新しい界面選択的な偶数次非線形分光

Novel Interface-Selective Even-Order Nonlinear Spectroscopy

山口祥一，二本柳聡史，田原太平

Shoichi YAMAGUCHI, Satoshi NIHONYANAGI, and Tahei TAHARA

New interface-selective second- ($\chi^{(2)}$) and fourth-order ($\chi^{(4)}$) nonlinear spectroscopic techniques have been developed. $\chi^{(2)}$ electronic sum frequency generation (ESFG) spectroscopy enables us to obtain interfacial electronic spectra with an unprecedented high signal-to-noise ratio and dense wavelength data points. Heterodyne-detected ESFG (HD-ESFG) spectroscopy allows us to acquire complex electronic $\chi^{(2)}$ spectra of interfacial solute molecules, and heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy enables us to obtain complex vibrational $\chi^{(2)}$ spectra of interfacial solvent and solute molecules. The complex $\chi^{(2)}$ spectra can directly indicate "up" versus "down" alignment of interfacial molecules. Frequency-domain $\chi^{(4)}$ Raman spectroscopy provides vibrational spectra of "buried" interfaces for a very wide wavenumber range covering the whole fingerprint region.

1. はじめに

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 $\chi^{(2n)}$ (n は正の整数)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¹⁾。偶数次非線形分光で観測にかかるのは、分子がある配向性を有する界面領域であって、例えば液体界面の場合はその厚みは単分子～数分子層程度であると理論的・実験的に見積もられている^{2,3)}。このため、界面を挟むバルク相が等方的であるという条件の下で、偶数次非線形分光は分子レベルの界面選択性という強力な利点を有する。また、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。このような特長を備えた方法は他に例がなく、中でも第二高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) と赤外可視振動和周波発生 (Vibrational Sum Frequency Generation, VSFG) は、それぞれ界面の電子スペクトルと振動スペクトルの測定に広く利用されている⁴⁻⁷⁾。SHG分光では、挟帯域可視光 (ω_0) パルスを試料界面に照射して、その波長を掃引しながら第二高調波 ($2\omega_0$) をシングルチャンネル検出することによって、SHGスペクトルを得る⁸⁾。第二高調波は界面分子種の電子励起状態に共鳴するとその強度が増大するので、SHGスペクトルは界面の電子スペクトル

理化学研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室 (〒351-0198 和光市広沢 2-1)
Corresponding author : Dr. Tahei Tahara,
Molecular Spectroscopy Laboratory,
Advance Science Institute, RIKEN, 2-1
Hirosawa, Wako 351-0198, Japan

ルとなる．VSFG分光では、挟帯域可視光 (ω_1) パルスと赤外光 (ω_2) パルスを試料界面に照射する．赤外光を挟帯域としてその波数を掃引しながら両パルスの和周波 ($\omega_1 + \omega_2$) をシングルチャンネル検出するか、あるいは広帯域赤外光を用いて和周波信号光を一度にマルチチャンネル検出することによって (マルチプレックス測定と呼ぶ)、VSFGスペクトルを得る⁹⁾．赤外光の波数が界面分子種の振動準位のエネルギーに一致すると、和周波光は共鳴増大を受けるため、VSFGスペクトルは界面の振動スペクトルとなる．

これまで、SHGとVSFGは界面選択的非線形分光法として発展を遂げて来たが、いくつかの技術的問題があった．まずSHG分光については、VSFGで実現されているマルチプレックス測定がSHGでは困難なため、高精度の界面電子スペクトルを得ることが不可能であった．またSHGとVSFGについては、ホモダイン検出のために $\chi^{(2)}$ の複素位相の情報が失われてしまうという問題があった．VSFG特有の問題としては、バルクの赤外吸収のために“埋もれた界面”への適用が難しいという問題があった．

