

シングルチャンネル・ヘテロダイン検出和周波発生分光法の開発と その水表面への応用

Development of single-channel heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and its application to the water/vapor interface

理工学研究科物質科学部門 山口 祥一
Graduate School of Science and Engineering
Shoichi Yamaguchi

Single-channel heterodyne-detected sum frequency generation (HD-SFG) spectroscopy for selectively measuring vibrational spectra of liquid interfaces is presented. This new methodology is based on optical interference between sum frequency signal light from a sample interface and phase-controlled local oscillator light. In single-channel HD-SFG, interferometric and spectrometric measurements are simultaneously carried out with an input IR laser scanned in a certain wavenumber range, which results in a less task than existing phase-sensitive sum frequency spectroscopy. The real and imaginary parts of second-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(2)}$) of interfaces are separately obtained with spectral resolution as high as 4 cm^{-1} that is approximately six times better than existing multiplex HD-SFG. In this paper, the experimental procedure and theoretical background of single-channel HD-SFG are explicated, and its application to the water/vapor interface is demonstrated, putting emphasis on the importance of a standard for the complex phase of $\chi^{(2)}$.

1. はじめに

液体界面は、バルクでは見られない特異的な化学反応の起こる場であり、化学の様々な分野において重要な役割を果たしている。大気環境のエアロゾル表面反応^{1,2}、液液界面での分離化学³、固液界面の触媒反応⁴、生体膜の選択的物質移動⁵など、多様な実例をあげることができる。液体界面の化学を微視的に理解するためには、そこでの分子の構造とダイナミクスを精確に調べる方法が必要不可欠である。そのための強力な実験手法として、和周波発生(SFG)分光法が知られている⁶⁻⁸。SFGでは、角周波数 ω_1 の可視光と ω_2 の赤外光を界面に照射して、それらの和の角周波数 $\omega_1+\omega_2$ の和周波光を検出する。和周波光の電場は、二次非線形光学感受率($\chi^{(2)}$)、入射する ω_1 光の電場、 ω_2 光の電場、の3つの量の積となる⁹。SFGの界面選択性は、 $\chi^{(2)}$ が界面においてのみノンゼロ、バルクではゼロになることに由来している。和周波光は界面においてのみ発生するため、それを検出すれば自動的に界面を選択的に観測していることになる。 $\chi^{(2)}$ に含まれる情報を読み解くことによって、界面の分子の構造とダイナミクスについての知見を得ることができる。特に、赤外 ω_2 光の波数を掃引すれば、界面の分子の振動スペクトルを測定することができる。振動スペクトルは分子の“指紋”であり、どのような分子種が界面でどのように配向して周囲とどのような相互作用をしているのか、といった貴重な情報をSFGによって獲得することができる。

従来のSFGは、和周波光の強度をそのまま検出するホモダイン検出という方法であった。その場合、観

測定は $\chi^{(2)}$ の絶対値の自乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) である。この $|\chi^{(2)}|^2$ の振動スペクトルには、主に3つの深刻な問題がある⁹。まず、 $|\chi^{(2)}|^2$ では複数の振動バンド間、または振動バンドと非共鳴バックグラウンドの間の干渉のためにスペクトルに歪みが生じ、バルクの振動スペクトルである IR・ラマンスペクトルと直接比較できない。さらに、界面分子の“上下”の配向を示す $\chi^{(2)}$ の符号の情報が、 $|\chi^{(2)}|^2$ では失われる。また、 $|\chi^{(2)}|^2$ は分子密度の自乗に比例するため、(通常の分光法ではごく当たり前の) 検量線における信号と濃度の比例関係や系列測定における等吸収点が失われてしまう。

これらの問題を一挙に解決したのが、マルチプレックス・ヘテロダイン検出 (HD-) SFG^{6, 10} と位相敏感 SFG^{7, 11, 12} であった。これらの方法では、界面で発生した和周波光と局部発振 (LO) 光の干渉を利用して、 $\chi^{(2)}$ の実部 ($\text{Re}\chi^{(2)}$) と虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) を直接測定する。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ は非共鳴バックグラウンドを含まず、振動バンド間の干渉もないため、同じく光学感受率の虚部である IR・ラマンスペクトルと直接比較可能である。また、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ の符号はそのまま界面分子の上下の配向を示す。さらに、 $\chi^{(2)}$ は分子密度に比例するため、通常の分光法と全く同様に信号と濃度の比例関係や等吸収点を認めることができる。

理化学研究所の田原グループで開発されたマルチプレックス HD-SFG^{6, 10} は、フェムト秒広帯域赤外光、ポリクロメーター、CCDカメラを利用する方法である。和周波光と LO 光の干渉パターンは、周波数領域で一度にマルチチャンネル検出される。干渉測定と分光測定が共にマルチプレックスの恩恵を受けるため、非常に効率の良い測定法である。

UC Berkeley の Y. R. Shen のグループで開発された位相敏感 SFG^{7, 11, 12} は、ピコ秒挟帯域赤外光、モノクロメーター、光電子増倍管 (PMT) を利用する方法である。干渉測定は、位相変調板と呼ばれる基板を少しずつ傾けていくことによって時間領域 (実空間領域) で行われる。分光測定は、挟帯域赤外光の波数を掃引することによって行われる。干渉測定と分光測定は別々にシングルチャンネル検出により行われるため、測定点数は【干渉測定の点数】×【分光測定の点数】と膨大な数になり、マルチプレックス HD-SFG に比べてはるかに効率の悪い測定法である。

