

## 2P136

### 振動 SFG スペクトルの可視プローブ波長依存性 - 自動化測定を試み

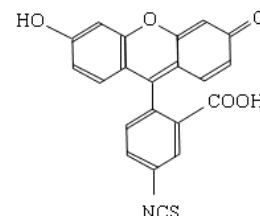
(広島大院理<sup>1</sup>, 広島大QuLiS<sup>2</sup>, CREST<sup>3</sup>)

○前田俊樹<sup>1,2</sup>・永原哲彦<sup>2</sup>・相田美砂子<sup>1,2</sup>・石橋孝章<sup>1,2,3</sup>

【序】SFG (Sum-Frequency generation) 分光は、表面および界面の化学種の振動共鳴を利用して界面種の振動スペクトルを得るための二次の非線形分光法である。振動共鳴に加え、電子共鳴も利用する場合、より高感度に振動スペクトルを測定することが可能である(電子振動二重共鳴 SFG 分光)。また、SFG 振動バンド強度の可視プローブ波長依存性(SFG 励起スペクトル)の測定から、界面種の電子スペクトル (SFG 励起スペクトル) が得られる。SFG 励起スペクトルは、透過法による電子吸収スペクトルの測定が困難な、バルク層間の界面や不透明基板上の単分子膜などの系に特に有効であると考えられる。

我々はより短時間で、より多くの可視プローブ波長に対して精度良く SFG 励起スペクトルを測定するために、マルチプレックス SFG 分光装置を可視プローブ波長の自動変更が可能であるように拡張した。

本研究では、拡張した装置を用いて、白金基板上の FITC (fluorescein-4-isothiocyanate isomer 1,  $C_{21}H_{11}NO_5S$ , 図 1) 単分子膜の振動 SFG スペクトル、SFG 励起スペクトルを測定した。



【装置】マルチプレックス法を採用した本装置のプローブ光源部分

は、繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力 (800 nm, ~2.5 W) をもとに構成している。広帯域赤外プローブ光 (~1650  $cm^{-1}$ , ~200  $cm^{-1}$  FWHM, p 偏光) は、フェムト秒 OPA のシグナル出力とアイドラー出力の差周波として得た。狭帯域可視プローブ光は、ピコ秒に伸長した再生増幅器の基本波の倍波を発生させた後、ピコ秒 OPA のシグナル出力 (470~795 nm) として得た。両プローブ光を試料表面に照射し発生する広帯域 SFG 信号光を、非対称ダブル分光器 (プリズム前置分光器および回折格子を用いた主分光器) により分光し、CCD 検出器 (Roper Scientific, LN LN/CCD-1340/400-EB) で一度に検出した [1]。

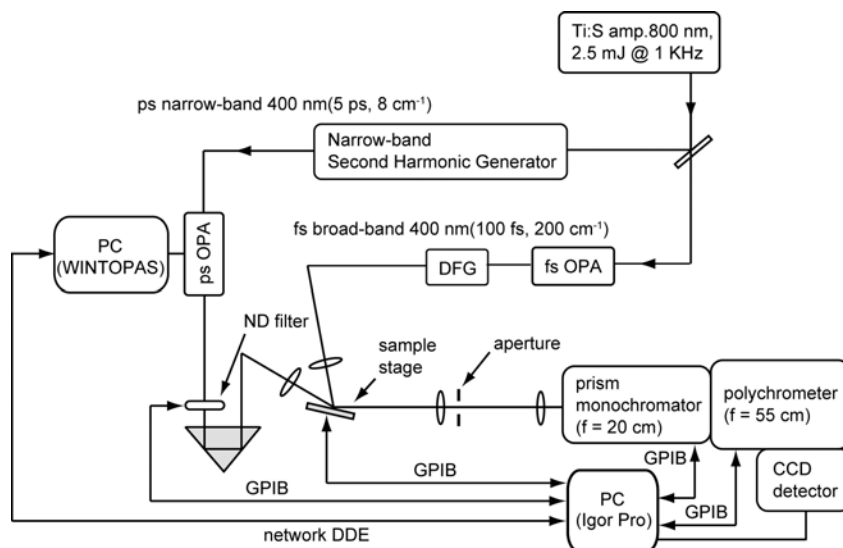


図 2. マルチプレックス SFG 分光装置

拡張した装置では、OPAの波長、前置および主分光器の設定波長、回転式可変NDフィルター(FW2AND, THORLABS)、可視プローブ光学遅延ステージ、可動式試料ステージがPCにより制御される。測定プログラムはIgor Pro (Wavemetrics)上に構築した。OPAの制御は、ネットワークDDE(Dynamic Data Exchange)を介してIgor ProとOPAの制御ソフト(WINTOPAS)を通信させることによって実現した。他の可動機器はGPIBを使って制御している。可視プローブの各波長において、分光器の設定波長と光学遅延の位置を適切な値に設定し、目的試料と強度標準用試料に関して振動SFGスペクトルを交互に測定した。標準試料には銀ミラー(ER. 2, Newport)を使用した。その際、回転ステージに取り付けた回転式可変NDフィルターにより、各々の試料に入射するレーザーのパワーを適切な値に調整した。露光時間とNDフィルターの違いを補正し、目的試料のスペクトルを標準試料のスペクトルで割り算することで、強度を規格化したスペクトルを得た。

