

【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 [1, 2]。SHG は、最も単純な二次 ($\chi^{(2)}$) 非線形分光であり、界面分子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。一昨年我々は、この欠点を克服するマルチプレックス二次非線形電子和周波 (ESFG) 分光装置を開発した [3]。図 1 に ESFG のダイアグラムを示す。この方法では、 ω_1 光として狭帯域なフェムト秒パルス、 ω_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。そのため、ESFG によるスペクトルは、SHG とは比較にならないほど質の高い電子 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルとなり、これまでは不可能だった詳細な解析が可能となった。今回は、ESFG スペクトルに一光子・二光子共鳴の 2 つのエネルギー領域の励起状態の情報が同時に含まれる場合に、その複雑なスペクトルから一光子・二光子共鳴の寄与を分離して、界面に吸着した分子の電子構造を明瞭に理解するための新しい解析法を示す。

【実験】実験方法は既報 [3] に示した。

【結果と考察】 ω_1 の波長を 800 nm としたときの、水/空気界面の近赤外色素オキサジン 750 (OX750) の ESFG 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 ω_2 の波長を表す。ESFG 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 ESFG 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 ESFG 信号は、対応する ω_2 の波長域に一光子吸収が無いので、二光子共鳴のみによって増大を受けていると言える。ESFG 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、 ω_1 の波長を 740 nm および 692 nm として ESFG 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、 ω_1 の波長が短くなるにつれて短波長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 ω_1 が 800 nm のときに 366 nm に見られた ESFG スペクトルのバンドは、 ω_1 が 740 nm でかなり小さくなり、 ω_1 が 692 nm では全く見えなくなってしまう。また、 ω_1 が 692, 740 nm のときの ESFG 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 ESFG スペクトルの ω_1 依存性は、

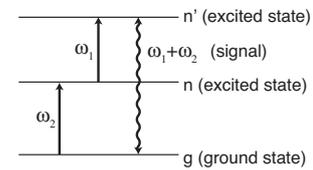


図 1. 二次非線形電子和周波分光 (ESFG) のエネルギーダイアグラム。

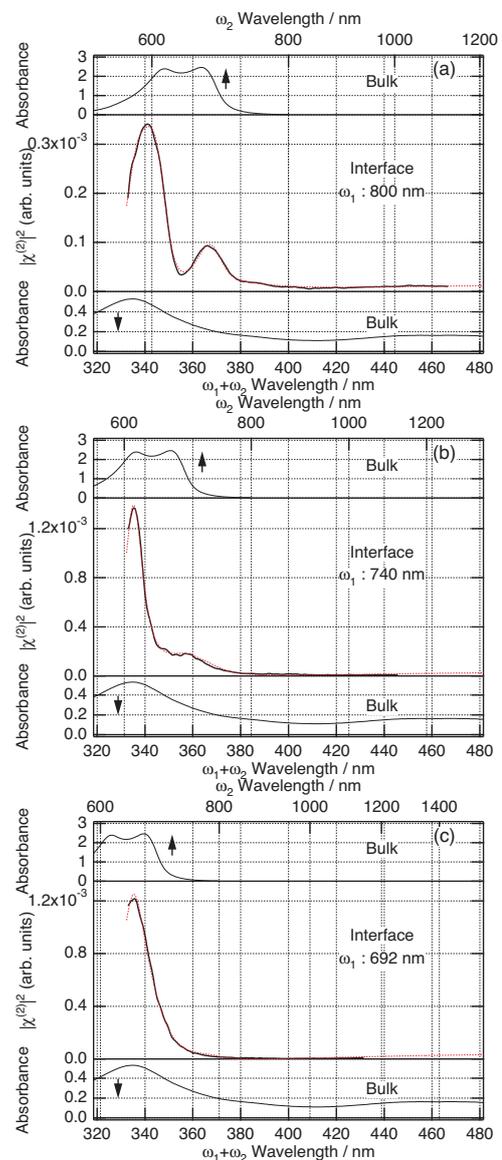


図 2. 空気/水界面に吸着した OX750 の ESFG スペクトル。 ω_1 光の波長は、(a) 800nm, (b) 740 nm, (c) 692 nm. 下の横軸は和周波の波長、上の横軸は対応する ω_2 光の波長である。同じ水溶液の紫外・可視吸収スペクトルを ESFG スペクトルの上と下にプロットした。