本稿では、筆者が 2014 年 4 月に本学大学院理工学研究科物質科学部門化学系専攻応用化学コースに着任してから開発した新しい方法、シングルチャンネル HD-SFG¹³ を紹介する。これは、ピコ秒挟帯域赤外光、モノクロメーター、PMT を利用する方法であり、その点では位相敏感 SFG と同じである。違いは、今回の新方法は干渉測定を分光測定と同時に周波数領域で行うため、位相敏感 SFG よりも測定の効率が良い、ということである。測定効率の点でマルチプレックス HD-SFG には及ばないものの、新方法は 4 cm^{-1} という高い波数分解能を有しており、これはマルチプレックス HD-SFG よりも 6 倍優れている。本稿の構成は以下の通りである。2. 実験では、シングルチャンネル HD-SFG の装置の概要を示す。3. 理論では新方法の原理を解説する。4. 結果では、今回開発した装置で得られた水の表面のデータを示す。5. 考察では、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の補正を行い、これまで広く信じられていた水の表面の振動スペクトルに訂正が必要であることを示す。

2. 実験

シングルチャンネル HD-SFG の装置図を図 1 に示す。光源はピコ秒 Nd:YAG レーザー (EKSPLA, PL2231-50) である。その基本波 (波長 1064 nm, パルス幅 28 ps, 繰り返し 50 Hz) の一部は、第二高調波発生ユニット (EKSPLA, SFGH500-2H) によって波長 532 nm に変換される。この 532 nm の光の一部によって光パラメトリック増幅器 (EKSPLA, PG501-DFG1) を励起して、そのアイドラー出力と基本波の差周波発生によって波長可変の挟帯域赤外光を用意する。532 nm の光の残りを ω_1 光、挟帯域赤外光を ω_2 光とする。

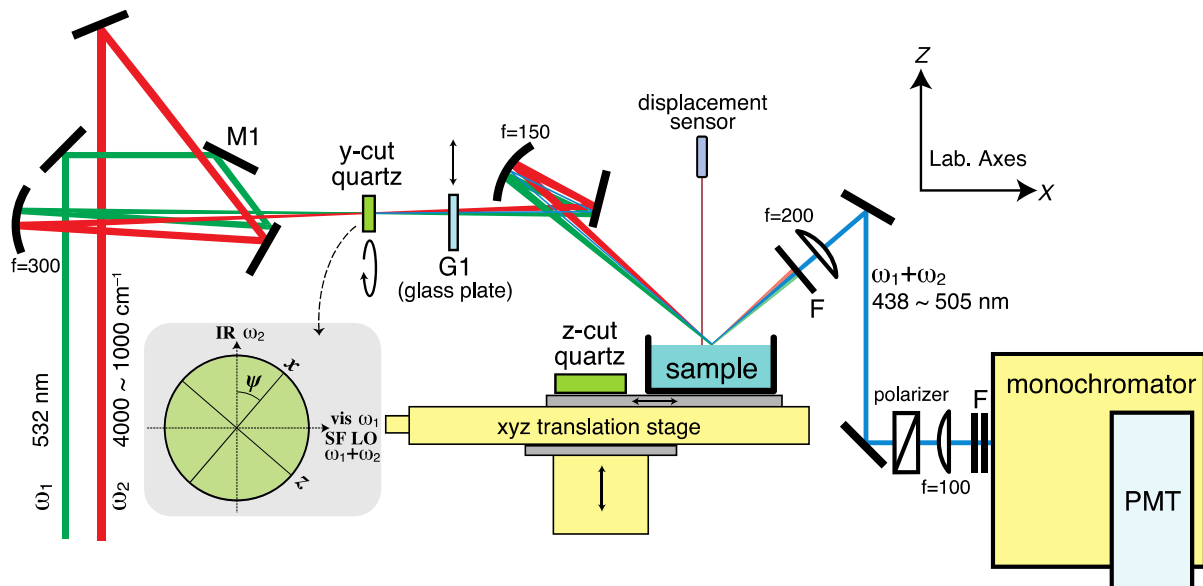


図1. シングルチャンネルHD-SFGの装置図。ミラーM1を通過後、 ω_1 光と ω_2 光は鉛直方向にわずかにずらされた上でほぼ同軸上を進む。yカット水晶とサンプル界面の間にひかれた青い細線はLO光を表す。サンプルとレファレンスのzカット水晶は自動xyz並進ステージによって置き換えられる。Fは光学フィルターを表す。サンプル界面への入射に際して ω_2 光のP偏光は実験室座標系のX,Z軸の正方向に沿うと定義する。挿入図は、 ω_1 , ω_2 , LO光の偏光とyカット水晶の結晶軸の関係を示す。

ω_1 光と ω_2 光は図1のミラーM1を通過後ほぼ同軸に近い位置関係で伝搬する。両者の時間関係は並進ステージの光学遅延路によって調整される。 ω_1 光と ω_2 光は回転ステージにマウントされたyカット水晶(厚さ10 μm)に集光されて、LO光として使われる和周波光を発生する。図1のガラス基板G1(厚さ5 μm)は並進ステージによって ω_1 , ω_2 , LO光の光路に挿入/排出される。 ω_1 , ω_2 , LO光はサンプル界面またはレファレンスのzカット左水晶(フルウチ化学)の表面に集光される。zカット左水晶の正のx軸方向は圧電測定によって既に決められており、その方向を図1の実験室座標系のX軸方向と一致させる。このときzカット左水晶の有効 $\chi^{(2)}$ は正となる¹⁴。 ω_1 光と ω_2 光のサンプル界面への入射角はそれぞれ57.5°と56.6°である。サンプル界面とzカット左水晶の表面の高さは、変位センサー(キーエンス, SI-F10)と鉛直並進ステージによって1 μm 以内の精度で一致させる。サンプル界面(またはzカット左水晶の表面)で発生する和周波光とLO光は同軸上を伝搬し、モノクロメーター(Princeton Instruments, SP-2155)で分光されて、PMT(浜松ホトニクス, R11568)によって検出される。PMTの出力は電流プリアンプ(エヌエフ回路設計ブロック, LI-76)によって増幅され、16ビットAD変換器(National Instruments, NI USB-6341)を経由してパソコンに取り込まれる。光パラメトリック増幅器、モノクロメーター、変位センサー、AD変換器、全てのステージは、WaveMetricsのソフトウェアIGOR Proによって制御される。

