

フォントラップ表面分光法 II : 光学位相に起因する薄膜状吸収体の透明化現象†

(豊田工大*, (株)コンボン研**) 寺寄 亨*, 江頭和宏**, 近藤 保*

【序】高反射率の鏡で構成された光共振器内を往復するパルス光の減衰レートを測定して共振器中の気相分子の光吸収を高感度に捉えるキャビティリングダウン法を、連続光源を用いた場合の光閉じ込め寿命測定、さらに旋光現象に着目した場合の偏光回転測定に展開し、これら拡張された方法論を総括したフォントラップ法の確立を進めてきている。この方法論は測定対象の拡大も目的とし、通常の気相試料にとらわれず、担持クラスターのような極微量の表面吸着物質を検出する手法としてフォントラップ表面分光法を提案し、その開発に取り組んでいる。光学的に平坦で透明な材質を固体基板とし、それを光軸にちょうど垂直に挿入することにより、光共振器の低損失条件を損なうことなく試料基板を導入できること、光の結合効率や閉じ込め寿命には2枚の鏡と固体基板とからなる共振器の独立な3つの光学位相が関与し、精密な測定にはこれらを最適条件に制御する必要があることをこれまでに明らかにしてきた[1,2]。これらの研究で、連続光源を用いる場合には、進行波ではなく定在波が試料物質と相互作用するため、表面吸着物質のように波長に比べて十分に薄い試料では、吸収体の位置と定在波の位相との間の相対関係によって光吸収量が異なることが予想される。本講演では、連続光源を用いたフォントラップ法をシリコン基板上的単分子膜に適用し、単分子膜試料が共振器内の定在波の節に位置する場合に本来吸収されるべき光が吸収されない「透明化現象」を報告する。

【実験】実験装置を図1に示す。単一モード Nd:YAG レーザーを励起光源とし PPLN(Periodically Poled Lithium Niobate)結晶を非線型媒質とする連続発振中赤外光パラメトリック発振器(PPLN cw OPO)の出力光を音響光学素子(AOM)で強度変調し、外部光共振器へ導入した。フォントラップ共振器は円筒状 piezo 素子(PZT)で位置制御される2枚の鏡(M1, M2; 反射率約 99.96%)からなり、共振器中央部に試料基板(S)を挿入した。試料には Si(100)表面を用い、オクタデシルトリクロロシラン($C_{18}H_{37}SiCl_3$)分子を反応させて、オクタデシル鎖($C_{18}H_{37}$)の単分子膜を基板両面に作製した[3]。出力光強度を赤外光検出器(PD)でモニタしながら鏡 M2 を掃引し、共鳴条件に達し信号強度が最大になった時点で AOM への rf 入力を切り、入射光を遮断した。入射光遮断後の信号減衰レートから光吸収量を算出し、波長を掃引しながら測定を繰り返して吸収スペクトルを得た。なお、以上のフォントラップ実験に先立って、垂直入射条件で Si 基板の透過光強度を波長掃引しながら測定して干渉フリンジを描き、試料基板の光学位相を調べた。

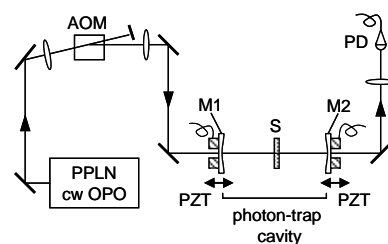


図1 実験装置

【結果】図2に試料基板の干渉フリンジを示す。透過率極大の波長()では基板厚が半波長の整数倍であり、基板の光学位相 ϕ は $\phi = m\pi$ (m は自然数)を満たす。一方、透過率極小()は $\phi = (m+1/2)\pi$ の条件である。極大・極小は 2.10 cm^{-1} 毎にそれぞれ現れ、これらの結果から、Si基板厚が $694 \pm 6\ \mu\text{m}$ 、屈折率が 3.43 ± 0.03 であることがわかった。

フリッジ測定結果に基づいて、位相条件 $\phi = (m+1/2)\pi$ の波長で測定を行ってスペクトルを描いた結果が図3(a)である。2854と2924 cm^{-1} を中心とする幅約 $20\ \text{cm}^{-1}$ の吸収ピークを捉えることができ、それぞれC-H対称および反対称伸縮振動に帰属された[3]。一方、図3(b)の位相条件 $\phi = m\pi$ での測定では、前者で見られた吸収ピークがどちらも完全に消失する結果を得た。

【解釈】位相条件 $\phi = (m+1/2)\pi$ では図4(a)に示すように、基板の片面が定在波の節の場合には他面では腹になる。つまり、少なくともどちらかの表面で電場 E は有限値であり、表面分子は光吸収を起こす。一方、図4(b)のように $\phi = m\pi$ の条件で両面が節の場合には、表面での光強度はゼロであり、吸収体との相互作用が実質的に無いものと考えられる。但し、図4(c)のように両面が腹の場合には $\phi = (m+1/2)\pi$ の場合のちょうど2倍の吸収量が予想されるが、強い信号を選択的に捉える実際の測定条件では(b)の状況が実現される。さらに、パルス光源を用いて行った同様の実験では特定波長での吸収消失は観測されず、この現象がコヒーレントな光源で共振器内に定在波が形成される場合にだけ起きることが確認された[3]。以上より、波長に比べて十分に薄い吸収体が共振器内の定在波の節に位置する場合、光と吸収体との相互作用が抑制され、実質的に透明体として振舞うものと結論した。

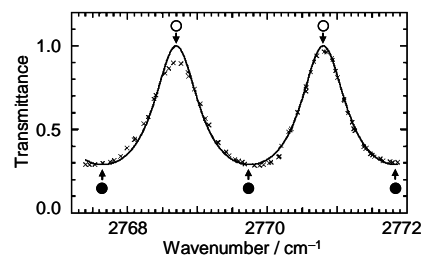


図2 Si基板の干渉フリッジ

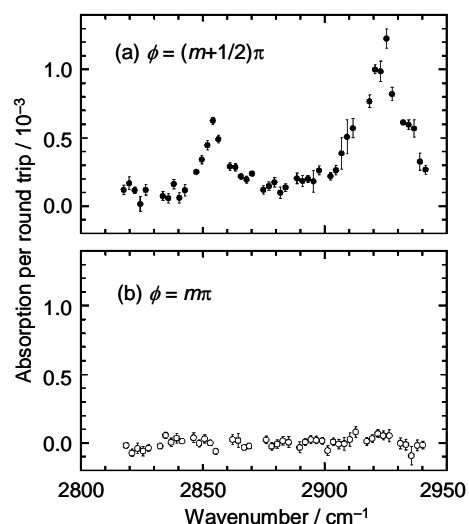


図3 Si表面上オクタデシル鎖単分子膜の光吸収スペクトル

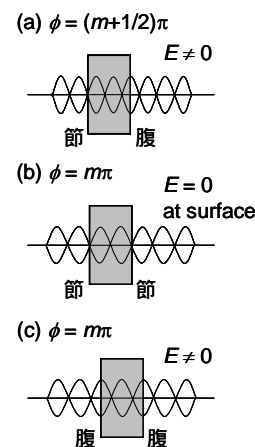


図4 定在波と基板表面との関係を示す模式図

†本研究は(株)コンポン研究所の研究プロジェクトの一環として行われた。

- [1] 寺寄、江頭、近藤：分子構造総合討論会 (2004) 2B02.
- [2] A. Terasaki, T. Kondow, and K. Egashira, J. Opt. Soc. Am. B 22, 675 (2005).
- [3] 江頭、寺寄、近藤：本討論会 3P040.