

田原分子分光研究室 Molecular Spectroscopy Laboratory

主任研究員 田原 太平
TAHARA, Tahei

当研究室では極限的な分子分光実験を行い、凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態・振動状態、周辺場の応答、あるいはそれらの背景にあるエネルギーの揺動と散逸を総合的に理解しなければならない。このことを念頭におき、様々な線形・非線形分光手法を駆使し、また独自の実験方法論を開発し、問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究をすすめる。具体的には、超高速分光法をベースとして、(1)極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御、(2)分子の電子状態および振動状態に対するフェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑分子系ダイナミクスの解明、(3)時間分解線形/非線形分光による不均一複雑系ダイナミクスの研究、を行う。

1. 極短光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動の実時間観測と制御

(1) 極短パルスを用いた分子内電荷移動における超高速構造ダイナミクスの追跡 (竹内, 田原)

代表的なpush-pull型分子である*p*-ニトロアニリンは、光励起後の電荷移動反応に伴ってニトロ基が回転したねじれ型構造に変化するというのが長年議論されてきた。しかし、この電荷移動過程がわずかに数百フェムト秒以内に進むことから分子構造に関する実験が困難であり、このため、電荷移動状態の構造にはいまだ不明な点が多く残されていた。そこで今回われわれは、極短パルスを用いた時間分解インパルスラマン分光を行い、*p*-ニトロアニリンの電荷移動励起状態の生成過程およびその後の電子緩和過程における超高速分子構造変化を研究した。励起状態からの誘導放出信号の変化分として測定したインパルスラマン信号には、ニトロ基のねじれ運動に対応するゆっくりとしたビート成分が観測された。フーリエ解析の結果、電荷移動励起状態が生成される時間スケールでのねじれ運動の振動数が 77 cm^{-1} から 60 cm^{-1} まで低波数シフトすることが分かった。この結果は、*p*-ニトロアニリンの電荷移動過程で C - NO₂ 結合が弱くなること、すなわち、この分子がねじれ型構造に変化することを強く示唆している。

(2) 銅(I)錯体の核波束運動 (岩村*1, 渡邊*1, 石井, 竹内, 田原)

ビス 2,9 ジメチル 1,10 フェナントロリン銅(I)錯体は、励起状態でヤーン・テラー効果による構造変化を示す。前年の研究で、この分子が光誘起構造変化の直前に準安定状態を持つことと、この準安定状態で核波束運動を示すことが分かった。この核波束運動の帰属のため、ポンプ&プローブ実験を行う際プローブ光を波長分散させ、ビート成分の波長依存性を調べた。この結果、ビート信号が広い波長において同位相でおこるのが観測された。このことから、ビート信号が振電相互作用により誘起されていることが分かった。この結論は、TD-DFT計算結果が示した結果、すなわち振動モードの帰属が h_g 対称性であることを支持する。これらの結果をもとに、銅(I)フェナントロリン錯体を光励起することで非全対称振動モードの核波束運動が誘起されるメカニズムを考察した。

(3) フェムト秒時間分解蛍光測定によるシススチルベンS₁蛍光状態の振動子強度の決定 (中村*1, 竹内, 田原)

シススチルベンは超高速光異性化反応を起こす基本分子として知られ、実験・理論の両面から研究されている。しかしその反応性S₁状態には未だ不明な点が残されている。最近報告されたこの分子の電子励起状態に関する理論計算において、CASSCF/CASPT2法とTD-DFT法ではS₁状態の一光子許容性について相反する結果が得られている。そこで我々は、この問題を実験的に解決するために、S₁→S₀蛍光のフェムト秒時間分解蛍光測定を行い、その振動子強度の評価により反応性励起状態の明確な帰属を試みた。時間分解蛍光測定の結果、1.2 psの寿命を持つシススチルベンのS₁反応前駆状態に対応する時間分解蛍光スペクトルは、420nm付近にピークをもつ幅広い形状を示すことがわかった。このスペクトルを元にS₁反応前駆状態の蛍光の振動子強度を見積もると0.16となった。この結果からS₁反応前駆状態は十分大きな振動子強度をもつため一光子遷移許容であると結論できる。

2. フェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑系ダイナミクスの解明

(1) 複雑分子の非同期スローダイナミクスの解明を目指した汎用蛍光相関計測システムの製作 (石井, 田原)

核酸、タンパク質などの生体高分子に特有のダイナミクスは、低分子には見られない遅い時間スケールの運動で特徴づけられ、その機能の発現において本質的に重要であると考えられる。我々は特に熱揺らぎに由来する「同期が取れない」分子現象に注目し、ナノ秒からミリ秒の広範な時間領域で複雑分子のダイナミクスを追跡する手段として、単一分子分光シグナルの時間相関性を計測する蛍光相関分光法の利用を計画している。本年度はフェムト秒レーザーと共焦点顕微鏡およびアバランシェフォトダイオード検出器を組み合わせた汎用蛍光相関計測システムの製作を行った。本システムでは通常の蛍光相関分光計の構成に加えて検出器の多チャンネル化および時間相関光子計数装置(時間分解能 50 ピコ秒)の実装を行い、単一分子からの蛍光を特徴づける強度・寿命・波長・偏光の4つのパラメータの揺らぎを計測することができる。さらに測定のダイナミックレンジを拡大するため、粒径の揃った単層膜ベシクルに生体分子をトラップして並進拡散速度を抑える手法を試みている。現在までにこの方法で、約 100 ミリ秒までの相関信号が得られることを確認した。今後これらの手段により、蛍光性部位を持つ天然生体高分子や蛍光標識した生体高分子のダイナミクスを調べていく予定である。

(2) 細胞マーカータンパク質enhanced green fluorescent protein (eGFP) “隠れた”電子励起状態: マルチプレックス二光子吸収分光法による観察 (細井*1, 山口, 田原)

蛍光タンパク質 (Green Fluorescent Protein, GFP) による細胞のイメージングは 21 世紀の生物分野における最先端技術の一つである。最初に発見されたオワンクラゲ GFP を初めとするさまざまな蛍光タンパク質は、生きたままの細胞や組織の観測を可能にするため生体のイメージングに広く用いられている。しかしながら、その最も基礎的な知見である発光機構については、オワンクラ

ゲ GFP を除いてほとんど研究されていない。

本研究では、近年広く用いられている二光子励起イメージングの基礎となる GFP の二光子吸収 - 蛍光過程に着目した。蛍光タンパク質の二光子励起蛍光の発光メカニズムは、適切な測定手法がないため全く調べられていない。そこで、最も基本的な情報である二光子励起過程に関与する電子状態を明らかにするために、共通の発色団を持つ 3 種類の典型的な GFP (オワンクラゲ GFP, Sapphire, eGFP) について、われわれが以前開発したマルチプレックス二光子吸収分光法により二光子吸収スペクトルを初めて測定した。これらの GFP の発色団が対称心を持たないことから一光子吸収と二光子吸収のスペクトルは同じになるという予想に反して、イメージングに最も利用される eGFP では、二光子吸収ピーク波長のブルーシフトが観測された。さらに、eGFP の発色団の構造を持つ有機化合物 (HBDI) についても同様の差異が観測されたことから、eGFP には隠れた電子励起状態が存在していると結論した。これまでいくつかの蛍光タンパク質について二光子励起蛍光アクションスペクトルと一光子吸収スペクトルにずれがあることが報告されているが、その理由は不明であった。マルチプレックス二光子吸収分光法により高精度の二光子吸収スペクトルを測定することによって、初めてその起源が明らかになった。

(3) 銅(I)錯体の構造変化ダイナミクスの置換基効果 (岩村^{*1}, 竹内, 田原)

