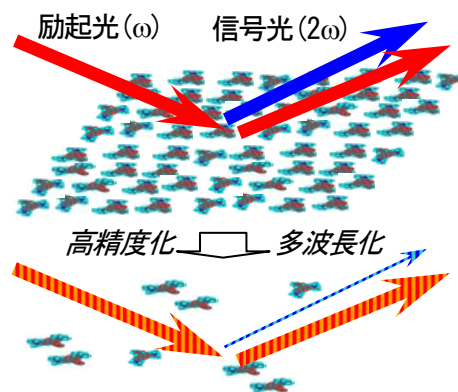


ディビジョン番号	10
ディビジョン名	分析化学

大項目	1. 分析化学
中項目	1-2. レーザー分光分析
小項目	1-2-6. 界面における光第二高調波発生

概要（200字以内）

界面光第二高調波発生法は、物質移動や化学反応の場として重要な界面のその場における化学種の状態を界面選択的に観測できる手法である。しかし、光源性能に制約された測定精度や観測波長面での制限により汎用的な界面観測手法とはなっていない。固体レーザー技術の発展と普及に伴って制限が緩和されつつあり、より少量の界面吸着種を対象として分子の配向や溶媒和状態、反応モニターなどの利用できる可能性が増している。



少量吸着種の配向・状態・反応の
多波長同時・迅速・顕微解析

現状と最前線

光第二高調波発生は、物質に周波数 ω 、波長 λ の光を照射したときに周波数 2ω 、波長 $\lambda/2$ の光が発生する現象である。最も応用の進んだ非線形光学現象の一つであり、レーザー光の波長変換に広く利用されてきている。比較的身近には緑色のレーザーポインターに應用されている。この現象は、出力光の強度が入力光の強度の2乗に比例するという特徴を持つのでパルスレーザー光との相性が良く、一般に中心対称性を持たない特殊な物質(非線形光学材料など)のみで観測できる現象であるので材料依存が大である。現在、半導体レーザー技術と高性能な非線形光学材料の発展に支えられて光情報通信・情報処理の未来技術の一つとして期待されるものとなっている。

一方、計測応用において光第二高調波発生法は、対称性を持つ物質で、対称性の乱れる界面に選択的な計測が可能という優れた特徴を持つ。ゆえに、固体表面、液体表面、固液界面、液液界面、固固界面に選択的な分光情報の取得に利用できる。例えば、固液界面に吸着した化学種のスペクトルを測定する場合、液体側に観測対象と同じ化学種が多量に存在すれば、界面の吸着したわずかな化学種のスペクトルはバルク溶液中にある多量の同種化学種のスペクトルに覆われてしまう。このような場合にも、界面光第二高調波発生では、吸着種だけのスペクトルを測定できる。光第二高調波発生効率 η は、2次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ と入射光強度 I の二乗に比例する。前者は入射光波長と第二高調波波長での吸光度に依存するので、条件設定により吸収スペクトルと同等の情報を得ることができる。また、2次非線形感受率を決定することで、分子の配向軸を

より正確に求めることが可能である。分析化学や生命科学では主に液液界面が、環境科学では主に気液界面が電気化学や触媒化学では主に気固界面や固液界面が、重要な機能を司っている。二つの相を越えて物質移動が起こり、化学反応が進む界面その場の現象について分子情報をとらえることの重要性は高い。表面光第二高調波発生法や同じく非線形光学を用いた表面光和周波発生法を用いた研究は、すでに少なからず報告がなされており、有用な知見が得られることは実証されている。

しかしながら、この手法は、汎用性に欠け、基礎研究に限定されて利用されてきた。界面光第二高調波発生法の効率は高くないので、観測には維持管理が容易ではない高出力短パルスレーザーを光源に用いることが一般的である。また、この手法は界面吸着した化学種の観測において、吸着飽和に近い化学種密度の状態についてのみの検討がほとんどであり、計り易い試料を選んで計るタイプの手法となっていた。

近年、半導体レーザーベースの固体レーザー技術の発展と普及は著しく、この流れが加速していくのも疑いないであろう。これらレーザーは、大電力、広いスペース、メンテナンスの特殊技能等を必要とすることもない。また、未だ十分ではないが波長可変性能も向上しつつある。非線形現象を用いた計測は光源性能に著しく依存しており、界面第二高調波発生も例外ではない。高性能レーザーを光源に用いることにより、専門外の研究者・技術者でも汎用的に用いることが可能な装置が実現できる可能性がある。より少量の界面吸着種を対象とでき、かつ、測定時間を短縮するために多波長同時観測型の装置へと進展することが期待される。

また、近年、界面光第二高調波発生は細胞内の不均質の成分のイメージングにも用いられ始めている。通常の共焦点顕微鏡に比較しても三次元的な空間分解能が向上する。ここにおいても、より光損傷を減らしつつ高速に画像を得るためには、高性能レーザー光源が不可欠である。顕微分光との組み合わせにより、細胞に限らずサブミクロンサイズの物体の観測ツールとしての応用が期待できる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
安定性・簡便性に優れた波長可変短パルスレーザー光源の実現
上記と組み合わせた界面光第二高調波分光光度計の実現
同じく界面光第二高調波分光顕微鏡の実現
触媒や電極等の実用界面上での界面選択的化學種その場解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
可視～近赤外光をカバーする光安定長可変短パルスレーザー光源の実現
上記と組み合わせた多波長同時観測型界面光第二高調波顕微分光解析システムの実現
触媒や電極等の実用界面上での界面選択的化學種その場反応プロセス解析

キーワード

レーザー、光第二高調波発生、非線形光学効果、界面選択的化學種観測、顕微分光

(執筆者： 原田 明)