我々は、これらの技術的問題を解決する新しい界面選択的偶数次非線形分光の開発とその応用に取り組んでいる．本稿では、まず第2節において、界面電子スペクトル測定をマルチプレックス化した電子和周波発生 (Electronic Sum Frequency Generation, ESFG) 分光¹⁰⁻¹⁴⁾を紹介する．第3節では、ESFGにおいて $\chi^{(2)}$ の複素位相の取得を実現するヘテロダイン検出電子和周波発生 (Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation, HD-ESFG) 分光¹⁵⁾について述べる．第4節では、界面振動スペクトル測定における $\chi^{(2)}$ の複素位相の喪失の問題を解決するヘテロダイン検出のVSFG (Heterodyne-Detected VSFG, HD-VSFG) 分

光¹⁶⁾について説明する．第5節では、VSFGの埋もれた界面への適用不可能の問題を解決する四次非線形 ($\chi^{(4)}$) ラマン分光^{3,17)}を紹介する．

2. ホモダイン検出ESFG

これまでのSHG分光法では、試料に角周波数 ω_0 の単色のレーザー光を照射して、界面にのみ誘起される $2\omega_0$ の二次非線形分極に由来する信号光を検出する．Fig. 1 (a)に対応するエネルギーダイアグラムを示す．このとき ω_0 を掃引すると、 ω_0 あるいは $2\omega_0$ が界面分子の電子遷移に共鳴したときSHG光強度が増大するので、信号強度を ω_0 あるいは $2\omega_0$ に対してプロットすることで界面の電子スペクトルを得ることができる．SHGスペクトルの典型例として、Y. R. Shenのグループが最初に報告した単分子膜のスペクトルをFig. 1 (b)に示す¹⁸⁾．この ω_0 の掃引によるSHGスペクトル測定は、界面選択的な電子スペクトルを二次非線形分光で原理的に測定できるということを示した点できわめて高い意義をもつが、実際の測定はレーザーの不安定性や試料の経時変化の影響を受けやすく、また現実的な測定時間で得られる波長データ点はせいぜい数十点程度にとどまってしまうため、質の高い電子スペクトル、例えば通常の紫外可視吸収スペクトルと同程度の質を有する界面の電子スペクトルを得ることは不可能であった．

我々は、一波長のレーザー光を用いたSHG光を観測するのではなく、異なる二波長のレーザー光の和周波 (SFG) を観測することによって、界面分子のスペクトル測定の容易さと精度を飛躍的に向上させることに成功した^{10,11)}．(電子スペクトルを測定するためのSFG測定という意味でこれをESFGと呼ぶ．) Fig. 1 (c)にESFGのエネルギーダイアグラムを示す．この方法では、試料界面に比較的単色性の良いフェムト秒

パルス (ω_1 光; 中心波長795 nm, スペクトル幅160 cm^{-1}) とときわめて広い波長帯域をもつ白色フェムト秒パルス (ω_2 光; 波長540 ~ 1200 nm) を同時に照射し, いろいろな波長で発生する $\omega_1 + \omega_2$ の和周波信号光を分光器とCCDを用いて一度にマルチチャンネル検出する. レーザー波長を掃引することなく一度にスペクトルを得ることが可能なため, SHGとは比較にならないほど質の高い界面電子スペクトルを, 数分程度という極めて短い測定時間で得ることができる. また, 和周波発生も, 第二高調波発生と同様に二次非線形光学過程であるから, 界面選択性は保証される.

ESFGを用いた電子スペクトルの測定例として, 石英ガラス基板上にスピコートした単分子層以下のクマリン314 (C314) 膜試料のESFGスペクトルをFig. 1 (d)に示す. 横軸は和周波 $\omega_1 + \omega_2$ に対応する波長で, 縦軸は標準試料の水晶から得られた信号を用いて規格化した二次非線形感受率の絶対値の自乗 $|x^{(2)}|^2$ である. Fig. 1の(b)と(d)を比較すれば明らかなように, ESFG法では, 従来のSHG法では得ることのできない, 高い信号雑音比と密な波長データ点数をもつ電子スペクトルを得ることができる. このESFGスペクトルで観測されている波長430 nmのピークは, C314の最低励起一重項 (S_1) 状態への電子遷移に帰属される. C314の場合は, Fig. 1 (c)のESFGダイアグラムの二光子共鳴励起状態eが S_1 状態に対応し, ω_1 あるいは ω_2 のみによる一光子遷移は非共鳴なため(二光子共鳴・一光子非共鳴条件), $\omega_1 + \omega_2$ に対してプロットした界面のESFGスペクトルは, バルクの紫外可視スペクトルと直接比較することができる電子スペクトルとなる. 実際に同じ試料の紫外可視吸収スペクトルをESFGスペクトルと比較した結果, 両スペクトルのピーク波長は一致した.