銅(I)フェナントロリン錯体の発光特性は、配位子フェナントロリンの 2,9 位に導入された置換基によって大きく変化する。この理由は、励起状態の構造変化が置換基により制御されるためと考えられていたが、ダイナミクスの置換基効果を観測した実験例はなかった。そこで、置換基を、H⁻, CH₃⁻, C₆H₅⁻, と系統的に変化させた銅(I)フェナントロリン錯体の超高速時間分解発光スペクトルを測定した。その結果、スペクトル変化の様子から、構造変化の大きさが置換基によって変化することが明らかとなった。また、構造変化の速度定数が、H⁻, CH₃⁻, C₆H₅⁻の順に、200fs, 660fs, 940fs と、高い置換基ほど大きくなることを見出した。これらの結果は、置換基による構造変化ダイナミクスの違いが、発光特性の置換基依存性の主たる要因であることを直接的に示している。

(4) 金属錯体の励起状態の理論的研究 (渡邉^{*1}, 岩村^{*1}, 田原)

ビス 2,9 ジメチル 1,10 フェナントロリン銅(I)錯体は、基底状態は配位子同士の二面角が 90°であるが、金属配位子間電荷移動 (MLCT) 励起状態では 90°からはずむことが知られている。超高速分光を用いた励起状態ダイナミクスの研究より、さらに二面角が 90°の付近に準安定状態があることがわかった。これを理論的に検証するために、時間依存密度汎関数(TDDFT)法を用いた励起状態の計算を行なった。Cu に有効核ポテンシャル(ECP)を置き、基底関数は Cu, N, C は cc-pVDZ, H は STO-3G を置いた。S₁ 状態のポテンシャルを計算すると、配位子同士の二面角が 70°付近に極小があり、MLCT 状態でのひずみが再現される。さらに 90°付近に極小があり、実験で示唆された準安定状態の存在を裏付ける結果を得た。また S₁ 状態の核波束運動によるビート信号が実験で観測されているが、準安定構造の基準振動解析を計算すると、260cm⁻¹ と 279cm⁻¹ に非全対称モードがあり、ビート信号を与える振動に帰属できる。

3. 線形・非線形時間分解分光による不均一複雑系ダイナミクスの研究

(1) ヘテロダイン検出の電子和周波発生 (ESFG) 分光の開発 (山口, 田原)

界面の電子スペクトル測定法として、ヘテロダイン検出の電子和周波発生 (ESFG) 分光法を開発した。従来のホモダイン検出の ESFG では、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値の自乗 $|\chi^{(2)}|^2$ を測定していた。その場合、 $\chi^{(2)}$ の符号情報が失われてしまうため、界面分子の絶対配向を決定することが出来なかった。新しいヘテロダイン検出の ESFG では、 $\chi^{(2)}$ を複素数としてその実部と虚部のスペクトルを測定するため、スペクトルの符号を見るだけで絶対配向が一目瞭然に理解できる。今回は、石英ガラス表面上に吸着したパラニトロアニリン (PNA) とジエチルパラニトロアニリン (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルを測定した。その結果、PNA と DEPNA では $\chi^{(2)}$ の符号が逆であることが分かった。これは、PNA ではニトロ基よりもアミノ基の方がガラスの表面水酸基との水素結合相互作用が強く、ニトロ基が上向き、アミノ基が下向きの絶対配向となっているのに対して、DEPNA ではジエチルアミノ基が疎水的で極性が小さいため、より極性の大きいニトロ基の方がガラス表面との相互作用が大きく、ジエチルアミノ基が上向き、ニトロ基が下向きの絶対配向となっていることを意味している。

(2) フェムト秒時間分解マルチプレックス和周波分光法 (TR-ESFG 分光法) を用いた液体界面における分子ダイナミクスの観測 (関口^{*2}, 山口, 田原)

