

(理研・田原分子分光、理研・光量子工学領域)

○田原太平

Development and Application of New Interface-Selective Nonlinear Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, and

Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP))

Tahei Tahara

2つの異なる相が会う界面はバルクと異なる様々な分子現象が進行する場であり、界面の静的・動的性質を分子科学的に理解することは重要である。中でも液体界面の基礎的理解は、電気化学、大気化学、環境科学など多くの分野の知的基盤として重要であるが、溶液中の分子の理解に比べると未だ著しく劣っている。この大きな理由の一つはナノメートルオーダーの液体界面の分子をバルクの分子と区別して計測する方法論が限られていることにある。偶数次の非線形分光は双極子近似の基で反転対称性の無い領域でのみ信号を生じるため界面選択的である。非線形分光による界面の研究は1980年代に Y. R. Shen とその共同研究者によって開始され、電子スペクトル測定には二倍波発生 (SHG) 法が、振動スペクトル測定には振動和周波発生法 (VSFG) 法が、界面研究の強力な手段として広く使われるようになった。しかし、われわれが界面研究を始めた2000年初頭には技術的に飽和し、停滞した感があった。

我々は、①液体界面の現象は重要であるにもかかわらず未解明の基本的問題が多い、②界面分光は溶液の分光に比較すると未発達で得られる情報が乏しい、逆を言うと伸びる余地が多くある、と考え、2004年頃に非線形分光による液体界面研究を開始した。そして、それまで溶液の超高速分光の研究で培ってきた分光技術を界面分光へ応用することで一群の新しい非線形分光計測法を開発し、それらを用いて液体界面の基本的な分子現象の研究を行ってきた[1,2,3]。

マルチプレックス電子和周波発生分光法およびその発展測定

我々が研究を開始した時点で VSFG 法を用いた界面の振動スペクトル研究は数多く行われていたが、電子スペクトルによる研究は少なかったため、まず電子スペクトルによる界面研究から始めた。当時用いられていた SHG 法では狭帯域のパルス光の波長を掃引しながら界面で発生する二倍波の強度を測定することで界面分子の電子スペクトル測定を行う。しかしこの方法では測定に長い時間を要し、また質の低いスペクトルしか得られない。そこで、フェムト秒の狭帯域パルスとフェムト秒白色光を同時に試料界面に照射することで和周波発生を広い波長領域で行い、これを分光器とマルチチャンネル検出器で一度に測定する方法を考案し、電子和周波発生 (ESFG) 法と名付けた。この ESFG 法によって S/N の高い界面選択的な電子スペクトルを短い測定時間で得ることが可能になった。ESFG 法によって、例えば、空気/水界面での溶媒和発色を定量的に測定し、界面の溶質分子はその配向の違いによって水との相互作用が異なり、このため同じ水表面にありながら実効的に異なる極性を感じていることを明らかにした。さらに、ESFG 法による時間分解測定、4次非線形分光による振動スペクトル測定を実現した。

ヘテロダイン検出電子和周波発生分光法とヘテロダイン検出振動和周波発生分光法

ESFG 法によって、VSFG による振動スペクトル測定同様、界面分子の電子スペクトルを良い

S/N で得られるようになった。しかしながら、界面からの非線形分光信号の強度をそのまま検出するこれらの方法では、界面分子の性質を表す二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ ではなく、その自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ のスペクトルが得られるに過ぎない。分子の遷移エネルギーを正しく議論するためには、 $\chi^{(2)}$ そのもの、特にその虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) のスペクトルを測定する必要がある。 $\chi^{(2)}$ の測定は、界面で発生する信号光の電場の振幅と位相を、参照光との干渉を利用して検出することで行うことができる。このヘテロダイン検出と呼ばれる測定は狭帯域光を用いては行われていたが、それまでほとんど利用されていなかった。われわれはフェムト秒の広帯域光を用い、信号光と参照光を同軸状に発生させる光学配置を採用することで高い位相安定性を実現して、ヘテロダイン検出をまず ESFG 測定について次に VSFG 測定について行った。これによって、紫外可視吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルと直接比較出来る界面選択的な電子スペクトルと振動スペクトルの測定が可能となった。そして前者を用いて、水表面の pH の定量的な検討や非共鳴バックグラウンドの起因の解明を行い、また後者によって帯電界面の水の配向の観測、帯電界面および空気/水界面の水の構造の解明、生体膜モデルの脂質/水界面の水の構造の議論など、液体界面の基本現象についての新しい知見を得た。このヘテロダイン検出による ESFG 法 (HD-ESFG 法) と VSFG 法 (HD-VSFG 法) は従来法に比べると技術的に高度であるが、分光学的にはより本質的な量を測定している。われわれの開発した方法は現在世界的に広がりつつあり、今後の標準的な方法になると考えている。

フェムト秒時間分解測定への拡張

HD-ESFG 法と HD-VSFG 法の開発によって、 $\chi^{(2)}$ 、特に $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルが測定できるようになったが、これは時間分解測定にとっても大変大きな意味を持つ。時間分解測定では、光励起によって誘起される分光信号の変化を光励起とスペクトル測定との遅延時間を変化させながら測定する。従来の SHG 法、VSFG 法を用いても時間分解測定は行われていたが、これによって観測される量は $|\chi^{(2)}|^2$ の変化、すなわち $\Delta|\chi^{(2)}|^2 = 2\text{Re}\{\chi^{(2)} \Delta\chi^{(2)*}\} + |\Delta\chi^{(2)}|^2$ であって、このスペクトルを正しく解釈することはきわめて困難である。これに対しヘテロダイン検出を用いた時間分解測定では $\chi^{(2)}$ の変化 ($\Delta\chi^{(2)}$) そのものを観測でき、その虚部 ($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$) は時間分解吸収スペクトル ($\Delta\text{Im}\chi^{(1)}$) と直接比較することが出来る。

そこで我々はヘテロダイン検出による定常スペクトル測定を実現してすぐ時間分解測定を目指す研究へ進み、水表面における HD-VSFG の時間分解測定を実現した。まず、赤外光による振動励起によってフェムト秒振動ダイナミクスを観測することで、帯電した水表面の OH 伸縮振動バンドの不均一性とスペクトル拡散を観測し、また空気/水界面の3つの異なる OH 伸縮振動の強い結合を示すデータを得た。また紫外光による電子励起を組み合わせることで、水のイオン化によって水表面に電子を放出させ、水表面に過渡的に生じる水和電子を観測することに成功した。これらは溶液中で行われている最先端の超高速分光と同水準の実験であり、われわれの開発した新しい非線形分光法によって、少なくとも空気/液体界面については界面分光のレベルが溶液の分光のそれと同等になったことを意味している。

講演では、これらの方法論の開発とその利用によって得られた結果について総括するとともに、今後の展開の可能性について議論する。

[1] Yamaguchi and Tahara, *Laser Photon. Rev.* **2**, 74 (2008). [2] Nihonyanagi et al. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013). [3] 田原太平、界面選択的非線形分光法、界面の分子科学 (日本化学会編)、化学同人(2011).