

SFG(sum frequency generation) 和周波発生装置

全体図



目的

SFG 測定の最大の特徴は、計測対象の表面特性を観測できるという点である。固体や液体の表面だけでなく、光を通す物質であれば、固体 - 気体、固体 - 液体、液体 - 気体、液体 - 液体の各種界面にも適用できる。さらに高感度であるので、サブモノレイヤーまで計測することが可能である。また、SFG は指向性を持つ光なので、空間的に迷光を除去できるという利点がある。

SFG を解析することで次のようなことがわかる。

- 表面吸着分子の識別とその基板または他分子との相互作用
- 各吸着種の分子種の表面濃度
- 吸着種のオリエンテーション分布
- 表面に対する分子の絶対方位
- 分子の励起状態の寿命
- 分子組成中の電子分布およびダイナミクス

原理

和周波発生(Sum Frequency Generation : SFG)は二次の非線形感受率⁽²⁾に依存する三光子混合過程である。一般に二次の非線形感受率⁽²⁾は、電気双極子近似のレベルで反転対称中心を持つ媒質中ではゼロとなる。従って、

この反転対称性が破れる表面(界面)でのみ和周波発生が起こる(Fig.1)。

SFGの界面振動分光法への応用では二種類のコヒーレント光(レーザー光)を用いる。入射するレーザー光の角振動数を ω_1 、 ω_2 とすると、発生するSFG光(ω_{SFG})との間にはエネルギー保存則より次の式が成り立つ。

$$\omega_{SFG} = \omega_1 + \omega_2$$

SFG光の生成そのものに対する原理において、この ω_1 と ω_2 の間には特別の制約はない。しかし、表面の振動状態をプローブする場合には、 ω_1 は波長固定の可視光(ω_{VIS})、 ω_2 は波長可変の赤外光(ω_{IR})を用いる。このとき、和周波光は赤外域レーザー光の振動数と計測表面の分子の振動数が一致する時に発生する。Fig.2にSFG過程のエネルギーダイアグラムを、Fig.3に試料の界面における入射光、反射光およびSFG光の光路を示す。Fig.3のような場合、可視光が表面に対する法線から θ_{VIS} の角度で入射し、赤外光が θ_{IR} で入射する。すると表面からは、これらの反射光および透過光の他に、SFGが指向性を持って界面から出射する。その反射方向を θ_{SFG} とすると次式が成り立つ。

$$\omega_{SFG} \sin \theta_{SFG} = \omega_1 \sin \theta_{VIS} + \omega_2 \sin \theta_{IR}$$

SFG過程の非線形分極ベクトル $P^{(2)}$ は次式で表される。

$$P^{(2)}(\omega_{SFG} = \omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)} : E(\omega_{VIS})E(\omega_{IR})$$

E は試料が感じる光の電場である。入射光の電場と反射光の電場の関係は、フレネル係数を使って表すことができる。

界面におけるSFG現象を考える場合には、 $P^{(2)}$ さらに $\chi^{(2)}$ が界面でのみ(つまり二次元のきわめて薄いシート上に)分布しているとみなす。さらに、実際の実験にあわせてパルスレーザー(時間幅 T 、パルスあたりの強度とエネルギーをそれぞれ I 、 U とする)を用いた場合に、発生するSFG光の光子数を求めると、

$$\nabla \times \nabla \times E_{SFG}(r, t) + \frac{n^2(\omega_{SFG})}{c^2} E_{SFG}(r, t) = P^{(2)}(r, t)$$

$$S(\text{photons/pulse}) = 128 \pi^3 |e_{SFG} \chi^{(2)} : e_{VIS} e_{IR}|^2 I_{VIS} I_{IR} AT$$

となる。ただし c は光速、 e は表面での単位電場ベクトル、 A は2つのビームが重なる部分の面積である。

界面に存在する分子の振動や構造、さらには配向に関する情報は、非線形感受率 $\chi^{(2)}$ に含まれている。 $\chi^{(2)}$ は次式で表される。

$$\chi^{(2)} = \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)}$$

$\chi_R^{(2)}$ 及び $\chi_{NR}^{(2)}$ は共鳴及び非共鳴の二次非線形感受率である。表面吸着種の振

動状態との共鳴を考える場合、 $\chi_R^{(2)}$ は

$$(\chi_R^{(2)})_{lmn} = \frac{NA_n M_{lm} \rho}{\omega_{IR} - \omega_{\nu} + i\Gamma_{\nu}}$$