昨年までに開発を行ったフェムト秒時間分解マルチプレックス和周波分光法 (TR-ESFG 分光法) の拡張としてプローブパルスの偏光依存性の観測を実現した。同時に偏光依存 TR-ESFG シグナルの解析において、分子が界面で回転拡散を示す場合の信号強度変化のモデルを考案し、回転拡散の有無を調べる一般的な判定式を導出した。TR-ESFG 分光法では関与する過渡種の同定が可能になるため、適当な観測波長を 1 点選んで上述の判定式を併用すれば過渡種の回転拡散運動の帰属を正しく行うことが出来る。具体例として空気/水界面におけるローダミン 800, クマリン 314, マラカイトグリーンについて測定を行った。現在のところこれらの系で偏光依存性を議論するためには測定の感度を更に高める必要があることが分かった。

(3) 電子和周波発生による電極/電解質溶液界面の研究 (二本柳^{*2}, 山口, 田原)

空気/金属界面および電解質溶液/金属界面に吸着した色素の電子スペクトルを、電子和周波発生 (ESFG) 分光法によって初めて測定した。まず、空気/金および空気/白金界面においてはほとんどの色素について明瞭な電子共鳴スペクトルが得られなかったのに対して、空気/銀界面においては多くの色素分子について明瞭な電子共鳴スペクトルが得られた。また、これらの貴金属について干渉ヘテロダイン検出による $\chi^{(2)}$ の位相の決定方法についても検討した。一方、電解質溶液と銀および白金電極の界面においても数種の色素の電子共鳴スペクトルが電気化学条件で得られた。これらのスペクトルは明瞭な電極電位依存性を示し、今後界面分子の様々な性質の電位依存性が ESFG 測定によって明らかになる可能性を示している。

(4) 気液界面のクマリン誘導体のヘテロダイン ESFG (S. Sen^{*3}, 山口, 田原)

ヘテロダイン検出の電子和周波発生 (ESFG) 分光法を、空気/水界面のクマリン誘導体 (C314, C338, C1, C110) に適用した。その結果、空気/水界面において、C314 と C338 はその永久双極子モーメントが空気側から水側に向いているのに対して、C1 と C110 は逆に永久双極子モーメントが水側から空気側に向いていることが分かった。偏光 SHG 測定の結果と併せて、永久双極子モーメントと界面法線ベクトルのなす角度は、C314, C338, C1, C110 についてそれぞれ 116°, 122°, 52°, 50°と決定することが出来た。さらに、この各誘導体の絶対配向と溶媒和発色の間に良い相関があることを見出した。

(5) 界面の粘性: 気液界面の分子のねじれ運動のフェムト秒ダイナミクス (P. Sen^{*3}, 山口, 田原)

液体界面の粘性を調べることを目的として、空気/水界面の色素分子マラカイトグリーン(MG)のフェムト秒時間分解界面選択的ESFG分光を行った。MGの基底状態の退色の回復過程には分子のねじれ運動が関与しているため、その時定数は溶媒の粘性に良い相関を示すということが、バルク溶液についてのフェムト秒時間分解吸収分光で既に明らかにされている。本研究は、同じ趣旨の実験を空気/水界面について行うものである。測定の結果、空気/水界面での退色の回復は、バルク水中よりも2~5倍遅いことが分かった。このことは、空気/水界面はバルクよりも大きな粘度を有することを示唆している。

*1 協力研究員, *2 基礎科学特別研究員, *3 訪問研究員 (日本学術振興会外国人特別研究員)

We study the dynamics of 'complicated systems' using advanced molecular spectroscopy. Especially, we are now focusing on time-resolved spectroscopy for condensed-phase molecules. Current research projects are followings: (1) Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses, (2) femto-millisecond spectroscopic study of the photochemical dynamics of the complicated systems, and (3) linear/nonlinear time-resolved spectroscopic study of heterogeneous systems. In the course of these researches, we develop new methods in molecular spectroscopy.

1. Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses

(1) Real-time probing of ultrafast structural dynamics in intramolecular charge transfer

We studied ultrafast structural dynamics in a prototypical push-pull molecule, *p*-nitroaniline, by femtosecond impulsive Raman spectroscopy using 10-fs pulses. We observed a slowly-oscillating beat component in the impulsive Raman signal, which corresponds to a twisting motion of the nitro group in the excited state. Fourier transform analysis indicated that the frequency of the twisting motion shows a significant downshift from 77 cm⁻¹ to 60 cm⁻¹ as the charge transfer state is generated. This experimental result strongly suggested that the C-NO₂ bond is weakened in the charge transfer process of *p*-nitroaniline, i. e., the formation of a twisted charge transfer excited state.

(2) Wave-packet motion of Cu(I) complex

Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) is a prototypical metal complex that shows a structural change due to the Jahn-Teller effect in the excited state. Previously, we obtained time-resolved data that suggest the appearance of a stationary state before the structural change, and more interestingly, observed a wavepacket motion of the stationary state trapped in a local minimum of the S₁ potential. To assign this wavepacket motion, we newly carried out wavelength-dispersed probe measurements using ultrashort pulses. It was found that a beat component due to the wavepacket motion appears with a common phase over the entire wavelength region, indicating that the beat signal is generated by the Herzberg-Teller-type vibronic interaction. This observation also accords with results of theoretical calculation, in which the observed beat frequencies are ascribable to *b*₁ vibrational modes. On the basis of these results, we discussed a mechanism that induces the non-totally symmetric wavepacket motion in the excited-state metal complex before the structural change.

(3) Determining the oscillator strength due to the fluorescent S₁ state of *cis*-stilbene with femtosecond time-resolved fluorescence spectroscopy

Cis-stilbene is a well-known prototypical molecule in which ultrafast photoinduced isomerization takes place. Recently, the electronic structure of excited-state *cis*-stilbene has been investigated by two types of quantum chemical calculations, but they provided different assignments of the S₁ state. To make an unambiguous assignment, we evaluated the oscillator strength of the S₁ state using femtosecond time-resolved fluorescence measurement. The time-resolved fluorescence spectrum of the pre-reactive state of the S₁ state, which has a 1.2-ps lifetime, showed broad, structureless band with a peak around 420 nm. From this spectrum, the oscillator strength was estimated to be 0.16. Obviously, this fluorescence oscillator strength is large enough to be ascribed to a bright state, indicating that the S₁ state of *cis*-stilbene is optically allowed.

2. Femto-milli-second spectroscopic study of photochemical dynamics of the complicated systems

(1) Construction of a versatile fluorescence correlation spectrometer toward understanding asynchronous slow dynamics of complex molecules

Characteristic dynamics of biopolymers such as nucleic acids or proteins emerges in a slower time scale than small molecules and is closely related to their biological functions. We are trying to apply the single-molecule fluorescence correlation spectroscopy to observe such dynamics in a wide time scale ranging from nano- to millisecond, particularly focusing on "asynchronous" molecular events driven by thermal fluctuation. In this year, we have constructed a versatile fluorescence correlation spectrometer by combining a femtosecond laser, a confocal microscope and avalanche photodiode detectors. We extended the basic setup of fluorescence correlation spectrometer by introducing multiple detectors and the time-correlated single-photon counting (TCSPC) technique, thus realizing simultaneous measurements of fluctuation in fluorescence intensity and the lifetime, wavelength or polarization. In addition, we have been trying to encapsulate biomolecules into monodispersed unilamellar vesicles in order to slow down its translational diffusion rate. It was found that a correlation signal up to ~100 ms can be obtained using this technique. We are going to apply these methods to naturally fluorescent and/or fluorescently labeled biomolecules.

(2) Hidden electronic excited state of enhanced green fluorescent protein (eGFP) by new multiplex two-photon absorption spectroscopy

Fluorescent proteins such as *Aequorea* GFP are essential as fluorescent markers in living cells in the field of cell and

molecular biology. Various mutants showing colorful fluorescence have been developed and applied to the imaging. However, studies of fluorescence mechanism and dynamics of fluorescent protein are limited to only *Aequorea* GFP.

