3P077

埋もれた界面のための

開口型プローブを用いた和周波発生分光の試み

(1 理研 田原分子分光;2 理研 光量子光学領域超高速分子計測研究チーム;

³ JST さきがけ)

○二本柳聡史^{1,2,3}、田原太平^{1,2}

Attempting Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy for Buried Interfaces Using an Apertured Probe

(¹ Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN; ² Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN center for Advanced Photonics, RIKEN; ³ JST PREST)

OS. Nihonyanagi and T. Tahara

【序】

二つの異なる層が接する界面ではエネルギー変換や生体反応など多くの基礎・応用の両面で重要な過程が起こっている。このような過程を詳細に理解するためには、界面における反応物、生成物、中間体、さらには溶媒分子の構造や配向を、原子・分子スケールでしかもその場、実時間で知る必要がある。近年、我々のグループは界面敏感な振動分光法である和周波発生分光法(VSFG)の位相分解発展型であるヘテロダイン検出 VSFG 法を開発し¹⁶、さらにこの方法とポンプープローブ法を組み合わせることで時間分解測定にも成功している⁷⁻⁹。これらの新規分光法は入射光が自由に進入できる気液界面については非常に有効な計測法であり、気液界面に限ってはもはやバルク溶液相での最先端分光測定に匹敵するほど高度な分光測定が可能となっている。一方、固液界面に代表される埋もれた界面においては、あまり分光学的進展がないのが現状である。本研究では、溶媒中に埋もれた不透明な固体界面の局所振動スペクトル測定を目的として、VSFG 分光法と近接場赤外顕微鏡の原理を組み合わせた新しい界面選択的非線形顕微分光計測法の開発を試みた。

【実験】パルス光源としては一体型再 生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1kHz, 3.5 mJ, ~100 fs)を用いた。その 出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメト リック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I)を励起し、中赤外光ω2パルス を得た。ω2 光はフッ化物ファイバー (JASCO)を透過して試料表面に入射 される。ファイバーの全長は約 30 mm、 コア径は 7.5 μm であり、先端をエッ



図 1. (左)開口型プローブを用いた SFG 測定の概略図。 (右)開口型プローブの電子顕微鏡像(JASCO 提供)。

チングにより尖らせてある。プローブ先端の開口径は約3μm(図1右参照)で、開口部以外の先端は金コーティングにより遮光してある。プローブ先端と試料表面の間の距離は 10μm 以内である。今回の実験は原理の検証を目的として、近接場ではなく遠視場の測定となっている。残りの基本波はバンドパスフィルターにより線幅約1nm (15 cm⁻¹)に狭帯域化し、VSFG 測定の可視光ω₁パルスとして用いた。ω₁光,ω₂光はともに p-偏光である。ω₁とω₂の入射角はそれぞれ80度と30度である。SFG光は長波長カットフィルターでを除去したあとに、分光器とCCD (Andor, Newton)を用いてマルチチャンネル検出した。

【結果と考察】

図2に開口型プローブを使用して測定 したオクタデカンチオール自己組織化単 分子膜(ODT SAM)で修飾した金表面の CH 伸縮領域の SFG スペクトルを示す。 100 秒露光の測定を測定点を変えて4回 繰り返し平均したものを、未修飾金の SFG スペクトルで割り算することによっ て入射赤外光のスペクトル形の寄与を取 り除いたものである。得られたスペクト ルは開口型プローブを使用しない通常の VSFG測定で得られるものとほぼ同様で、 平坦な金の信号に加えて、振動共鳴によ



図 2. 未修飾の金の SFG スペクトルで規格化した ODT SAM/Au 表面の SFG スペクトル。

る二つのディップの存在が確認できる。これらは ODT SAM の末端メチル基の CH 伸縮振動に帰属される。

以上のように開口型プローブを通過した赤外光を用いて表面 VSFG スペクトルを測定すること が可能であることが明らかとなった。

References ;

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Chem. Phys. 2009, 130, 204704.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6867.
- (3) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10656.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (5) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7842.
- (6) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6155.
- (7) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85, 758.
- (8) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Chem. Phys. 2012, 137, 094706.
- (9) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. J. Chem. Phys. 2013, 139, 161101.