

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655009

研究課題名（和文） 界面選択的超高速二次元分光の開発と水の界面構造の解明

研究課題名（英文） Development of Interface-Selective Ultrafast Two-Dimensional Spectroscopy and Elucidation of the Structure of Water Interfaces

研究代表者

田原 太平 (TAHARA TAHEI)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・主任研究員

研究者番号：60217164

研究成果の概要（和文）：

界面選択的超高速二次元分光の開発を目指して、独自に開発したマルチプレックス・ヘテロダイン検出振動和周波 (HD-VSFG) 分光法を時間分解測定へと拡張した。この測定では、ポンプ赤外光 ω_{pump} を照射して分子の振動励起を行い、適当な遅延時間ののちに HD-VSFG 測定を行うことで、界面分子の振動緩和ダイナミクスを二次の非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) の虚部スペクトルの時間変化として追跡する。開発した時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生 (TR-HD-VSFG) 分光を帯電した水界面に適用し、世界で初めて液体界面のフェムト秒時間分解振動 $\chi^{(2)}$ スペクトル測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have extended heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy to time-resolved measurements. In this measurement, we first irradiate an infrared pump pulse to vibrationally excite the molecules and then performed a HD-VSFG measurement after an adequate delay time to trace the ultrafast vibrational dynamics through the temporal change of the imaginary part of the second order nonlinear susceptibility. We applied this newly-developed time-resolved HD-VSFG spectroscopy to charged water interfaces, and succeeded in measuring femtosecond time-resolved vibrational $\chi^{(2)}$ spectra of liquid interfaces for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：非線形分光、時間分解分光、振動分光、界面、水、超高速ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

液体界面をはじめとする界面の分子科学はきわめて広範な分野で重要である。例えば、環境科学で重要なエアロゾルの化学の本質は微小液滴界面の化学であるし、電気化学の中心である電極反応は固液界面の問題である。また、化学工業の重要なプロセスである抽出の分子論的理解には液液界面の理解が必須であり、さらには生体での多くの反応は生体膜という界面で進行する。純粋理学的な興味から言っても、普遍的に存在する最も基本的な不均一場である液体界面における分子の挙動の理解が本質的な問題であることは明かである。このような界面の研究においては、1980年代はじめに Y.R.Shen によって開始された二次の非線形分光（一般的には偶数次の非線形分光）が重要である。これは、二次の非線形分極は反転対称性があるバルクには生じず、反転対称性が破れた界面でのみ生じることができるため、二次の非線形分光が本質的に界面選択的であることになっている。特に界面の振動スペクトル測定に関しては、赤外光と可視光を界面に同時に照射して和周波強度を測定する振動和周波（VSFG）分光が広く用いられている。しかしながら、界面に対するわれわれの分子科学的理解は、実験方法論が未発達であるために凝縮相に比べると未だ著しく遅れていた。実際、VSFG 分光においても通常は信号光強度をそのまま測定するホモダイン検出で実験が行われており、この方法では二次の感受率の自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ に対応するスペクトルしか得られない。したがって、非共鳴バックグラウンド、異なるバンド間のスペクトル形状の干渉、分子数に比例しないスペクトル強度等の問題のためにしばしばその解釈が困難になっていた。このような状況下でわれわれは、フェムト秒レーザー技術を最大限に利用した一群の新しい界面選択的非線形分光を開発し、界面研究における非線形分光計測を刷新しつつあった。特に界面振動スペクトル測定については、 $\chi^{(2)}$ に線形なスペクトルを測定できる、マルチプレックス・ヘテロダイン振動和周波分光を実現した。その意味で、われわれは、独自に開発した強力な界面選択的非線形分光法を時間分解測定へと拡張することで、新しいレベルの液体界面のダイナミクス研究に挑戦できる好機にあった。

