

透過型局部発振器を用いたヘテロダイン検出和周波発生分光法の開発

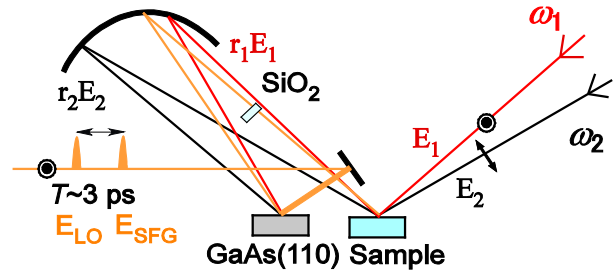
二本柳聡史、山口祥一、田原太平

田原分子分光研究室、理研

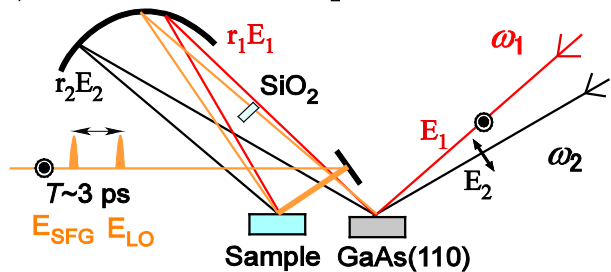
界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生 (VSFG) 分光法は表面分子種の同定および分子の配向角を決定する目的で広く用いられている。それに加えて VSFG は表面分子種の絶対配向、即ち、配向の上向き/下向きを決定することも原理的に可能である。しかしながら、従来の VSFG 分光法では光の強度、つまり光電場の二乗を計測するため、2 次の非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) が本来持っている位相情報、即ち $\chi^{(2)}$ の符号の情報を得ることはできない。この問題を解決する方法として我々は、当研究室において開発されたヘテロダイン電子共鳴和周波 (HD-ESFG) 分光法¹を基にして、位相敏感なマルチプレックス・ヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法を開発した²。この分光法を用いると $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが短時間でかつ良好な信号雑音比で得られる。我々はこれまで、様々な界面における水の極性配向と水素結合構造およびダイナミクスについて研究を行ってきた³⁻⁵。本研究では従来型の HD-VSFG をさらに発展させた改良型の HD-VSFG 分光法を開発した。

図1 (a) に従来型HD-VSFGの光学系の概略を示す。まず狭帯化した可視光 (ω_1) (中心波長795nm、線幅 $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) とフェムト秒の広帯域赤外光 (ω_2) (中心波長 $\sim 2900 \text{ nm}$ 、線幅 $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) の光が試料表面に入射される。試料表面で反射した ω_1 、 ω_2 並びに和周波 (SF) 光は凹面鏡により GaAs(110) 表面に再集光され、第二の SF 光 (LO) が生成される。このとき試料表面で発生した SF 光のみがシリカ板を通過し、約 3ps の遅延 (T) を得る。試料と GaAs に由来する二つの SF 光による干渉パターンがマルチチャンネル検出器により振動領域で検出される。我々の光学系は、LO を同軸上で発生させるため位相安定性が高く、 $\chi^{(2)}$ の実部と虚部を正しく計測できるという利点がある。得られた干渉パターンからフーリエ解析を利用して、フリンジのみのスペクトル ($E_{\text{sample}} E_{\text{LO}} \times \exp(i\omega T)$) を抽出する。 E_{sample} と E_{LO} はそれぞれ試料と GaAs からの ω_{SF} パルスの電場である。これを規格化するために、試料を水晶に置き換えて水晶と GaAs から参照のフリンジスペクトル ($E_{\text{quartz}} E'_{\text{LO}} \times \exp(i\omega T)$) を得る。前者を後者で割り算すると式 (1) であらわされる試料の $\chi^{(2)}_{\text{meas}}$

a) Reflection, Sample-LO



b) Reflection, LO-Sample



c) Transmission, LO-Sample

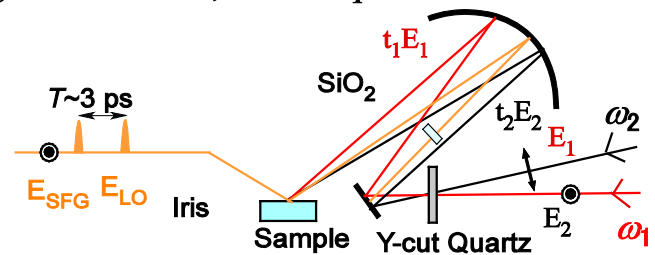


図 1. TR-HD-VSFG の光学配置図。a) 従来の反射型 LO を用いた光学配置、b) 反射型で LO を先に生成する光学配置、c) 新たに開発した透過型 LO を用いた光学配置。SF, ω_1 , ω_2 光はそれぞれ、s-, s-, p-偏光である。