In this study, we focus on the two-photon excitation fluorescence imaging. Recently, fluorescence imaging by two-photon excitation has attracted attention as a new imaging technique. However, fluorescence mechanism and dynamics of two-photon excited fluorescent protein are completely unknown. We measured two-photon absorption spectra of fluorescent proteins by a multiplex two-photon absorption spectroscopy to clarify the fluorescence mechanism. A two-photon absorption peak of Enhanced GFP (eGFP), which is the most important marker, shows a blue-shift compared to a one-photon absorption peak. To understand the observed wavelength shift, we measured the two-photon absorption spectra of HBDI, which is a model compound of the GFP chromophore. The similar shift was also observed for HBDI. These results indicate the existence of a "hidden" excited state in the vicinity of the lowest excited singlet state. We concluded that this is the origin of the discrepancy between the one-photon and two-photon excitation spectra of eGFP, which is well known in the field of biology.

(3) Substituent effects on structural change dynamics of Cu(I) complexes

It is known that emission properties of bis-phenanthroline copper(I) complexes can be altered by changing substituents at the 2- and 9- position of the phenanthroline ligands. It has been argued that this substituents effect reflects a difference of a structural distortion occurring in the photoexcited state. However, the difference of the structural dynamics has not yet been investigated experimentally. We prepared three complexes in which the substituent was systematically changed as -H, -CH₃, -C₆H₅, respectively, and measured their time-resolved emission spectra by ultrafast emission spectroscopy. From the temporal change of the emission spectra observed, it was revealed that the magnitude of the structural distortion differs, depending on the substituent. In addition, the structural distortion proceeded more slowly as the substituent becomes bulkier. These new experimental results clearly indicated that the substituent effect of the emission properties mainly arises from the difference of the structural dynamics occurring after photoexcitation.

(4) Theoretical study of the excited states of the metal complex

Bis-2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline copper (I) has the structure in which the dihedral angle of two ligand molecules are 90° in the ground state, and shows the structural distortion from 90° in the metal ligand charge transfer (MLCT) excited state. With an ultrafast spectroscopic method, we have found a metastable structure at 90° of the dihedral angle in the excited state. In order to rationalize this experimental results theoretically, the excited states have been investigated with the time-dependence density functional theory (TDDFT). An effective core potential (ECP) is used for Cu. The basis set used is cc-pVDZ for Cu, N, and C, and STO-3G for H. The potential energy curve of S₁ state has local minimum near 70° of the dihedral angle of two ligands, and structural distortion was reproduced. Furthermore, metastable state was also found at 90°, and it shows the existence of the metastable state that was indicated by ultrafast spectroscopy. Moreover, a beat signal caused by wavepacket motion is observed in S₁ state. The calculated normal modes at 260 and 279 cm⁻¹ are non-symmetric, and they can be assigned to the largest peaks of the vibrations giving the beat signal.

3. Linear/Nonlinear time-resolved spectroscopic study of micro-space dynamics in heterogeneous systems

(1) On the basis of interface-selective electronic sum frequency generation (ESFG) recently reported by our group, heterodyne-detected ESFG is newly developed to obtain complex electronic $\chi^{(2)}$ (second-order nonlinear susceptibility) spectra of interfaces for a bandwidth broader than 100 nm. This new method enables one to determine very clearly the "up" vs "down" alignment of interfacial molecules. It is demonstrated for *p*-nitroaniline, a prototypical molecule of nonlinear optics, that the up vs down alignment at an air/fused silica glass interface is critically influenced by substitution of a functional group.

(2) Molecular dynamics at the air/water interface investigated with femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation (TR-ESFG) spectroscopy

We extended the femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation (TR-ESFG) spectroscopy to investigate molecular rotational diffusion process at liquid interfaces. We introduced a polarizer in front of the polychromator and realized the polarization dependent TR-ESFG measurements. We developed an analytical model that provides a criterion for judging the contribution of molecular rotational diffusion to the temporal change of TR-ESFG signals. We examined three surface active molecules, rhodamine 800, coumarin 314, and malachite green at the air/water interface, and found that we need to improve the sensitivity of the measurement to discuss the polarization dependence of the signals for these systems.