と表される。l, m, nはデカルト座標軸x, y, zのどれかを表し、Nは表面の分子数密度である。A_n及びM_{lm}それぞれ下式で与えられ、振動遷移|v> ← |g>の遷移双極子モーメント及びラマン散乱テンソルに比例する。

$$A_n = \langle g | e r_n | v \rangle$$

$$M_{lm} = \sum_s \frac{\langle g | e r_m | S \rangle \langle S | e r_l | g \rangle - \langle v | e r_l | S \rangle \langle S | e r_m | g \rangle}{(\omega_{SFG} - \omega_{Sg}) (\omega_{SFG} + \omega_{Sv})}$$

ここで<v|、<s|、<g|はそれぞれ振動励起状態、中間状態、基底状態を表す。

は<g|、<v|との占有率の差、 ω_{ν} と Γ_{ν} は振動共鳴周波数及びそのダンピング定数である。 $(\chi_R^{(2)})_{lmn}$ が0でないためには、その振動モードが赤外活性(A_n ≠ 0)かつラマン活性(M_{lm} ≠ 0)であることが必要であることがわかる。さらに、 $\omega_{IR} \sim \omega_{\nu}$ 、つまり入射赤外光と表面振動の振動数が等しいときに共鳴条件が満たされる。

$\chi_{NR}^{(2)}$ は振動非共鳴光、つまりバックグラウンドである。これは表面吸着系に関しては次のような項の和で表せる。

$$\chi_{NR}^{(2)} = \chi_{SUB}^{(2)} + \chi_{mol}^{(2)} + \chi_{s-m}^{(2)}$$

ここで $\chi_{SUB}^{(2)}$ は基板、 $\chi_{mol}^{(2)}$ は吸着分子、 $\chi_{s-m}^{(2)}$ は基板と吸着分子の相互作用にそれぞれ起因する非共鳴項である。金属や半導体表面では、 $\chi_{NR}^{(2)}$ はかなり大きい事が知られている。従って振動スペクトルを測定するときのSFG信号のバックグラウンドがかなり強くなり、さらに $\chi_N^{(2)}$ と $\chi_{NR}^{(2)}$ の干渉によりスペクトルが変形する。このスペクトル変形は詳細に解析すると表面に存在する分子の配向性に関する有用な知見を与える。

性能

SFG装置は大きく分けて赤外領域と可視領域の2波長のレーザー光発生部と試料部、そしてSFG光測定部からなる。Fig.4に装置の概略を示す。レーザー発振源としてはモードロックピコ秒Nd:YAGレーザーを用いた。レー

レーザー発振装置の詳細を次に示す。

波長 / nm	1 0 6 4
パルス持続時間 / ps (色素の濃度に依存)	2 0 ~ 3 0
パルスエネルギーの安定度	$\pm 1.5\%$
パルスエネルギー / mJ	5 0
ビーム直径 / mm	8
パルス繰返し数 / Hz	1 0

赤外光のポンプ光は Nd : YAG レーザーの基本波の 1 0 6 4 nm を、可視光のポンプ光は同じ Nd : YAG レーザーを使って得られる 5 3 2 nm を用いた。

試料から発生する SFG 光は、まず反射した 2 つのレーザー光と空間的に分離され、さらに光学フィルター、モノクロメーターを使って迷光を除去した後、光電子増倍管で検出される。

