

2B02

可視6フェムト秒パルスを用いた界面選択的時間領域4次ラマン分光

(理研・田原分子分光¹、理研・光量子工学領域²)

○倉持光¹、竹内佐年^{1,2}、田原太平^{1,2}

Interface-Selective Fourth-Order Coherent Raman Spectroscopy in the Time-Domain Using Sub-7-fs Pulses

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN¹, Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP)²)

Hikaru Kuramochi¹, Satoshi Takeuchi^{1,2}, and Tahei Tahara^{1,2}

界面はそれを成す 2 つのバルク層とは大きく異なる特殊な環境・反応場である。そのため界面における分子の構造、配向、反応は化学の域にとどまらず生物学、環境学など多くの領域において興味を持たれている。こうした界面における分子の振る舞いの研究にはバルク層からの寄与のない界面選択性を有する構造学的手法が必須である。その中でも偶数次非線形分光法は反転対称性の破れた界面からの信号を選択的に得ることができる強力な手法として知られている。特にヘテロダイン検出振動和周波発生分光法はバルクの赤外吸収スペクトルと直接比較可能な界面選択的な振動スペクトルを与えることができる強力な手法であり、界面における分子の静的構造、動的挙動を捉える手法として広まりを見せている[1]。しかしながらこの手法は赤外吸収を示す媒質に挟まれた液/液、固/液などの”埋もれた”界面の測定には大きな困難を伴い、また一般的な赤外パルス光源の使用では得られる振動スペクトルは $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 以上の高周波数領域に限られるなど、依然として界面における分子の振動構造を調べるための絶対的な手法ではない。これに対し界面選択的 4 次($\chi^{(4)}$)ラマン分光では測定に可視光のみが用いられるため埋もれた界面への応用が容易であり、また原理的には全周波数領域で振動(ラマン)スペクトルの測定が可能であるため振動和周波発生分光法の相補的な手法として注目を集めている[2-6]。これまで時間、および周波数領域にて観測を行う $\chi^{(4)}$ ラマン分光が報告されているが前者では用いるパルスの時間幅の制限から観測周波数領域は $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 以下に限られてきた[2-5]。今回我々は可視 6 フェムト秒パルスを用いた新たな時間領域 $\chi^{(4)}$ ラマン分光装置を開発し、界面の分子(Cresyl violet, CV)のテラヘルツ領域を含む全周波数領域におけるラマンスペクトル測定に成功したので報告する。

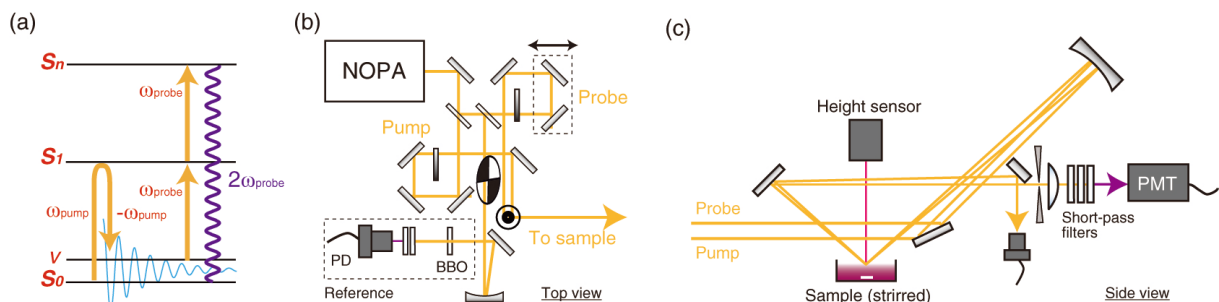


図 1. (a) 時間領域 4 次ラマン分光の実験スキーム. (b, c) 装置の概略図.