(3) Electronic sum frequency generation study of electrode/electrolyte solution interfaces

We measured the electronic $|\chi^{(2)}|^2$ spectrum of dye molecules at air/metals and electrolyte solution/electrode interfaces for the first time using the multiplex electronic sum frequency generation (ESFG) technique. At platinum and gold surfaces, most dyes did not show any feature in ESFG spectra, but many dyes showed clear spectral feature at a silver surface in the air. We also tried heterodyne ESFG measurements to determine real and imaginary parts of $\chi^{(2)}$ for metal thin films. ESFG spectra of several dye molecules were also obtained from electrode/electrolyte solution interfaces under the potential control, i.e., electrochemical condition. The ESFG spectra of dyes clearly showed electrode potential dependences, suggesting that ESFG measurements enable us to investigate the potential dependence of various parameters of interfacial molecules.

(4) Heterodyne multiplex electronic sum frequency generation study of solvatochromic coumarins at air-water interface

To obtain the phase information of ESFG spectra of interfacial solutes, we have developed a novel heterodyne multiplex ESFG technique based on an interferometric method. We have applied this technique to obtain the real and imaginary $\chi^{(2)}$ spectra of four structurally different solvatochromic coumarins (C314, C338, C1 and C110) at the air/water interface. These results showed for the first time that the real and imaginary electronic $\chi^{(2)}$ -spectra can be separated experimentally. The single-wavelength polarization dependent SHG measurements were also carried out to determine the orientation angles of the

coumarins at the air/water interface. Combining the phase information of the imaginary $\chi^{(2)}$ spectra with the calculated orientation angles, we obtained the absolute orientations of coumarins. It has been found that C314 and C338 makes 'down' alignments, whereas C1 and C110 makes 'up' alignments of their permanent dipole vector at the air/water interface relative to the interface normal. We found C314 is tilted at 116° and C338 is tilted at 122° from the interface normal. On the other hand, C1 and C110 are tilted at 52° and 50°, respectively. Finally, comparing the imaginary $\chi^{(2)}$ spectra directly with the linear absorption spectra of coumarins in various bulk solvents, we saw different coumarins experience different local polarities at the same air/water interface. Such differences in local polarities for different coumarins were found to correlate nicely to their absolute orientations at the interface.

(5) Viscosity of interfaces: Femtosecond dynamics of molecular torsional motion at the air/water interface

To study interfacial molecular viscosity, we performed femtosecond time-resolved electronic sum frequency generation (TR-ESFG) spectroscopy of a dye molecule at an interface. It is well known that ground-state recovery (GSR) dynamics of malachite green (MG) shows good correlation with solvent viscosity, which has been revealed by the femtosecond time-resolved absorption spectroscopy in bulk liquids. We measured TR-ESFG spectra of MG at the air/water interface for the first time. We found that the GSR dynamics of MG at the air/water interface is about 2 ~ 5 times slower compared to that in bulk water, which indicates that the air/water interface is more viscous than bulk water.

Staff

Head

Dr. Tahei TAHARA

Members

Dr. Satoshi TAKEUCHI

Dr. Shoichi YAMAGUCHI

Dr. Kunihiko ISHII

Dr. Kentaro SEKIGUCHI¹

Dr. Satoshi NIHONYANAGI¹

Dr. Haruko HOSOI²

Dr. Munetaka IWAMURA²

Dr. Hidekazu WATANABE²

Dr. Takumi NAKAMURA²

Dr. Sobhan SEN³

Dr. Pratik SEN³

Dr. Omar F. Mohammed ABDELSABOOR³

¹ Special Postdoctoral Researcher ² Contract Researcher ³ JSPS Postdoctoral Fellow

Visiting Members

Prof. Tatsuya FUJINO (Graduate School of Science and Technology, Tokyo Metropolitan Univ.)