

(理研・田原分子分光)

関口健太郎、山口祥一、田原太平

【序】界面における分子のダイナミクスはバルクにおけるそれと比べて理解が遙かに遅れているが、時間分解非線形分光を用いた界面選択的な手法を適用することで新しい情報を得る事ができる。我々が開発したフェムト秒時間分解 ESFG(TR-ESFG)分光法¹はマルチプレックス ESFG 分光法^{2,3}を基礎としたものであり、界面分子の精密な過渡電子スペクトル測定を実現する唯一の方法である。これまでに空気/水界面にあるローダミン 800 (R800)分子の過渡電子スペクトル測定に成功し、スペクトル変化の解析からバルク水中⁴では観られないダイナミクスを見出して報告した⁵。TR-ESFG 法では過渡種によって生じるスペクトルの変化を観測する事が出来るために、従来の時間分解 SHG 法による単一波長での観測に比べてより正確な情報が得られる。今回我々は、測定に用いるパルスの偏光の組み合わせを変数とした偏光依存の TR-ESFG 測定を通して、ポンプ光によって誘起される界面分子の回転拡散の情報が得られるかどうかを検討した。その結果、TR-ESFG 信号が多成分の指数関数で表されるような場合に信号変化を分子の回転由来であると特定しうる解析法を考案したので報告する。

【実験と結果】空気/水界面の R800 の系に加えて、空気/水界面のクマリン 314 (C314) についても TR-ESFG スペクトルの偏光依存性の測定を行ったのでここでは C314 について述べる。(実験装置の概略図は文献 2,3,5 を参照。) 490 nm のポンプ光 (ω_{pump}) を界面の法線方向から入射し、C314 の電子励起を行った。2つのプローブパルス ω_1 (800 nm) および ω_2 (540-1100 nm) によって生じる和周波($\omega_1+\omega_2$)を CCD でマルチチャンネル検出した。ポンプとプローブの間の遅延時間を制御して時間分解スペクトルを得た。 ω_{pump} を on-off して差分を取り、得られた信号を水晶標準スペクトルで規格化して TR-ESFG スペクトルを構成した。プローブパルスと和周波の偏光の組み合わせは、($\omega_1+\omega_2$, ω_1 , ω_2) の順に (PPP) および (SPS) で実験を試みた。図 1 には(PPP)の場合について得られた TR-ESFG スペクトルを示す(ポンプ光は円偏光)。1 ps よりも短い時間でのスペクトルの変化は溶媒和に由来すると考えられるが、ここでは議論しない。1 ps 以降 1300 ps まではスペクトルの変化は無く、単調に負の信号の強度が減少し、平衡状態に戻っていく様子が見て取れる。

