

2D08 干渉ヘテロダイン電子和周波発生による界面分子の電子スペクトル

(理研 田原分子分光) ○山口祥一, 田原太平

【序】界面研究の様々な実験手段の中で、偶数次非線形レーザー分光法は非常にユニークな位置を占めている。この方法の界面選択性は、偶数次の非線形感受率 $\chi^{(2n)}$ が等方的なバルクにおいてゼロになるのに対して、界面においてはゼロでない値を取り得る、という原理に基づいている。偶数次非線形分光は大気中で非侵襲的に界面に適用可能であり、界面の電子構造・分子構造の決定に不可欠な情報を与え、界面化学種の帰属や界面の機能の考察にとって極めて有用である。中でも、第二高調波発生 (SHG) と赤外可視振動和周波発生 (VSFG) は、界面の分光測定に広く利用されている。最近我々は、SHG を遥かに凌ぐ信号雑音比と波長点数で界面電子スペクトルを与える電子和周波発生 (ESFG) 分光法と、VSFG の適用できない埋もれた界面の振動スペクトルを与える四次非線形ラマン ($\chi^{(4)}$ Raman) 分光法を新たに開発した [1]。

ESFG と SHG の信号強度は共に $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。絶対値の自乗になるのは、発生する信号光の強度をそのまま測定する、いわゆるホモダイン検出であるためである。このとき測定にかからない $\chi^{(2)}$ の複素位相は、電子共鳴と分子配向についての情報を含んでいる。そのうち電子共鳴については、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルからも情報を得ることができるので、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定は必ずしも不可欠ではない。しかし分子配向については、 $|\chi^{(2)}|^2$ の測定だけから分子の上下の向きを判定することは不可能で、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定が必須である。界面において分子が上下どちらを向いているかということは、界面の化学的機能を決定する重要な因子であるが、その情報は通常の ESFG と SHG では得ることができなかった。

これまで $\chi^{(2)}$ の複素位相の決定は、SHG では時間領域 [2] または周波数領域 [3] の干渉測定によって行われ、また VSFG でも同様になされている [4, 5]。今回我々は、界面分子の向きを一目瞭然に示す $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の電子スペクトルを与える干渉ヘテロダイン検出 ESFG (IHD-ESFG) を新たに開発し、空気/ガラス界面や空気/水界面の分子配向測定に応用した。

【実験装置】図 1 に IHD-ESFG の装置を示す。挟帯域の ω_1 光 (795 nm) と広帯域の ω_2 光 (540 ~ 1200 nm) が試料界面に照射されるまでは通常の ESFG と同じである。界面で発生する和周波 $\omega_1 + \omega_2$ 光と、界面で反射される ω_1 光と ω_2 光の合計 3 つのビームは、1 mm 厚の石英ガラス基板を透過した後、球面ミラーによって GaAs(110) 表面の一点に集光される。GaAs は大きな $\chi^{(2)}$ を有するため、この (110) 表面でも和周波光が発生する。試料で発生した和周波と GaAs で発生した和周波は、同軸上に分光器に導かれ、マルチチャンネル検出される。

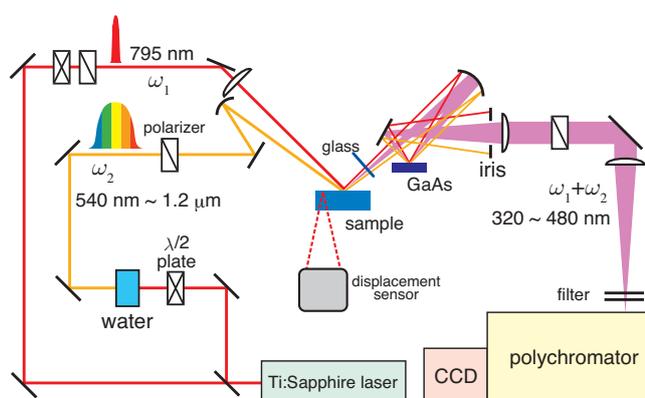


図 1. IHD-ESFG の装置図。

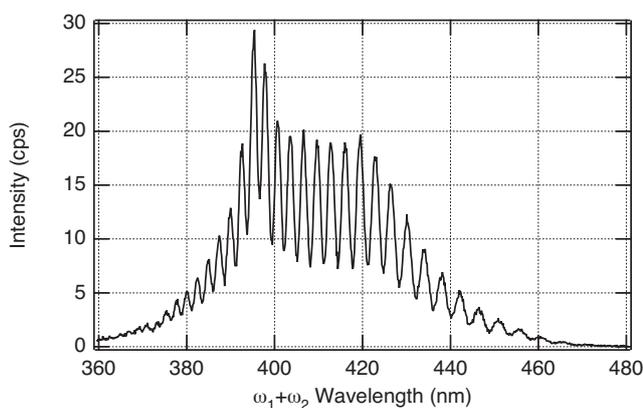


図 2. ガラス基板上的 DEPNA の和周波光スペクトル。

【結果・考察】 試料として、熔融石英ガラス基板上にスピンコートした *N,N*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA) の単分子層以下の薄膜を用いたときの和周波光のスペクトルを図2に示す。通常のESFGスペクトルとは異なり、干渉縞が現れている。これは、試料で発生した和周波光とGaAsで発生した和周波光の干渉によるものである。干渉縞の周波数間隔は、2つの和周波光の時間差の逆数に等しい。この時間差とは、試料で発生する和周波光と、そこで反射される ω_1 光が、GaAs表面に到達する時刻の差であり、主に1 mm厚のガラス基板によってもたらされている。