次のような一般的表式を用いて説明することができる。

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

$$= A \left| \sum_{n,n'} M_{nn'} \{L_n(\omega_1) + L_n(\omega_2)\} L_{n'}(\omega_1 + \omega_2) \right|^2$$

$$L_n(x) \equiv \frac{1}{\omega_n - x - i\Gamma_n} \quad (2)$$

$$M_{nn'} \equiv \mu_{gn}\mu_{nn'}\mu_{n'g} \quad (3)$$

この式を用いてESFG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きわめてよく再現することができた。この解析から、一光子・二光子共鳴に参与する励起状態のエネルギー ($\omega_n, \omega_{n'}$) と幅 ($\Gamma_n, \Gamma_{n'}$)、それに遷移双極子モーメントの積 ($\mu_{gn}\mu_{nn'}\mu_{n'g}$) を求めることができた。今回の場合、2つの一光子共鳴状態 (α, β) と3つの二光子共鳴状態 (γ, δ, ϵ) 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。

図2のESFGスペクトルは、一光子共鳴と二光子共鳴の両方の寄与があることと、感受率の絶対値の自乗に比例する量であることで、直観的な理解の難しいデータであると言える。これは、バルクの分子の電子構造が、その吸収スペクトルから簡単に理解できるのと対照的である。界面の分子の電子構造を、バルクの場合と同じように直観的に理解するためには、一光子・二光子共鳴の寄与を分離して、(感受率の自乗でない) リニアなスペクトルを作る必要がある。そのために、式(1)の $\chi^{(2)}$ を、次のような2つのリニアなスペクトルに分解する。

$$f^{\text{one}}(\omega_2) = \sum_{n,n'} |M_{nn'}| \text{Im}[L_n(\omega_2)] \quad (4)$$

$$f^{\text{two}}(\omega_1 + \omega_2) = \sum_{n,n'} |M_{nn'}| \text{Im}[L_{n'}(\omega_1 + \omega_2)] \quad (5)$$

式(4)の $f^{\text{one}}(\omega_2)$ は ω_2 のエネルギー領域の一光子共鳴を、式(5)の $f^{\text{two}}(\omega_1 + \omega_2)$ は $\omega_1 + \omega_2$ のエネルギー領域の二光子共鳴を表す。これらの2つのリニアなスペクトルは、ESFGスペクトルのフィッティング解析から得られたパラメータを用いて計算することが出来る。図3は、そのようにして得られた $f^{\text{one}}(\omega_2)$ と、バルクの吸収スペクトルの濃度依存性の解析から得られたモノマーとダイマーのスペクトルを比較したものである。界面のリニアな一光子共鳴スペクトル $f^{\text{one}}(\omega_2)$ の2つのピーク (α, β) は、ダイマーのスペクトルのHバンド (612 nm) とJバンド (676 nm) に対応していて、界面の主な分子種はダイマーである、ということが明瞭に示されている。

【参考文献】

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

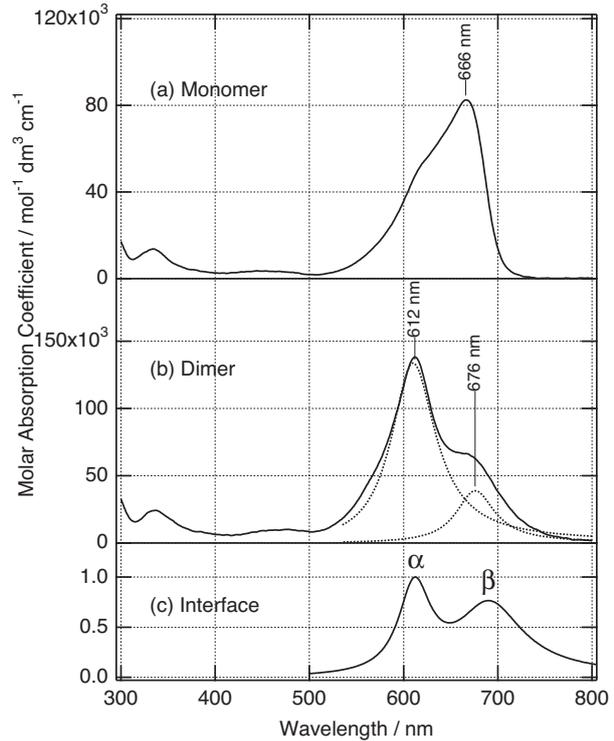


図3. (a), (b) バルク水溶液中のOX750のモノマー (a) とダイマー (b) のモル吸収スペクトル. (b) では、ローレンツ関数を用いたバンド分割によって求めたダイマーのHバンド (612 nm) とJバンド (676 nm) を点線で示した. (c) 一光子共鳴エネルギー領域の界面のリニアなスペクトル ($f^{\text{one}}(\omega_2)$).