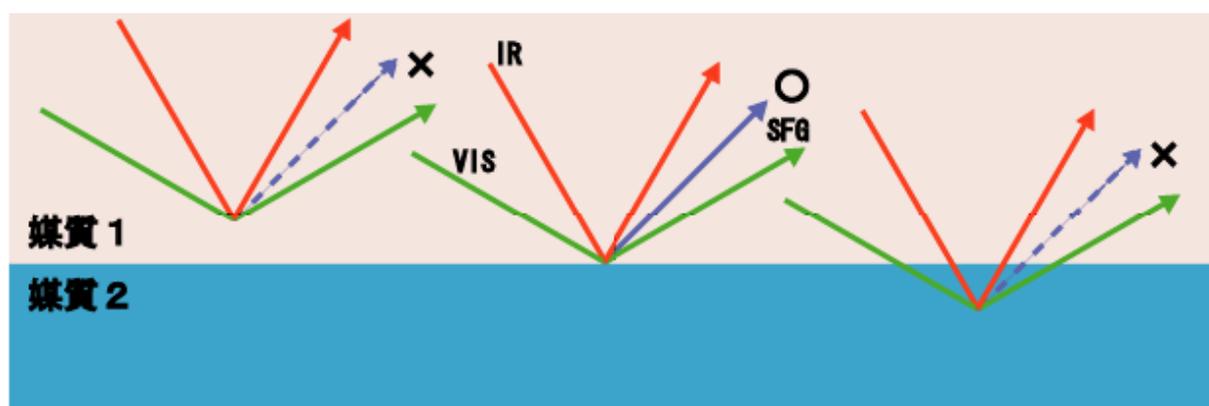


Fig.1 The interface selection characteristic of SFG.

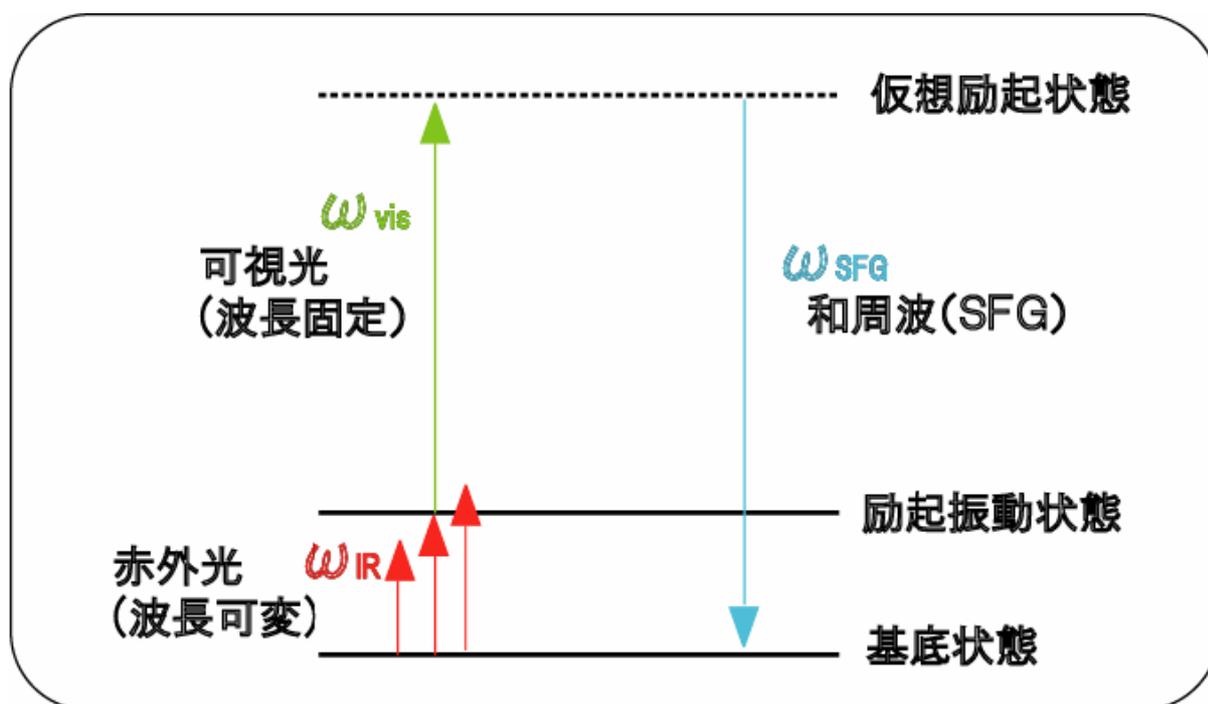


Fig.2 The energy diagram of SFG process.

