

【序】偶数次の非線形レーザー分光は、サブナノメートルオーダーの厚みの界面を選択的にプローブすることのできるユニークな方法として知られている [1-4]. 特に、二次非線形分光の1つである赤外-可視振動和周波分光 (VSFG) は、界面分子の振動スペクトルを与える強力な方法である. 例えば、空気と水の界面には水素結合していない自由な OH 基が存在するということが、VSFG スペクトルによって明瞭に示されている [5]. VSFG は界面の振動分光法として最も良く用いられているが、赤外光を吸収するバルクに挟まれた界面 (いわゆる“埋もれた界面”) には適用できない. また、広帯域での赤外パルスの生成が容易でないため、指紋領域を含む広い波数範囲のスペクトル測定は困難であり、特に溶質分子について情報豊かな振動スペクトルを得ることは未だ難しい. 我々は、界面分子科学の研究をさらに進展させるために、従来の VSFG の欠点を克服する界面選択的二次非線形振動分光を新たに開発した. この方法によって、VSFG では測定不可能だった空気/水および石英ガラス/水界面に吸着した溶質分子の振動スペクトルを測定することに成功し、バルクの水中には見られない水素結合が界面に存在することを見出した.

【方法と結果】我々は一昨年、二次非線形電子和周波分光 (ESFG) を開発し報告した [6]. この方法では、狭帯域の  $\omega_1$  光 (795 nm) と広帯域の  $\omega_2$  光 (540 nm ~ 1.2  $\mu\text{m}$ ) を試料界面の一点に集光し、発生する和周波光  $\omega_1 + \omega_2$  をマルチチャンネル検出する. ESFG スペクトルによって、界面分子の電子構造を知ることができる. 図 1A の界面活性色素分子ローダミン 800 (R800) の、空気/水界面での ESFG スペクトルを図 1B に示す. 380 nm を中心としたバンドは、一光子・二光子二重共鳴による増大を受けている. ここで、 $\omega_1$  光のパルスエネルギーを 36 倍に増大して同じ測定を行うと、図 1C のようなスペクトルが得られる. このスペクトルには、図 1B の ESFG スペクトルには見られない下向きの鋭いピークが現れている. これらのピークは、 $\omega_1$  光の電場についての高次の項によるものであり、図 2A のダイアグラムで表される四次の非線形信号である. 四次の光学過程には、ここに示されるような  $\omega_2 - \omega_1$  の振動共鳴を含むものがあり、これによって、鋭いピークがもたらされている. 四次の信号のフォトンエネルギー  $\omega_1 + \omega_2$  は、図 2B のダイアグラムで表される二次の ESFG と同じであることから、より強い ESFG の信号を局部発振器として、四次信号がヘテロダイン検出されていることになる. この四次の信号が、実際に R800 の振動スペクトルを与えていることを確認するため、図 3A に R800 の粉末の自発ラマンスペクトル、図 3B に ESFG スペクトル (図 1B) を図 1C のスペクトルで割り算したスペクトルを示して比較する. ピーク波数が全体的に良く一致していることから、図 3B

