

【序】

偶数次の非線形分光法は、界面選択的なスペクトルを与える。中でも、界面の分子の振動スペクトルを得る方法として、2次 ($\chi^{(2)}$) 非線形分光の一つである赤外-可視和周波分光法 (IR-vis SFG) が広く知られている。IR-vis SFG は、界面における分子種の同定や官能基の配向の決定などに利用される大変強力な方法であるが、界面を挟む2つの相が共に IR をよく吸収する場合には適用できない、という欠点を有する。最近報告された4次 ($\chi^{(4)}$) ラマン分光¹⁻⁵ は、IR を用いないため、この欠点を克服する新しい界面振動分光として有望である。これまでの $\chi^{(4)}$ ラマン分光の報告例は、いずれも時間領域測定であって、波数範囲は 1000 cm^{-1} 程度以下に限られていた。今回、初めて周波数領域の $\chi^{(4)}$ ラマン分光を行い、測定可能な波数範囲を大幅に広げて、 $100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で気液界面の色素分子の振動 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルを得ることができた。さらに、同じ分子のバルク溶液中の振動 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルと比較することによって、今回の周波数領域の $\chi^{(4)}$ ラマン分光が、確かに (バルクではなく) 気液界面をプローブしていることがわかった。

【実験】

図1(a)に $\chi^{(4)}$ ラマン分光のエネルギーダイアグラムを示す。 ω_1 光と ω_2 光が振動準位に差周波共鳴し、さらに2つの ω_1 光によって $3\omega_1 - \omega_2$ の信号光が発生する。これは偶数次の非線形分極による信号であることから界面選択的であり、信号光強度を $\omega_1 - \omega_2$ に対してプロットすることで界面の分子の振動スペクトルを得ることができる。今回の試料の場合、全ての遷移が電子共鳴である。図1(b)に装置の概略を示す。これは最近我々が開発した電子 $\chi^{(2)}$ マルチプレックス和周波分光装置⁶ を元にしたものである。光源としてフェムト秒チタンサファイア再生増幅器を用いた。 ω_1 光 (パルスエネルギー: $2 \mu\text{J}$) の中心波長は 795 nm で、干渉フィルターによってスペクトル幅を約 20 cm^{-1} とした。 ω_2 光 (パルスエネルギー: $6 \mu\text{J}$) は波長 $800 \sim 1200 \text{ nm}$ の広帯域光とした。 ω_1 光と ω_2 光を非同軸的に試料溶液面上の1点 ($\phi 0.1 \text{ mm}$) に集光し、両光が時間的に一致したときに発生する $3\omega_1 - \omega_2$ の信号光を分光器に導き、CCDでマルチチャンネル検出した。CCDの露光時間は 180 s で、測定を20回繰り返して平均した。 ω_1 光と ω_2 光の間の遅延時間に依存しないバックグラウンドは、両光が時間的に全く重ならない遅延時間 20 ps において測定し、 $3\omega_1 - \omega_2$ の信号のスペクトルから差し引いた。 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルの分解能に対応する、 ω_1 光のハイパーレイリー散乱のスペクトル幅は 54 cm^{-1} であった。この装置は、分光器の中心波長と直前のフィルターを変更するだけで、反射配置の Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) 分光装置となり、 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルを測定することが可能となる。CARS 信号光は $2\omega_1 - \omega_2$ であり、その進行方向は $\chi^{(4)}$ 信号光から若干ずれるが、レンズの大きさによってそのずれは十分に補償することができた。 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルの分解能

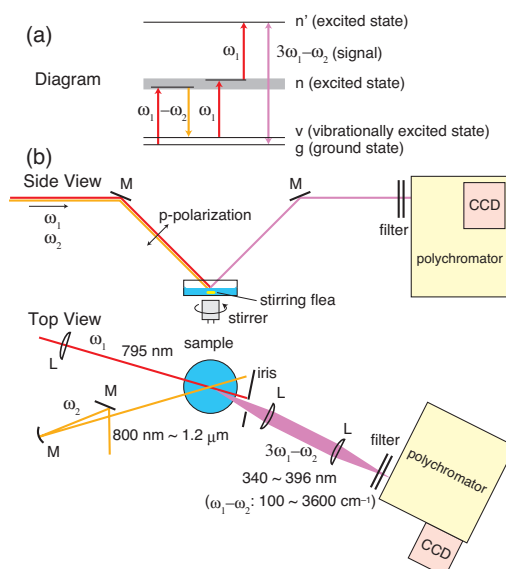


図1. 4次コヒーレントラマン分光のエネルギーダイアグラム (a) と装置の概略図 (b). M はミラー, L はレンズを表す。見やすくするため、Side (Top) View の中のいくつかの光学素子は Top (Side) View の中で省略した。

