

四次ラマン分光法による色素溶液表面の 界面選択的観測

(神戸大理¹・広大院理²・CREST³) ○藤芳 暁^{1,3}・石橋孝章^{2,3}・大西 洋^{1,3}

【序】二次の光学効果にもとづく和周波分光法は、界面選択的な振動分光法として広く用いられている。しかし、この方法では赤外レーザーを用いることに由来する実験的な二つの制約がある。(1) 多くの液体や固体は赤外光を吸収するため、そのような物質で埋もれた界面を測定することが難しい。(2) 高強度の光パルスを得ることが難しいため、波数 1000 cm^{-1} 以下という分光学的に重要な波数領域の測定が困難である。

我々は、これらの実験的な制約を解消する四次の光学効果による界面選択的な振動分光法（四次ラマン分光法）の開発を行っている。図1に四次ラマン分光法の原理図を示す。観測したい界面に周波数 (Ω) の数十フェムのポンプ光を入射する。数十フェム秒の光パルスはブロードな周波数幅を持つために、ラマン活性なモードの振動コヒーレンスを誘起することができる ($g \rightarrow e_1 \rightarrow v$)。

任意の遅延時間(t_d)の後、周波数 (Ω) のプローブ光を入射し、二倍の周波数 (2Ω) 成分を信号光として観測する。

ポンプ光で誘起された振動コヒーレンスは、遅延時間 t_d に対するビート変調として観測される。本手法は偶数次（四次）の非線形光学効果に基づく手法であるため界面選択性を持つ。

同一の光学過程に由来する金属表面のフォノンの時間領域観測の報告例がある[1, 2]。我々は、波長可変な超短パルス（波長可変領域 500–750 nm、時間幅 16 fs、周波数幅 $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ）を用い電子共鳴による信号増大効果を利用し、これまで研究が困難であった気体-液体や液体-液体界面にある分子の低波数振動の界面選択的な観測に成功した[3]。

【装置】チタンサファイア再生増幅器の出力光で励起した非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の出力光を、ポンプ光 ($0.7 \mu\text{J}$) とプローブ光 ($0.4 \mu\text{J}$) として用いた。光パルスの波長は色素の定常吸収に共鳴する 600 nm とした。P 偏光のポンプ光と P 偏光のプローブ光を入射角 (θ) 65 度で試料界面に集光し、プローブ光の反射方向に、周波数 2Ω の信号光を観測した (図2)。

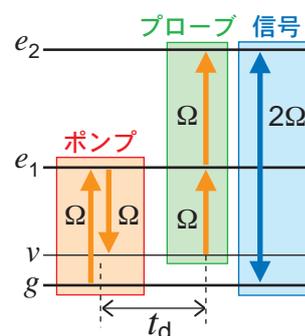


図1. 四次ラマン分光法の原理図.

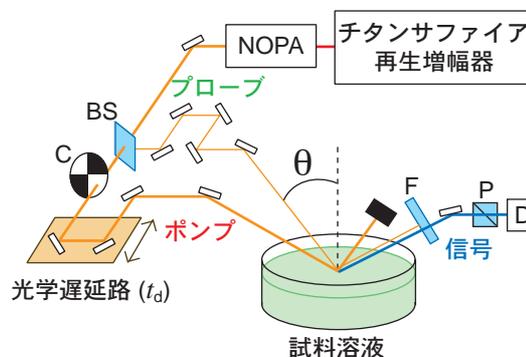


図2. 四次ラマン分光装置図.

