

赤外紫外和周波発生分光装置の試作

(広島大院理¹・広島大QuLiS²・CREST³) ○前田俊樹^{1,2}・末益匠^{1,2}・石橋孝章^{1,2,3}

【序】和周波発生分光法 (SFG 分光法) は表面吸着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。通常 SFG 分光では、プローブ光として可視光と赤外光が用いられる。赤外光のエネルギーと表面種の振動準位との共鳴によって和周波信号光の強度が増大することを利用して、振動スペクトルが得られる。さらに、測定される表面種が和周波信号と共鳴する電子準位を持つときは、電子共鳴効果によっても信号強度が増大し、測定の高感度化が可能となる。このような振動状態と電子状態の両方に共鳴した SFG は、電子振動二重共鳴 SFG [1] と呼ばれる。プローブ光として可視光を用いる場合、二重共鳴 SFG の適用範囲は可視領域に電子吸収を持つ色素分子に限定される。しかし可視プローブ光の波長を紫外領域で自由に選択することができれば、芳香環などの共役系をもつ多くの分子種が二重共鳴 SFG の測定対象となり得る。本研究では、プローブ光の波長を紫外領域まで拡張した SFG 分光装置を試作した。

【装置】試作した装置には、マルチプレックス法を採用した。マルチプレックス法では、波数幅の広い広帯域赤外光と波数幅の狭い狭帯域可視光を試料に入射し広帯域和周波信号を発生させ、発生した信号光をマルチチャンネル検出器を備えた分光器で分析する手法である。我々は、現有する可視プローブ光の波長可変性をもつマルチプレックス SFG 分光装置 [2] を拡張することで、赤外紫外 SFG 分光装置を試作した。我々の装置の特徴は、紫外プローブ光の波長が、235~400 nm の広い波長領域で可変である点にある。図 1 は、試作した装置のブロック図である。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をもとに構成されている。広帯域赤外プローブ光は、再生増幅器の基本波出力 (800 nm) によって励起されたフェムト秒光パラメトリック増幅器 (OPA) のシグナル出力とアイドラー

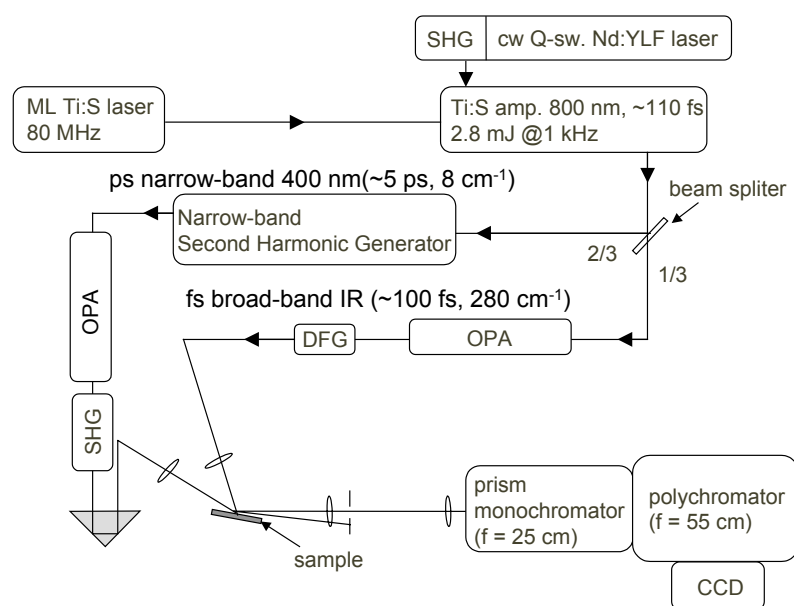


図 1. 赤外紫外 SFG 分光装置のブロック図

出力の差周波として得た。赤外プローブは、中心波数 $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ のとき、波数幅 $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 、パルスエネルギー $\sim 3\text{ }\mu\text{J}$ である。狭帯域紫外プローブ光は、再生増幅器の基本波出力を波長可変狭帯域可視光に変換したのち、その倍波をBBO結晶によって発生させることによって得た。

