

## 紫外励起超高速時間分解ヘテロサイン検出振動和周波発生分光法の開発と気液界面ダイナミクスの観測

(理研<sup>1</sup>、東大院・理<sup>2</sup>) 松崎 維信<sup>1,2</sup>、二本柳 聡史<sup>1</sup>、山口 祥一<sup>1</sup>、永田 敬<sup>2</sup>、田原 太平<sup>1</sup>  
 Development of UV-excited ultrafast time-resolved HD-VSFG spectroscopy and the observation of air/liquid interfacial dynamics  
 (RIKEN<sup>1</sup>, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>) Korenobu Matsuzaki<sup>1,2</sup>, Satoshi Nihonyanagi<sup>1</sup>, Shoichi Yamaguchi<sup>1</sup>, Takashi Nagata<sup>2</sup>, and Tahei Tahara<sup>1</sup>

【序】気液界面に代表されるソフトな界面は生体内反応など種々の特殊な反応が起こるユニークな反応場であり、これらの界面の構造や反応性を理解するうえで、界面選択的な時間分解振動分光法は強力な手法となると期待される。我々は既に、界面選択的な二次の非線形分光法である振動和周波発生にヘテロサイン検出法を組み合わせることにより、バルクの定常スペクトルに匹敵する質の界面の定常スペクトルを取得できることを示した[1]。今回、このヘテロサイン検出振動和周波発生分光法に更に265 nmの紫外励起光を組み合わせた装置を新たに開発し、ポンプ・プローブ法により界面分子の超高速ダイナミクスの追跡を行うことを目指した。

【装置】図1に開発した装置の図を示す。光源としてチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro XP, Spectra Physics) を用いた。中心波長は795 nm、パルス幅は100 fs、繰り返しは1 kHz、出力は3.4 Wであった。出力の半分を市販の光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra Physics) に導入し、生じたシグナル光とアイドラー光の差周波発生により、広帯域な中赤外光 ( $\omega_2$ ) を得た。中心波数は可変であるが、今回の測定では  $3400\text{ cm}^{-1}$  とした。バンド幅は約  $300\text{ cm}^{-1}$ 、出力は 15 mW であった。再生増幅器の出力の残りはビームスプリッターで更に0.3 Wと1.3 Wに分け、このうち0.3 Wはバンドパスフィルター (中心波長795 nm、半値全幅1.5 nm) を通すことで狭帯域な可視光 ( $\omega_1$ ) とした。残りの1.3 Wは2つのBBO結晶によって第三高調波である265 nmの紫外光へと変換し、NDフィルターで減光したものをポンプ光 ( $\omega_{\text{pump}}$ ) として用いた。 $\omega_1$ と $\omega_2$ をまず水晶の薄膜状結晶に集光して和周波光 ( $\omega_{\text{LO}}$ ) を発生させた後、凹面鏡を用いてサンプル上へと再

