

【序】我々は、可視光のみで測定可能な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。この方法では振動励起に赤外光を用いないため、同じ界面選択的な分光法である赤外-可視和周波分光法では測定困難な(1)赤外非透過な液体(例えば水)や固体で埋もれた界面への適応が容易であり、(2)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可能という利点を持つ。

図1に四次ラマン分光法の原理図を示す。界面に周波数(Ω)の十数フェムト秒のポンプ光を入射する。十数フェムト秒の光パルスはブロードな周波数幅($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$)を持つために、ラマン活性な振動モードのコヒーレンスを誘起できる($g \rightarrow e_1 \rightarrow v$)。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コヒーレンスは、時間 t_d に対する 2Ω 信号強度の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]。我々は、波長可変な十数フェムト秒のパルスを用い、観測が困難であった液体-液体界面にある色素の分子振動や分子が吸着した光触媒の表面フォノンなどの界面選択的な観測に成功した[2-4]。

【装置】非同軸光パラメトリック増幅器(波長可変領域 $500 - 750\text{ nm}$)の出力光(波長 630 nm , 時間幅 16 fs)を、ポンプ光とプロブ光として用いた。P 偏光のポンプ光と P 偏光のプロブ光を入射角(θ) 50 度で試料界面に集光し、プロブ光の反射方向に、周波数 2Ω の信号光を観測した。

【液体-液体界面にある分子の界面選択的振動分光 [2,4]】 オキサジン色素水溶液-油(ヘキサデカン)界面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 依存性を図3bに示す。 2Ω 信号強度はポンプ光により瞬時に減

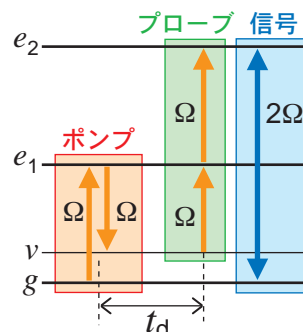


図1. 四次ラマン分光法の原理図.

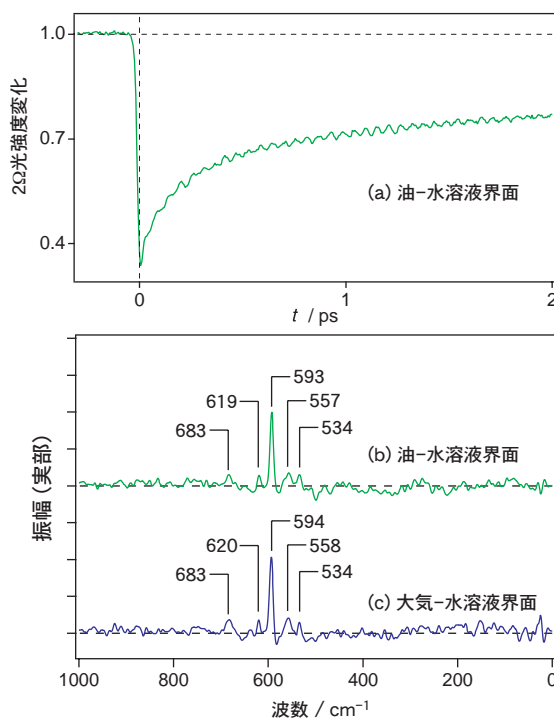


図2. (a) 油-水溶液界面にある色素からの四次ラマン信号. (b) aのビート成分のフーリエスペクトルの実部. (c) 大気-水溶液界面からのビート成分のフーリエスペクトルの実部.

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光退色の回復過程に由来する。これらの成分と共に四次のラマン応答に由来するビート変調がはっきりと観測された。ビート成分のフーリエスペクトルの実部を図2bに示す。また、大気-水溶液界面から得られた結果を図2cに示す。実部スペクトルには波数 534、557、593、619、683 cm^{-1} のバンドが得られた。これらのバンドの強度や中心波数は大気-水溶液界面の結果(図2c)やオキサジン結晶のラマンと一致した。このことから、得られたバンド(図2b)は油-水溶液界面にあるオキサジン分子からの四次ラマン信号であると帰属した。また、界面においてオキサジン分子は強く会合していると言われており、この一致は油層の存在によって会合状態が大きく変化しないことを意味している。

【分子が吸着した光触媒の表面フォノンの観測 [3]】 我々は最近、原子レベルで平坦な二酸化チタン結晶面をトリメチル酢酸(TMA)で保護することで、大気中でもこの面を安定に保持できることを見いだした(図3aに模式図, [5])。このTMAで保護した二酸化チタン(110)面の表面フォノンの四次ラマン分光をおこなった(図3b)。得られたスペクトルの虚部には波数 826、444、180 cm^{-1} の負に極大を持つ三つのバンドが観測された。これらは二酸化チタンの表面フォノンであると帰属している。波数 826 cm^{-1} のバンド幅(56 cm^{-1})はバルクのバンド幅に比べて二倍程度広く、その線形はガウス型であった。このバンドには三層目くらいからの寄与が重なっており、最表面のフォノンの波数と2~3層目の波数とが異なるためにそれらバンドの和として太く見えていると考えている。

本研究成果は神奈川科学技術アカデミー(KAST)・研究員および神戸大・CREST 研究員として得たものであり、KASTの大西 洋室長(現神戸大教授)、石橋孝章副室長(現広島大助教授)との共同研究である。

【参考文献】 [1] Chang, Xu, Tom; *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4649.; Watanabe, Takagi, Matsumoto; *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 606.

[2] Fujiyoshi, Ishibashi, Onishi; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10636.

[3] Fujiyoshi, Ishibashi, Onishi; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8557.

[4] Fujiyoshi, Ishibashi, Onishi; 投稿中.

[5] Ishibashi, Uetsuka, Onishi; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17166.

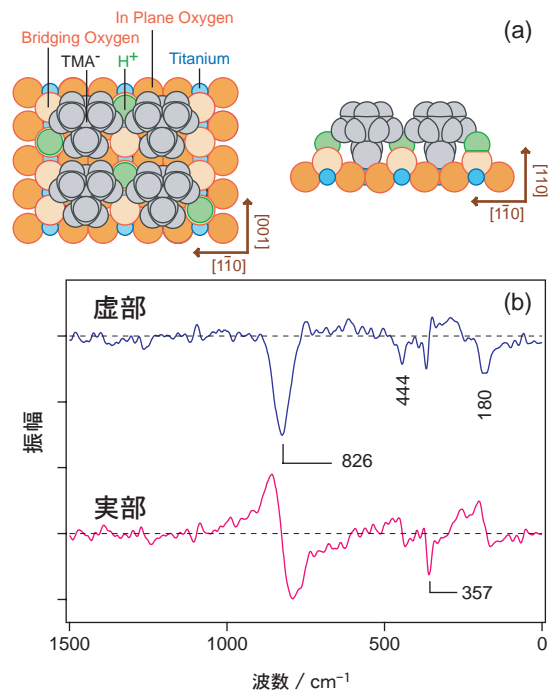


図3. トリメチル酢酸(TMA)を吸着させた二酸化チタン(110)面の構造(a)とそこから得られた四次ラマン信号のフーリエスペクトル(b).