

## 【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、界面の分子の電子スペクトルを得る方法として、第二高調波発生 (SHG) 分光法が広く知られている<sup>1,2</sup>。SHG は、最も単純な2次 ( $\chi^{(2)}$ ) 非線形分光であり、界面の電子構造や配向などを調べるために利用される大変強力な方法であるが、本質的にシングルチャンネル検出であるために、質の高いスペクトルを与えることができない、という欠点を有する。昨年我々は、この欠点を克服する電子  $\chi^{(2)}$  マルチプレックス和周波 (SFG) 分光装置を開発した<sup>3</sup>。この方法では、 $\omega_1$  光として狭帯域なフェムト秒パルス、 $\omega_2$  光として広帯域なフェムト秒白色光を用いて、和周波光  $\omega_1 + \omega_2$  をマルチチャンネル検出することにより、SHG とは比較にならないほど質の高い電子  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを得る。今回は、気液界面の色素分子の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの  $\omega_1$  依存性を調べ、電子構造について詳細な知見を得た。界面分子の電子スペクトルを直観的に理解するために、2次元スペクトルを新たに提案する。

## 【実験】

図 1(a) に SFG のエネルギーダイアグラムを示す。 $\omega_2$  が電子励起状態  $n$  に一光子共鳴、和周波  $\omega_1 + \omega_2$  が  $n'$  に二光子共鳴している。 $\omega_1$  と  $\omega_2$  を入れ替えて、 $\omega_1$  が  $n$  に一光子共鳴する過程も和周波信号に寄与する。図 1(b) に装置の概略を示す。光源としてフェムト秒チタンサファイア再生増幅器とパラメトリック増幅器を用いた。 $\omega_1$  光 (パルスエネルギー：10  $\mu\text{J}$ ) の中心波長は 692, 740, 800 nm の3通りとした。 $\omega_2$  光 (パルスエネルギー：10  $\mu\text{J}$ ) は波長 540 ~ 1200 nm の広帯域光とした。 $\omega_1$  光と  $\omega_2$  光を非同軸的に試料溶液面上の1点 ( $\phi$  0.4 mm) に集光し、両光が時間的に一致したときに発生する  $\omega_1 + \omega_2$  の和周波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 60 s で、測定を4回繰り返して平均した。 $\omega_1$  光と  $\omega_2$  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、和周波のスペクトルから差し引いた。さらに、同様に測定した水晶の和周波スペクトルで規格化することによって、試料の電子  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを得た。試料は、界面活性な近赤外色素オキサジン 750 (OX750, 図 1(c)) 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で攪拌した。

## 【結果と考察】

$\omega_1$  の波長を 800 nm としたときの水/空気界面の OX750 の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを図 2(a) に示す。下の横軸は和周波の波長、上の横軸は対応する  $\omega_2$  の波長を表す。 $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの上下には、比較のために、バルクの OX750 水溶液の吸収スペクトルを上下の横軸に対してプロットした。和周波の波長 341 nm および 366 nm にピークを持つ  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルのバンドは、一光子・二光子二重共鳴による増大を受けていることがわかる。400 ~ 465 nm の  $|\chi^{(2)}|^2$  信号は、対応する  $\omega_2$  の波長域に一光子吸収

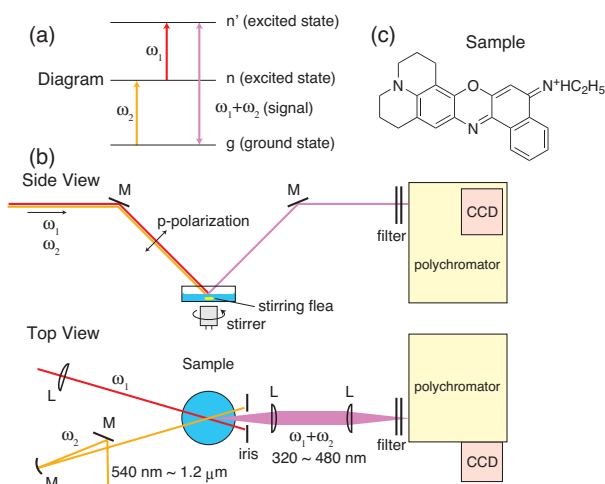


図 1. マルチプレックス SFG 分光のエネルギーダイアグラム (a) と装置の概略図 (b). M はミラー, L はレンズを表す。見やすくするため、Side (Top) View の中のいくつかの光学素子は Top (Side) View の中で省略した。(c) オキサジン 750 (OX750) の構造式。