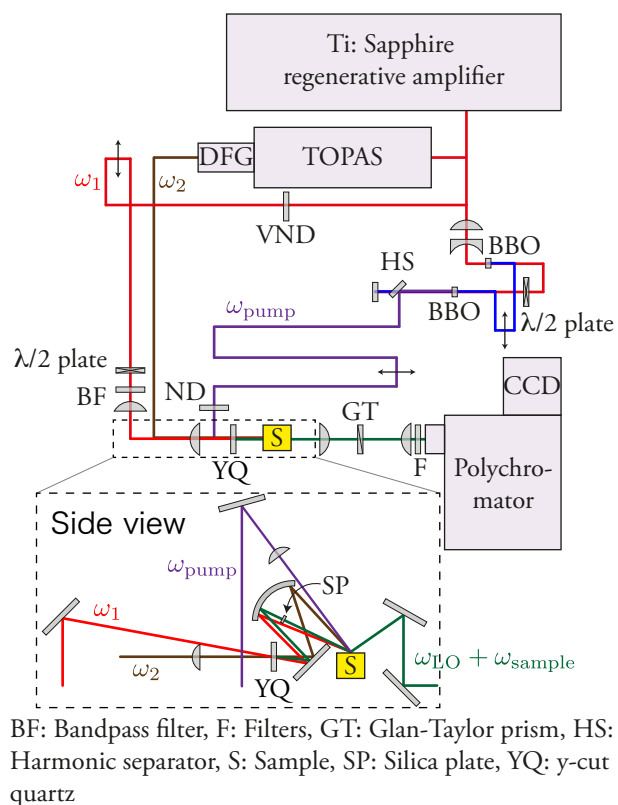


図1 装置図

集光することでサンプルから和周波光

( $\omega_{\text{sample}}$ ) を発生させた。このとき、 $\omega_{\text{LO}}$  はガラス板を通る際に  $\omega_{\text{sample}}$  に対して約 5 ps 遅れており、これら 2 つの和周波光を分光器中で干渉させ CCD で検出することにより、和周波光のヘテロダイン検出を行った。 $\omega_{\text{LO}}$  と  $\omega_{\text{sample}}$  を常に同じ位相差で干渉させるために、サンプル表面の高さは測定中は 1  $\mu\text{m}$  以内

の精度で同じ高さに保つようにした。時間分解測定は、電動ステージで  $\omega_{\text{pump}}$  の遅延を変えることで行った。 $\omega_{\text{sample}}$ 、 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_{\text{pump}}$  の偏光は順に SSPP とした。

本装置では  $\omega_{\text{sample}}$  を発生させる前に  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させているが、これは既報の装置[1]とは順番が逆である。既報の装置では、 $\omega_{\text{sample}}$  を発生させた後に試料表面で反射した  $\omega_1$  と  $\omega_2$  を用いて  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させており、このために  $\omega_{\text{LO}}$  の電場の振幅や位相は試料表面の反射率に依存してしまう。このことは時間分解測定で大きな問題となる可能性がある。時間分解測定では、ポンプ光による過渡種の生成のためにサンプル表面の反射率が時間変化することが予想され、この反射率の時間変化に起因する過渡信号が重畳して観測されてしまうからである。そこで本装置では  $\omega_{\text{sample}}$  を発生させる前に  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させ、 $\omega_{\text{LO}}$  がサンプル表面の反射率に依存しないようにすることで、この可能性を排除した。

【実験】 試料として、2 mM のインドール水溶液を用いた。測定中はレーザー照射位置における光生成物の蓄積を可能な限り回避するために、磁気回転子により攪拌を行った。また、10 分ごとに試料溶液を新しいものへ交換した。

【結果と考察】 図 2 にインドール水溶液の定常ヘテロダイン検出振動和周波発生スペクトルを示す。赤線が虚部、黒線が実部を表す。虚部の 3400  $\text{cm}^{-1}$  付近に水の OH 伸縮振動に帰属されると考えられるバンドが観測された。

インドール水溶液に 265 nm のポンプ光を照射するとバルクに水和電子が生成することが知られているが[2]、界面に水和電子が存在するのか、また存在するならばどのような構造をしているのか、ということはまだよく分かっていない。今回新しく開発した装置を用いることで、これらの疑問に答えることができると期待される。しかし、この実験を行う際には新鮮なサンプルを絶えず液体表面の測定点へ供給し続けることが極めて重要である。なぜならば、ポンプ光の照射により生じた光生成物が界面活性である場合、たとえ生成量がごく微量であっても観測されたスペクトルに大きな影響を及ぼす可能性があるからである。実際、今回採用した磁気回転子を用いる方法では、得られた過渡スペクトル中に光生成物の影響が認められた。本発表では開発した装置の詳細と予備的実験から明らかになった問題点等を議論する。

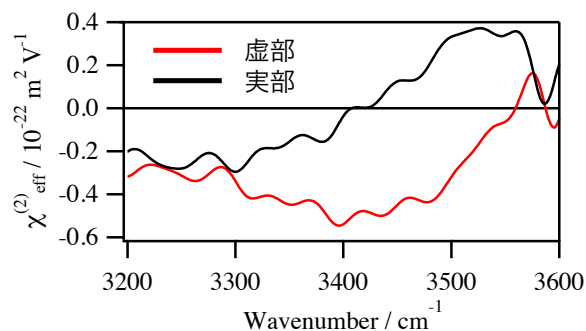


図 2 インドール水溶液の定常ヘテロダイン検出和周波発生スペクトル。赤線が虚部、黒線が実部を表す。

[1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **130**, 204704 (2009).

[2] J. Peon *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2460 (1999).