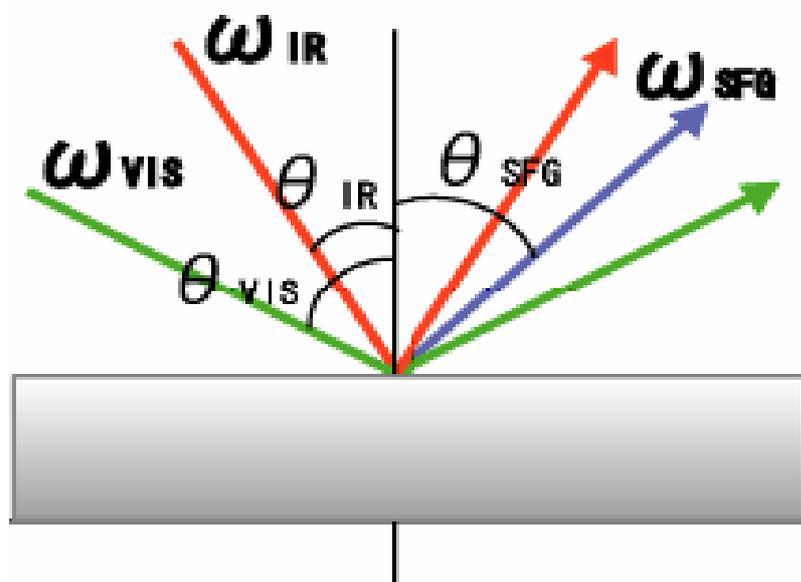


Fig.3 The way of the light of SFG process.

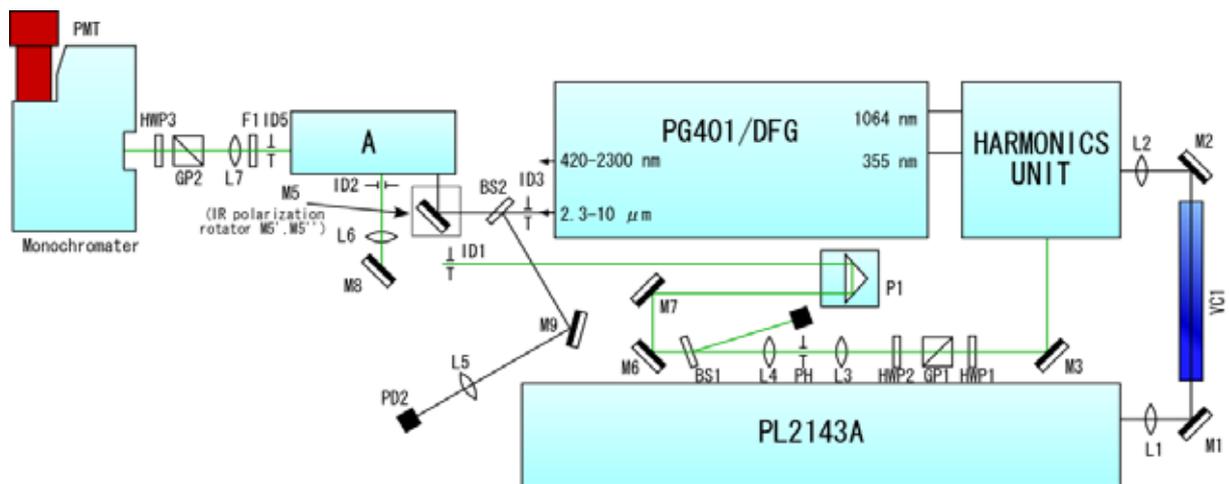


Fig.4 SFG spectrometer optical layout.

