

3B11

2D HD-VSFGによる水の表面の水素結合ネットワークの振動ダイナミクスの研究
(理研・田原分子分光) ○山口祥一, P. C. Singh, 二本柳聡史, 田原太平

Ultrafast dynamics of hydrogen bond network terminated at the water surface revealed by
two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation

(Mol. Spectrosc. Lab., RIKEN) ○S. Yamaguchi, P. C. Singh, S. Nihonyanagi, T. Tahara

【序】液体の水の水素結合ネットワークのダイナミクスは、実験的には主に二次元赤外 (2D IR) 分光法によって研究されてきた。2D IRによって、バルクの水の水素結合の再配置 (rearrangement) や組み替え (switching) のダイナミクス、OH伸縮領域の赤外スペクトルの幅の広がり (broadening) の機構やスペクトル拡散 (spectral diffusion) について、詳細な知見が得られている¹⁻³。それらと比較して、水の表面 (空気/水界面) の水素結合ネットワークのダイナミクスの研究は大きく立ち遅れている。それは、2D IRに界面選択性を付与することが技術的に困難だったためである。分子数個分の界面選択性を有する振動和周波発生 (VSFG) 分光法を赤外ポンプ光と組み合わせて時間分解測定を行ない、そのポンプ波数依存性のデータから二次元振動和周波発生 (2D VSFG) スペクトルを得る試みは、Bonnらによって最初に行なわれた⁴。この2D VSFGスペクトルは、水の表面の二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) の絶対値の自乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) の赤外ポンプ光による変化 ($\Delta|\chi^{(2)}|^2$) のポンプ・プローブ波数依存性を二次元プロットしたものであった。しかし、2D IRスペクトルは、線形光学感受率 ($\chi^{(1)}$) の虚部 ($\text{Im}\chi^{(1)}$) の赤外ポンプ光による変化 ($\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$) のポンプ・プローブ波数依存性を二次元プロットしたものである⁵。バルクの2D IRスペクトルと直接比較可能な“表面の2D IRスペクトル”は、 $\Delta|\chi^{(2)}|^2$ ではなく、 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ をプロットしたものでなければならない。そのためには、VSFGをヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) に置き換えればよい。この二次元HD-VSFG (2D HD-VSFG) 分光法が最近我々⁶とZanniら⁷によって独立に実現された。今回我々は、2D HD-VSFGを水の表面に初めて適用して、表面に存在する3つのOH伸縮振動の間のカップリングとスペクトル拡散についての知見を得た。

【実験】可視 ω_1 光 (中心波長795 nm, バンド幅25 cm^{-1} , パルス幅0.5 ps, パルスエネルギー10 μJ) と赤外 ω_2 光 (中心波数3400 cm^{-1} , バンド幅250 cm^{-1} , パルス幅0.1 ps, パルスエネルギー10 μJ) をy-cut水晶 (厚さ10 μm) に集光し、局部発振 (LO) 光として ω_1 と ω_2 の和周波光を発生した。LO光はガラス板 (厚さ2 mm) を透過させて、 ω_1 光と ω_2 光よりも3.5 ps遅らせた。これらの光を水 (H_2O , 抵抗率18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) の表面に集光して ω_1 と ω_2 の和周波光を発生した。表面上の同じ点には、ポンプ光として赤外 ω_{pump} 光 (バンド幅160 cm^{-1} , パルス幅0.2 ps, パルスエネルギー10 μJ) も集光し、水を振動励起した。 ω_{pump} 光の中心波数は、3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700 cm^{-1} とした。水の表面で発生した和周波光とLO光を分光器に導き、マルチチャン

ネル検出した．和周波光とLO光の干渉を利用してヘテロダイン検出を行ない，ポンプ光を遮断して定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ を得た．ポンプ光照射時の $\text{Im}\chi^{(2)}$ と定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差を $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ とした．この $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ を既報⁶の通り処理して2D HD-VSFGスペクトルを得た．和周波光， ω_1 光， ω_2 光， ω_{pump} 光は各々S-, S-, P-, P-偏光とした．

