

金表面に吸着されたチオール単分子層のコヒーレント振動の実時間計測

Real-time Measurement of Coherent Molecular Motion of Benzenethiol Monolayer Film on Gold Surface

首藤健一^{a)}、土井幸司郎^{a)}、片山郁文^{a)}、北島正弘^{b)}、武田淳^{a)}

K. Shudo^{a)}, K. Doi^{a)}, I. Katayama^{a)}, M. Kitajima^{b)}, J. Takeda^{a)}

a)横浜国立大学工学府、b)防衛大学校

a) Fac. of Engineering, Yokohama Nat'l Univ., b) National Defense Academy

フェムト秒の超短パルスレーザーを用いて分子の吸収や反射を超高速で測定し、分子振動に伴う変化を実時間で観測した。これまで振動状態を計測するには赤外吸収や反射分光、cw レーザーを用いたラマン分光が用いられてきたが、これらの在来手法はいずれも周波数領域での平均的なスペクトルを見ており、分子を構成している原子の振動変位という観点から得られる情報は限られていた。今回行った超高速のポンプ-プローブ光計測で現れた過渡応答では、分子の伸縮・歪みに比例した信号が実時間で得られる。そこでは振動の位相や周波数シフトなど、在来手法では得られなかった情報が明らかにできる。

本研究では、単純な芳香族であるベンゼンチオール(BT)を試料として用いた。ポンプ光とプローブ光に時間遅延させて液相 BT の吸収率の変化を計ったところ、サブピコ秒スケールで振動する複雑な応答を示した。この信号をフーリエ変換したところ、ほぼ定常ラマン分光と一致する振動スペクトルを得た。一方、誘電率の異方性に敏感な electro-optical サンプリングの配置でプローブ光を照射したところ、振動スペクトルのピークは変わらなかったが強度比は変化した。しかしながら現段階では、この起源は明らかではない。

次に、BTを金表面に吸着させて単分子膜を作製し、その表面反射率変化の測定を行った。この超高速応答をフーリエ変換して得られたスペクトルは、液相とは異なる周波数・強度を持つ複数のピークを持っていた。これらのピークは、金表面の荒さに起因する表面増強ラマン散乱(SERS)が関係していると考えられる[1]。そこで、振動ピークを同定するために単純な分子軌道計算(Gaussian09)から振動モードの算出を試みた。定性的には液相（孤立BT分子）から吸着層分子（Au₉-S-C₆H₆）への変化がスペクトルに現れたと考えられるが、その振動の変化は必ずしも実験値とは一致しなかった。この結果は、二次元の膜内で分子が一様に振動しているコヒーレントな振動モードは 孤立分子の振動とは異なる可能性を示唆している。

講演では最新の実験結果を紹介し、うなりや位相変化に関する議論を行う。

[1] I. Katayama, S. Koga, K. Shudo, J. Takeda, T. Shimada, A. Kubo, S. Hishita, D. Fujita, and M. Kitajima, "Ultrafast Dynamics of Surface-enhanced Raman Scattering due to Au Nanostructures", Nano Letters 11, 2648-2654 (2011).