操作マニュアル

起動操作



循環水を流す

(2) Pump と Temp が点いているか確認。Alarm が点いていたら set を押す。

(1) スイッチ on

レーザーをスタンバイさせる



(1) 鍵を回す。

上の四つのランプが点いているか、Error が点いていないか確認。

(3) ボタンをゆっくり押し込む。

常に on

on



オシロスコープの電源を入れる



DAQ unitの電源を入れる

スイッチ on



OPGの電源を入れる

スイッチ on



PCを起動させる

* 詳細は PC の起動の項参照



レーザーを発振させる

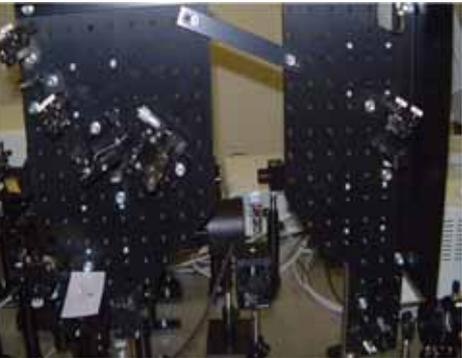
~ 26 mJ 程度

* 測定はレーザー発振後、20分以上経ってから行う。



シャッターを開ける

- * 詳細はシャッターの開ける場所の図を参照



アライメントしてサンプルをセットする

- * 詳細はアライメントの項参照

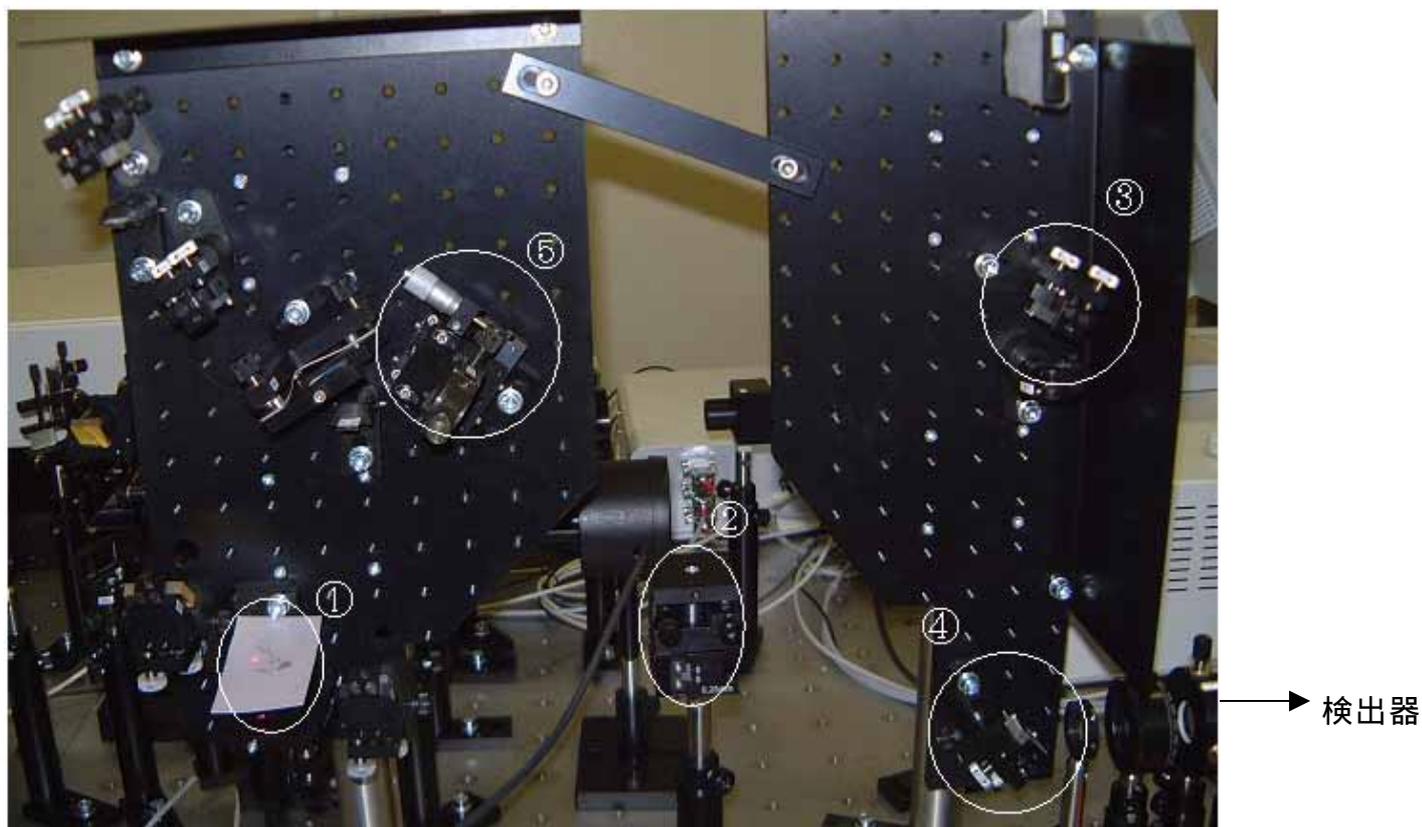
(注) 貴金属類ははずしておく。また、危ないのでサンプルを置くときは必ずシャッターを閉めておくこと。