Fig. 1. (a) SHGのエネルギーダイアグラム. (b) 石英ガラス基板上のローダミン6G薄膜のSHGスペクトル. 文献18)より許可を得て転載. Copyright 1982 by the American Physical Society. (c) ESFGのエネルギーダイアグラム. (d) 石英ガラス基板上にスピコートされたC314薄膜のESFGスペクトル. C314の表面密度は1 nm^2 あたり0.5個. 挿入図はC314の構造式.

Fig. 2. (a) 空気／水界面の C338 の ESFG スペクトル．入射・出射光全て p-偏光．C338 のバルク濃度は 6 μM ．挿入図は C338 の構造式．(b) ヘキサン中及び水中の C338 の紫外可視吸収スペクトル．

Fig. 2 (a)は、空気／水界面におけるクマリン338(C338)のESFGスペクトルである．クマリン色素は、溶媒の極性によって電子スペクトルのピーク位置が移動する、いわゆる溶媒和発色 (solvatochromism) という現象を呈する分子である．この現象は、分子の電子状態のエネルギーの安定化の度合いが溶媒和する溶媒の極性の違いに強く依存し、結果として、電子遷移のエネルギーが溶媒の極性を反映して大きく変わるために起きる¹⁹⁾．逆に言うと、溶媒和発色から、溶質分子の周囲の環境の極性についての知見を得ることができる．従って、Fig. 2 (a) のC338のESFGスペクトルは、空気／水界

面においてC338が実効的にどのような極性を感じているか（あるいはどのように溶媒和されているか）を端的に反映している．バルク溶媒中のC338の紫外可視吸収スペクトル (Fig. 2 (b)) をみると、極性の高い水溶液中の吸収スペクトルのピークは最も低エネルギー側に現れており、逆に、無極性のヘキサン溶液中のピークは最も高エネルギー側に現れている．空気／水界面のC338のESFGスペクトルをこれら溶液の吸収スペクトルと比較すると、ESFGのピーク波長はちょうど水溶液とヘキサン溶液の中間に位置することが分かる．つまり、空気／水界面でC338は実効的に極性溶媒と無極性溶媒の“ほぼ中間”の極性を感じているといえることができる．このことは、空気／水界面はあたかも水と空気が半々でC338を取り囲むような環境であることと対応しており、ESFGはこの直観的な空気／水界面の描像に対する分光学的な裏付けを与えている．さらに様々なクマリン分子のESFGスペクトルを空気／水界面で測定して詳細に調べると、実はそれぞれの分子によって、同じ空気／水界面においても実効的に感じている極性は大きく異なり、バルクとは全く異なる界面の興味深い性質が明らかになっている¹³⁾．さらに、我々は、ここに述べた定常状態のESFG測定に加えて、フェムト秒時間分解ESFG測定を行い、界面の超高速分子ダイナミクスを電子スペクトルの変化として追跡することが可能であることを示している^{20,21)}．

3. ヘテロダイン検出ESFG (HD-ESFG)

前節に述べた通り、SHG, 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できるものの, $\chi^{(2)}$ の複素位相, すなわち実部と虚部が測定できればより詳細で精密なスペクトル解析が可能となる. 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あり, $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定が必須である. 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や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HD-ESFGを新たに開発し, 空気/ガラス界面の色素分子の配向決定に応用した¹⁵⁾. ここでは, HD-ESFGの測定原理を解説して, 界面分子の配向決定について説明する.

