

界面選択的ヘテロダイン検出二次非線形分光法の開発と応用

理化学研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室 山口祥一

界面研究の様々な実験手段の中で、偶数次非線形レーザー分光法は非常にユニークな位置を占めている。この方法の界面選択性は、（電気双極子近似の下で）偶数次の非線形感受率 $\chi^{(2n)}$ が等方的でキラルでないバルクにおいてゼロになるのに対して、界面においてはゼロでない値を取り得る、という原理に基づいている。偶数次非線形分光は大気中で非侵襲的に界面に適用可能であり、界面の電子構造・分子構造の決定に不可欠な情報を与え、界面化学種の帰属や界面の機能の考察にとって極めて有用である。中でも、第二高調波発生（SHG）と赤外可視振動和周波発生（VSFG）は、界面の分光測定に広く利用されている。最近我々は、SHGを遥かに凌ぐ信号雑音比と波長点数で界面電子スペクトルを与える電子和周波発生（ESFG）分光法を報告した [1]。

SHG, VSFG, ESFGの信号強度は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。絶対値の自乗になるのは、発生する信号光の強度をそのまま測定する、いわゆるホモダイン検出のためである。このとき測定にかからない $\chi^{(2)}$ の複素位相は、電子遷移または振動遷移の共鳴と分子配向についての情報を含んでいる。そのうち共鳴については、 $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルからも情報を得ることが出来るが、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の情報はより詳細で精密なスペクトル解析を可能にする。分子配向については、さらに $\chi^{(2)}$ の複素位相の重要性が増す。 $|\chi^{(2)}|^2$ の測定だけから分子の上下の向きを判定することは不可能で、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定が必須なのである。界面において分子が上下どちらを向いているかということは、界面の化学的機能を決定する重要な因子であるが、その情報は通常のSHG, VSFG, ESFGでは得ることができない。

最近我々は、界面分子の向きを一目瞭然に示す $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルを与える、ヘテロダイン検出のESFG（HD-ESFG）とVSFG（HD-VSFG）を新たに開発し、空気／ガラス界面や空気／水界面の分子配向測定に応用した [2,3]。本稿では、HD-VSFGの測定原理を解説して、その気液界面の水分子の配向決定への応用を紹介する。

図1はHD-VSFGの装置図である。挟帯域可視光の ω_1 パルス（中心波長795 nm, 波数幅20 cm^{-1} ）と広帯域赤外光（中心波数3200 cm^{-1} , 波数幅500 cm^{-1} ）の ω_2 パルスが試料界面に照射されるまでは、通常ホモダイン検出のマルチプレックスVSFGと同じである。試料界面で発生した和周波光 $\omega_1 + \omega_2$ パルスと、界面で反射された ω_1 , ω_2 パルスは、共通の凹面鏡によってGaAs(110)表面上の一点に集光される。このGaAs表面でも和周波光が発生する。試料界面で発生した $\omega_1 + \omega_2$ パルスは、試料と凹面鏡の間に置かれた1 mmの石英基板を透過するために、反射された ω_1 , ω_2 パルスよりも時間的に1.7 ps遅れる。そのため、試料からの $\omega_1 + \omega_2$ パルスは、GaAsからの $\omega_1 + \omega_2$ パルスよりも1.7 ps遅れる。

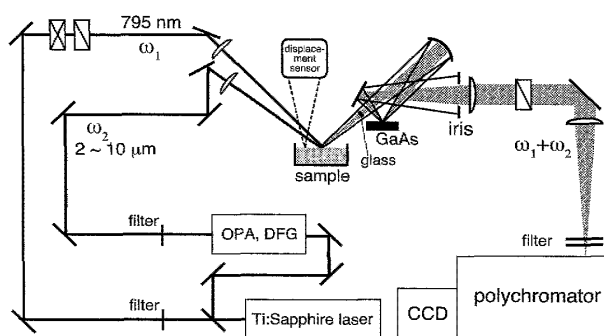


図1. ヘテロダイン検出振動和周波発生分光（HD-VSFG）の装置図。

このときの和周波光の時間領域の全電場 $E_{\text{total}}(t)$ は次のように表される.

$$E_{\text{total}}(t) = E_{\text{sample}}(t-T) + E_{\text{GaAs}}(t) \quad (1)$$

$E_{\text{sample}}(t)$ と $E_{\text{GaAs}}(t)$ はそれぞれ試料と GaAs からの $\omega_1 + \omega_2$ パルスの電場で, T は 2 つの $\omega_1 + \omega_2$ パルスの時間差で今の場合 1.7 ps である. 和周波光は, ポリクロメータで分散され, CCD で分光検出される. 試料として界面活性剤 SDS (sodium dodecyl sulfate) の水溶液の気液界面を用いて, 実際に得られたスペクトルを図 2(a) の上に示す. 横軸は ω_2 パルスの波数である. 試料を, 参照の z-cut 水晶基板に置き換えて得られたスペクトルを同図の下に示す. スペクトルは, 式(1)をフーリエ変換した周波数領域の全電場 $\tilde{E}_{\text{total}}(\omega)$ の絶対値の自乗である (周波数領域の電場はチルダを付けて表す).