2. 研究の目的

液体界面、特に水の界面の構造とそのダイナミクスを振動分光によって研究するためには VSFG 分光法が強力だが、従来法では信号強度を測定するホモダイン検出を行って

るために 2 次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の自乗しか計れず、このため、符号の情報が失われ、さらに二乗によりスペクトル形状が変形するといった本質的な問題があった。我々が最近開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG) 分光法は、広帯域赤外光と、参照光との干渉を利用することによって、比較的短時間で $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを直接測定することを可能にした。HD-VSFG 分光で測定できるようになった $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 $(\text{Im}\chi^{(2)})$ は界面分子の振動共鳴を直接反映し、バルクの吸収スペクトル(線形感受率 $\chi^{(1)}$ の虚部)と直接比較することが可能である。我々は HD-VSFG 法を用いて帯電した水界面および純水/空気界面における定常的な水分子の極性配向と水素結合構造について研究を行い、水界面についての極めて本質的な新しい知見を得ることに成功した。一方、界面水分子のダイナミクスについてはホモダイン検出の赤外ポンプ VSFG プローブ測定がいくつか報告されているものの、本質的な理解には程遠いのが現状である。その一つの大きな理由はこれらの時間分解測定が従来のホモダイン検出によって行われているところにある。一般に過渡スペクトルは定常状態スペクトルよりもさらに複雑であるため、水界面のダイナミクスを正しく理解するためには、ホモダイン測定による $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルの時間変化ではなく、ヘテロダイン測定によって感受率の虚部 $(\text{Im}\chi^{(2)})$ のスペクトル変化を観測することが必須である。そこで本研究では、HD-VSFG 分光法を拡張し、フェムト秒時間分解 HD-VSFG (TR-HD-VSFG) 分光法の開発に挑戦することを目的とした。時間分解した $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差スペクトル $(\Delta\text{Im}\chi^{(2)})$ は溶液の過渡吸収 $(\Delta\text{Abs} = \Delta\text{Im}\chi^{(1)})$ に対応するものであり、TR-HD-VSFG 分光法の開発によって液体界面のダイナミクス研究を飛躍的に進めることができると期待される。

3. 研究の方法

現在広く用いられている界面選択的振動分光法である VSFG 分光法では、赤外光 ω_{IR} と可視光 ω_{VIS} を界面に照射し、発生する和周波光 $\omega_{\text{IR}}+\omega_{\text{VIS}}$ を検出器で検出する。この時、赤外光 ω_{IR} の振動数が振動遷移に共鳴すると和周波光の強度が増大するので、赤外光 ω_{IR} の振動数に対して和周波光の強度をプロットすることで、界面選択的な振動スペクトルを得ることが出来る。しかしながら、信号光の強度をそのまま測定する通常の VSFG 測定の場合、観測しているスペクトルは信号電場の自乗、すなわち分子の二次の感受率 $\chi^{(2)}$ の自乗 $(|\chi^{(2)}|^2)$ のスペクトルになってしまう。分子

の情報を直接的に表しているのは感受率 $\chi^{(2)}$ 自身である。(例えば、赤外吸収スペクトルは、一次の感受率 $\chi^{(1)}$ の虚部に比例する)これを測定するためには、別に参照光(LO光)を用意してそれと信号光を混合し、次式の第二項である信号電場 E_{signal} に比例する干渉成分を測定すればよい:

$$|E_{\text{signal}} + E_{\text{LO}}|^2 = |E_{\text{signal}}|^2 + 2\text{Re}(E_{\text{signal}} \cdot E_{\text{LO}}^*) + |E_{\text{LO}}|^2$$

これを行うのが、ヘテロダイン振動和周波(HD-VSFG)測定である。この測定は、信号光とLO光の位相関係を確定させて測定する一種の位相制御実験になっており、これによって $\chi^{(2)}$ の実部と虚部を別々に決めることができる、われわれの開発したマルチプレックスHD-VSFG分光法では、広帯域赤外光を用いたスペクトル同時測定と、位相制御を両立させたマルチプレックスHD-VSFG測定を同時に行う(Nihonyanagi et al. J. Chem. Phys., 2009, 130, 204704)。本研究では、このマルチプレックスHD-VSFGと、狭帯域の赤外光 ω_{pump} による振動励起を組み合わせることによって界面選択的な超高速振動分光を実現した。

