

ソフトな界面研究のための新しい非線形分光

理研・田原分子分光 田原太平

界面、特に液体界面の分子現象の理解は、溶液などのバルクにおける研究に比べて著しく遅れている。その理由は、液体界面など“ソフトな界面”に対する研究方法論が未発達なためである。しかしながら液体界面の研究の重要性は溶液の研究に比しても勝るとも劣らない。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、さらには生体中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重要かつ本質的な問題であることは明かである。

界面に対する分光学的研究は、1980年代はじめのY.R.Shenの2次の非線形分光の研究に始まる[1]。2次（一般には偶数次）の非線形分極は反転対称性が破れた領域のみに生じるため、2次の非線形分光は本質的に界面選択的である。これに基づいて、Shenらはパルスレーザー光を界面に照射し、その波長を変化させて二倍波強度を測定することで、界面分子の電子スペクトルが測定できることを示した（SHG法）。この研究の意義はきわめて高いが、SHG法では波長を変えながら一点一点で信号を測定しなければならないので質の高い電子スペクトルを測定することはできない（図1A）。一方、振動分光に関してもShenら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ことで、界面分子の振動スペクトルが測定できることを示した（VSFG法）。このVSFG法は現在でも界面分子の振動スペクトルを選択的に測定で

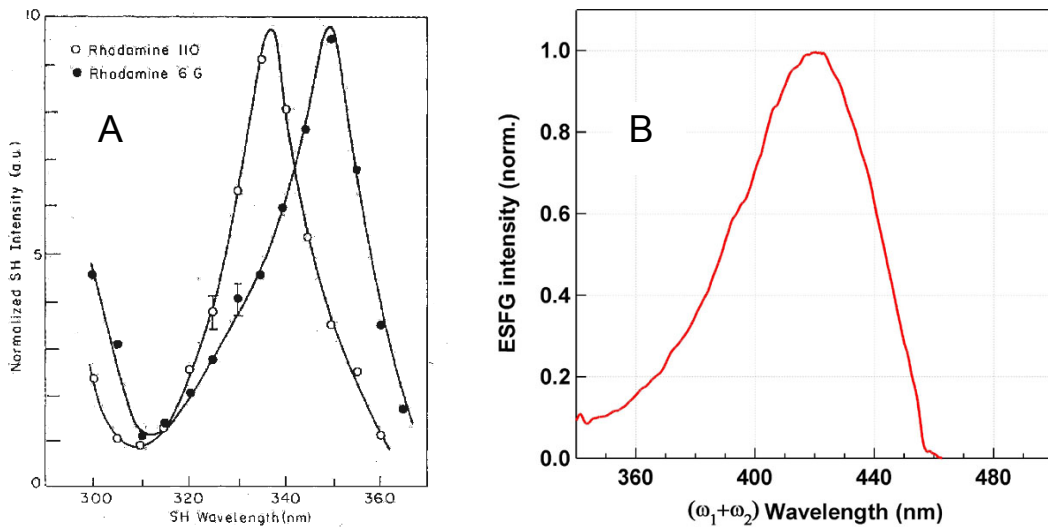


図1. 気液界面分子の電子スペクトル。(A)SHG法(ローダミン110&6G; 空気-ガラス界面) PRL, 48, 478(1982), (B)マルチプレックスESFG法(クラリン314; 空気-水界面) .

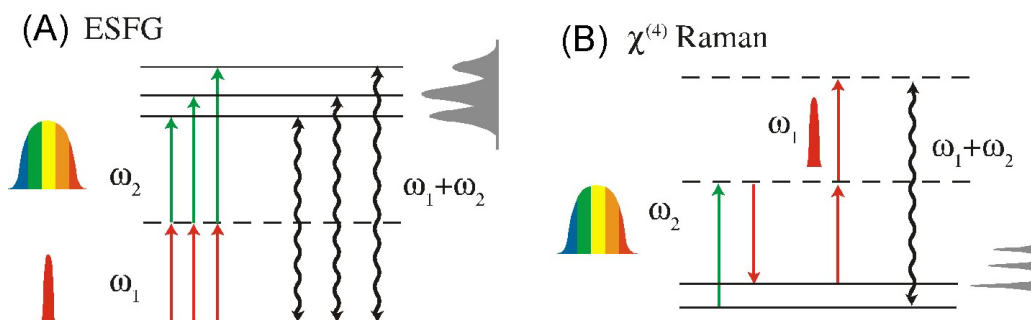


図2. マルチプレックス ESFG(A)と $\chi^{(4)}$ ラマン(B)の光学過程.

