

大出力波長可変赤外励起光源を用いた 2次元ヘテロダイン検出和周波発生分光法の構築

二本柳聡史、山口祥一、田原太平

田原分子分光研究室、理研

界面の水分子構造とそのダイナミクスを理解することは科学の広い領域において本質的に重要な課題である。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。さらに我々が開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG) 分光法を用いると、非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) の二乗を計測する従来法と異なり、 $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを比較的短時間で直接測定することができる^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) は振動共鳴を直接反映し、さらに二乗による変形がないため、複雑な水のスペクトルの解析をする上で特に有利である。我々はこれまでに様々な界面²⁻⁵における水分子の極性配向と水素結合構造について報告している。我々はさらに HD-VSFG 分光法と比較的狭帯域 (100 cm^{-1} 程度) の赤外励起光 (ω_{pump}) を組み合わせることによって、フェムト秒時間分解 HD-VSFG (TR-HD-VSFG) 分光法を開発した⁶。これにより液体界面の超高速振動ダイナミクスをバルクの超高速分光とほぼ同じデータクオリティで追跡することが可能となった。時間分解した $\text{Im}\chi^{(2)}$ の差スペクトル ($\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$) はバルクの過渡吸収 ($\Delta\text{Abs} = \Delta\text{Im}\chi^{(1)}$) に対応する量である。最初の時間分解実験は中心透過波数が固定された赤外バンドパスフィルターを使って狭帯域の ω_{pump} を生成した。さらに中心波数の異なる複数のバンドパスフィルターを順番に使用することによって $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの ω_{pump} 依存性を測定し、2次元 HD-VSFG (2D HD-VSFG) 分光を実現した⁷。2D HD-VSFG スペクトルはバルクの2次元赤外スペクトルに対応するものである。ただし、この方法では ω_{pump} の測定点数がバンドパスフィルターの数によって制限されるため、2D HD-VSFG スペクトルの ω_{pump} 軸のデータ数が限られたものになってしまう。さらに大部分の赤外光のエネルギーはフィルターによって捨てられてしまうので励起光の強度を上げることが原理的に難しい。そこで、本研究ではより汎用な 2D HD-VSFG 分光法への飛躍を目指して、大出力で波長可変の赤外励起光源を用いた発展型の 2D HD-VSFG 分光装置を新たに構築した。

図 1 に 2D HD-VSFG のプローブ赤外光 (ω_2) とポンプ赤外光 (ω_{pump}) の光学系の概略を示す。光源はチタンサファイア再生増幅器 (Coherent, Legend Elite Duo, 8.8 mJ, 80 fs) である。再生増幅器から出射された光はビームスプリッターで3本に分けられる。そのうち 4.5 mJ が市販の光パラメトリック増幅器

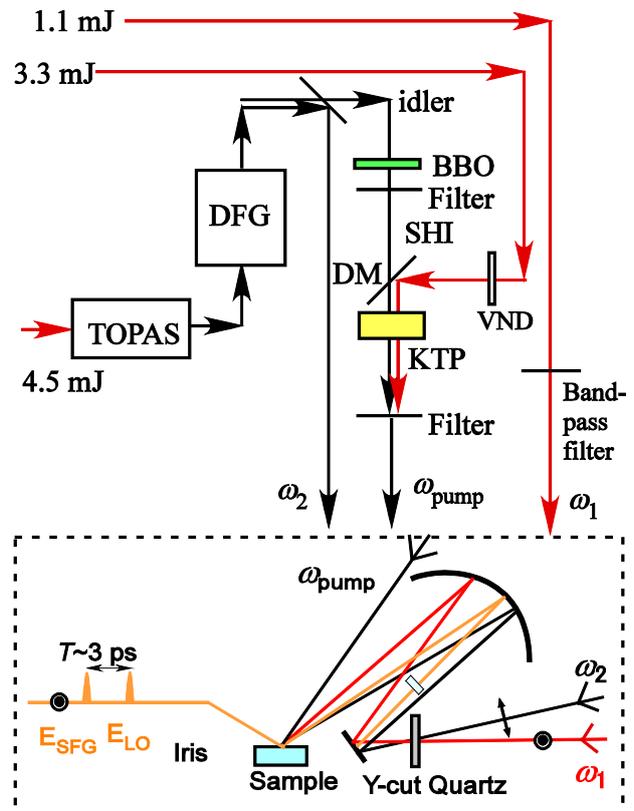


図 1. TR-HD-VSFG の光学配置図。BBO: b-Barium Borate, KTP : Potassium Titanyl Phosphate, DM : dichroic mirror, VND : variable neutral density filter。