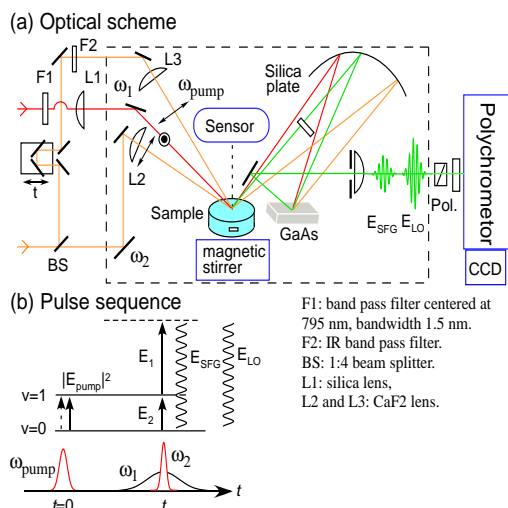


図 1. フェムト秒時間分解ヘテロダイン振動和周波分光の装置と光パルスのシーケンス。

実際の実験ではチタンサファイア再生増幅器(800 nm, 110 fs, 3.5 mJ, 1 kHz)を光源として用い、その2/3の出力で光パラメトリック増幅器と差周波発生を励起し赤外光(ω_2 、中心波数 3400 cm^{-1} 、線幅およそ 300 cm^{-1})を発生させた。残る1/3の出力をバンドパスフィルターにより狭帯域化し可視光(ω_1)として用いた。図1に示すように、 ω_1 と ω_2 を試料表面に入射し試料の和周波 ω_{SFG} を生成する。試料から反射した ω_{SFG} 、 ω_1 、 ω_2 は球面鏡でGaAs表面に再集光され第2の ω_{SFG} (LO)を生成する。

シリカ板(厚さ 2mm)によって時間的に分離された2つの ω_{SFG} 光は分光器の中で干渉し、その干渉パターンがCCDによって検出される。試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で強度と位相を規格化した。時間分解測定のために、 ω_2 の約80%をビームスプリッターによって分岐し、バンドパスフィルターにより 100 cm^{-1} 程度に狭めてポンプ光 ω_{pump} (中心波数 3400 cm^{-1} 、幅 110 cm^{-1})として使用する。 ω_{pump} の光学遅延を変えてHD-VSFG測定を行うことで時間分解の $\chi^{(2)}$ スペクトルを計測した。製作した時間分解HD-VSFGの装置の時間分解能は170 fs(応答関数の半値全幅)であった。測定試料としては、カチオン性界面活性剤であるcetyltrimethylammonium bromide (CTAB)の単分子膜を水表面に形成させ、正に帯電した空気/水界面を作った。水は純水(mili-Q水、 H_2O)を用いた。各パルスの偏光はSF, ω_1 , ω_2 , ω_{pump} 光の順に、s, s, p, p偏光で測定を行った。

4. 研究成果

図2上段に示すようにCTAB/水(H_2O)界面のOH伸縮領域の定常状態 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは3000から 3600 cm^{-1} の広範囲に渡って負のブロードな“ふたこぶ”のOHバンドを示す。OHバンドの負符号はこの界面の水分子が平均して水素が下(バルク側)を向いて配向していることに由来している。このような $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す水界面を ω_{pump} で振動励起すると3100から 3600 cm^{-1} に渡って正のブロードなブリーチバンドが観測された(図2中段)。ブリーチが正符号を持つのは定常スペクトルが負のバンドを示すためである。励起直

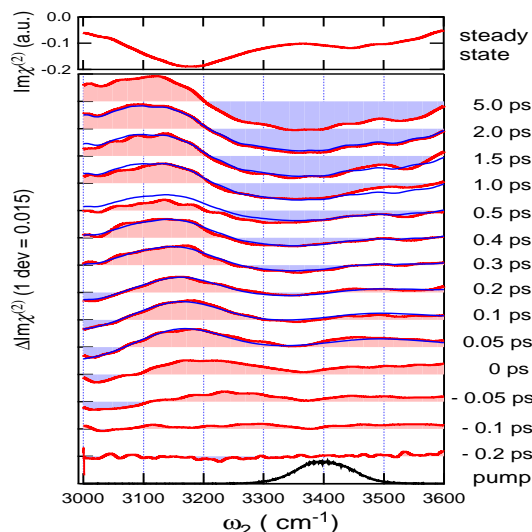


図 2. 空気/CTAB水溶液(H_2O)界面のOH伸縮領域の時間分解 $\Delta \text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。上部は定常状態の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル、下部は赤外励起光のスペクトルを示す。