Fig. 3 (a)はHD-ESFG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, スペクトル幅 160 cm^{-1}) と広帯域白色光 (波長540 ~ 1200 nm) の ω_2 パルスが試料界面に照射されるまでは, 通常のホモダイン検出のESFGと同じである. さらにHD-ESFGでは, 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 パルスが, 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 $\omega_1 + \omega_2$ パルスと反射された ω_1 , ω_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. このとき, 波長350 ~ 470 nm の $\omega_1 + \omega_2$ パルスは, 石英基板内での群速度が ω_1 , ω_2 パルスよりも遅いため, 時間的に170 fs遅れる (ω_1 , ω_2 パルスの群速度の差はそれほど大きくないためGaAs表面でも両パルスは時間的に重なっている). 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170 fs遅れる. このと

Fig. 3. (a) HD-ESFG の装置図. (b) 空気/石英ガラス界面の PNA (上) と水晶表面 (下) の HD-ESFG スペクトル. (c) (b)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 (実線) とフィルター関数 (点線). (d) (c)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の実部 (実線) と虚部 (点線). 文献 15) (Yamaguchi, and Tahara, J. Chem. Phys. Vol. 129, 101102 (2008)) より許可を得て転載. Copyright 2008, American Institute of Physics.

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.

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

$E_{\text{sample}}(t)$ と $E_{\text{GaAs}}(t)$ はそれぞれ試料と GaAs からの $\omega_1 + \omega_2$ パルスの電場であり, T は2つの $\omega_1 + \omega_2$ パルスの時間差で今の場合 170 fs 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.

試料として石英ガラス基板上にスピノコートした単分子層以下のパラニトロアニリン (PNA) 薄膜を用いて, 実際に得られたスペクトルを Fig. 3 (b) の上に示す. 横軸は $\omega_1 + \omega_2$ パルスの波長である. 試料を, 参照の y-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, 全電場の式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).

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

この式の右辺には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. Fig. 3 (c) は, (b) 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. Fig. 3 (c) に見られる, -170 fs, 0 ps, +170 fs の3つのピーク

Fig. 4. 空気/石英ガラス界面の(a) PNA と(b) DEPNA の複素 $\chi^{(2)}$ スペクトル. 太線は虚部で, 陰を付けた細線は実部. 入射・出射光全て p-偏光. 文献 15) (Yamaguchi, and Tahara, J. Chem. Phys. Vol. 129, 101102 (2008)) より許可を得て転載. Copyright 2008, American Institute of Physics.

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. Fig. 3 (d)の上は, こうして得られた $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ の複素スペクトルである. 試料を, 参照の y-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)¹⁵⁾. 今の場合, 水晶は電子非共鳴でかつ正のx軸方向が同定されているので, この測定で得られた $\chi_{\text{quartz}}^{(2)}$ は正の実定数である. 従って, Fig. 3 (d)

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できる.

Fig. 4 (a)は, そのようにして得られた空気/石英ガラス界面のPNAの $\chi^{(2)}$ スペクトルである. $\omega_1 + \omega_2$, ω_1 , ω_2 パルスは全てp-偏光である. 波長380 nm付近のバンドは, PNAの S_1 状態への電子遷移に帰属される. 虚部は吸収型, 実部は分散型のバンド形を与えていることは, 一光子非共鳴・二光子共鳴の実験条件と整合している. Fig. 4 (b)は, 全く同じようにして得られた空気/石英ガラス界面のジエチルパラニトロアニリン (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルである. 波長410 nm付近のバンドはDEPNAの S_1 状態への電子遷移に帰属され, 虚部は吸収型, 実部は分散型のバンド形を与えている点はPNAと同じであるが, DEPNAは虚部も実部も符号がPNAと逆である. このように, 構造がわずかしきかわらない2種類の分子が同じ空気/石英ガラス界面において, 互いに反対の符号の $\chi^{(2)}$ スペクトルを示すのは, 配向

Fig. 5. (a) 空気/石英ガラス界面のPNA (上) と DEPNA (下) の偏光 SHG データ. 丸は実験データで, 実線はフィッティング曲線. 横軸の入射光 (795 nm) の偏光角は 0° は p-偏光, 90° は s-偏光. 縦軸は SHG 光の強度で, 偏光角は 45° . (b) 空気/石英ガラス界面の PNA と DEPNA の配向の模式図.