235 \sim 400 nm領域で波長可変な紫外光を得ることができた。線幅は $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 、パルスエネルギー $\sim 5\text{ }\mu\text{J}$ である。得られた両プローブ光 (p偏光) を試料表面に集光し、発生する和周波信号光を分光器で分散させ、CCD検出器で検出した。プローブ光からの迷光を除去するために、分光器として低分散のプリズム分光器 (石英プリズム、焦点距離は25cm) を主分光器 (回折格子刻線数 4320/mm、焦点距離 55 cm) と組み合わせた非対称ダブル分光器を用いた。

【測定例】 試作した分光装置を用いて、p-nitrothiophenol ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$) を金基板に吸着させた単分子膜のSFGスペクトルを測定した。p-nitrothiophenolのエタノール溶液 (0.49 mmol/l) の紫外可視吸収スペクトルを図2に示す。p-nitrothiophenolは 320 nm付近に吸収を持つことが分かる。SFG測定の紫外プローブの波長は、電子共鳴効果が期待できる 334 nmに設定した。(例えば振動数シフト 1600 cm^{-1} の和周波信号の波長は、317 nmとなりp-nitrothiophenolの電子吸収帯の位置と一致する。) 得られたSFGスペクトルを図3Aに示す。赤外プローブのスペクトル形の影響を補正するため、GaAs(110)基板のSFGスペクトル (図3B) を同じ配置で測定し、試料のスペクトルをGaAsのスペクトルで割り算することで補正したものが、図3Cである。補正後のスペクトルには、振動非共鳴信号上に 1570 cm^{-1} と 1340 cm^{-1} に2本のバンドが明瞭に確認できる。 1570 cm^{-1} バンドはベンゼン環の伸縮振動、 1340 cm^{-1} バンドは NO_2 対称伸縮振動に基づくものと帰属できる。今後は、SFGスペクトルの紫外プローブ波長依存性を検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] Raschke, Hayashi, Lin, Shen, Chem. Phys. Lett. 359 (2002) 367.
- [2] Ishibashi, Onishi, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1338.

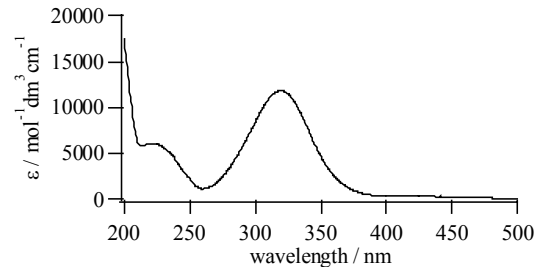


図2. p-nitrothiophenolのエタノール溶液の紫外可視吸収スペクトル

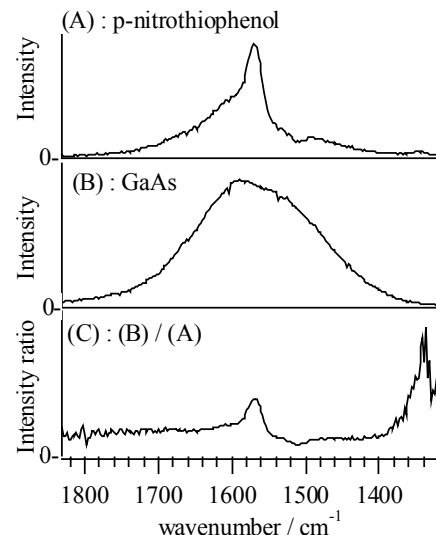


図3. p-nitrothiophenol膜のSFGスペクトル (紫外プローブ波長: 334 nm) (A)紫外プローブ: $0.4\text{ }\mu\text{J}$ 、赤外プローブ: $2.8\text{ }\mu\text{J}$ 、測定時間 800 秒。(B)紫外プローブ: $0.1\text{ }\mu\text{J}$ 、赤外プローブ: $2.8\text{ }\mu\text{J}$ 、測定時間 550 秒。