ω_2 光の波数較正は、本装置によって測定したポリスチレンフィルムおよび水蒸気のIRスペクトルをFTIR(PerkinElmer, System 2000)によるそれらと比較することによって行った。本装置の ω_2 光の光路上にポリスチレンフィルムを置いてzカット左水晶のホモダイン検出SFGスペクトル($|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル)を測定し、それをフィルムなしの $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルで規格化することにより、フィルムのIR透過率スペクトルを得た。また、本装置を窒素パージしない場合のzカット左水晶の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルを、窒素パージした場合のそれで規格化することにより、水蒸気のIR透過率スペクトルを得た。FTIRのスペクトルとの比較によって、正確度1 cm^{-1} 以内で ω_2 光の波数を較正した。

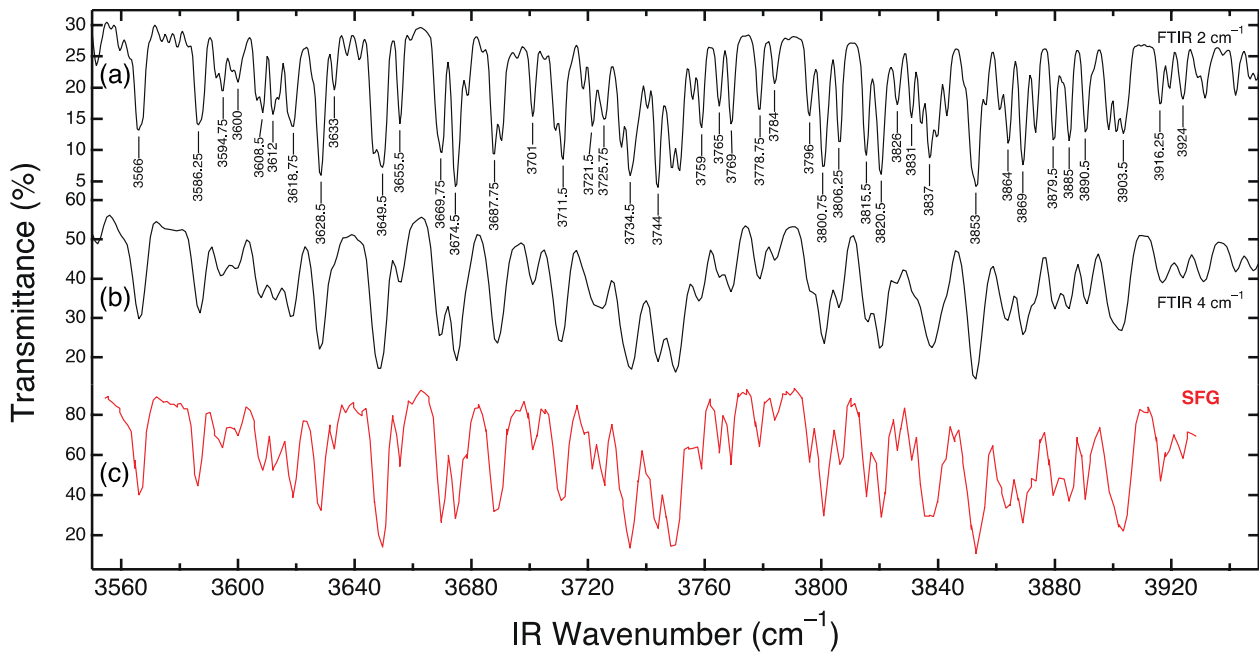


図 2. 水蒸気の IR 透過率スペクトル. (a)と(b)は FTIR によって測定したもので、それぞれ分解能を 2 cm^{-1} 、 4 cm^{-1} に設定した. (c)はシングルチャンネル HD-SFG 装置を用いて測定したものである. この領域の ω_2 光の波数較正には、(a)において波数を付している全てのピークを用いた.

本装置の波数分解能は、図 2 に示す水蒸気の IR スペクトルの比較によって評価した. 本装置によるスペクトル(図 2c, 波数較正済み)は、波数分解能を 4 cm^{-1} に設定した FTIR のスペクトル(図 2b)とほぼ同一であり、 2 cm^{-1} に設定した FTIR のスペクトル(図 2a)よりも明らかに分解が悪い. すなわち、本装置の波数分解能はおおよそ 4 cm^{-1} であると言える. このことは、 ω_2 光のバンド幅がおおよそ 4 cm^{-1} であることを意味している.

本稿に特有の実験条件は以下の通りである. 超純水(抵抗率 $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$, TOC (total organic carbon) 4 ppb 以下)を H_2O として用いた. D_2O (NMR grade, 純度 99.9%)は和光純薬から購入した. 濃硫酸と超純水で洗浄したペトリ皿(内径 33 mm , 容積 12 cm^3)に H_2O と D_2O を保持した. 図 1 に示す装置全体を窒素パージして酸素濃度を 3%以下とした. パージには窒素発生器(エス・ティ・ジャパン, STJ-0185)の供給する純度 99.0%の窒素を用いた. 全ての実験を 295 K で行った. サンプル界面での反射に際して和周波光, ω_1 光, ω_2 光は S 偏光, S 偏光, P 偏光とした(SSP と略す). サンプル界面での ω_1 光と ω_2 光のパルスエネルギーはそれぞれ 0.2 mJ , 0.02 mJ とした. サンプル界面での ω_1 光と ω_2 光のビーム直径はおおよそ 0.1 mm とした.