スペクトルが得られる。

$$\chi_{\text{meas}}^{(2)} = \frac{E_{\text{sample}} E_{\text{LO}} \times \exp(i T)}{i * E_{\text{quartz}} E'_{\text{LO}} \times \exp(i T)} = \frac{i * \chi_{\text{sample}}^{(2)} E_1 E_2 * r_{1,\text{sample}} E_1 r_{2,\text{sample}} E_2 \chi_{\text{LO}}^{(2)}}{i * \chi_{\text{quartz}}^{(2)} E_1 E_2 * r_{1,\text{quartz}} E_1 r_{2,\text{quartz}} E_2 \chi_{\text{LO}}^{(2)}} = \frac{\chi_{\text{sample}}^{(2)} * r_{1,\text{sample}} r_{2,\text{sample}}}{\chi_{\text{quartz}}^{(2)} * r_{1,\text{quartz}} r_{2,\text{quartz}}} \quad (1)$$

ここで、 $r_{m,n}$ は n 表面における ω_m の反射率である。試料を測定する場合、入射光は最初に試料表面で反射するため、 E_{LO} を生成する電場は $r_{1,\text{sample}} E_1$ および $r_{2,\text{sample}} E_2$ となり E_{LO} のスペクトルには試料表面の反射率がかかる。一方、参照スペクトルを測定する場合は入射光は水晶表面で反射するため E'_{LO} を生成する電場は $r_{1,\text{quartz}} E_1$ および $r_{2,\text{quartz}} E_2$ となり E'_{LO} のスペクトルには水晶表面の反射率がかかる。従って、反射率を含まない $\chi^{(2)} \equiv \frac{\chi_{\text{sample}}^{(2)}}{\chi_{\text{quartz}}^{(2)}}$ を得るためには別の測定または計算によ

り得られた反射率のスペクトルで $\chi_{\text{meas}}^{(2)}$ を補正する必要がある。さらにシクロヘキサンなどの揮発性溶媒の界面を測定するときには、試料近傍の空气中に気化した溶媒分子が多く存在するため溶媒蒸気による吸収も影響する(図 2)。これは溶媒界面のスペクトル測定をするうえで無視できない誤差を生じる。

これらの問題を解決するためには図 1b のように LO を先に生成すればよいが、実際には高反射率、高非線形光学活性でかつ高光損傷閾値を有する材料が存在しない。そこで図 1c に示すような透過式の LO を使用する可能性を検討した。透過式の場合は高透過率、高非線形光学活性でかつ高光損傷閾値を有する材料として水晶が使用可能である。しかしながら、フェムト秒の赤外パルスが水晶を透過すると光学遅延と群速度分散のために LO の帯域が狭くなってしまうという新たな問題が生じる。この問題を解決するために本方法では厚さ $10 \mu\text{m}$ の極薄の水晶を用いた。

図 3 に典型的なカチオン性界面活性剤である Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) 水溶液と空気との界面における OH 伸縮領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。3 (a) に示すスペクトルは従来の光学配置 (図 1a) で測定したものであり、3 (b) のそれは新しい光学配置 (図 1c) で測定したものである。図 3b のスペクトル幅が十分に広く測定できていることから水晶を透過することによる LO の狭帯域化がおきていないことがわかる。さらに、図 3 (a) と 3 (b) のスペクトルの形状が良く一致していることから、従来法における反射率補正が正しく行われていたことが確認できた。以上のように反射率補正を必要とせず、かつ揮発性の高い液体の界面をも測定可能な、透過型 LO 光を用いたヘテロダイン検出和周波発生分光法の開発に成功した。

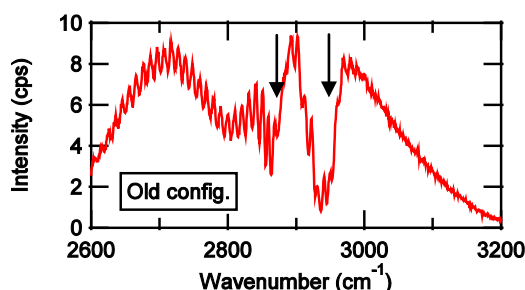


図 2. 従来法で測定した空気/シクロヘキサン界面の生 HD-VSFG スペクトル。矢印はシクロヘキサン蒸気による吸収帯を示す。

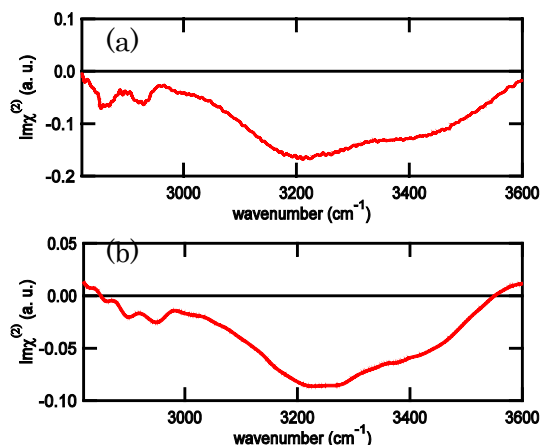


図 3. 空気/CTAB 水溶液(H_2O)界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。(a) 従来の光学配置 (図 1a) で測定したもの、(b) 新しい光学配置 (図 1c) で測定したもの。

References;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (5) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758.