【結果】 図 3 に、オキサジン色素水溶液から得られた第二高調波信号強度 $I(2\Omega)$ の遅延時間 t_d 依存性を示す。2 Ω 信号強度はポンプ光により瞬間的に減少し、数ピコ秒で7割程度まで回復する。この減少と回復は瞬時応答である電子応答と溶媒和過程に由来し、遅い応答は電子基底状態分子のブリーチの回復過程に由来する。さらに、これらの成分と共にビート変調がはっきりと観測された。抽出したビート成分とそのフーリエスペクトルを図 3 の B と C に示す。スペクトルの実部には波数 535、561、594、618、683 cm^{-1} の負でローレンツ型のバンドが得られた。一方、虚部には、実部のバンドの対応する波数位置に、微分形のバンドが得られた。観測された信号は偶数次（四次）の光学過程に由来するため、これらのバンドは大気-水溶液界面に存在するオキサジン色素の分子振動に由来すると考えられる。

以下に、得られた四次ラマンスペクトルと予想される遷移確率について議論を行う。図 1 から、四次ラマン散乱のポンプ過程は共鳴ラマン過程と等価であり、プローブ過程は共鳴ハイパーラマン過程と等価であることと予想できる。よって、四次ラマン散乱の遷移確率は、共鳴ラマンテンソル (α) と共鳴ハイパーラマンテンソル (β) との積に比例すると考えられる。時間分解反射率測定によって得た試料溶液のラマンスペクトルを図 4 に示す。このスペクトルにおいて、バンド強度は共鳴ラマンテンソルの二乗 ($|\alpha|^2$) に比例する。三次の過程で得られた共鳴ラマンバンドの波数と四次ラマンバンドの波数 (図 3) とは良い一致を示した。これは、得られた四次ラマンスペクトル (図 3) がオキサジン色素に由来すること支持している。また、波数 535、560 cm^{-1} のバンドの強度比 (図 3) と、対応する共鳴ラマンバンドの強度比 (図 4) とが明らかに異なっている。これは、四次ラマン散乱の遷移確率がラマンテンソル (α) 以外にハイパーラマンテンソル (β) にも依存するためである。

講演では、油-水溶液界面の実験結果も示し、本法の応用性について議論する予定である。

[1] Chang, et. al.; *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4649. [2] Watanabe, et. al.; *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 606. [3] Fujiyoshi, et. al.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10636.

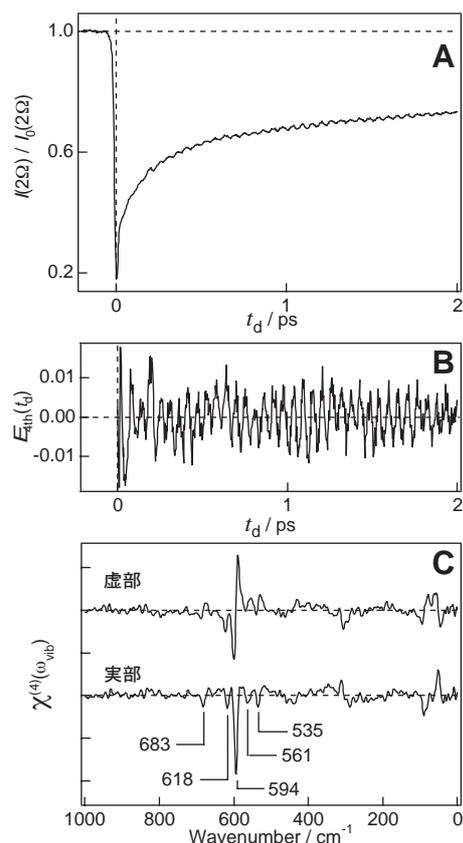


図3. (A) オキサジン色素水溶液-大気界面からの四次ラマン信号、(B) ビート成分、(C) ビート成分のフーリエ変換。

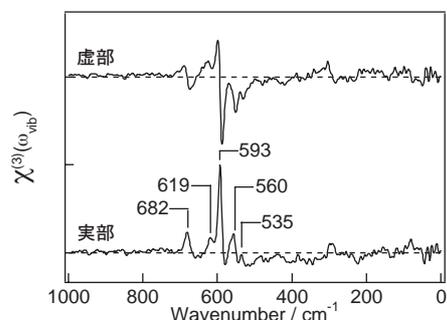


図4. 時間分解反射率測定によって得られたオキサジン色素水溶液のフーリエスペクトル(三次のラマン過程)。