3. 理論

シングルチャンネル HD-SFG は、y カット水晶の対称性¹⁵を利用して和周波光と LO 光の干渉を取り出す. 図 1 の挿入図にあるように、y カット水晶への 0° 入射(と出射)に際して LO 光と ω_1 光は水平方向、 ω_2 光は鉛直方向の直線偏光である. このとき、y カット水晶の和周波発生の有効 $\chi^{(2)}$ を $\chi_{y\text{-cut}}$ とすると、

$$\chi_{y\text{-cut}} \propto \sin^2 \psi \cos \psi \quad (1)$$

となる. ψ は y カット水晶の x 軸と鉛直方向のなす角である. 式(1)は、y カット水晶の x 軸が水平方向、すなわち $\psi = 90^\circ$ のとき $\chi_{y\text{-cut}}$ はゼロになり、 $\psi = 90^\circ$ の前後で $\chi_{y\text{-cut}}$ の符号が反転することを意味している. y カ

ット水晶で発生する LO 光の電場 E_{LO} は,

$$E_{LO} = \chi_{y\text{-cut}} E_1 E_2 \quad (2)$$

と与えられる. ここで E_1 と E_2 は ω_1 光と ω_2 光の (y カット水晶の位置での) 電場である. 式(2)と今後の式において重要でない比例係数は省略する. 式(1)と(2)から次の関係式が得られる.

$$E_{LO}(\psi = 90^\circ - \delta) = -E_{LO}(\psi = 90^\circ + \delta) \quad (3)$$

δ は任意の小さな角度であり, 今回の実験では 0.5° である. この式(3)をうまく利用して和周波光と LO 光の干渉を取り出す.

信号となる和周波光はサンプル界面またはレファレンスの z カット左水晶表面で発生する. まず初めにサンプル界面での和周波発生を扱う. LO, ω_1 , ω_2 光が y カット水晶からサンプル界面まで伝搬すると, それらの電場は位相が ϕ_{LO} , ϕ_1 , ϕ_2 だけ変化する. 例えば, y カット水晶の位置での ω_1 光の電場 E_1 は, サンプル界面では $E_1 \exp(i\phi_1)$ となる. サンプル界面で発生する和周波光の電場 E_S は,

$$E_S = i\chi_S E_1 E_2 \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} \quad (4)$$

となる. χ_S はサンプル界面の有効 $\chi^{(2)}$ である. χ_S の左側の虚数単位は, サンプルの $\chi^{(2)}$ が界面においてのみノンゼロ, バルクではゼロであることに由来している¹⁶. 検出される全電場 E_{L+S} は, 式(2)と(4)から次のようになる.

$$\begin{aligned} E_{L+S} &= R_S E_{LO} \exp(i\phi_{LO}) + E_S \\ &= \left[R_S \chi_{y\text{-cut}} \exp(i\phi_{LO}) + i\chi_S \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} \right] E_1 E_2 \end{aligned} \quad (5)$$

R_S は LO 光のサンプル界面での反射係数である. シングルチャンネル HD-SFG では, $\psi = 90^\circ \pm \delta$ での E_{L+S} の強度の差 ΔI_S を測定する.

$$\begin{aligned} \Delta I_S &= \left| E_{L+S}(\psi = 90^\circ - \delta) \right|^2 - \left| E_{L+S}(\psi = 90^\circ + \delta) \right|^2 \\ &= \left| R_S E_{LO} \exp(i\phi_{LO}) + E_S \right|^2 - \left| -R_S E_{LO} \exp(i\phi_{LO}) + E_S \right|^2 \\ &= 2i \left[\chi_{y\text{-cut}}^* \chi_S \exp\{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO})\} - \chi_{y\text{-cut}} \chi_S^* \exp\{i(-\phi_1 - \phi_2 + \phi_{LO})\} \right] R_S |E_1 E_2|^2 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで $\chi_{y\text{-cut}}$ は $\psi = 90^\circ - \delta$ での y カット水晶の有効 $\chi^{(2)}$ である. また, 今回のサンプルは電子非共鳴であるため R_S は実数である.

次に, サンプルをレファレンスの z カット左水晶に置き換えて, その表面での和周波発生を扱う. サンプル界面とレファレンス表面は同じ高さにセットするので, y カット水晶からの光の伝搬の効果は変わらない. レファレンス表面で発生する和周波光の電場 E_R は,

$$E_R = \chi_R E_1 E_2 \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} \quad (7)$$

となる. χ_R はレファレンス表面の有効 $\chi^{(2)}$ である. χ_R の左側に虚数単位がないのは, 水晶の $\chi^{(2)}$ がバルク由来のためである¹⁶. 実験の項で書いたように, χ_R は正である. レファレンス測定で検出される全電場 E_{L+R} は, 式(2)と(7)から次のようになる.

$$E_{L+R} = \left[R_R \chi_{y\text{-cut}} \exp(i\phi_{LO}) + \chi_R \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} \right] E_1 E_2 \quad (8)$$

R_R は LO 光のレファレンス表面での反射係数である. $\psi = 90^\circ \pm \delta$ での E_{L+R} の強度の差 ΔI_R は,

$$\begin{aligned}\Delta I_R &= |E_{L+R}(\psi = 90^\circ - \delta)|^2 - |E_{L+R}(\psi = 90^\circ + \delta)|^2 \\ &= 2[\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO})\} + \chi_{y\text{-cut}} \exp\{i(-\phi_1 - \phi_2 + \phi_{LO})\}] \chi_R R_R |E_1 E_2|^2\end{aligned}\quad (9)$$

となる. R_R と χ_R はレファレンスの z カット左水晶の非共鳴性のため実数である. 結果の項で詳述するが, ΔI_R の実験データから次の複素数 D を得ることができる.

$$D \equiv -4\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO})\} R_S |E_1 E_2|^2\quad (10)$$

式(6)と(10)から, ΔI_S を D と χ_S で表すことができる.

$$\begin{aligned}\Delta I_S &= \text{Im}[D\chi_S] \\ &= \text{Im} D \text{Re} \chi_S + \text{Re} D \text{Im} \chi_S\end{aligned}\quad (11)$$