測定を行う

- * 詳細は測定の項参照

アライメント



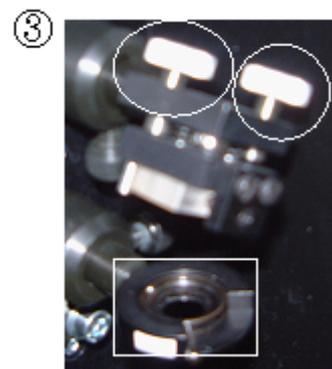
アライメントは番号の順に行う。このとき、指輪、時計、プレスレットなどは必ずはずしておく。また、印のついていない所は絶対にさわらない！

赤外レーザーのガイド

白い紙をどけるとガイドのレーザーが出る。赤外レーザーは目に見えないのでこれをもとに ~ のアライメントを行う。

サンプル台

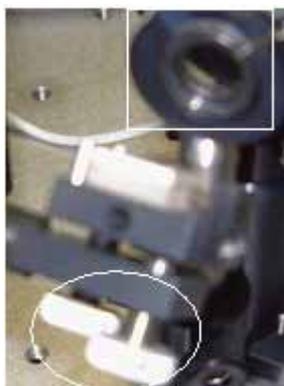
サンプル台の高さ、角度を変えることができる。角度はほとんど変える必要がないので右側面にある高さ調節だけを回す。 のスリット(右の写真の四角でかこった部分)の中央にガイドレーザー



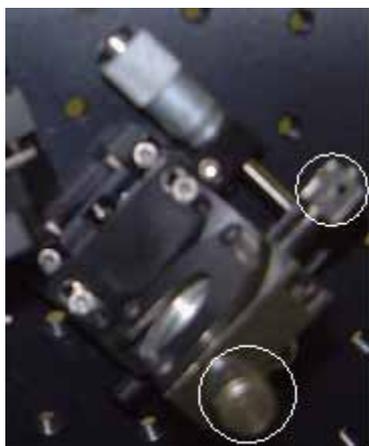
がくるようにサンプル台の高さを調節する。

* スリットはレバーを使って開閉できるので、スリットを閉めてレーザーの位置を確認しながら調節する。

次に ① の 印のねじを回すとすぐ下の反射板の向きが変わるので、それを調節してガイドレーザーが ② のスリットの中心に来るようにする。



今度は ③ の 印のねじを使って検出器のスリットの中央にガイドレーザーがくるように調節する。



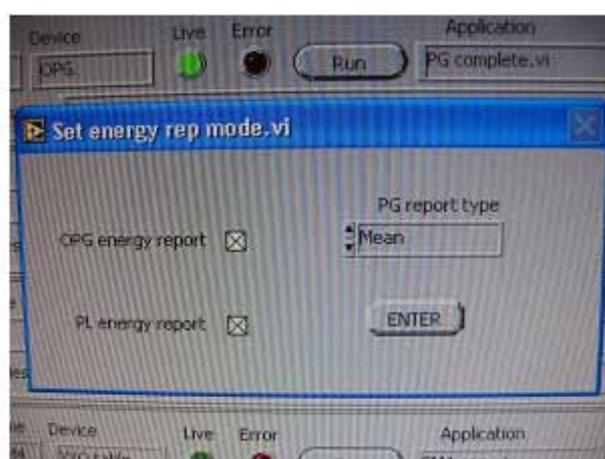
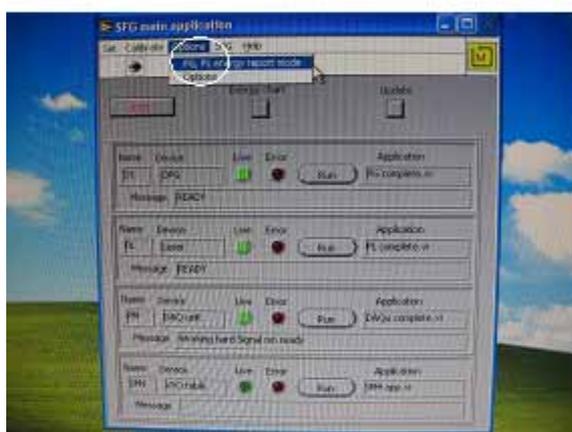
ガイドレーザーを遮断して赤外と可視のレーザーをサンプルに照射する。検出される和周波のシグナルが最大となるように ④ のねじを回して調節する。シグナルは PC のディスプレイで確認する。