が逆になっているためである。入射・出射光全てがp-偏光の場合、 $\chi^{(2)}$ （正確には入射角や屈折率などの寄与も含めたeffective $\chi^{(2)}$ ）は、PNAまたはDEPNAの電子共鳴超分極率 β_{zzz} （分子座標z軸は電子遷移双極子モーメントに平行でニトロ基側を負方向とする）を用いて次のように表される。

$$\chi^{(2)} = a \left(\frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} - b \right) \langle \cos \theta \rangle \beta_{zzz}$$

ここで、 θ は空気／石英ガラス界面法線（実験室座標Z軸）と分子座標z軸のなす角、ブラケットはアンサンブル平均を表し、 a と b は正の実定数である。Fig. 5 (a)に示す偏光SHGのデータを解析することによって、

$\left(\frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} - b \right)$ の値はPNAとDEPNA薄膜で共

に負であることが分かった¹⁵⁾。また、 β_{zzz} の虚部はPNAとDEPNAで共に正であることを、量子化学計算によって確認した¹⁵⁾。従って、 $\chi^{(2)}$ の虚部が正であるFig. 4 (a)のスペクトルはPNA薄膜で $\langle \cos \theta \rangle$ が負であり、

逆のFig. 4 (b)はDEPNA薄膜で $\langle \cos \theta \rangle$ が正であることを意味している。Fig. 5 (b)に示すように、 $\langle \cos \theta \rangle$ の符号は分子の配向を表す。

すなわち、PNAは“下向き”、DEPNAは“上向き”に配向している。PNAではアミノ基とガラスの表面水酸基の水素結合が最も有効に働いて下向きの配向が実現しているのに対し、DEPNAでは疎水的なジエチルアミノ基よりもニトロ基の方がガラス表面との親和性が強いために上向きに配向すると考えられる。HD-ESFGは、分子の配向という最も基本的な界面の構造に対して、スペ

クトルの符号という極めて明瞭なデータによって答えを与える優れた分光法であると言える。

4. ヘテロダイン検出VSFG (HD-VSFG)

通常のVSFGもホモダイン検出のため、その信号強度は $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。最近我々は、振動共鳴 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルを与えるHD-VSFGを新たに開発し、空気／水界面の水分子の配向決定に応用した¹⁶⁾。HD-VSFGの測定原理は、前節のHD-ESFGと同じである。Fig. 6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。これ以降はHD-ESFGと基本的に同じであるが、1つの相違点は、試料界面で発生した $\omega_1 + \omega_2$ パルスのみが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、ということである。HD-ESFGの場合よりも10倍大きな時間差を設けているのは、より高い波数分解能をもって測定されるVSFGスペクトルは、時間領域のインターフェログラムに現れる時間原点のホモダイン成分がより広い時間幅を有するので、ヘテロダイン成分を明確に分離する必要があるためで

Fig. 6. HD-VSFG の装置図

ある。

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 Fig. 7 (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。Fig. 7 (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。Fig. 7 (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

$\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(-i\omega T)$, $|\tilde{E}_{\text{sample}}|^2 + |\tilde{E}_{\text{GaAs}}|^2$ (ホモダイン成分), $\tilde{E}_{\text{sample}} \tilde{E}_{\text{GaAs}}^* \exp(i\omega T)$ (ヘテロダイン成分) に由来している。ヘテロダイン成分のみを取り出すために、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す。

Fig. 7 (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。Fig. 7 (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できる。

Fig. 8 (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 $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ 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

Fig. 7. (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 (実線) とフィルター関数 (点線). (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の実部 (実線) と虚部 (点線). 文献 16) (Nihonyanagi, Yamaguchi, and Tahara, J. Chem. Phys. Vol. 130, 204704 (2009)) より許可を得て転載. Copyright 2009, American Institute of Physics.