式(11)において, ΔI_S はサンプル測定から得られ, D はレファレンス測定で決定される. 求めたい量は $\text{Re} \chi_S$ と $\text{Im} \chi_S$ であるが, 一つの方程式(11)から二つの未知量を決めることはできない. 方程式がもう一つ必要である. そのために, 図 1 で G1 としたガラス基板を ω_1, ω_2 , LO 光の光路に挿入する. このガラス基板によって, 伝搬による位相 $\phi_{LO}, \phi_1, \phi_2$ は $\phi'_{LO}, \phi'_1, \phi'_2$ に変化する. ガラス基板を挿入した状態で測定した量にプライム (') を付けることにすると,

$$\Delta I'_S = 2i[\chi_{y\text{-cut}}^* \chi_S \exp\{i(\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{LO})\} - \chi_{y\text{-cut}} \chi_S^* \exp\{i(-\phi'_1 - \phi'_2 + \phi'_{LO})\}] R_S |E_1 E_2|^2\quad (12)$$

$$\Delta I'_R = 2[\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{LO})\} + \chi_{y\text{-cut}} \exp\{i(-\phi'_1 - \phi'_2 + \phi'_{LO})\}] \chi_R R_R |E_1 E_2|^2\quad (13)$$

となる. $\chi_S, \chi_{y\text{-cut}}$ はガラス基板の有無に影響されない. $\Delta I'_R$ の実験データから次の複素数 D' を得ることができる.

$$D' \equiv -4\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{LO})\} R_S |E_1 E_2|^2\quad (14)$$

次のように $\Delta I'_S$ を D' と χ_S で表すことができる.

$$\Delta I'_S = \text{Im} D' \text{Re} \chi_S + \text{Re} D' \text{Im} \chi_S\quad (15)$$

式(11)と(15)から, $\text{Re} \chi_S$ と $\text{Im} \chi_S$ を求めることができる.

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} \text{Re} \chi_S \\ \text{Im} \chi_S \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \text{Im} D & \text{Re} D \\ \text{Im} D' & \text{Re} D' \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \Delta I_S \\ \Delta I'_S \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\text{Im} D \text{Re} D' - \text{Re} D \text{Im} D'} \begin{pmatrix} \text{Re} D' & -\text{Re} D \\ -\text{Im} D' & \text{Im} D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta I_S \\ \Delta I'_S \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (16)$$

すなわち, $\text{Re} \chi_S$ と $\text{Im} \chi_S$ は $\Delta I_R, \Delta I'_R, \Delta I_S, \Delta I'_S$ から決定される.

4. 結果

レファレンスの z カット左水晶表面について, $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ で ΔI_R と $\Delta I'_R$ を測定した結果を図 3a に示す. ΔI_R と $\Delta I'_R$ は, それぞれ $\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO}$ と $\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{LO}$ の ω_2 依存性によって振動波形を示している. この ω_2 依存性は主に窒素の屈折率分散によるものである. ΔI_R と $\Delta I'_R$ の位相のずれは挿入したガラス基板 (G1)

による. 式(9)と(13)からわかるように, ΔI_R と $\Delta I'_R$ の ω_2 依存性は, 屈折率分散だけでなく $|E_2|^2$, すなわち ω_2 光のパルスエネルギーの ω_2 依存性にも由来する. $|E_2|^2$ の ω_2 依存性は, LO光なしで z カット左水晶表面の和周波光強度 $\chi_R^2|E_1E_2|^2$ を測定することで簡単に決定できる. ($\psi = 90^\circ$ とすることで LO 光なしとなる.) ΔI_R と $\Delta I'_R$ を $\chi_R^2|E_1E_2|^2$ で規格化した結果を図 3b に示す. 例えばガラス基板 (G1) なしの規格化波形は,

$$\frac{\Delta I_R}{\chi_R^2|E_1E_2|^2} = 2\left[\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO})\} + \chi_{y\text{-cut}} \exp\{i(-\phi_1 - \phi_2 + \phi_{LO})\}\right]\chi_R^{-1}R_R \quad (17)$$

に対応する. $\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO}$ (および $\phi'_1 + \phi'_2 - \phi'_{LO}$)の ω_2 依存性は一次関数でよく近似できるので, 図 3b のデータは正弦関数 $\sin(a\omega_2 + b)$ でフィット可能である. フィットのパラメータ a と b が決まれば, 位相を 90° ずらした曲線 $\sin(a\omega_2 + b + \pi/2)$ を描くことができる(図には示していない). この曲線は,

$$2i\left[\chi_{y\text{-cut}}^* \exp\{i(\phi_1 + \phi_2 - \phi_{LO})\} - \chi_{y\text{-cut}} \exp\{i(-\phi_1 - \phi_2 + \phi_{LO})\}\right]\chi_R^{-1}R_R \quad (18)$$

に対応する. 式(17)と(18)から, 複素数 D を得ることができる. すなわち, D は実験データとそのフィッティング解析によって決定される. D' も同じようにして得ることができる.

水 (H_2O) の表面について, $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ で ΔI_S と $\Delta I'_S$ を測定した結果を図 4a に示す. これらのデータ