(Coherent, TOPAS C) の励起に使われる。光パラメトリック増幅器により生成したシグナル光 (1263 nm) とアイドラー光 (2180 nm) からさらに差周波 (DFG, 3000 nm) 光を生成する。ここで生成した広帯域の DFG 光は HD-VSFG プロブの ω_2 として用いる。続いて、この DFG 過程で残ったアイドラー光を BBO (厚さ 0.5 mm) で倍波 (SHI, 1090 nm) にする。さらにこの SHI と再生増幅器からの基本波 3.3 mJ を厚さ 3 mm の KTP 結晶中で混合し、二つ目の DFG を得る。この二つ目の DFG は KTP の厚みのため基本波や SHI 光よりも帯域が狭くなる⁸。これを時間分解測定 of 励起光 ω_{pump} として用いる。ここで SHI は基本波と同程度の広帯域であるから、KTP の角度を変えることによって、 ω_{pump} の波長を基本波と SHI の帯域が重なる範囲において自由に変化させることができる。また、大出力の基本波を直接入射するために大出力の赤外光を生成することが可能である。最後に、残りの基本波 1.1 mJ をバンドパスフィルターによって狭帯域化し、HD-VSFG プロブの ω_1 として用いる。

ω_{pump} のスペクトル特性を調べるために図 2 に示すように水晶から発生した ω_1 と ω_{pump} の和周波のスペクトルを測定した。 ω_1 の線幅は 20 cm^{-1} 程度であるから図 2 に示す和周波の線幅は ω_{pump} の線幅を反映している。横軸は ω_{pump} の波数に直してある。5 つのスペクトルは KTP の角度を変えてそれぞれ測定したものである。いずれのスペクトルも線幅が 150 cm^{-1} 以下に押さえられており、水の OH 伸縮振動に対して ω_{pump} として使用可能である。さらに、KTP の角度を変えるだけで非常に簡単に中心波数を、水の OH 伸縮領域の全域において走査することが可能となった。しかも、波長に依存して最大で $20\sim 40 \mu\text{J}$ の大出力が得られた。実際の二次元分光をするうえでは ω_{pump} 光強度の波長依存性は望ましくないが、この方式の場合は VND の使用により ω_{pump} 出力が一定になるように励起基本波の強度を調整することが可能である。以上のように大出力で波長可変の赤外励起光源の開発に成功した。この ω_{pump} と HD-VSFG プロブ (ω_1 と ω_2) を組み合わせて発展型の 2D HD-VSFG 分光装置を構築した。これを用いて、現在、水界面の 2D HD-VSFG 分光を行っている。

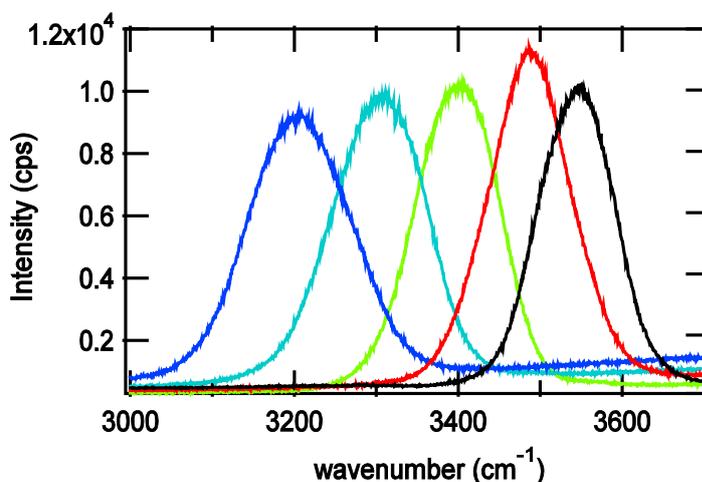


図 2. 水晶から発生した ω_1 と ω_{pump} の和周波のスペクトル。KTP の角度を変えて 5 回測定した。横軸は ω_{pump} の波数。

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) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656.
- (5) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (6) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758.
- (7) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.
- (8) Zhang, Z.; Piatkowski, L.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888.