

2P051

時間分解ヘテロダイン検出和周波発生分光法を用いた
空気/水界面の構造と超高速振動ダイナミクスの研究

(¹理研・田原分子分光、²理研・光量子工学領域、³埼玉大院・理工)

○井上賢一¹、二本柳聡史^{1,2}、山口祥一^{1,3}、田原太平^{1,2}

Structure and ultrafast vibrational dynamics of air/water interface
revealed by TR-HD-VSFG

(¹Mol. Spec. Lab., RIKEN, ²RAP, RIKEN, ³Saitama Univ.) ○Ken-ichi Inoue¹,
Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Shoichi Yamaguchi^{1,3}, and Tahei Tahara^{1,2}

【序】水が形成する水素結合ネットワークは、界面において途切れるため界面の水の環境はバルクと大きく異なる。バルクの水の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル ($\text{Im}\chi^{(1)}$ スペクトル) には 3400 cm^{-1} を中心に 1 つのバンドが現れる。一方、界面選択的な分光法である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) を用いて空気/水界面から得られる OH 伸縮振動領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは、水素結合した OH 伸縮振動 (HB OH) に帰属される負のバンドに加えて、最表面の水の水素結合をしていない OH 伸縮振動 (free OH) に帰属される正のバンドが観測される[1]。

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 (励起光バンド幅 200 cm^{-1}) を用いた空気/水界面の超高速振動ダイナミクス測定を初めて報告した[2]。HB OH を励起すると、励起波数によらず数百フェムト秒以内に完了する極めて速いスペクトル拡散が観測された。しかし、その後ドイツのグループが同様の実験を行い、 3500 cm^{-1} を励起した場合 (励起光バンド幅 100 cm^{-1}) には、1.5 ピコ秒後もスペクトル拡散が続いている特異的に遅いダイナミクスを見せる HB OH が存在すると報告した[3]。このように空気/水界面の構造やダイナミクスは未だに明らかになっていない部分が多い。我々とドイツのグループの実験結果の違いは励起光のバンド幅の違いに起因する可能性がある。そこで以前より狭帯域化した励起光を用い、HB OH バンドの低波数側・高波数側、free OH バンドをより選択的に励起してダイナミクス測定を行った。

【実験】時間分解 HD-VSFG の光学系の詳細は既報の通りである[4]。可視光 (中心波長 795 nm 、バンド幅 24 cm^{-1} 、パルス幅 0.5 ps 、s-偏光) 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 、p-偏光) を y-cut quartz と試料 (H_2O) に集光し和周波 (s-偏光) を発生させた。y-cut quartz からの和周波を局所発振 (Local Oscillator; LO) 光として用いてヘテロダイン検出を行った。さらに、励起赤外光 (中心波数 3290 cm^{-1} , 3480 cm^{-1} , 3710 cm^{-1} 、バンド幅 120 cm^{-1} 、パルス幅 0.2 ps 、p-偏光) により HB OH バンドの低波数側・高波数側、free OH バンドを選択的に励起し、遅延時間を変えながら時間分解測定を行った。

【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。まず、HB OH バンドの低波数側・高波数側を励起した場合（図 1 (a) (b)）、遅延時間 0.0 ピコ秒において HB OH 領域に $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ 遷移のブリーチに帰属できる正のバンドとホットバンド ($\nu=1 \rightarrow \nu=2$) に帰属できる負のバンドが観測された。さらに、free OH 領域にも過渡的な変化が観測された。これは、遅延時間 0.0 ピコ秒において free OH よりも低波数側の励起によって誘起された変化であることから、HB OH と free OH の非調和結合による過渡変化であると考えられる。観測されたブリーチは遅延時間とともにスペクトル拡散を示し、最終的には熱化に対応したスペクトルとなる。注目すべきは、これらのブリーチは遅延時間 0.3 ピコ秒でほぼ同一のスペクトルを示すことである。すなわち、特異的に遅いダイナミクスを示す HB OH は観測されず、HB OH の振動数によらずスペクトル拡散は遅延時間 0.3 ピコ秒にはほぼ完了するという我々の結果が確認された。

次に、free OH バンドを励起した場合（図 1 (c)）、遅延時間 0.0 ピコ秒において free OH のブリーチとホットバンドだけでなく HB OH 領域全体に広がる過渡的な変化が観測された。図 1 (b) に示す通り、HB OH バンドの高波数側を直接励起した場合には HB OH のブリーチの重心はスペクトル拡散によって定常状態のピークへと近づく。それに対して、図 1 (c) の正のバンドの重心はほとんどシフトしない。つまり、図 1 (c) の正のバンドの挙動は HB OH のブリーチの挙動と明確に異なっており、これを free OH から HB OH へのエネルギー移動による HB OH のブリーチとホットバンドとして説明することができない。一方で、free OH が励起されたことで HB OH バンドが非調和結合によって低波数シフトしたと考えると、これらの結果は矛盾なく解釈することができる。

以上のように、HB OH バンドの低波数側・高波数側、free OH バンドの選択的な励起による時間分解測定から空気/水界面のより詳細なダイナミクスが明らかとなった。

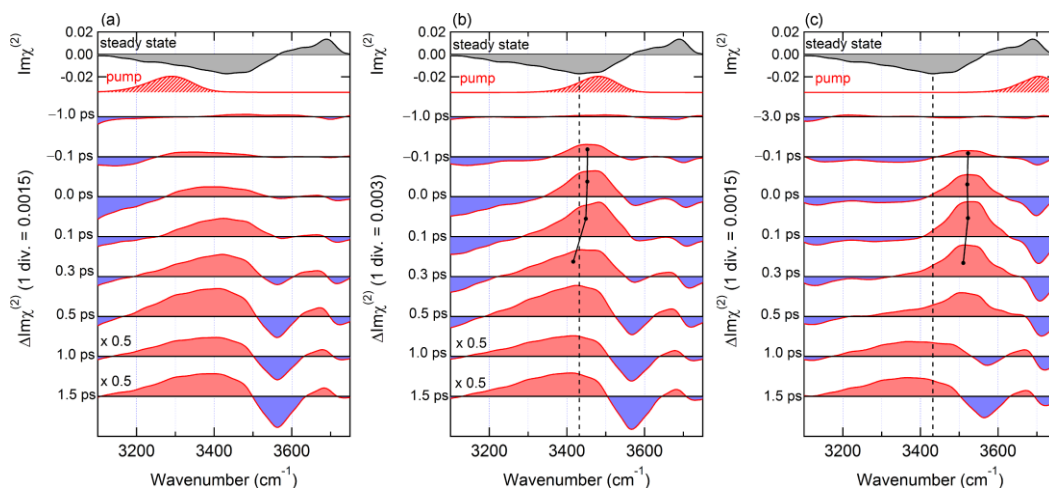


図 1 : (a) HB OH バンドの低波数側励起 (b) HB OH バンドの高波数側励起 (c) free OH バンド励起条件下における空気/水界面の時間分解 HD-VSFG スペクトル。図の上部の 2 つのスペクトルはそれぞれ定常状態スペクトルと励起赤外光スペクトル。(b) (c) 中の黒線は-0.1 ピコ秒から 0.3 ピコ秒までの正のバンドの重心の時間変化。

【参考文献】 [1] S. Nihonyanagi, *et al.*, *submitted*. [2] P. C. Singh, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **139**, 161101 (2013). [3] C.-S. Hsieh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8146 (2014). [4] K. Inoue, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **142**, 212431 (2015).