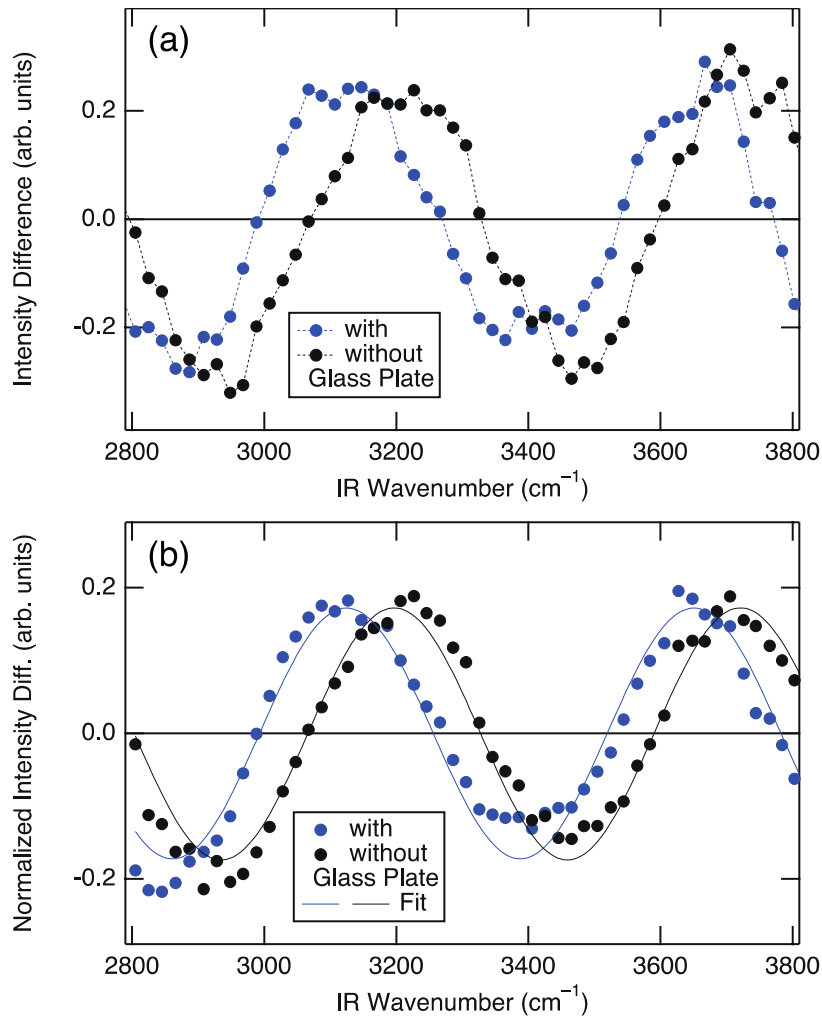


図 3. (a) レファレンスの z カット水晶表面の, $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ での ΔI_R (黒丸) と $\Delta I'_R$ (青丸) の実験データ. 点線は単にデータ点を結んでいる. (b) $\chi_R^2|E_1E_2|^2$ で規格化した ΔI_R (黒丸) と $\Delta I'_R$ (青丸) の実験データ. 実線は正弦関数によるフィッティング曲線.

には、窒素の屈折率分散による振動波形に、水の OH 伸縮振動の共鳴による信号が重なっている。図 4b は、ここまでの実験データから式(16)に従って計算した H_2O の表面の $\text{Re}\chi_s$ と $\text{Im}\chi_s$ である。同様にして得た重水 (D_2O) の表面の $\text{Re}\chi_s$ と $\text{Im}\chi_s$ も同じ図中に示す。

5. 考察

D_2O は 2800 cm^{-1} よりも高波数では振動非共鳴である¹⁷。従って、今回測定した波数領域において、 D_2O の表面の有効 $\chi^{(2)}$ ($\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$) は負の実定数でなければならない¹⁴。図 4b の D_2O の表面の $\text{Re}\chi_s$ と $\text{Im}\chi_s$ はほぼそれを満たしているが、完全ではない。特に $2800 \sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ では $\text{Im}\chi_s$ ははっきりと正の値を取っている。このように $\text{Im}\chi_s$ がゼロからわずかにずれている理由は 2 つ考えられる。まず、図 3b のデータのフィッティング解析は完璧ではないため、 D と D' の複素位相には誤差があるはずである。また、レファレンスの z カット左水晶の表面またはバルクに不純物があれば、それに由来する共鳴が生じ、 χ_R が実数でなくなり小さな虚部を持つ可能性がある。これら 2 つの理由は D_2O の性質とは無関係なので、 D_2O の表面の $\text{Im}\chi_s$ のゼロからのずれは系統誤差とみなすことができる。そして、この系統誤差は H_2O の表面のデータにも同様に寄与しているはずである。これを取り除くためには、つぎのような複素位相補正を行えば良い。

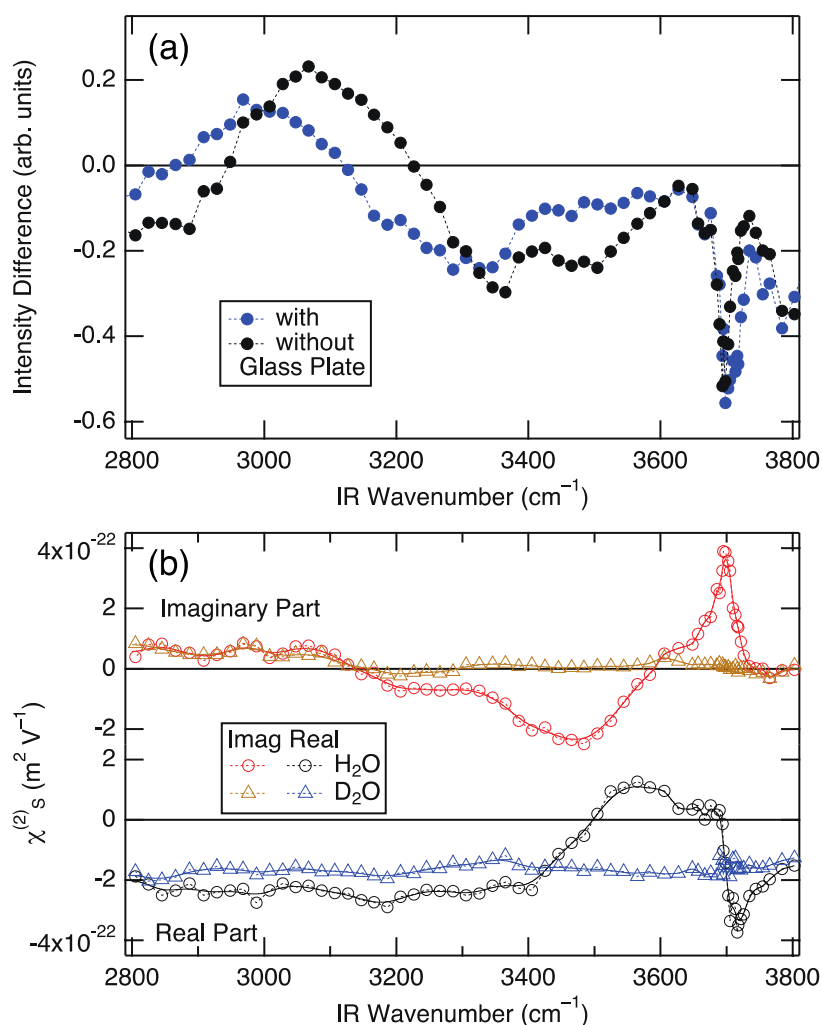


図 4. (a) H_2O 表面の、 $\psi = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ での ΔI_s (黒丸)と $\Delta I'_s$ (青丸)の実験データ。点線は単にデータ点を結んでいる。(b) 水表面の χ_s スペクトル。赤と黒は H_2O 表面の虚部と実部で、橙と青は D_2O 表面の虚部と実部。白抜きのマーカーは実験データで、点線は単にデータ点を結んでいる。実線は Eye Guide である。

