

干渉型2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光装置の開発

¹理研・田原分子分光, ²理研・光量子工学領域

○井上賢一¹, 二本柳聡史^{1,2}, 田原太平^{1,2}

Development of interferometric 2D heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectrometer

○Ken-ichi Inoue¹, Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Tahei Tahara^{1,2}

¹ *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN*

² *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RAP*

【Abstract】 Two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy (2D HD-VSFG) is a very powerful technique for studying vibrational dynamics of aqueous interfaces. In the present 2D HD-VSFG measurements for aqueous interfaces, 2D spectra are obtained by interpolating transient spectra obtained with discrete narrow-band IR excitations, and hence the time and pump frequency resolutions are limited by the narrow-band IR. In this study, we introduce a broad-band IR pulse pair generated by Michelson interferometer for the excitation. Transient spectra are measured by scanning the delay between the broad-band IR pair, and 2D spectra are obtained by Fourier transformation of the transient spectra against the delay. With this interferometric 2D HD-VSFG spectrometer, higher time and pump frequency resolutions can be realized simultaneously. To check the feasibility of this method, we measured SFG from the IR pair and visible pulses. The SFG spectra show clear and stable interference of the IR pair, indicating that this IR pair is applicable to the interferometric 2D HD-VSFG spectrometer.

【序】 われわれは最近、液体界面のダイナミクス研究において2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法(2D HD-VSFG)が非常に有効な測定手法であることを示してきた[1]。これまでの2D HD-VSFG測定では、狭帯域赤外光の波数を掃引して励起し、それぞれの励起波数でHD-VSFGを用いて測定した過渡スペクトルを補完することで2次元スペクトルを得てきた(Fig. 1. (a)) [2]。これに対して、広帯域の赤外パルス対を用いる干渉型2D HD-VSFG (Fig. 1. (b)) では、赤外パルス対の時間差を変えながら測定した過渡スペクトルをその時間差に対してフーリエ変換することで2次元スペクトルを得る。この方法では高時間分解能と高波数分解能を同時に達成することができるが、これまで干渉型2D HD-VSFGによる測定は、信号強度が液体界面に比べてはるかに強い固体表面の研究において幾つかの報告があるのみである[3-5]。本研究では、液体界面研究に応用可能な干渉型2D HD-VSFGの装置開発を行った。

【方法 (実験・理論)】 干渉型HD-VSFG装置のプロープとして用いるHD-VSFG測定はこれまで用いてきた光学系[2]を用い、励起光はMichelson干渉計を用いて赤外光

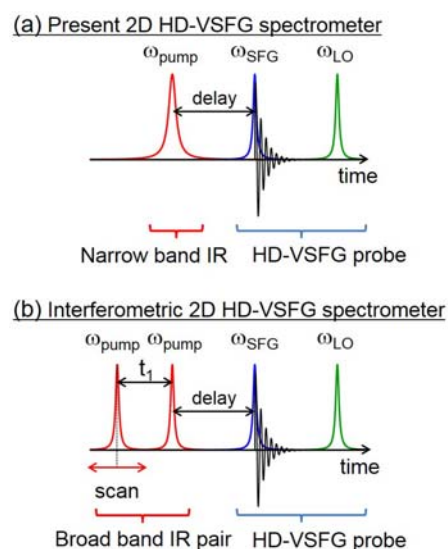


Fig. 1. Pulse timing for (a) present and (b) interferometric 2D HD-VSFG spectrometers.

のパルス対（中心波数：3180 cm^{-1} 、バンド幅：300 cm^{-1} ）を発生させた。まず、この赤外パルス対の干渉を評価するため、Fig. 2. (a)に示すパルスタイミングで赤外パルス対と可視光（中心波長：795 nm、バンド幅：25 cm^{-1} ）の z-cut 水晶からの SFG 光を測定した。赤外パルス対の時間差 (t_1) をピエゾステージで掃引しながら SFG スペクトルの t_1 依存性を得た。これらの SFG スペクトル積分強度を t_1 に対してフーリエ変換して得られるフーリエ変換 SFG (FT SFG) スペクトルと $t_1 = 0$ fs において測定したホモダイン検出 SFG スペクトルを比較することで赤外パルス対の評価を行った。