$$|\tilde{E}_{\text{total}}|^2 = |\tilde{E}_{\text{sample}}|^2 + |\tilde{E}_{\text{GaAs}}|^2 + \tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T) + \tilde{E}_{\text{sample}}^* \tilde{E}_{\text{GaAs}} \exp(-i\omega T) \quad (2)$$

式(2)の右辺には4つの項が含まれているが, ヘテロダイン検出にはサンプルからの和周波電場 $\tilde{E}_{\text{sample}}$ に比例する第3項のみが必要である. 第3項のみを取り出すには, フーリエ解析を利用する. 図 2(b) は, (a) のスペクトルを IFFT して得られた時間領域のインターフェログラムの実部である. 虚部も同形の包絡線を有している. 図 2(b) に見られる, -1.7 ps, 0 ps, +1.7 ps の3つのピークは, それぞれ $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(-i\omega T)$, $|\tilde{E}_{\text{sample}}|^2 + |\tilde{E}_{\text{GaAs}}|^2$, $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ に由来している. 従って第3項のみを取り出すには, 同図に示したフィルター関数をインターフェログラムにかけた後, FFT して周波数領域に戻せばよい. 図 2(c) の上は, そのようにして得られた $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ の複素スペクトルである. 試料を, 参照の z-cut 水晶基板に置き換えたときの $\tilde{E}_{\text{quartz}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ の複素スペクトルを同図の下に示す. $\tilde{E}_{\text{quartz}}$ と $\tilde{E}_{\text{GaAs}}$ はそれぞれ水晶と GaAs からの $\omega_1 + \omega_2$ パルスの電場である ($\tilde{E}_{\text{GaAs}}$ と $\tilde{E}_{\text{GaAs}}'$ の違いは試料と水晶の反射率の違いによる). $\tilde{E}_{\text{sample}}$ は $i\chi_{\text{sample}}^{(2)}$ に比例し, $\tilde{E}_{\text{quartz}}$ は $\chi_{\text{quartz}}^{(2)}$ に比例する ($\chi_{\text{sample}}^{(2)}$, $\chi_{\text{quartz}}^{(2)}$ はそれぞれ試料界面と水晶表面の二次非線形感受率). 今の場合, 水晶は電子振動非共鳴でかつ正の x 軸方向が同定されていて, $\chi_{\text{quartz}}^{(2)}$ は正の実定数となる. 従って, 図 2(c) の上のスペクトル ($\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$) を下のそれ ($\tilde{E}_{\text{quartz}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$) で規格化して, さらに虚数単位 i で割ることによって, 試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得ることが出来る.

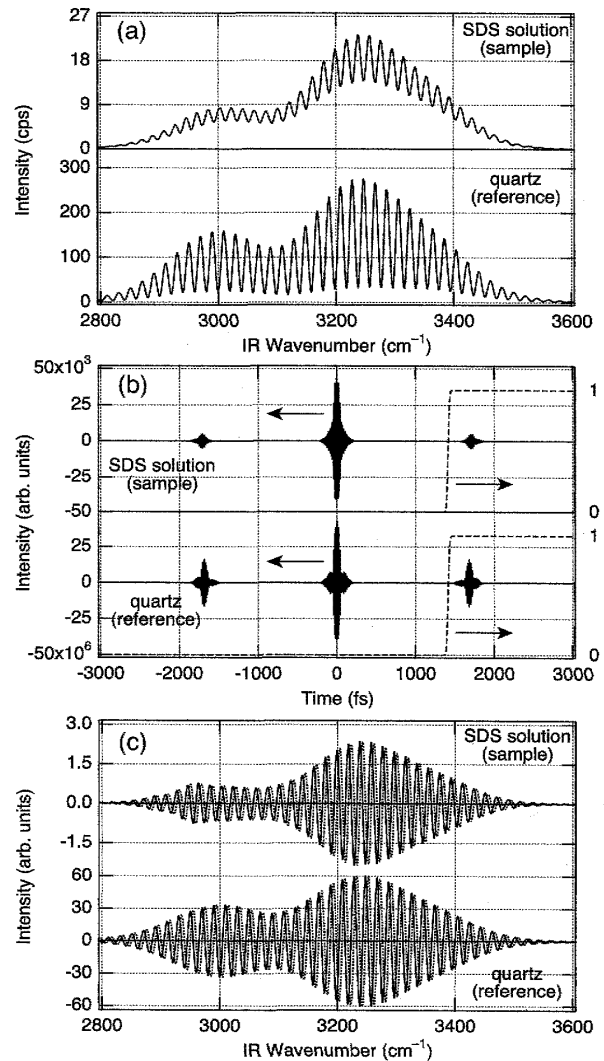


図 2.(a)SDS 水溶液の気液界面 (上) と水晶表面 (下) の HD-VSFG スペクトル. (b)(a) のスペクトルを IFFT して得られた時間領域のインターフェログラムの実部. 点線はフィルター関数. (c)(b) のインターフェログラムにフィルター関数をかけた後 FFT して得られた周波数領域のインターフェログラム. 実線は実部で点線は虚部.