図 1 (a)に時間領域 $\chi^{(4)}$ ラマン分光の光学過程を示す。まず Pump 光により共鳴誘導インパルスラマン散乱過程を通じ電子基底状態(S_0)に核波束運動を誘起する。この核波束運動を Probe 光による界面第 2 高調波(SH)信号の強度の変調成分として時間分解検出し、これをフーリエ変換することで界面選択的ラマンスペクトルを得る。本測定において $\chi^{(4)}$ ラマン信号は Probe 光由来の界面 SH 信号を Local Oscillator として自動的にヘテロダイン検出される。

実際に用いた $\chi^{(4)}$ ラマン分光装置の概略を図 1 (b, c)に示す。Ti:Sapphire 再生増幅器(780 nm, 1 mJ, 1 kHz)の出力を光源とし、非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を励起した。NOPA の出力(500-700 nm)は可変形鏡をフーリエ面に設置した 4f 光学系を用いて圧縮し、ほぼフーリエ限界である ~ 6 fs パルスを得た。この極短パルスを用いて Pump 光 (400 nJ) および Probe 光 (400 nJ)として使い、測定を行った。

図 2 (a)に CV に対する $\chi^{(4)}$ ラマン分光測定の共鳴条件を示す。測定は用いるパルスのスペクトル、およびその第二高調波が CV の電子遷移($S_1 \leftarrow S_0$ および $S_n \leftarrow S_0$)と共鳴する条件で行った。図 2 (b)に得られた水/空気界面における CV の時間分解 SH 信号を示す。Pump 光照射に伴う SH 信号強度の減少に加えて、核波束運動に由来する明確な強度変調成分が観測された。この変調成分のフーリエ変換パワースペクトルを図 2 (c)に示す。600 cm^{-1} 付近における非常に強いバンドに加え、テラヘルツ領域を含む全周波数領域で水/空気界面における CV のラマンスペクトルが観測されていることがわかる。

講演では本手法の特徴、および埋もれた界面への応用などについて詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Nihonyanagi, S.; Mondal, J. A.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 579.
- [2] Watanabe, K.; Takagi, N.; Matsumoto, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 606.
- [3] Fujiyoshi, S.; Ishibashi, T.-a.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10636.
- [4] Hirose, Y.; Yui, H.; Sawada, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13063.
- [5] Nomoto, T.; Onishi, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5515.
- [6] Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7609.

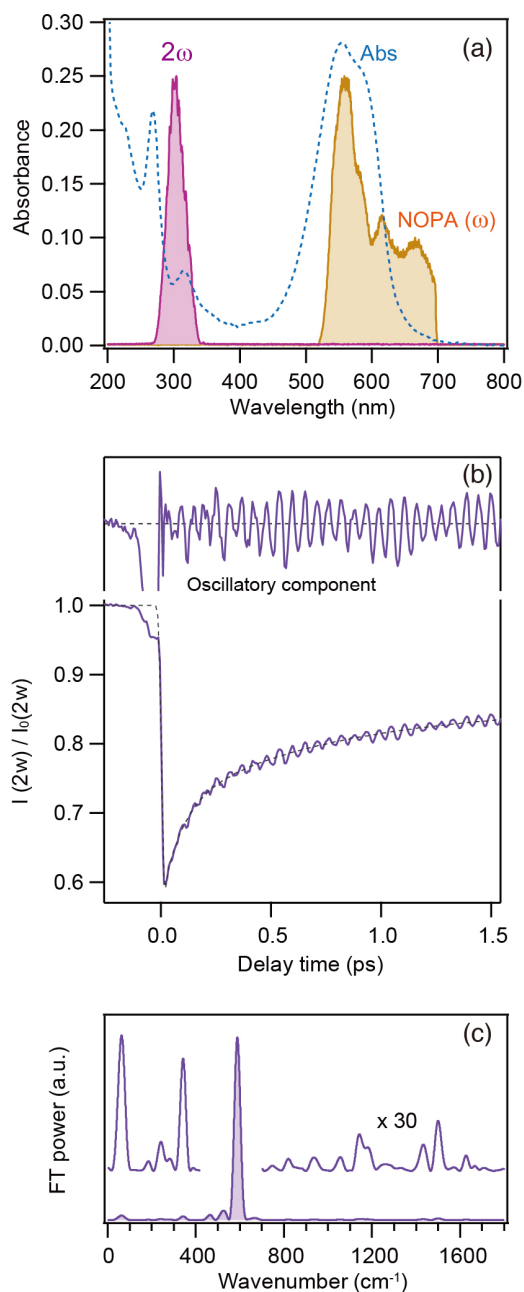


図 2. (a) CV 飽和水溶液の吸収スペクトル、および NOPA、およびその第 2 高調波のスペクトル. (b) 時間領域 $\chi^{(4)}$ ラマン信号 (時間分解 SHG 信号). (c) $\chi^{(4)}$ ラマン信号の FT パワースペクトル.