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．Fig. 8 (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．Fig. 8の模式図のように、気液界面のCTABの電気二重層の電荷は、上が正、下が負であり、SDSの場合はその逆である．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ことが分かる．Fig. 8のスペクトルは、分子の向きを決定できるHD-VSFGの特長を端的に表していると同時に、界面の水の構造を議論する上で他の方法では得られない貴重な情報を与えている．

Fig. 8. (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． $\omega_1 + \omega_2$, ω_1 , ω_2 パルスはそれぞれ s-, s-, p-偏光．下部には、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．文献 16) (Nihonyanagi, Yamaguchi, and Tahara, J. Chem. Phys. Vol. 130, 204704 (2009)) より許可を得て転載．Copyright 2009, American Institute of Physics.

5. 四次非線形 ($\chi^{(4)}$) ラマン

VSFGを埋もれた界面に適用しようとする場合、 ω_2 赤外光がバルク相に吸収されて界面に到達できない、ということが問題となる。つまり、ほとんどの液体や固体は赤外領域に吸収を持つので、液液または固液界面の振動スペクトル測定にVSFGを利用できない場合が多々ある。この問題点を克服する新しい方法として、我々は周波数領域の四次非線形 ($\chi^{(4)}$) ラマン分光法を開発した^{3,17)}。Fig. 9 (a)に $\chi^{(4)}$ ラマン分光のエネルギーダイアグラムを示す。初めの ω_2 と $-\omega_1$ の矢印はストークスラマン遷移に対応し、続く ω_1 , ω_1 , $\omega_1+\omega_2$ の矢印はアンチストークスハイパーラマン遷移に対応している。従って $\chi^{(4)}$ ラマンで観測されるのは、ラマン活性かつハイパーラマン活性な振動である。Fig. 9 (b)に $\chi^{(4)}$ ラマンの実験配置を示す。この実験配置は、ホモダイン検出ESFGとほぼ同一であるが、 $\chi^{(4)}$ ラマンでは試料に照射する ω_1 光（中心波長795 nm）のスペクトル

(a) Energy Diagram

(b) Experimental Setup

Fig. 9. $\chi^{(4)}$ ラマンの(a) エネルギーダイアグラムと(b) 実験配置図。

幅を干渉フィルターによって 20 cm^{-1} まで狭帯域化してある。 ω_2 はESFGの場合と同じく広帯域可視・近赤外光（波長 $540 \sim 1200\text{ nm}$ ）である。 ω_1 と ω_2 の差が界面分子の振動準位に共鳴すると、四次非線形信号が強くなるので、得られた信号光強度を ω_1 と ω_2 の差の周波数に対してプロットすれば界面分子の振動スペクトルが得られる。 $\chi^{(4)}$ ラマンがVSFGよりも埋もれた界面の研究に適しているのは、これが可視・近赤外光だけを用いるからである。実際バルク試料には、赤外光の透過率は非常に低くても、可視・近赤外領域の光に対してはある程度高い透過率を持つものが多い。ある波長の可視・近赤外光さえ界面に到達すれば、埋

Fig. 10. 空気／水界面の R800 の和周波信号光のスペクトル。 ω_1 パルスエネルギーは、(a) $0.7\text{ }\mu\text{J}$, (b) $25\text{ }\mu\text{J}$. 全ての入射光と信号光は p-偏光. 文献 17) (Yamaguchi and Tahara, " $\chi^{(4)}$ Raman Spectroscopy for Buried Water Interfaces", Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 46, 7609 (2007)) より許可を得て転載. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

もれた界面を $\chi^{(4)}$ ラマンで研究することが原理的には可能となる．また、 ω_2 が可視・近赤外の広帯域光であるため、全振動基本音がカバーされるほど測定波数範囲を広くとることができる．

Fig. 10 (a)は、 ω_1 パルスエネルギーを $0.7 \mu\text{J}$ としたときの空気／水界面のローダミン800 (R800) の電子和周波信号光のスペクトルである．このときの信号強度 I_a は次の式で表される．

$$I_a \propto |\chi^{(2)} E_1 E_2|^2$$

ここで E_1 と E_2 は ω_1 と ω_2 パルスの電場である．同じ試料について、 ω_1 パルスエネルギーを36倍増大して $25 \mu\text{J}$ としたときの電子和周波信号光スペクトルをFig. 10 (b)に示す．このとき信号光強度は比例的に増大するだけでなく、波長380 nmから365 nmにかけて鋭い下向きのピークが見られるようになる．これはFig. 9 (a)のエネルギーダイアグラムの $\omega_2 - \omega_1 + \omega_1 + \omega_1 = \omega_1 + \omega_2$ の四次非線形信号が、和周波 $\omega_1 + \omega_2$ の二次非線形信号に重なって現れているためである．このときの信号強度 I_b は次式で表される．

