

## 業績紹介：時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光による空気/水界面の超高速水素結合ダイナミクスの研究：フェムト秒領域で進むスペクトル拡散を確認

井上 賢一 (理研・A02 計画研究協力者)  
 石山 達也 (富山大院理工・A01 計画研究分担者)  
 二本柳 聡史 (理研・A02 計画研究協力者)  
 山口 祥一 (埼玉大院理工・A02 計画研究分担者)  
 森田 明弘 (東北大院理・A01 計画研究代表者)  
 田原 太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目: "Efficient Spectral Diffusion at the Air/Water Interface Revealed by Femtosecond Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy"

著者: Ken-ichi Inoue, Tatsuya Ishiyama, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Akihiro Morita, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1811-1815 (2016).

空気/水界面における界面水の超高速振動ダイナミクスを時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (Time-resolved heterodyne-detected vibrational sum frequency generation: TR-HD-VSFG) と MD シミュレーションを用いて研究した。空気/水界面には、水素結合した OH (HB OH) と空気側に水素原子を突き出して水素結合していない OH (Free OH) が存在する。今回の研究では、最近報告された界面特有の極めて遅い振動ダイナミクスを示す HB OH の存在を支持する根拠はなく、HB OH のスペクトル拡散は振動数に依らずフェムト秒領域で効率よく進行することが明らかとなった。

我々のグループは、以前 TR-HD-VSFG を 2 次元分光に拡張した 2 次元 HD-VSFG を用いた空気/水界面の超高速振動ダイナミクス測定を初めて報告した[1]。その中で、HB OH のスペクトル拡散は振動数に依らず数百フェムト秒以内に完了すると結論した。しかし、その後ドイツのグループが同様の実験を行い、3500 cm<sup>-1</sup> を励起した場合には、界面特有の極めて遅いダイナミクスを見せる HB OH が存在すると報告した[2, 3]。このように空気/水界面の構造やダイナミクスは未だに共通の理解が得られていない部分が多い。我々とドイツのグループの実験結果の違いは励起光のバンド幅と強度の違いに起因する可能性がある。そこで、励起光に細心の注意を払った上で、HB OH 伸縮振動バンドの低波数領域(3300 cm<sup>-1</sup>)・高波数領域(3500 cm<sup>-1</sup>)を選択的に励起してダイナミクス測定を行った。

図 1(a)に、TR-HD-VSFG 測定で得られた時間分解

$\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを示す。3500 cm<sup>-1</sup> で励起した直後のブリーチ(図中正のバンド)は、3300 cm<sup>-1</sup> で励起した場合と比較してピーク振動数・バンド幅が明確に異なる。しかし、1.0 ピコ秒後にはほとんど同一のスペクトルが観測された。この実験結果は、スペクトル拡散がフェムト秒領域で進行していることを示している。また、ドイツのグループが極めて遅いダイナミクスが存在する根拠としたスペクトルは、励起光強度を上げると我々のグループでも同様に観測された。そのため、これらのスペクトルは強励起によって顕著になった熱化スペクトルに由来することを示唆している。

次に、MD シミュレーションを用いて空気/水界面の速度-速度自己相関関数(velocity-velocity autocorrelation function: VVAF)の時間変化( $\Delta\text{VVAF}$ )を計算した(図 1(b))。遅延時間 0.0 ピコ秒には、 $\Delta\text{VVAF}$  は励起波数の領域に局在しているが、遅延時間 0.6 ピコ秒では、HB OH バンド全体へと拡散しており、図 1(a)の実験結果と整合性のとれた結果が得られた。

以上のことから、実験的にも理論的にも極めて遅い振動ダイナミクスを支持する根拠はなく、HB OH バンドの高波数領域、低波数領域共にフェムト秒領域でスペクトル拡散が進むことが明らかとなった。

本研究は A01 班の森田グループと A02 班の田原グループとの共同研究の成果である。

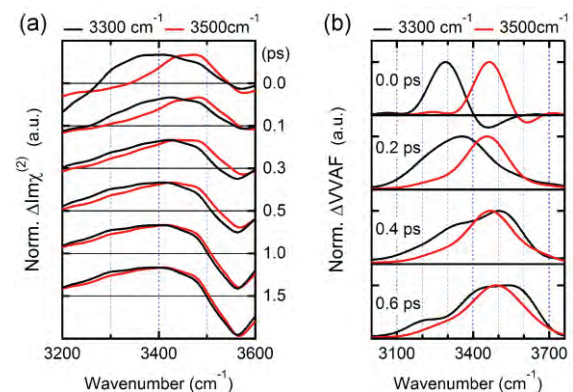


図 1. (a) 時間分解  $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル。  
 (b)  $\Delta\text{VVAF}$  のシミュレーション結果。  
 (黒線) 3300 cm<sup>-1</sup> 励起、(赤線) 3500 cm<sup>-1</sup> 励起。  
 それぞれピーク強度で規格化したスペクトル。

### 引用文献

- [1] P. C. Singh, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **139**, 161101 (2013).  
 [2] C.-S. Hsieh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8146 (2014).  
 [3] van der Post, *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 8384 (2015).