【結果・考察】 Fig. 2. (b) (c) に t_1 を掃引しながら測定した SFG 光の干渉スペクトルを示す。 t_1 に依存した高いコントラストのスペクトル変化が観測されたことは、赤外パルス対が明瞭に干渉していることを示している。次に、Fig. 2. (d) に SFG スペクトル積分強度の t_1 依存性を示す。この t_1 依存性は赤外パルス対の時間領域の信号に対応する。また、 $t_1 = 0$ fs で測定したホモダイン検出 SFG スペクトルから赤外パルス対の周波数領域の信号が得られる。SFG スペクトル積分強度の t_1 依存性を t_1 に対してフーリエ変換して得た FT SFG スペクトル (Fig. 2. (e) (Black)) は、ホモダイン検出 SFG スペクトル (Fig. 2. (e) (Red)) とよく一致する。時間領域の測定で得た FT SFG スペクトルと周波数領域の測定で得たホモダイン検出 SFG スペクトルが一致していることは、赤外パルス対の安定性・ピエゾステージの精密性などの点で赤外パルス対を用いた測定が正常に行われていることを示している。さらに、これらの測定では数時間にわたって非常に再現性の良い FT SFG スペクトルが得られた。今回の実験で測定された、長時間にわたる赤外パルス対の明瞭でかつ安定な干渉は、今回発生させた赤外パルス対を用いて干渉型 HD-VSFG 測定を十分実現することが可能であることを示している。本発表では、これらの赤外パルス対を用いた振動ダイナミクス測定について議論する。

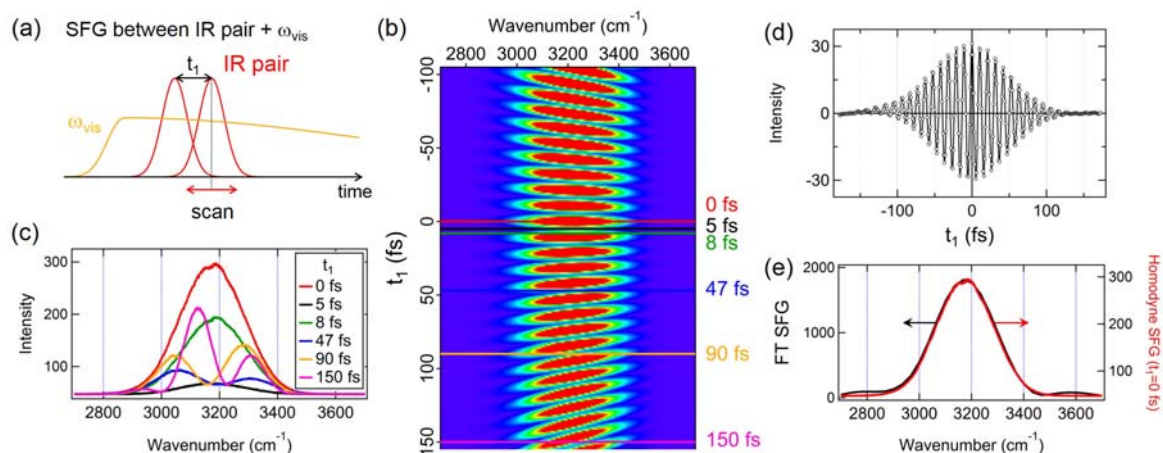


Fig. 2. (a) Pulse timing for FT SFG measurements. (b) Two-dimensional plot of SFG from an IR pair and ω_{vis} from a z-cut quartz. (c) SFG spectra from IR pair and ω_{vis} at $t_1 = 0$ (red), 5 (black), 8 (green), 47 (blue), 90 (orange), and 150 fs (pink), corresponding to respective horizontal cuts of Fig. 2. (b). (d) Integrated intensity of the SFG spectra as a function of t_1 . (e) (Black) FT SFG spectrum obtained by Fourier transformation of Fig. 2 (d) against t_1 . (Red) Homodyne-detected SFG spectrum at $t_1 = 0$ fs.

【参考文献】

- [1] S. Nihonyanagi *et al.* *Chem. Rev.* in press.
- [2] K. Inoue *et al.* *J. Chem. Phys.* **142**, 212431 (2015).
- [3] W. Xiong *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 20902 (2011).
- [4] M. Schlegler *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2114 (2015).
- [5] H. Vanselow *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 825 (2017).