後($t=0$ 付近)のブリーチバンドは 3200 cm^{-1} および 3450 cm^{-1} にピークを持ち、その強度比も定常スペクトルで見られるものに酷似している。このことは定常状態のスペクトルに見られるふたつの OH バンドが非常に強くカップルしていることを示唆している。つまり、これらふたつの OH バンドは静的な異なる 2 つの構造を意味しないことを示している。このダイナミクス測定の結果は H_2O の VSFG スペクトルが分子内カップリングに支配されているという定常 HD-VSFG データに基づく我々の以前の結論とよく一致している。さらに、ブロードなブリーチバンドの低波数側、 3000 cm^{-1} 付近には負のバンドが観測された。これは $\nu=1\rightarrow 2$ のホットバンドに帰属される。ブリーチとホットバンドはおよそ 0.4 ps で消失し、引き続いて系の温度上昇によるスペクトル変化が 1 ps 以内に観測された。このようにわれわれは TR-HD-VSFG 分光の開発に成功した。この研究によって、水界面の超高速振動ダイナミクスについてバルクの時間分解赤外分光と同等の情報を得ることが可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① S.Nihonyanagi, P.C.Singh, S. Yamaguchi, T. Tahara, “Ultrafast vibrational dynamics of a charged aqueous interfaces by time-resolved heterodyne-detection of sum-frequency generation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

[学会発表] (計 8 件)

- ① P.C. Singh, 二本柳聡史, 山口祥一, 田原 太平, “Effect of salt on vibrational dynamics of interfacial water at a charged interface: A femtosecond time-resolved HD-VSFG study,” 日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (横浜市)、2012 年 3 月 25 日～28 日
- ② 二本柳聡史, P.C. Singh, 山口祥一, 田原 太平, “時間分解ヘテロダイナミクス検出と周波発生分光法による界面水分子のホールバーニングダイナミクス,” 日本化学会第 92 春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (横浜市)、2012 年 3 月 25 日～28 日
- ③ T. Tahara, “Structure and dynamics of water interfaces studied by heterodyne-detected sum-frequency generation,” 11th Trombay symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2012), Mumbai, India (January 4-7, 2012) 招待講演

- ④ T. Tahara, “Water interfaces studied by steady-state and time-resolved heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation,” The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies conference (FACSS 2011), Reno, USA (October 2-7, 2011) 招待講演
- ⑤ 二本柳 聡史, P.C.Singh, 山口祥一, 田原 太平, “フェムト秒時間分解ヘテロダイナミクス検出振動と周波発生 (TR-HD-VSFG) 分光法による界面水分子のホールバーニング観測,” 第 5 回分子科学討論会、札幌コンベンションセンター (札幌市)、2011 年 9 月 20 日～23 日
- ⑥ P.C.Singh, 二本柳聡史, 山口祥一, 田原 太平, “Time Resolved Hetrodyne-Detected Vibrational Study (TR-HD-VSFG) of Interfacial Water Molecules” 第 5 回分子科学討論会、札幌コンベンションセンター (札幌市)、2011 年 9 月 20 日～23 日
- ⑦ T. Tahara, “A New door to interfaces: Heterodyne-detected sum-frequency generation and its extension to femtosecond time-resolved measurements,” Korea Japan Symposium on Molecular Science “New Visions for Spectroscopy & Computation: Temporal and Spatial Adventures of Molecular Science”, Busan, Korea (July 5-8, 2011) 招待講演
- ⑧ S.Nihonyanagi, P.C.Singh, S. Yamaguchi, T.Tahara, “Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation and Its Extension to Time-Resolved Measurements” The 15th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Ascona, Switzerland (June 19-24, 2011)

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/spectroscopy/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田原 太平 (TAHARA TAHEI)

独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研究室・主任研究員

研究者番号：6 0 2 1 7 1 6 4

(2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者

二本柳 聡史 (NIHONYANAGI SATOSHI)
独立行政法人理化学研究所・田原分子分光研
究室・基幹研究所研究員
研究者番号：30443972