PCの起動

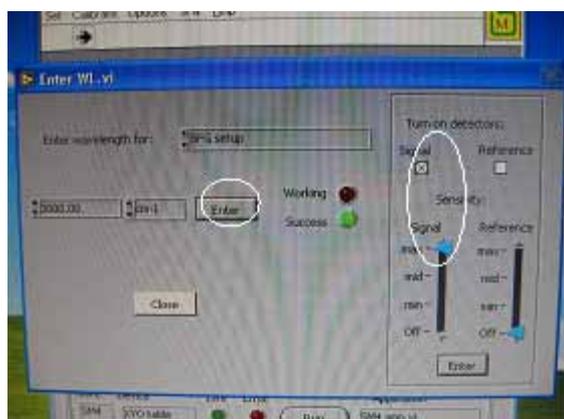
SFG spectrometer アイコンをクリックしてソフトを起動させる

option から PG PL energy report mode をクリック

OPG energy report, PL energy report の両方に
チェックを入れる。



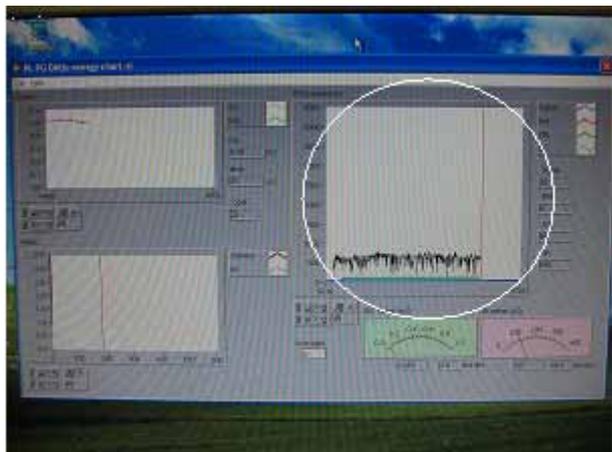
SFG から SFG set up を選択し、signal をチェックし強度を max に上げる。波長 3000.00cm⁻¹ の右の enter をクリック。Working の赤いランプの点灯が Success の緑色のランプの点灯に変わるまで待つ。



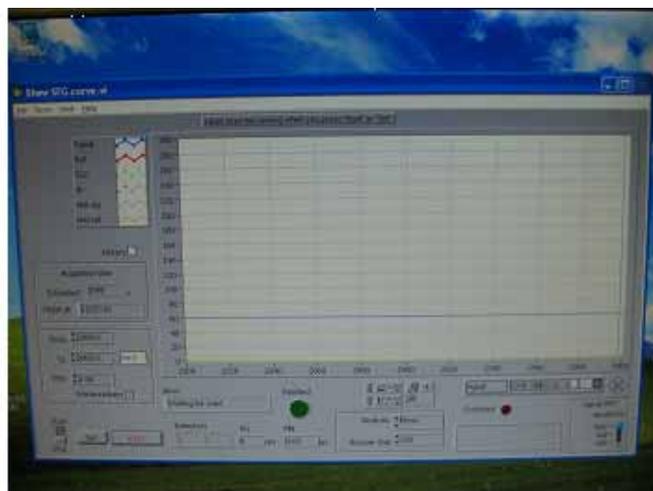
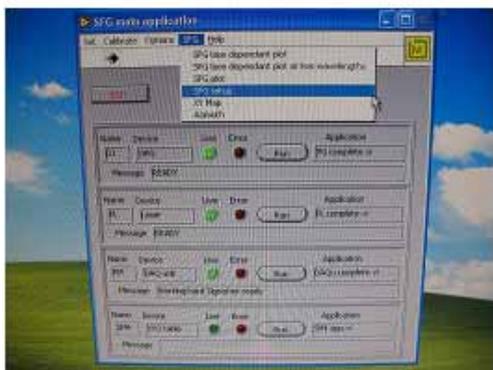
レーザーを発振させ、安定するまで待つ。