すなわち, D_2O の表面の χ_s の複素位相を π にするような位相シフトを, H_2O の表面の χ_s に施す. (複素位相 π は負の実数を意味し, 非共鳴な $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ に対応する.)

以上のような複素位相補正を行って得られた H_2O の表面の $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ を図 5 に示す. $\text{Im} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ スペクトルは, 3697 cm^{-1} に鋭い正のバンド, 3480 cm^{-1} 付近に幅の広い負のバンドを示している. $\text{Re} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ スペクトルは, 負の実定数の非共鳴バックグラウンドに加えて, 虚部に対応する分散型のバンドを示している. 3697 cm^{-1} のバンドは空気側に H を突き出したフリー OH の伸縮に帰属される^{12, 18, 19}. 3480 cm^{-1} のバンドは, 水素結合した水の OH 伸縮に帰属され, 負の振幅は水が平均してバルク液体側に H を向けていることを意味している^{12, 19}.

3697 cm^{-1} のバンドの半値全幅は 28 cm^{-1} である. これは, ホモダイン検出 SFG による過去の結果¹⁸ とよく一致している. 装置関数 (4 cm^{-1}) を除くと, 3697 cm^{-1} のバンドの固有の幅は 24 cm^{-1} となる. マルチプレックス HD-SFG や位相敏感 SFG による過去の $\text{Im} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ の報告^{12, 19-21} と比較すると, 今回の 3697 cm^{-1} のバンドの半値全幅は明らかに狭く, 本装置が最高の波数分解能を有することがわかる.

H_2O の表面の $\text{Im} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ スペクトルは, フリー OH の低波数側の 3640 cm^{-1} に小さな正のバンドを示している. 同様のバンドは, A. Benderskii らのグループによる D_2O 表面の $\text{Im} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ スペクトルのフリー OD の低波数側にも見られる²². 彼らは, このバンドの帰属として, 2つの水素結合を供与して1つの水素結合を受容している D_2O の逆対称 OD 伸縮を提案しているが, まだはっきりとした結論は得られていない. H_2O 表面の 3640 cm^{-1} のバンドはこれまでに報告されていない. このバンドについては, 今後より詳しい研究を行う予定である.

3120 cm^{-1} よりも低波数の領域では, H_2O の表面の $\text{Im} \chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ は実験誤差の範囲内でゼロである. 今回のデータは, $2800 \sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ にはバンドが無いことを示している. これは, Y. R. Shen らの実験結果^{12, 20, 21} と相容れない. 彼らの水表面の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルには, $3000 \sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ にはっきりとした正のバンドがあり, その振幅は 3500 cm^{-1} の水素結合 OH の負のバンドのおよそ半分である. 彼らは, この正のバンドを強い水素結合を有する“氷”構造に帰属した. (この考え方は, 水の表面・界面に氷のような構造が存在するという主張の代表的なものである.) 今回の実験結果と, 彼らのそれが一致しない理由は正確にはわからないが, 以下の 2 点から今回の実験結果が正しいと考えている. まず, 彼らはこれまでに振動非共鳴な表

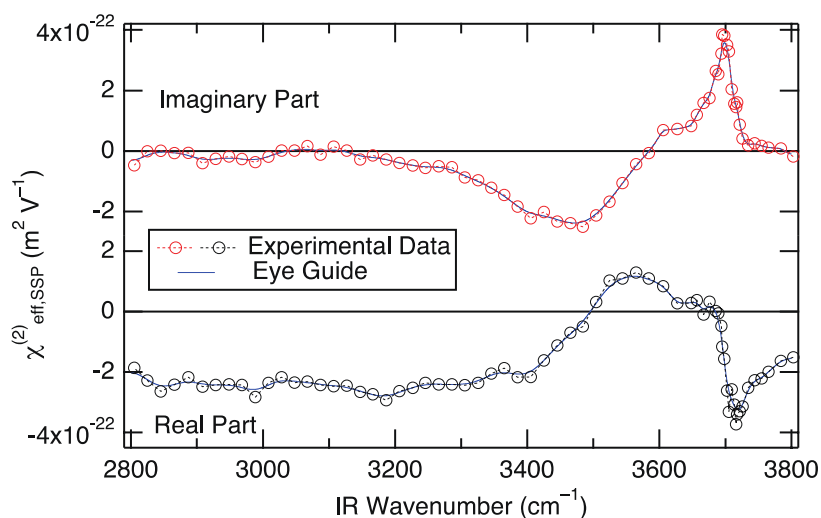


図 5. H_2O 表面の $\chi_{\text{eff,SSP}}^{(2)}$ スペクトル (複素位相補正済み). 赤と黒の白抜きマーカーはそれぞれ虚部と実部の実験データで, 点線は単にデータ点を結んでいる. 実線は Eye Guide である.