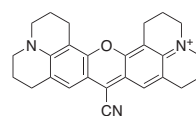


図2. ローダミン 800(R800) の構造式

に対応する、 ω_1 光のレイリー散乱のスペクトル幅は 25 cm^{-1} であった。試料は、界面活性な近赤色素ローダミン 800 (R800, 図 2) の飽和水溶液とし、石英セル中に保持した。光による色素の劣化を防ぐために、セル内の溶液をスターラーによって攪拌した。

【結果と考察】

図 3(a) に水/空気界面の R800 の $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルを示す。図 3(b) はバルク水溶液の R800 の $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルである。これら 2 つのスペクトルは共に、 $1200, 1350, 1500, 1650, 2200 \text{ cm}^{-1}$ に振動バンドを有している。 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルには、 3000 cm^{-1} 付近にもバンドが見られる。この $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルは、典型的な電子共鳴 CARS スペクトルであり、 $1650, 2200, 3000 \text{ cm}^{-1}$ の各バンドはそれぞれ、R800 の C=C (or C=N), C=N, CH 伸縮振動に帰属することができる。 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルの $1650, 2200 \text{ cm}^{-1}$ の両バンドにも同じ帰属が適用できると考えられる。

得られた $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルと $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルの最も顕著な違いは、非共鳴バックグラウンドの有無である。 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルでは、溶媒による非共鳴バックグラウンドの寄与が全波数域に見られるが、 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルには全く見られない。この違いは、R800 の界面活性によると考えられる。すなわち、界面領域での R800 と水の濃度比はバルクでのそれよりも十分に大きいので、 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルにおいては R800 の振動バンドに比べて弱いながらもはっきりと見えていた水による非共鳴バックグラウンドが、 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルでは全く見えなくなる、と考えることができる。このことは、 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルが確かに界面を選択的にプローブしたものであることを意味している。この界面領域の厚みは、恐らく分子 1~2 層程度と考えられる⁷。一方、 $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルは反射配置の CARS であり、プローブされる領域の厚みは光の波長オーダーと考えられる。図 3 には挿絵として、 $\chi^{(4)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 分光のプローブ領域の厚みを示した。反射配置の CARS でプローブされる領域は本質的にバルクであるが、その厚みはせいぜい $1 \mu\text{m}$ 程度で、通常の透過配置で用いられる試料よりも 2 桁以上薄いために、広い波数範囲での位相整合が可能となっている。

高次の非線形分光の際に問題となることがあるカスケード過程の寄与は、得られた $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトルと $|\chi^{(3)}|^2$ スペクトルの強度の比較から、全く無いと考えられる。以上について、当日詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) Chang, Y. M.; Xu, L.; Tom, H. W. K. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4649.
- (2) Watanabe, K.; Takagi, N.; Matsumoto, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 606.
- (3) Fujiyoshi, S.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10636.
- (4) Fujiyoshi, S.; Ishibashi, T.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8557.
- (5) Hirose, Y.; Yui, H.; Sawada, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13063.
- (6) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19079.
- (7) Morita, A.; Hynes, J. T. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 371.

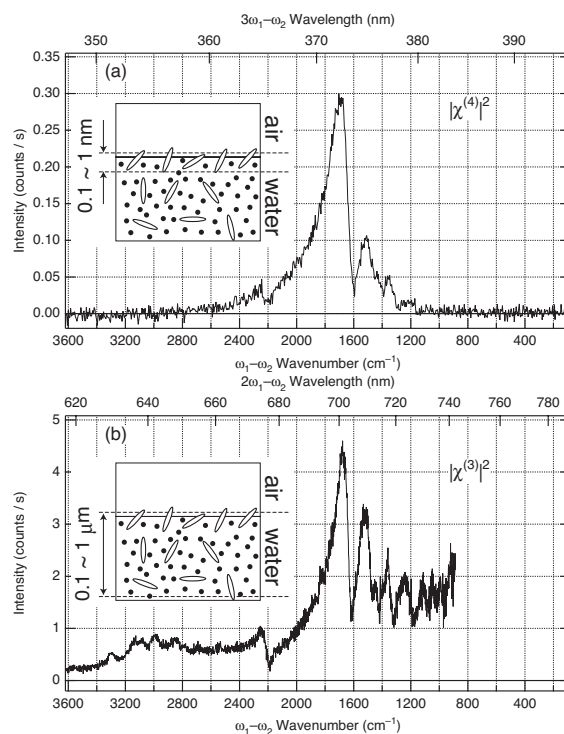


図 3. (a) 空気/水界面の R800 の振動 $|\chi^{(4)}|^2$ スペクトル。下の横軸は $\omega_1 - \omega_2$ の波数で、上の横軸は対応する $3\omega_1 - \omega_2$ の波長である。(b) R800 の振動 $|\chi^{(3)}|^2$ (CARS) スペクトル。下の横軸は $\omega_1 - \omega_2$ の波数で、上の横軸は対応する $2\omega_1 - \omega_2$ の波長である。挿絵として、 $\chi^{(4)}$ および $\chi^{(3)}$ 分光によってプローブされる領域を図示した。白抜き楕円は色素分子で、黒点は水分子を表す。