拡張した装置を用いて白金基板上的FITC単分子膜について、可視プローブの波長を470~515 nm、及び530~580 nmの範囲で5 nm毎に変更して振動SFGスペクトルを測定した(図3)。これら全ての波長領域を測定するための所要時間は約45分であった。これらのスペクトルには、1610および1640  $\text{cm}^{-1}$ 付近に振動バンドが確認できる。510および515 nmプローブのスペクトルにおいて1640  $\text{cm}^{-1}$ バンドの低波数側に肩が現れているが、これはOPAの調整が不十分であり可視プローブのスペクトルが歪んでしまったためであると考えている。図4に1580~1700  $\text{cm}^{-1}$ における面積強度の平方根に関するSFG励起スペクトルを示す。SFG励起スペクトルの大体の形状は、白金基板上的蛍光励起スペクトル(図4)と整合している。今後、光学系の最適化を進め、より歪みの小さい可視プローブを用いて質の高いSFG励起スペクトルを測定し、スペクトル形状などに関してより詳細に議論していく予定である。

【参考文献】 [1] T. Ishibashi and H. Onishi, Appl. Phys. Lett. **81**, 1338 (2002).

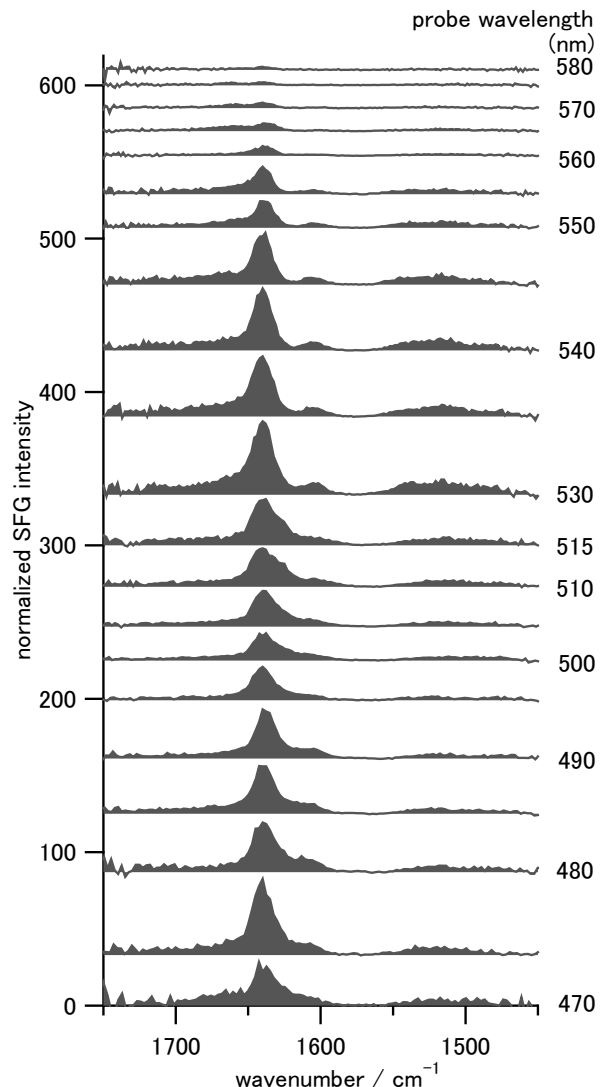


図3. 白金基板上的FITC単分子膜の振動SFGスペクトル

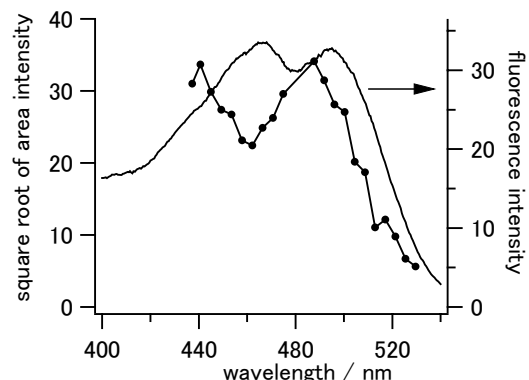


図4. 1580~1700  $\text{cm}^{-1}$ における面積強度の平方根に関するSFG励起スペクトルと蛍光励起スペクトル