$$I_b \propto |\chi^{(2)} E_1' E_2 + \chi^{(4)} E_1' E_1' E_1' E_2|^2$$

E_1' はパルスエネルギーの増大された ω_1 の電場である．右辺第二項は、大きな E_1' によって現れた高次項である．この式から分かるように、和周波光を局部発振器として、 $\chi^{(4)}$ の信号がヘテロダイン検出されている．実際、 I_a を I_b で割り $\chi^{(4)}$ の二次以上の項を無視すると、

Fig. 11. (a) 空気／水界面と(b) 石英ガラス／水界面のR800のヘテロダイン検出の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトル．(a)のスペクトルは、図5(a)の和周波スペクトルを(b)のそれで割ることによって得られた．(b)の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトルも同様に得られた．(c) R800 粉末の自発ラマンスペクトル．励起波長は514.5 nm．文献 17) (Yamaguchi and Tahara, " $\chi^{(4)}$ Raman Spectroscopy for Buried Water Interfaces", Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 46, 7609 (2007)) より許可を得て転載．Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

$$\frac{I_a}{I_b} = \left| \frac{E_1}{E'_1} \right|^2 \left(1 - 2|E_1|^2 \operatorname{Re}[\chi^{(4)}/\chi^{(2)}] \right)$$

となる。従って、Fig. 10 (a)のスペクトルを (b)のそれで割ると $\chi^{(4)}$ に比例するスペクトル、すなわちヘテロダイン検出の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトルとなる。

Fig. 11 (a)は、そのようにして得られた空気／水界面のR800の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトルである。横軸は差周波 $\omega_2 - \omega_1$ の波数である。Fig. 11 (b)には(a)と同様に測定した石英ガラス／水界面のR800の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトルを示す。ガラスや水のように赤外光をよく吸収する媒質に埋もれた界面について、Fig. 11 (b)のような広い波数範囲の振動スペクトルを得ることは、従来の方法では全く不可能である。Fig. 11 (c)には、比較のためにバルク粉末のR800の自発ラマンスペクトルを示す。空気／水界面、ガラス／水界面、粉末の三つの振動スペクトルを比べると、800 cm^{-1} から1700 cm^{-1} の波数領域では振動バンドのピーク位置はほぼ同じであるのに対して、2200 cm^{-1} の振動バンドは環境によって明瞭に異なるピーク位置をとっている。これは、800 cm^{-1} から1700 cm^{-1} のバンドは主にキサンテン環の振動であり周囲の環境にあまり影響されないのに対して、2200 cm^{-1} に伸縮振動を与えるC≡N基はあたかも周囲を何うように外に突き出しているため、環境の影響を受けやすいことを反映している。C≡N伸縮振動数は、粉末に比べて、空気／水界面では14 cm^{-1} 低く、ガラス／水界面では53 cm^{-1} 低くなっている。このようなC≡N伸縮振動数の低波数シフトは、バルクでは見られない現象で、実際にバルク水中のC≡N伸縮振動数は、粉末よりも8 cm^{-1} 高くなる。このことは、C≡N基と（水またはガラス表面の）OH基との水素結合相互作用が、界面とバルクで全く異なるこ

とを示唆している。密度汎関数法による量子化学計算を援用した結果、バルク水中ではR800は多数の水分子に囲まれて、C≡N基とOH基との水素結合は直線的な σ 型という形になるのに対し、界面ではR800は少数の水分子と相互作用してOH基がC≡N基の側面に位置する π 型という水素結合を形成している、という結論を得た。 π 型水素結合は、これまで気相でしか見つかっていなかったもので、界面での発見は全く予想外のことであった。このことは、界面には未知の現象が数多くあることを強く示唆している。

