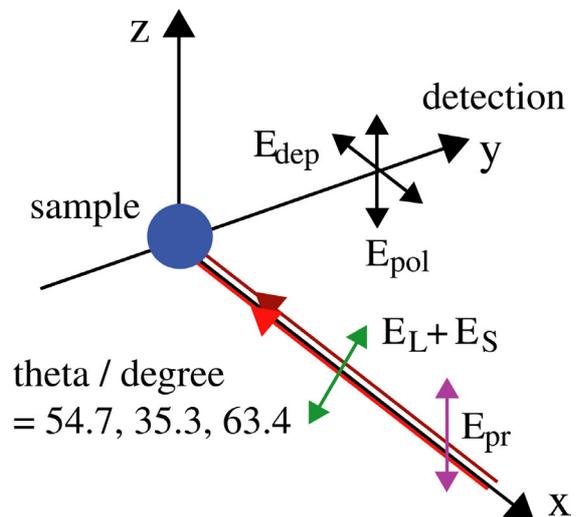


図2. $N(t)$, $c_2(t)$, $c_4(t)$ の時間発展をそれぞれ得るための実験装置の配置図。2つのポンプ光とプローブ光の偏光の角度 Q を変えて、偏光成分及び偏光解消成分の信号をあわせて3つ測定し、それらの信号を組み合わせることにより上記の3つのダイナミクスを独立に求めることができる。