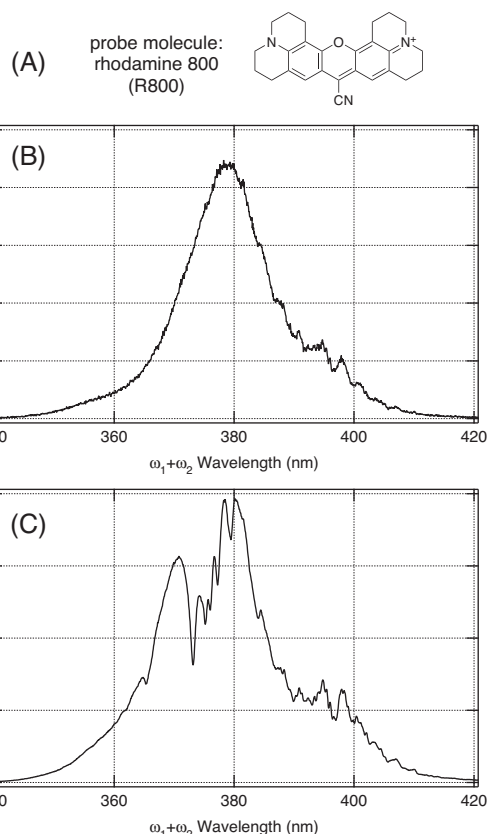


図 1. (A) ローダミン 800 (R800) の構造式. (B), (C) 空気/水界面の R800 の ESFG スペクトル.  $\omega_1$  パルスエネルギーは (B) 0.7  $\mu\text{J}$ , (C) 25  $\mu\text{J}$ .

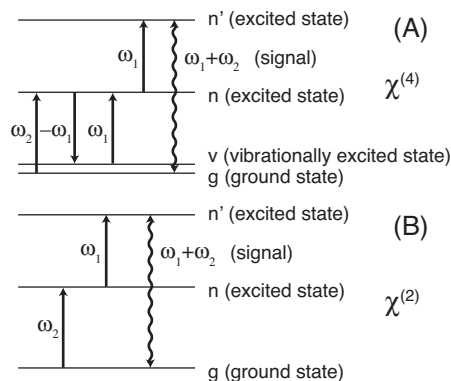


図 2. (A) 四次非線形振動分光と (B) 二次非線形電子和周波分光 (ESFG) のエネルギーダイアグラム.

のスペクトルが確かに R800 の振動スペクトルであることがわかる。偶数次の非線形信号であることから、これは空気/水界面の R800 の振動スペクトルであると言える。

図 3C に、同じ方法で測定した熔融石英ガラス/水界面の R800 の四次振動スペクトルを示す。石英ガラスと水は、いずれもこの波数領域の赤外光を強く吸収するため、VSFG によってこの振動スペクトルを得ることは不可能である。図 3A, B, C のスペクトルを比較すると、 $1650\text{ cm}^{-1}$  以下のピーク波数が極めて良く一致しているのに対して、 $2200\text{ cm}^{-1}$  付近については、界面のスペクトルは粉末よりも明らかに低波数シフトしたバンドを示している。このことは、次の 2 点と整合している。(1)  $1650\text{ cm}^{-1}$  以下のバンドは R800 の環の部分の振動であり、その波数はまわりの環境にあまり依存しないと予想される。(2)  $2200\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に帰属され、 $\text{C}\equiv\text{N}$  基が水素結合受容性を有することから、その波数は環境に敏感であると考えられる。そこで図 4 では、 $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮のバンドを、上記のガラス/水界面、空気/水界面、粉末に、バルクのエタノールと水中のスペクトルも加えて比較する。界面とは逆に、バルクの水とエタノール中では、粉末よりも高波数シフトしている。 $\text{C}\equiv\text{N}$  基と溶媒との水素結合によって  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動の波数シフトがもたらされていると考え、図 4 は、界面とバルクで異なる水素結合が存在することを示唆している。 $\text{C}\equiv\text{N}$  基には 2 つの水素結合受容サイトがあり、三重結合の  $\pi$  電子は  $\pi$  型水素結合を、N 原子の孤立電子対は  $\sigma$  型水素結合を与えることが知られている。ベンゾニトリル-水クラスターの振動分光では、 $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮の低波数シフトを与えるのが  $\pi$  型水素結合、高波数シフトは  $\sigma$  型であると帰属されている [7]。この帰属に従うと、界面では  $\pi$  型水素結合、バルクでは  $\sigma$  型水素結合が優勢であると考えられる。多くのニトリル化合物が、バルクのプロトン供与性溶媒中で  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮の高波数シフトを示すことは良く知られており、実際に水、エタノール中のスペクトルでは高波数シフトが観測された。しかし、これまで気相のクラスターでしか見つけていなかった低波数シフトを示す水素結合体が水の界面で観測されたことは、界面という環境の特異性を端的に表していると言える。