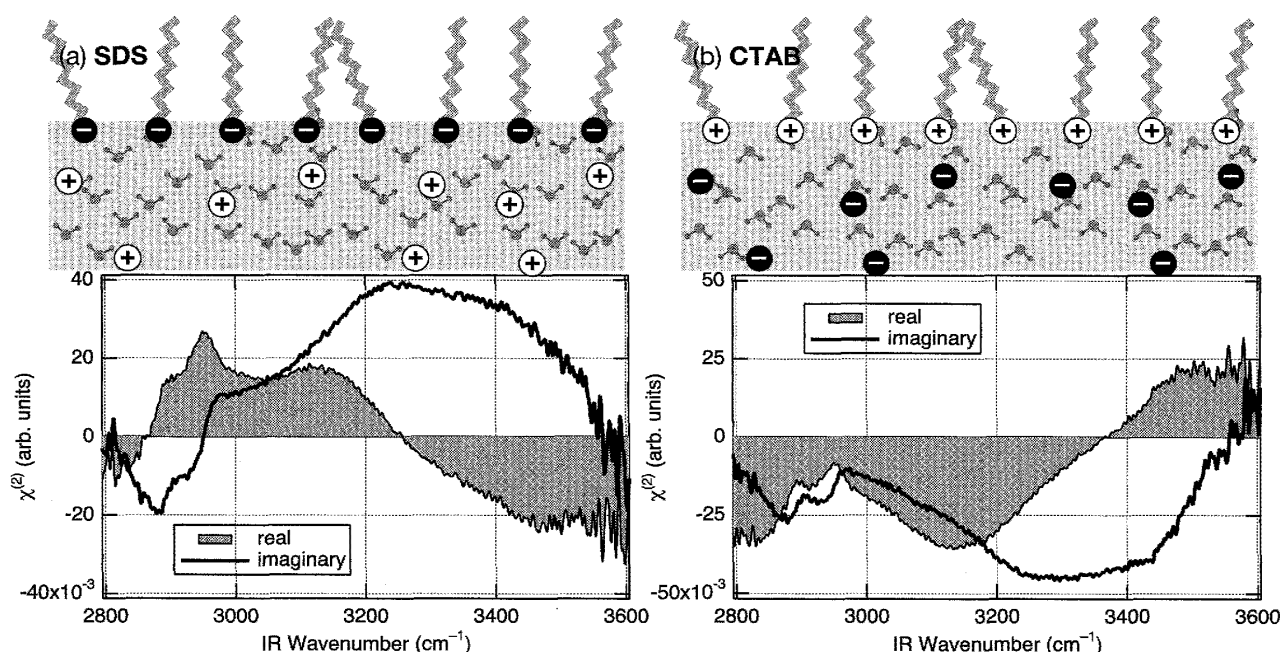


図3. (a)SDS と(b)CTAB の水溶液の気液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトル. 太線は虚部で、陰を付けた細線は実部. 上部には、界面活性剤とそのカウンターイオンの作る電気二重層と、その中の水分子の配向の模式図を示した. 界面活性剤の親水基の電荷は、SDS は負、CTAB は正.

図3(a)は、そのようにして得られたSDS水溶液の気液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルである. $\omega_1 + \omega_2$, ω_1 , ω_2 パルスは、それぞれs-, s-, p-偏光であり、この場合波数3000 - 3600 cm^{-1} の領域には、水素結合した水のOH対称伸縮振動のバンドが現れる. このバンドの虚部が正であることは、 $\chi^{(2)}$ スペクトルに寄与している水分子は水素原子を上、酸素原子を下に向けて配向していることを意味する. また、2900 cm^{-1} 付近のバンドは、主にSDSの疎水基末端のメチル基の対称伸縮振動によるものである. このバンドの虚部が負であることは、末端のメチル基が上向きに配向していることを意味する. 図3(b)は、同様にして得られたCTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) 水溶液の気液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルである. 2900 cm^{-1} 付近のバンドは、SDSの場合と同じく、虚部が負となっている. これは、CTABのcetyl trimethyl ammoniumとSDSのdodecyl sulfateが気液界面に同じように吸着していることを示している. CTAB水溶液のOH対称伸縮振動のバンドの虚部が負であることは、SDSの場合とは逆に、水分子が水素原子を下、酸素原子を上に向けて配向していることを意味する. 図3の模式図のように、気液界面のCTABの電気二重層は、上が正、下が負であり、SDSは逆である. 水分子の永久双極子は水素側が正、酸素側が負なので、 $\chi^{(2)}$ スペクトルの符号から結論される水の配向は、電気二重層の電場の向きと整合している. すなわち、 $\chi^{(2)}$ スペクトルに寄与している水は、電気二重層の中で配向した水である. 図3のスペクトルは、分子の向きを決定出来るヘテロダイン検出二次非線形分光の特長を端的に表している.

参考文献

- [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, *Laser Photonics Rev.* **2** (2008) 74, and references therein.
- [2] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101102.
- [3] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 204704.