【結果】図1aは水の表面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルである． 3700 cm^{-1} の正のバンドは空気側に突き出たフリーOHに由来する． 3450 cm^{-1} 付近のブロードな負のバンドは水素結合したOHによる． 3200 cm^{-1} 付近の正のバンドは強く水素結合したOHに由来する⁸．図1b-gは水の表面の2D HD-VSFGスペクトルである．対角線上の中央の大きな赤い二次元バンドは， 3450 cm^{-1} 付近の水素結合したOHの退色による．対角線上の右上と左下の青色で示されるバンドは各々フリーOHと強く水素結合したOHの退色による．これらの対角ピーク以外に，対角線上にない交差ピークが遅延時間0.0 psから見られる．交差ピークは各OH間の振動カップリングの存在を意味する．講演では2Dスペクトルから得られる対角・逆対角プロットを示して議論する．

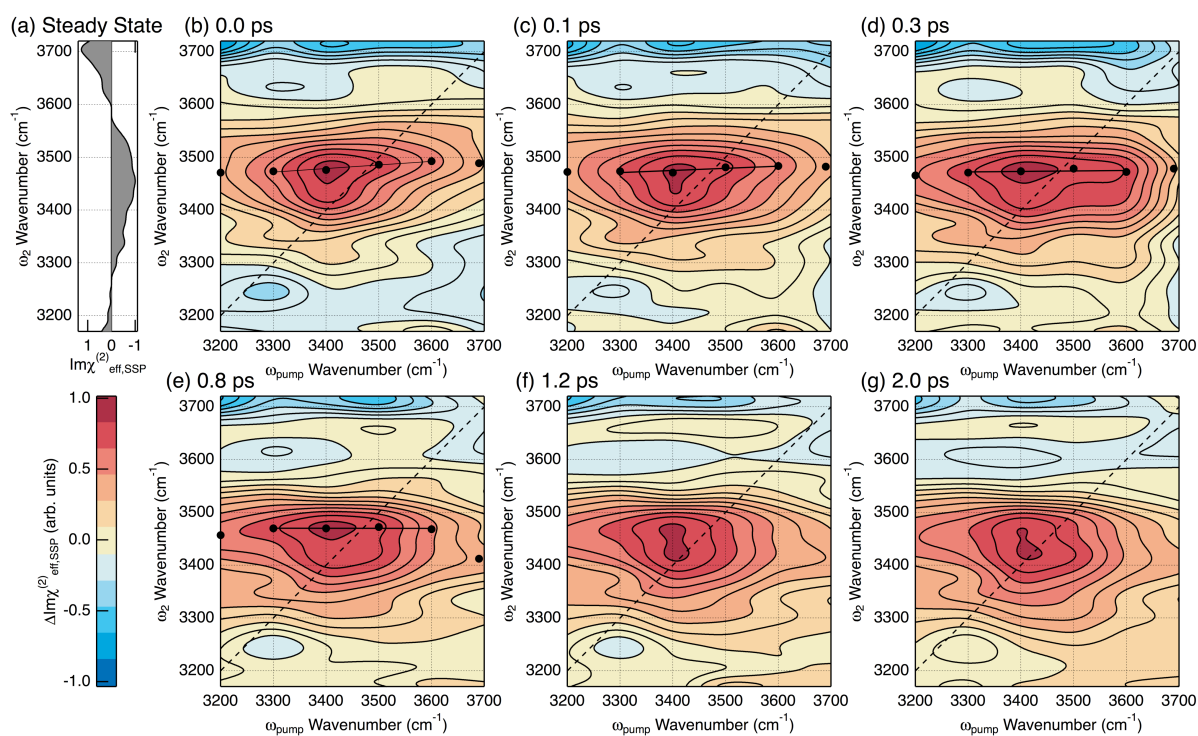


図1. (a) 水の表面の定常 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル．(b)–(g) 赤外光励起後0.0~2.0 psの水の表面の2D HD-VSFGスペクトル． $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ のカラースケールを左下に示す． $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ は各遅延時間ごとに規格化されている．黒丸は各 ω_{pump} 波数で縦方向に切り出されるスペクトルのピーク ω_2 波数を表す．実線は黒丸に対する直線フィット．

- (1) Asbury, J. B.; Steinel, T.; Stromberg, C.; Corcelli, S. A.; Lawrence, C. P.; Skinner, J. L.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1107. (2) Cowan, M. L.; Bruner, B. D.; Huse, N.; Dwyer, J. R.; Chugh, B.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Miller, R. J. D. *Nature (London)* **2005**, *434*, 199. (3) Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Fecko, C. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13019. (4) Zhang, Z.; Piatkowski, L.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888. (5) Cervetto, V.; Helbing, J.; Bredenbeck, J.; Hamm, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5935. (6) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706. (7) Xiong, W.; Laaser, J. E.; Mehlenbacher, R. D.; Zanni, M. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20902. (8) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.