

1D02

時間分解 HD-VSFG を用いた free-OH 励起による
空気/水界面の超高速振動ダイナミクスの観測

(¹理研・田原分子分光、²理研・光量子工学領域)

○井上賢一¹、Prashant C. Singh¹、二本柳聡史^{1,2}、山口祥一^{1,2}、田原太平^{1,2}

Ultrafast vibrational dynamics at air/water interface
with free-OH excitation using time-resolved HD-VSFG

(¹Mol. Spec. Lab., RIKEN, ²RAP, RIKEN) ○Ken-ichi Inoue¹, Prashant C. Singh¹,
Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Shoichi Yamaguchi^{1,2}, and Tahei Tahara^{1,2}

【序】水は分子間水素結合による水素結合ネットワークを形成するが、界面においては水素結合ネットワークが途切れるため水分子の環境はバルクと大きく異なる。その結果、バルクの水の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルには 3400 cm^{-1} を中心に 1 つのバンドしか現れないのに対して、空気/水界面においてヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation; HD-VSFG) を用いて測定した OH 伸縮振動領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルには、2 つの正のバンドと 1 つの負のバンドが観測される¹。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの高波数の正のバンド (中心: 3700 cm^{-1}) は最表面の水の空気側に突き出した水素結合をしていない OH 伸縮振動 (free-OH)、負のバンド (中心: 3450 cm^{-1}) はバルクとほぼ同じ強さで水素結合した OH 伸縮振動 (水素結合 OH)、低波数の正のバンド (中心: 3200 cm^{-1}) は界面に特異的な強く水素結合した水のペアの OH 伸縮振動に帰属することができる。このように、空気/水界面はバルクと環境の異なる水分子の存在する不均一な系である。特に、界面とバルクの水の違いを理解する上で、界面にしか存在しない free-OH を振動励起した場合のダイナミクスは非常に興味深い。

界面選択的な振動和周波発生分光法を用いたダイナミクス測定において、複雑な過渡スペクトルを直接的に議論するにはヘテロダイン検出が不可欠である。我々のグループは、時間分解 HD-VSFG を 2 次元分光に拡張した 2 次元 HD-VSFG を用いた空気/水界面の超高速振動ダイナミクスの測定に世界に先駆けて成功している²。その結果、free-OH を含む高波数側を赤外励起した場合、遅延時間 0.0 ps において、free-OH の $v=1 \leftarrow v=0$ 遷移のブリーチだけでなく、水素結合 OH、強く水素結合した OH 伸縮振動の $v=1 \leftarrow v=0$ 遷移のブリーチも観測されている。このことは、3 種類の OH 伸縮振動が強く結合していることを示唆している。しかし、この測定においては、励起赤外光はその広いバンド幅のため free-OH だけでなく水素結合 OH も同時に振動励起している。そのため、free-OH のみを選択的に振動励起した場合のダイナミクスは明らかになっていない。今回、free-OH のみを選択的に振動励起し、OH 伸縮振動領域に誘起される過渡的な変化 ($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$) を時間分解 HD-VSFG で測定したので報告する。

【実験】可視光（中心波長 795 nm、バンド幅 25 cm^{-1} 、パルス幅 0.5 ps）と赤外光（中心波数 3600 cm^{-1} 、バンド幅 300 cm^{-1} 、パルス幅 0.1 ps）を y-cut quartz（厚さ 10 μm ）と試料（ H_2O 、抵抗率 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ ）に集光し和周波を発生させた。y-cut quartz からの和周波を局所発振（Local Oscillator; LO）光として用い、ガラス板（厚さ 2 mm）を透過させて、試料からの和周波に対して 3.5 ps 遅らせた。これらの和周波の干渉を検出することでヘテロダイン検出を行った。さらに、励起赤外光（中心波数 3740 cm^{-1} 、バンド幅 100 cm^{-1} 、パルス幅 0.2 ps）を試料に集光し、遅延時間を変えながら測定することで時間分解測定を行った。また、和周波光、可視光、赤外光、励起赤外光は各々 S⁻、S⁺、P⁻、P⁺ 偏光とした。

【結果と考察】図 1 に、測定された時間分解 HD-VSFG スペクトルを示す。合わせて示す励起赤外光のスペクトルからわかるように、励起赤外光の中心波数を高波数側にシフトさせることでより選択的な free-OH の振動励起を実現した。遅延時間 0.0 ps においては、3720 cm^{-1} を中心とする負の信号と 3560 cm^{-1} を中心とする正の信号が観測された。負の信号は励起した free-OH の $\nu=1 \leftarrow \nu=0$ 遷移のブリーチに帰属できる。正の信号は、赤外励起で生成した free-OH の振動励起状態の信号（ $\nu=2 \leftarrow \nu=1$ 遷移）を含むが、ブリーチに比較して著しく幅が広いので、水素結合 OH の高波数側のブリーチも寄与していると考えている。正の信号の幅は遅延時間 0.3 ps になると水素結合 OH の伸縮バンド全体に広がっており、この時点では広い振動数領域の水素結合 OH のブリーチが観測されていると考えられる。OH 伸縮振動の振動数は水素結合の強さを反映し、水素結合は弱いほど振動数が高い。今回得られたデータは、free-OH は励起直後にすべての振動数領域の水素結合 OH と強く結合しているわけではなく、励起直後には結合しているとしても高い振動数を持つ水素結合 OH のみで、これが数百フェムト秒の時間スケールで OH 伸縮振動全体へ拡散することを示唆している。

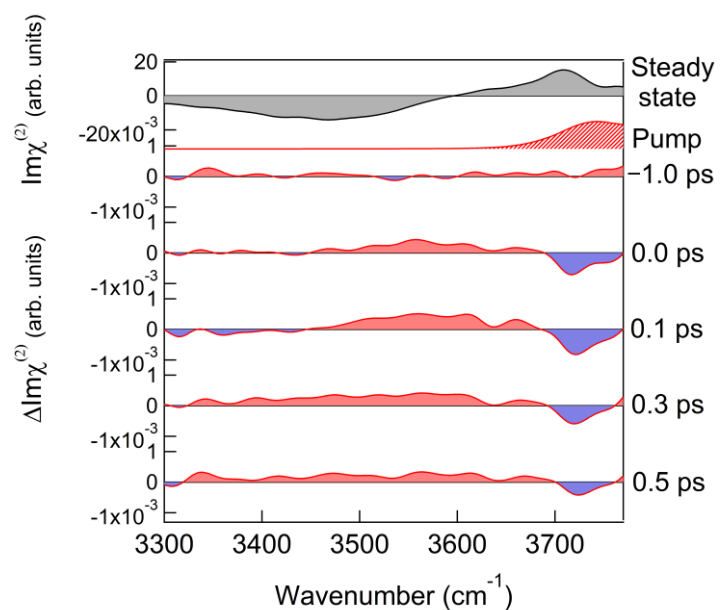


図 1: 空気/水界面における定常状態スペクトル、励起赤外光スペクトル、時間分解 HD-VSFG スペクトル(遅延時間は上から -1.0 ps, 0.0 ps, 0.1 ps, 0.3 ps, 0.5 ps)

【参考文献】 [1] S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16875 (2011). [2] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **139**, 161101 (2013).