きる唯一の方法であって、広く用いられている。しかし、VSG法では赤外光を用いるために赤外光を吸収する媒質にはさまれた液-液、固-液などの界面（これらを“埋もれた界面”と呼ぶ）を研究することはできない。

われわれは試行錯誤の後、界面分子の電子スペクトルを飛躍的に高い精度で測定できる二次の非線形分光計測法、マルチプレックス電子和周波（ESFG）法を開発した[2]。この方法では、単色のフェムト秒パルス(ω_1 光)とフェムト秒白色光(ω_2 光)を照射することによって異なる波長の和周波を発生させ、マルチチャンネル検出器を用いて界面分子の電子スペクトルを一度に測定する（図2A）。図1Bに示すように、このESFG法によって、溶液分子の吸収スペクトルに匹敵する質の高い界面分子の電子スペクトルが初めて測定できるようになった。溶液分子の研究において紫外可視吸収スペクトル測定が果たしている役割を考えれば、このESFG法が液体界面の研究にきわめて高いポテンシャルをもっていることは容易に想像できる。実際、われわれは、溶媒極性によって吸収極大波長が顕著に変化する一連のクマリン色素の電子スペクトルを空気-水界面において測定し、分子構造の違いによってクマリン分子は実効的に異なる極性を感じている、という液体界面に特有なきわめて興味深い結果を得た[4]。

さらに、ESFG測定での ω_1 、 ω_2 光のエネルギー差を分子振動のエネルギーに合わせて ω_1 光強度を上げると、図2Bに示すような4次の光学過程が観測できることを発見した。この4次の非線形過程では最初の2つの相互作用が分子の振動準位とラマン共鳴するため、界面分子の振動スペクトル測定に使える。また、可視光しか用いないので、この分光（4次のラマン分光と呼ぶ）は透明な媒体に挟まれた埋もれた界面に対して（細胞内の膜界面にも！）応用可能で、これまでVSG法では研究できなかった様々な界面を研究できる可能性がある。振動スペクトル測定のために ω_1 を十分狭帯域化して測定した、埋もれた界面である水-ガラス界面のローダミン色素の4次のラマンスペクトルを図3に示す[5]。分子振動の基本音が現れるほぼ全領域（ $300 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ ）の振動スペクトルが測定できているが、このような振動スペクトルはこの新しい4次のラマン分光法によってのみ測定可能である。

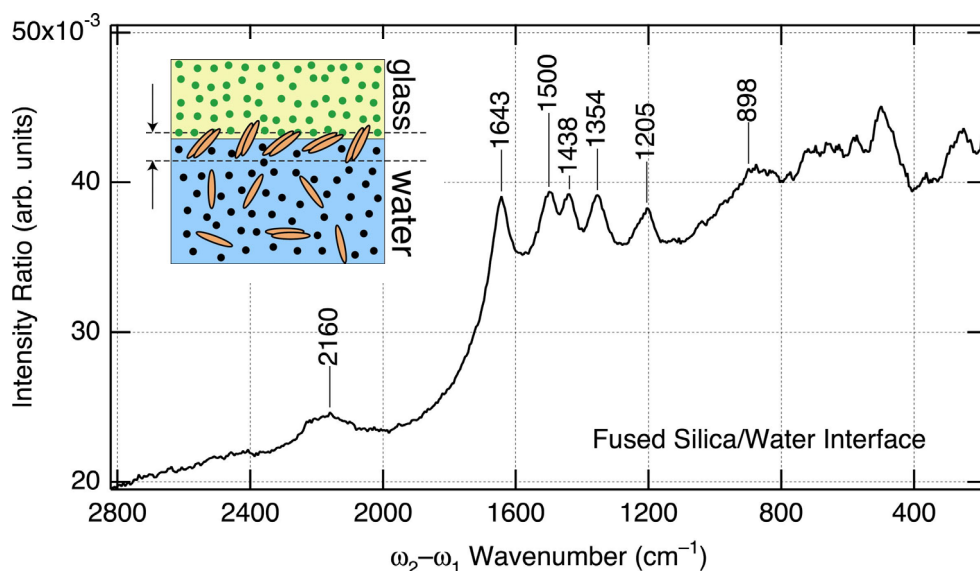


図 3. 水-ガラス界面の色素分子 (R800) の $\chi^{(4)}$ ラマンスペクトル.

以上述べたように、われわれが独自に開発したこれら新規な非線形分光計測法を用いると、いずれも現存する他の方法では測定することのできない界面分子の電子スペクトル、あるいは振動スペクトルを測定することができる。このことは、これらの非線形分光計測を用いることによって新しい界面分子科学研究を開拓できる可能性があることを意味している。

References

- [1] 例えば Y. R. Shen, *Nature*, **337**, 519 (1989).
- [2] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19079 (2004).
- [3] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24211 (2005).
- [4] S. Sen, S. Yamaguchi and T. Tahara, submitted.
- [5] S. Yamaguchi and T. Tahara, submitted.