測定

Energy chart をクリックし、シグナルな最大になるようにアライメントする。

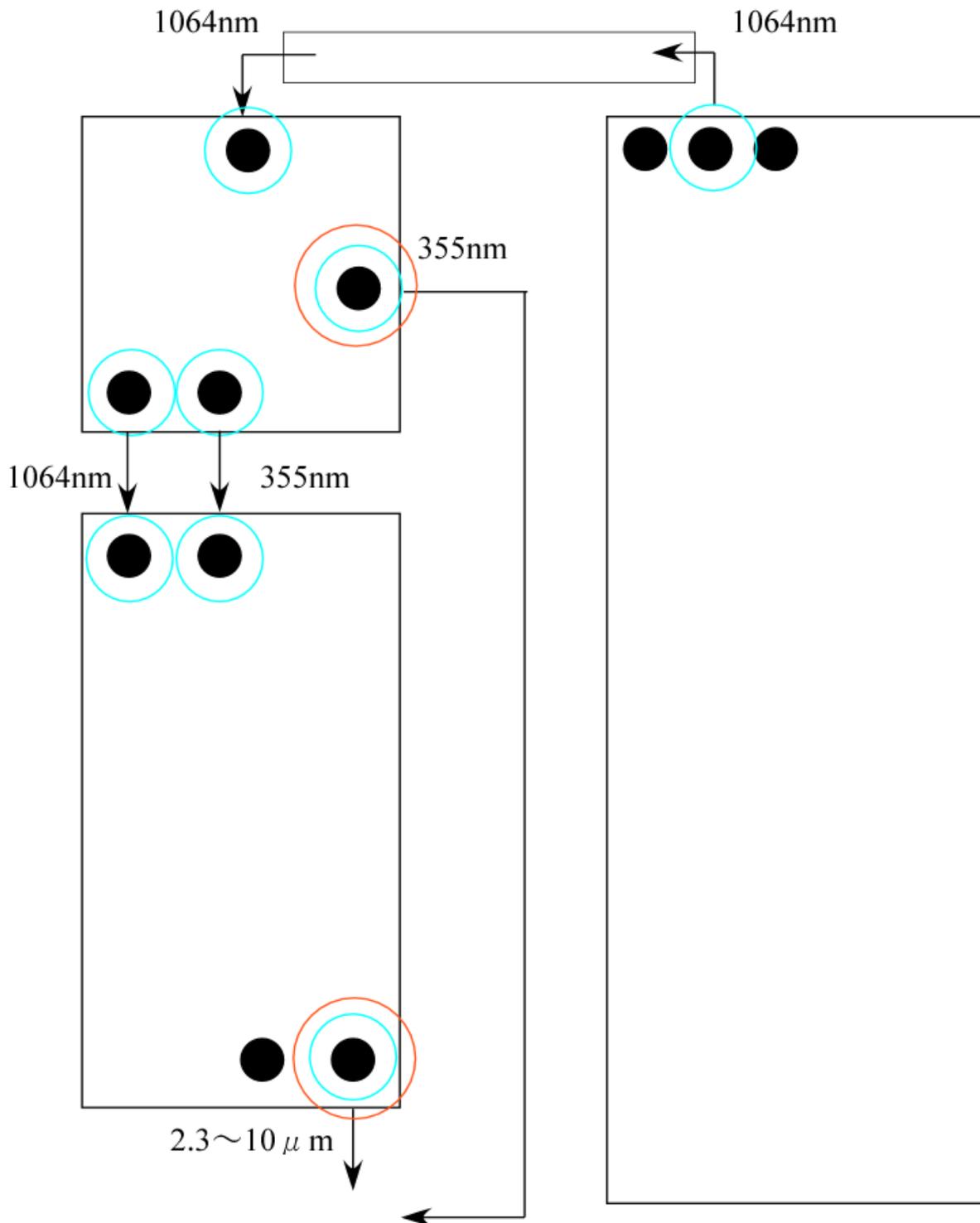


SFG から SFG Plot を選択し、測定範囲、step 数、Acq per step の条件を設定する。



start をクリックし、測定開始

シャッターの開ける場所



- のところを引き上げて測定
- のところはサンプルを置くとき閉める

上から見た図