【解析】以下に分子回転拡散の寄与を特定する

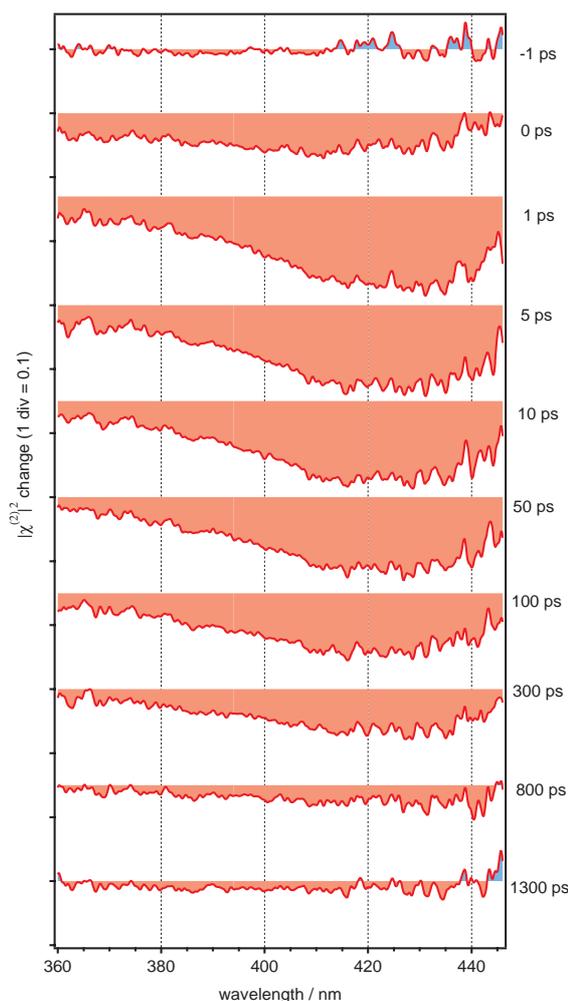


図1 空気/水界面におけるクマリン 314 の TR-ESFG スペクトル。偏光の組み合わせは (PPP)。

ための解析について概略を述べる。励起過渡種由来の信号が現れずに、基底状態由来の信号が単に強度を変えて変化していると考えられる波長領域を探す。ここでは図1のTR-ESFGスペクトルから $400 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ の範囲で切り出した信号の時間変化を図2に示す。この場合、信号に寄与してくる種が1つであることから、信号を与える感受率は基底状態のポピュレーション N と超分極率 β_{ijk} および分子座標系から実験室座標系への変換を表す係数 R で書くことが出来る(式1)。分子回転拡散は R の時間変化で記述される。

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \{ R_1^{ijk} \beta_{zzz} + R_2^{ijk} \beta_{zzx} + R_3^{ijk} \beta_{zxz} \} \quad (1)$$

(ここでは C314 の超分極率のテンソル成分のうち、寄与が大きいと思われる3つを用いて考えている。)
(PPP)検出で観測される信号に寄与する感受率は、4つの non-zero なテンソル成分の和の形で書ける。

$$\chi_{PPP}^{(2)} = Q_1^{PPP} \chi_{xxz} + Q_2^{PPP} \chi_{zxx} + Q_3^{PPP} \chi_{zzz} + Q_4^{PPP} \chi_{xzx} \quad (2)$$

ここで Q は偏光の組に依存する係数で、媒質の屈折率およびパルスの(界面に対する)入射角の関数として書かれるべきものである。

(1),(2)をまとめると

$$\chi_{PPP}^{(2)} = N (G_1^{PPP} \beta_{zzz} + G_2^{PPP} \beta_{zzx} + G_3^{PPP} \beta_{zxz}) \quad (3)$$

となる(G は Q と R で書かれる係数で、分子回転拡散はこの項で記述される)。ポンプ光によって N および G の時間変化が誘起される。一方、TR-ESFG 信号は形式的に(一般に偏光の添え字を落として)

$$\begin{aligned} \Delta |\chi^{(2)}(t)|^2 &= |\chi_{\text{pump on}}^{(2)}(t)|^2 - |\chi_{\text{pump off}}^{(2)}|^2 \\ &= |\chi_{\text{pump off}}^{(2)} + \Delta \chi^{(2)}(t)|^2 - |\chi_{\text{pump off}}^{(2)}|^2 \end{aligned} \quad (4)$$

の形に書けるが、ここで時間変化する部分を指数関数の和で

$$\Delta \chi^{(2)}(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) \quad (5)$$

のように書いて実験データのフィッティングを行い、時定数と係数 A を求める。(SPS)の組についても同様である。偏光が異なる2組のTR-ESFGスペクトルについて、それぞれ図2のように構成された信号を仮に2成分の指数関数でフィットした場合、係数 A_1 と A_2 の比(これは偏光の組に依存する)を取ると、回転の寄与がない場合(式3で励起による G の変化分が無視できる場合)には式6の関係式が成立することを示すことが出来る(詳細は当日)

$$\frac{A_1^{PPP}}{A_2^{PPP}} \bigg/ \frac{A_1^{SPS}}{A_2^{SPS}} \rightarrow 1 \quad (6)$$

この判定式を使えば、フィッティング係数の比の値が1と異なる場合には分子の回転拡散がTR-ESFG信号の変化に寄与していると判断することが出来る。簡単のためC314の系を念頭に置いて述べてきたが、この解析法は一般の系に適用することができる。

【参考文献】(1) Sekiguchi, K.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. in preparation. (2) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19079. (3) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194711. (4) Sekiguchi, K.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2601. (5) Sekiguchi, K.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. **2005**, 分子構造総合討論会 3A01.

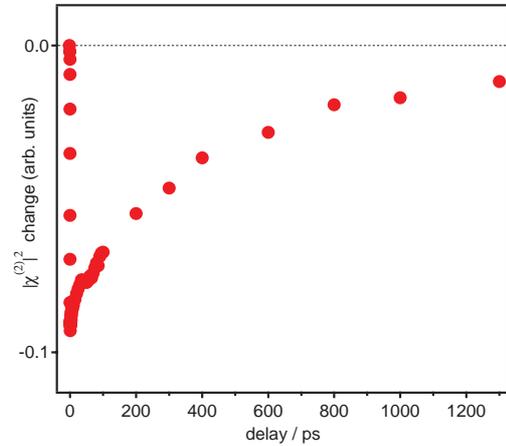


図2 400 ± 5 nm における TR-ESFG 信号の遅延時間依存性。検出の偏光は (PPP)。