#### 【参考文献】

- [1] K. B. Eisenthal, Chem. Rev. **96**, 1343 (1996).
- [2] P. B. Miranda and Y. R. Shen, J. Phys. Chem. B **103**, 3292 (1999).
- [3] G. L. Richmond, Chem. Rev. **102**, 2693 (2002).
- [4] C. T. Williams and D. A. Beattie, Surf. Sci. **500**, 545 (2002).
- [5] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, Science **264**, 826 (1994).
- [6] S. Yamaguchi and T. Tahara, J. Phys. Chem. B **108**, 19079 (2004).
- [7] S. Ishikawa, T. Ebata, and N. Mikami, J. Chem. Phys. **110**, 9504 (1999).

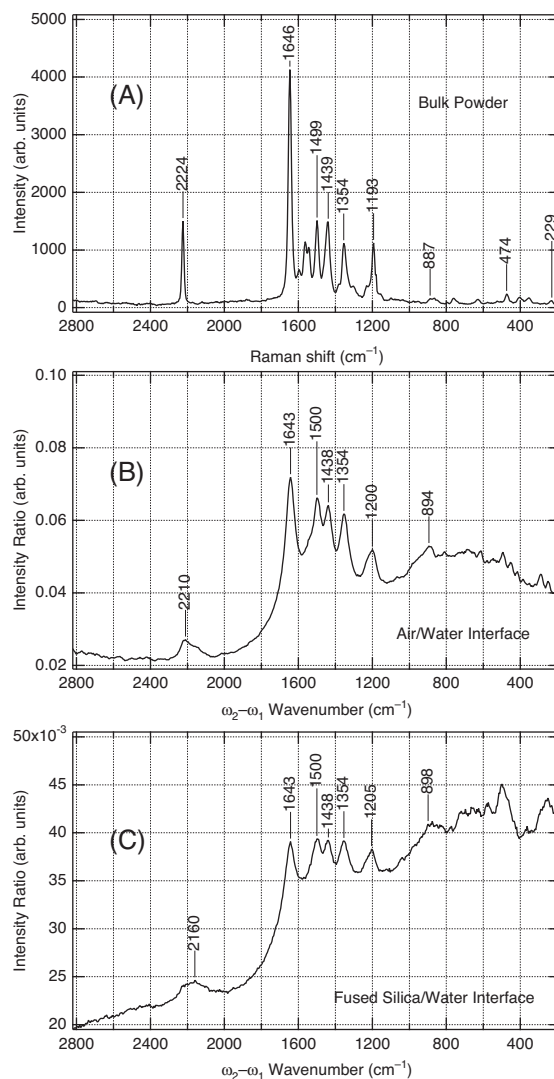


図 3. R800 の、(A) 粉末の自発ラマンスペクトル、(B) 空気/水界面の四次振動スペクトル、(C) 熔融石英ガラス/水界面の四次振動スペクトル。

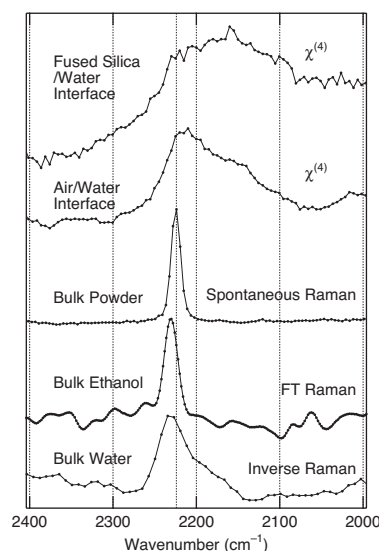


図 4. R800 の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動バンドの環境依存性。