

界面分子の絶対配向の決定

(理研) 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 $\chi^{(2n)}$ が等方的でキラルでない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) 分光法を報告した。

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出来るので、 $\chi^{(2)}$ 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。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ヘテロダイン検出 ESFG (HD-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。

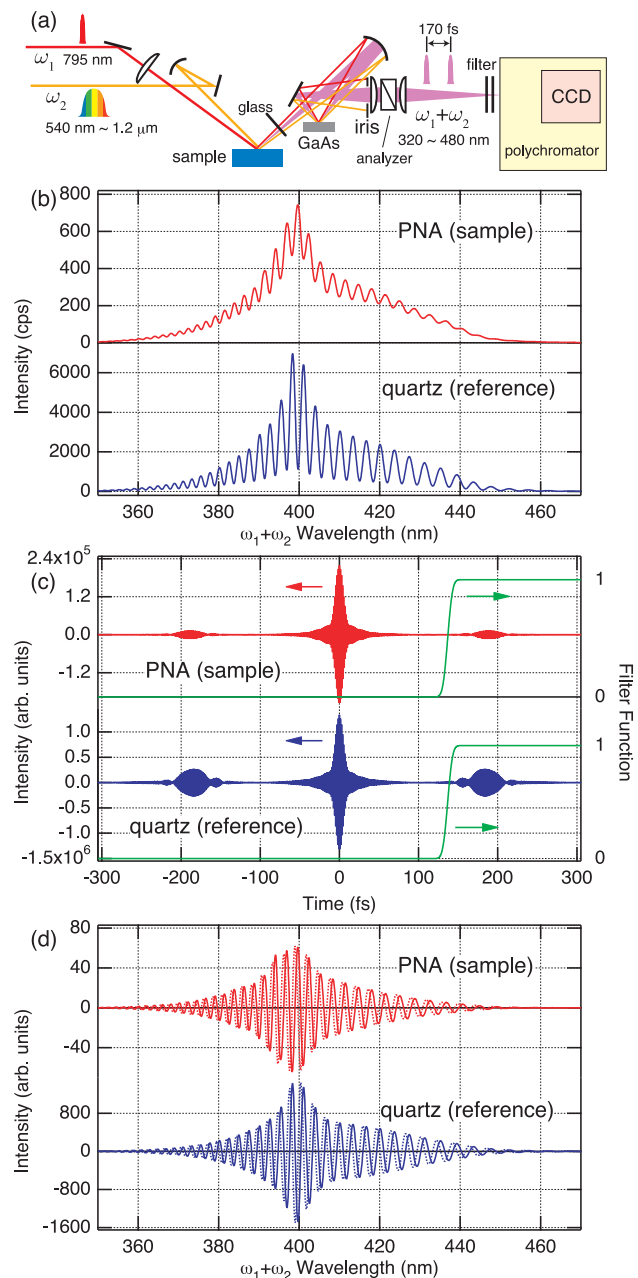


図 1. (a) HD-ESFG の装置図, (b) PNA (赤線)と水晶 (青線) の和周波スペクトル, (c) PNA (赤線)と水晶 (青線) の時間領域のインターフェログラム (実部のみ示した). 緑線はヘテロダイン項に対応する 170 fs のピークを取り出すためのフィルター関数, (d) PNA (赤線)と水晶 (青線) の周波数領域のインターフェログラムの実部 (実線)と虚部 (点線).

【実験】図 1(a) に HD-ESFG の装置を示す。狭帯域の 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ホモダイン検出 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。

【結果】試料として、溶融石英ガラス基板上にスピンコートした *p*-nitroaniline (PNA) 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 1(b) に示す。PNA 薄膜に替えてレファレンスの水晶を試料位置に置いた場合の和周波スペクトルも図 1(b) に示した。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。和周波スペクトルをフーリエ変換して得られる時間領域のインターフェログラムを図 1(c) に示す。時刻 0 fs と ± 170 fs にピークが現れている。この 170 fs が 2 つの和周波光の時間差である。試料で発生した和周波光の電場の一次の寄与は、+170 fs のピークに含まれているので、図中に緑色の線で示すフィルター関数によってこのピークだけを取り出す。これを逆フーリエ変換して、図 1(d) のような周波数領域のインターフェログラムを得る。試料のインターフェログラムをレファレンスの水晶のそれで規格化することによって、試料の $\chi^{(2)}$ を得ることが出来る。

PNA の $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部と虚部を図 2(a) に示す。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 2(b) は、同様にして得られたガラス基板上の *N,N'*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。図 2(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、PNA と DEPNA の $\chi^{(2)}$ はその符号が反対である。これは、ガラス基板上での PNA と DEPNA 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 計算の結果を合わせて利用することによって、ガラス基板上での分子配向について図 2(c) に描くような結論を得ることが出来る。

PNA の $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部と虚部を図 2(a) に示す。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 2(b) は、同様にして得られたガラス基板上の *N,N'*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。図 2(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、PNA と DEPNA の $\chi^{(2)}$ はその符号が反対である。これは、ガラス基板上での PNA と DEPNA 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 計算の結果を合わせて利用することによって、ガラス基板上での分子配向について図 2(c) に描くような結論を得ることが出来る。

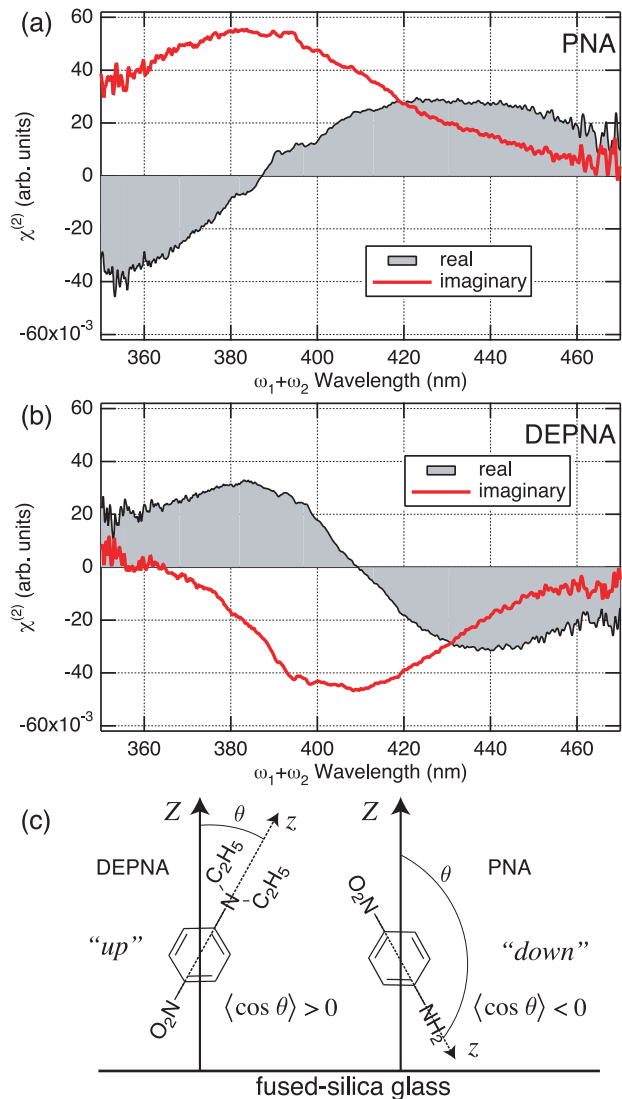


図 2. (a) PNA と (b) DEPNA の $\chi^{(2)}$ スペクトル. (c) ガラス上の PNA と DEPNA の絶対配向.