6. おわりに

界面は環境化学、電気化学、分析化学、生物化学など様々な分野で重要な役割を果たしているが、界面における分子の振舞いには未解明な部分が多い。また、實際上重要な界面の多くは厚いバルクに埋もれた界面であるから、界面選択的偶数次非線形レーザー分光が威力を発揮する場面は今後ますます増えると考えられる。本稿では、最近我々が開発した新しい偶数次非線形分光法であるESFG, HD-ESFG, HD-VSDG, $\chi^{(4)}$ ラマンを紹介したが、これらは今、実行可能性が示されたばかりであって、さまざまな界面現象の研究に実際に応用するとともに、測定法自体を改良して感度と汎用性の向上を行うことが重要であると考えている。

文献

- 1) T. F. Heinz, *Nonlinear surface electromagnetic phenomena*, ed. H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991) p. 353.
- 2) A. Morita and J. T. Hynes, A theoretical analysis of the sum frequency generation spectrum of the water surface, *Chem. Phys.*, **258**, 371 (2000).

- 3) S. Yamaguchi and T. Tahara, Interface-specific $\chi^{(4)}$ coherent Raman spectroscopy in the frequency domain, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24211 (2005).
- 4) R. M. Corn and D. A. Higgins, Optical second harmonic generation as a probe of surface chemistry, *Chem. Rev.*, **94**, 107 (1994).
- 5) K. B. Eisenthal, Liquid interfaces probed by second-harmonic and sum-frequency spectroscopy, *Chem. Rev.*, **96**, 1343 (1996).
- 6) G. L. Richmond, Molecular bonding and interactions at aqueous surfaces as probed by vibrational sum frequency spectroscopy, *Chem. Rev.*, **102**, 2693 (2002).
- 7) Y. R. Shen and V. Ostroverkhov, Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces, *Chem. Rev.*, **106**, 1140 (2006).
- 8) Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics* (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- 9) 石橋孝章, 実験化学講座 9 物質の構造 I 分光 上, 田原太平編 (丸善, 東京, 2005) p. 464.
- 10) S. Yamaguchi and T. Tahara, Precise electronic $\chi^{(2)}$ spectra of molecules adsorbed at an interface measured by multiplex sum frequency generation, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19079 (2004).
- 11) S. Yamaguchi and T. Tahara, Determining electronic spectra at interfaces by electronic sum frequency generation: one- and two-photon double resonant oxazine 750 at the air/water interface, *J. Chem. Phys.*, **125**, 194711 (2006).
- 12) P. Sen, S. Yamaguchi, and T. Tahara, New insight into the surface denaturation of proteins: electronic sum frequency generation study of Cytochrome c at water interfaces, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13473 (2008).
- 13) S. Sen, S. Yamaguchi, and T. Tahara, Structurally different molecules experience different polarities at the air/water interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6439 (2009).
- 14) S. Yamaguchi and T. Tahara, Novel interface-selective even-order nonlinear spectroscopy, *Laser Photonics Rev.*, **2**, 74 (2008).
- 15) S. Yamaguchi and T. Tahara, Heterodyne-detected electronic sum frequency generation: "up" versus "down" alignment of interfacial molecules, *J. Chem. Phys.*, **129**, 101102 (2008).
- 16) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at charged interfaces: a heterodyne-detected VSFG study, *J. Chem. Phys.*, **130**, 204704 (2009).
- 17) S. Yamaguchi and T. Tahara, $\chi^{(4)}$ Raman spectroscopy for buried water interfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7609 (2007).
- 18) T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, and Y. R. Shen, Spectroscopy of molecular monolayers by resonant second-harmonic generation, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 478 (1982).
- 19) C. Reichardt, Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).
- 20) K. Sekiguchi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, Femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation spectroscopy: a new method to investigate ultrafast dynamics at liquid interfaces, *J. Chem. Phys.*, **128**, 114715 (2008).
- 21) P. Sen, S. Yamaguchi, and T. Tahara, Ultrafast dynamics of malachite green at the air/water interface studied by femtosecond time-resolved electronic sum frequency generation (TR-ESFG): an indicator for local viscosity, *Faraday Discuss.*, in press.