面・界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示したことがない. すなわち, 図 4b の D_2O の表面の χ_s のスペクトルに相当するものを報告していない. このことは, 複素位相の点で今回の実験結果の方がより信頼性が高いことを意味する. 特に, 図 4b の H_2O 表面の $\text{Im}\chi_s$ スペクトルには, $2800 \sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ に“正のバンド”が見られるものの, 複素位相補正後の図 5 ではそれが無くなっていることに注意したい. 彼らの位相敏感 SFG 測定には, 今回の複素位相補正に相当する手順が含まれていない可能性がある. もう 1 点は, 彼らの報告したオクタデシルトリクロロシラン (OTS) 単分子膜の末端メチル基の全対称 CH 伸縮振動バンドは $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の領域で正の振幅を示しているが²³, これは他のグループの報告と逆符号 (180° の位相ずれ) である, ということである. 田原らが報告した界面活性剤および脂質の単分子膜^{10, 24, 25}, M. Bonn らの測定した脂質単分子膜²⁶, 森田らが理論計算したメタノール表面²⁷, D. Hore らが報告した OTS 単分子膜²⁸ の全てについて, 末端メチル基の全対称 CH 伸縮は負のバンドを示している. このことは, 当該波数領域における Y. R. Shen らのグループの $\chi^{(2)}$ 複素位相の信頼性に疑問符を付けるかもしれない.

田原らのグループ (本稿の筆者を含む) が過去に報告した水表面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルにも, $3000 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ に小さな正のバンドが存在するが, そのマルチプレックス HD-SFG 測定においては D_2O による複素位相補正は行われていなかった¹⁹. ごく最近, 彼らは本稿と同じ複素位相補正を含む再測定を行い, かつて報告した $3000 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ の正のバンドはアーティファクトであったことを確認した²⁹. 再測定の結果は, 今回の結果 (図 5) と一致し, $2800 \sim 3120 \text{ cm}^{-1}$ には実験誤差の範囲内でバンドが無いことが結論された.

6. おわりに

シングルチャンネル HD-SFG の装置, 実験方法, 原理, それに実際に測定した水表面のスペクトルを示した. この方法で利用するピコ秒レーザーは, SFG 分光装置の光源として世界で最も普及している. 依然としてほとんどの研究グループはホモダイン検出にとどまっているが, 今回の方法を用いてヘテロダイン検出へアップグレードするグループが増えることが期待される.

また, これまで SFG の中心的研究対象であった水の表面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを訂正するに至った. 問題の低波数領域の正のバンドは, Y. R. Shen らのグループが最初に報告し^{12, 20, 21}, 他のグループが実験的^{10, 19, 30, 31}にも理論的^{32, 33}にも“再現”していた. その正のバンドの存在が否定されることになったのは衝撃的であった. SFG 分光を創始した Y. R. Shen は偉大であるが, それに怯まず, または盲信せず, 虚心坦懐に実験を行うことの大切さをあらためて学ぶ機会になった.

7. 謝辞

研究室の立ち上げに参加してくれた 2014 年度の卒研究生 (高野辺将大, 榮居賢人, 猿田萌子, 白井宏樹, 鈴木雄大, 松本圭太) に感謝する. 今回の装置の開発に特に積極的に関与したのは鈴木であった. また, 水の表面の低波数領域の正のバンドを精確に測定するというテーマを白井に与えたが (その時点では筆者も正のバンドの存在を全く疑っていなかった), 結果は本稿に報告の通りとなった. 最後に以下の研究資金援助に感謝する: 基盤研究 (B) No. 25288014 (2013~2016), 挑戦的萌芽研究 No. 15K13616 (2015~2017), 基盤研究 (B) No. 15KT0056 (2015~2018), 日立財団倉田奨励金 (2014~2015), 光科学技術研究振興財団研究助成 (2014~2015).

8. 参考文献

1. C. E. Kolb, L. R. Williams, J. T. Jayne and D. R. Worsnop, *Chem. Rev.* **111**, PR76 (2011).
2. U. Pöschl and M. Shiraiwa, *Chem. Rev.* **115**, 4440 (2015).
3. H. Watarai, S. Tsukahara, H. Nagatani and A. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1471 (2003).
4. A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*. (John Wiley & Sons, New York, 1997).
5. G. T. Barnes and I. R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*. (Oxford University Press, New York, 2005).
6. S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
7. Y. R. Shen and V. Ostroverkhov, *Chem. Rev.* **106**, 1140 (2006).
8. C. D. Bain, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 1281 (1995).
9. S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **119**, 14815 (2015).
10. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
11. Y. R. Shen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **64**, 129 (2013).
12. N. Ji, V. Ostroverkhov, C. S. Tian and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096102 (2008).
13. S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **143**, 034202 (2015).
14. S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **134**, 184705 (2011).
15. X. Wei, S. C. Hong, X. Zhuang, T. Goto and Y. R. Shen, *Phys. Rev. E* **62**, 5160 (2000).
16. N. Bloembergen and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962).
17. J. E. Bertie, M. K. Ahmed and H. H. Eysel, *J. Phys. Chem.* **93**, 2210 (1989).
18. X. Wei and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4799 (2001).
19. S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16875 (2011).
20. C. Tian, N. Ji, G. A. Waychunas and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13033 (2008).
21. C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2790 (2009).
22. I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner and A. V. Benderskii, *Nature (London)* **474**, 192 (2011).
23. N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10056 (2007).
24. J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10656 (2010).
25. J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7842 (2012).
26. R. E. Pool, J. Versluis, E. H. G. Backus and M. Bonn, *J. Phys. Chem. B* **115**, 15362 (2011).
27. T. Ishiyama, V. V. Sokolov and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **134**, 024510 (2011).
28. P. A. Covert, W. R. FitzGerald and D. K. Hore, *J. Chem. Phys.* **137**, 014201 (2012).
29. S. Nihonyanagi, R. Kusaka, K. Inoue, A. Adhikari, S. Yamaguchi and T. Tahara, submitted to *J. Chem. Phys.*
30. C. S. Hsieh, M. Okuno, J. Hunger, E. H. G. Backus, Y. Nagata and M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8146 (2014).
31. D. Hu and K. C. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15114 (2014).
32. P. A. Pieniazek, C. J. Tainter and J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10360 (2011).
33. T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16299 (2009)