が無いので、二光子共鳴のみによって増大を受けていると言える。 $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの共鳴増大依存性をより詳しく調べるために、 $\omega_1$  の波長を 740 nm および 692 nm として  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを測定した (図 2(b), (c)). 上の横軸に対してプロットされているバルクの吸収スペクトルが、 $\omega_1$  の波長が短くなるにつれて左側に移動していることは、一光子共鳴と二光子共鳴の位置関係の変化を意味している。もともと  $\omega_1$  が 800 nm のときに 366 nm に見られた  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルのバンドは、 $\omega_1$  が 740 nm でかなり小さくなり、 $\omega_1$  が 692 nm では全く見えなくなってしまう。また、 $\omega_1$  が 692, 740 nm のときの  $|\chi^{(2)}|^2$  のピーク強度は、800 nm のときの約 4 倍である。以上のような  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの  $\omega_1$  依存性は、次のような  $\chi^{(2)}$  の一般的表式を用いて説明することができる。

$$\chi^{(2)} \propto \sum_{n,n'} \left( \frac{1}{\omega_n - \omega_1 - i\Gamma_n} + \frac{1}{\omega_n - \omega_2 - i\Gamma_n} \right) \frac{\mu_{gn}\mu_{nm}\mu_{n'g}}{\omega_{n'} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{n'}}$$

この式を用いて  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルをフィッティング解析した結果、図 2 に赤点線で示すようにデータをとってもよく再現することができた。この解析から、一光子・二光子共鳴に關与する励起状態のエネルギーと幅、それに遷移双極子モーメントの積を求めることができる。今回の場合、2つの一光子共鳴状態と3つの二光子共鳴状態が、データを再現するのに必要十分であることがわかった。さらに、得られた励起状態についての全ての情報を直観的に理解できるようにするには、 $\chi^{(2)}$  を元にして図 3 のような 2次元電子  $\chi^{(2)}$  スペクトルを作ることが大変有効であることを見いだした。この 2次元スペクトルとバルクの吸収スペクトルを比較することで、主な界面分子種はダイマーであることがわかった。

以上について、当日詳細に議論する。

#### 【参考文献】

- (1) Shen, Y. R. *The principles of nonlinear optics*; John Wiley & Sons: New York, 1984.
- (2) Eisenthal, K. B. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1343.
- (3) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19079.

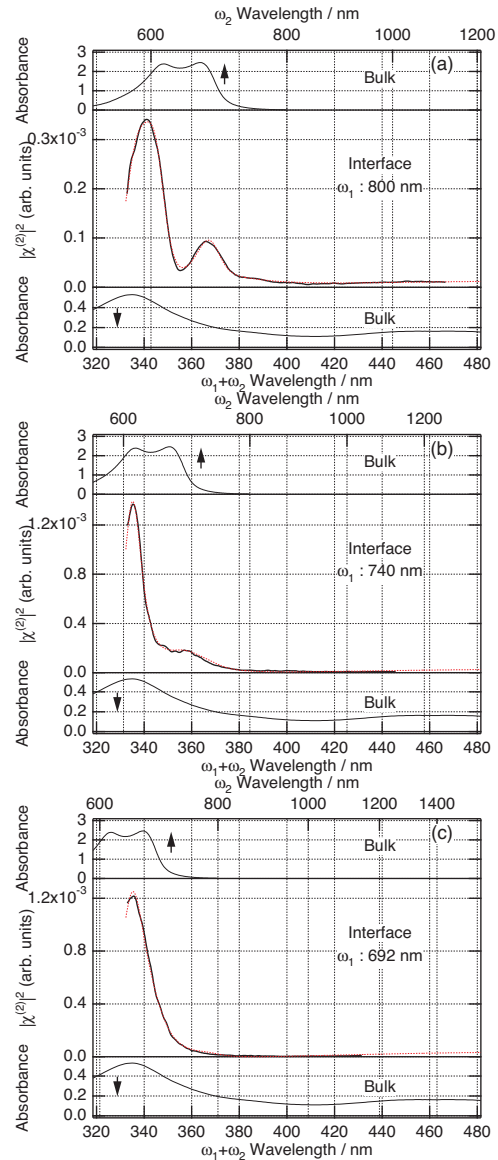


図 2. 空気/水界面の OX750 の電子  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトル。  $\omega_1$  の波長は、(a) 800 nm, (b) 740 nm, (c) 692 nm. 黒太線はデータで、赤点線はフィッティング。黒細線は OX750 のバルク水溶液の吸収スペクトル。

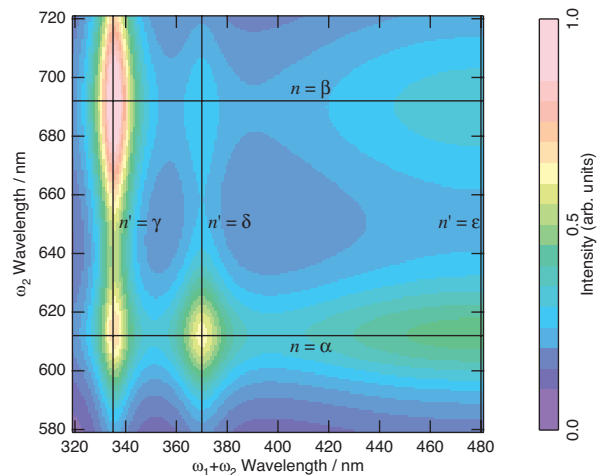


図 3. 空気/水界面の OX750 の 2次元電子  $\chi^{(2)}$  スペクトル。