フーリエ変換を利用して干渉縞を解析することによって、DEPNAの $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部と虚部を図3(a)のように得ることができる。実部は分散型、虚部は対称型のバンド形を示し、一光子非共鳴・二光子共鳴の二次非線形光学過程と整合した結果となっている。図3(b)は、同様にして得られたガラス基板上的 *p*-nitroaniline (PNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。図3(a)と(b)を比較すると、電子共鳴のピーク波長の違いは別にして、DEPNAとPNAの $\chi^{(2)}$ はその符号が反対である。これは、ガラス基板上的DEPNAとPNAの配向が逆向きであるためである。偏光SHG測定の結果と、分子超分極率のDFT計算の結果を援用することによって、ガラス基板上的分子配向について図4に描くような結論を得ることができる。

【参考文献】

- [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19079 (2004); *J. Phys. Chem. B* **109**, 24211 (2005); *J. Chem. Phys.* **125**, 194711 (2006); *Angew. Chem. Int. Ed.* in press.
- [2] K. Kemnitz et al., *Chem. Phys. Lett.* **131**, 285 (1986).
- [3] P. T. Wilson et al., *Opt. Lett.* **24**, 496 (1999).
- [4] R. Superfine, J. Y. Huang, and Y. R. Shen, *Opt. Lett.* **15**, 1276 (1990).
- [5] V. Ostroverkhov, G. A. Waychunas, and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 144 (2004); *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046102 (2005).

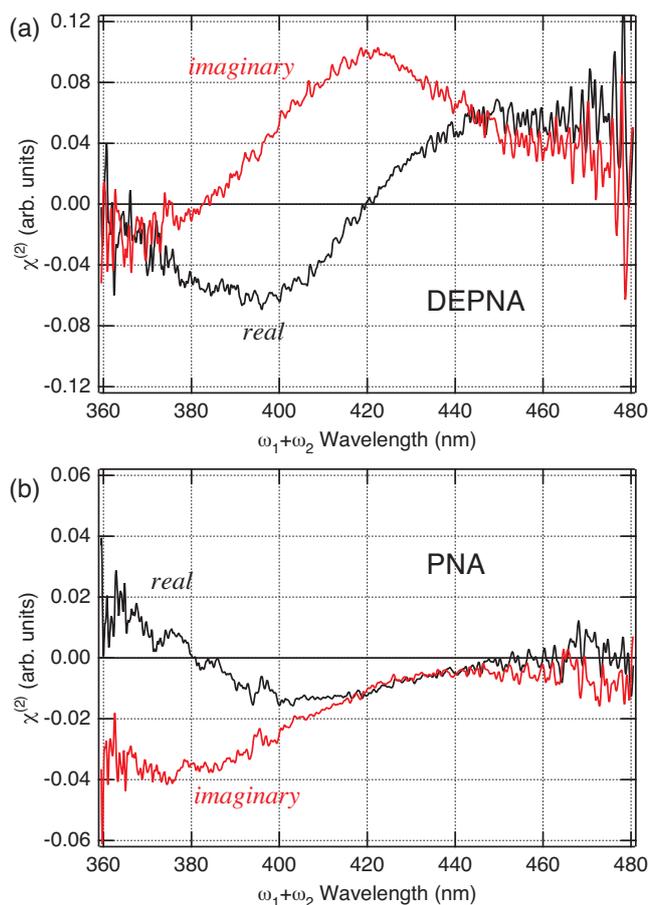


図3. ガラス基板上的 (a) DEPNA と (b) PNA の $\chi^{(2)}$ スペクトル。黒線は実部で、赤線は虚部。

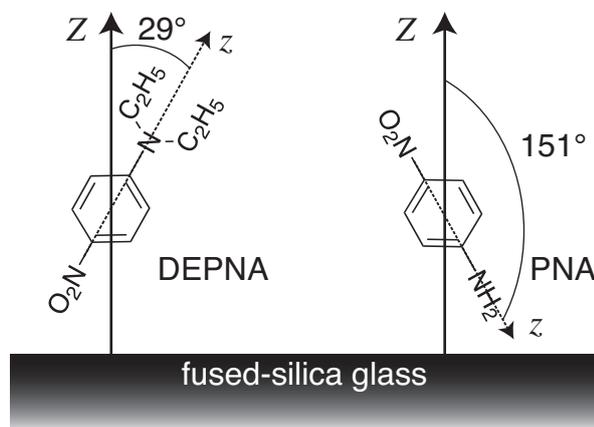


図4. ガラス基板上的 DEPNA と PNA の配向。