

フェムト秒時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生(TR-HD-VSFG)

分光法による界面水分子のホールバーニング観測

(理研・田原分子分光)

○二本柳聡史、Singh, Prashant Chandra、山口祥一、田原太平

【序】界面の水分子構造とそのダイナミクスを理解することは科学の広い範囲において本質的に重要な課題である。界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法は表面分子種の同定および分子の配向角を決定する目的で広く用いられている。さらに我々が開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG)分光法を用いると、非線形感受率($\chi^{(2)}$)の二乗を計測する従来法と異なり、比較的短時間で $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを直接測定することができる^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)は振動共鳴を直接反映し、さらに二乗による変形がないため、複雑な水のスペクトルの解析をする上で特に有利である。我々は昨年までの討論会において、帯電した界面²⁻⁴および純水/空気界面⁵における水分子の極性配向と水素結合構造について報告した。我々はさらにHD-VSFG分光法を拡張して、フェムト秒時間分解HD-VSFG (TR-HD-VSFG)分光法を開発した⁶。これにより液体界面の超高速振動ダイナミクスを追跡することが可能となった。時間分解した $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差スペクトル($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$)はバルクの過渡吸収($\Delta\text{Abs}=\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$)に対応する量である。過渡スペクトルは定常状態スペクトルよりもさらに複雑であるため、液体界面のダイナミクスを正しく理解するためには、虚部のスペクトルを測定することが必須である。本研究では空気/界面活性剤/水界面における H_2O およびHOD分子のホールバーニングダイナミクスを比較検討した。

【実験】図1に光学配置の概略図を示す。可視光 ω_1 と赤外光 ω_2 を試料表面に入射し試料の ω_{SFG} を生成する。試料から反射した ω_{SFG} , ω_1 , ω_2 は球面鏡でGaAs表面に再集光され第2の ω_{SFG} (LO)を生成する。シリカ板によって時間的に離れている2つの ω_{SFG} 光は分光器の中で干渉し、その干渉パターンがCCDによって検出される。試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で強度と位相を規格化してある。これに加えて、 ω_2 の約80%をビームスプリッターによって分岐し、バンドパスフィルターにより 100 cm^{-1} 程度に狭めてポンプ光 ω_{pump} として使用する。装置の時間分解能は170 fsである。試料はカチオン性界面活性剤である

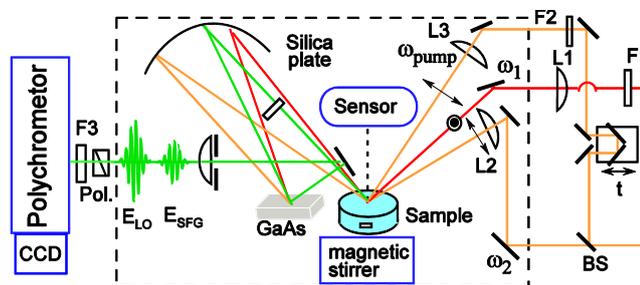


図1. TR-HD-VSFGの光学配置図。F1: 可視バンドパスフィルター(中心波長795 nm, 幅1.5 nm)。F2: 赤外バンドパスフィルター(中心波数 3400 cm^{-1} , 幅 110 cm^{-1})。F3: ショートパスフィルター(カット波長750 nm)。BS: 1:4 ビームスプリッター。L1: シリカレンズ, L2 and L3: CaF_2 レンズ。

cetyltrimethyl-ammonium bromide(CTAB)により正に帯電した空気/水溶液界面である。SF, ω_1 , ω_2 , ω_{pump} 光はそれぞれ、s-, s-, p-, p-偏光である。実験は純水(mili-Q 水、H₂O)または重水(NMR 用 99.9%)で希釈した水(HOD)を用いて行った。

【結果と考察】

図 1(a)に示すように CTAB/水(H₂O)界面の OH 伸縮領域の $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t=0)$ スペクトルは 3100 から 3600 cm^{-1} の広範囲に渡って正のブロードなブリーチバンドを示す。ブリーチが正符号を持つのは定常スペクトル(点線)が負のバンドを示すためである。定常スペクトルの負符号は信号を与えている界面の水分子が平均して水素を下向きに配向していることに由来する。ブリーチバンドは 3200 および 3450 cm^{-1} にピークを持ち、その形状が定常スペクトルに類似している。これは H₂O の $\chi^{(2)}$ スペクトルが非常に幅広い均一幅に支配されていることを示している。さらに、ブロードなブリーチバンドの低波数側、3000 cm^{-1} 付近には負のバンドが観測される。これは $\nu=1\rightarrow 2$ のホットバンドに帰属される。ブリーチとホットバンドはおよそ 0.4 ps で消失し、引き続いて系の温度上昇によるスペクトル変化が 1 ps 以内に起こる。

一方、図 1(b)に示すように HOD の $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}(t=0)$ スペクトルにおいては 100 cm^{-1} 程度の線幅を持つホール状のブリーチが時間分解スペクトルとして明確に観測されている。このホールと低波数側に見えるホットバンドは数百フェムト秒(装置関数より長い時間)をかけて拡散・均一化する。このことは HOD の $\chi^{(2)}$ スペクトルにおいては不均一幅が支配的であることを示している。これらのダイナミクス測定の結果は H₂O の SFG スペクトルが分子内カップリングに支配されているという定常状態における我々の研究結果とよく一致している。

References ;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867-6869.
- (4) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656-10657.
- (5) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *submitted*.
- (6) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *submitted*.

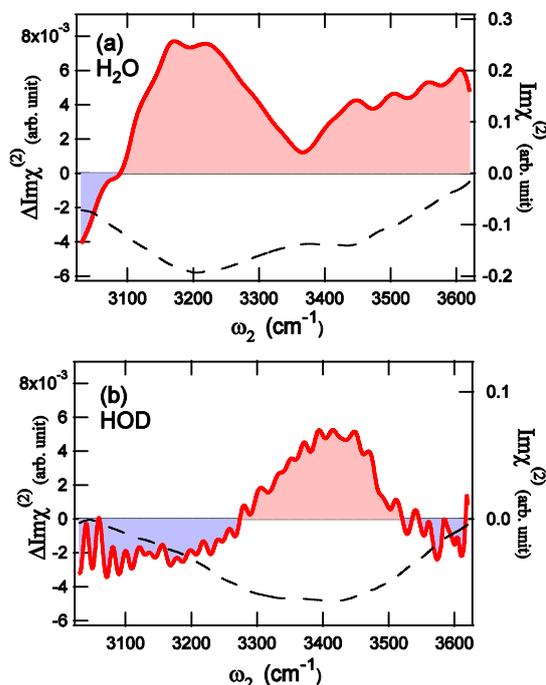


図 2. (a) 空気/CTAB 水溶液(H₂O)界面の OH 伸縮領域の時間 0 における $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトル。(b) 空気/CTAB 同位体希釈水溶液(HOD/D₂O)界面の時間 0 における $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトル。同位体の存在比は H₂O : HOD : D₂O = 1 : 8 : 16 である。点線は定常状態の $\chi^{(2)}$ スペクトル(右軸)。