最新表面科学講座（第XXII講）
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔2〕，64–71（2014）

和周波発生（SFG）振動分光法

叶　深*,†・葛　愛民*

*北海道大学触媒化学研究センター　北海道札幌市北区北21条西10丁目（〒001-0021）
† Corresponding Author, E-mail: ye@cat.hokudai.ac.jp

（2013年5月9日受付，2013年8月19日受理）

要　　旨

和周波発生（SFG）振動分光法は，高い界面選択性と測定感度を有し，種々の物質や材料の表面または界面における分子構造がその場で評価できるので，表面科学をはじめさまざまな研究分野に応用されるようになってきた。本稿では，SFGの基本原理について触れながら，界面分子構造の研究例を通じて表面科学や界面化学への応用の一端について紹介する。

キーワード：和周波発生，非線形振動分光法，界面構造，分子構造，表面物性

1. 緒　　言

物質の表面や界面はさまざまな触媒反応の反応場としてきわめて重要であり，その構造や組成を微視的に評価・制御することが不可欠である。これまでにその評価は赤外分光法やラマン散乱などの振動分光法が用いられてきたものの，測定の表面選択性と感度が十分ではないため，材料の界面構造や組成，および物性や反応性との相関について不明な点がまだ多数残っている。

和周波発生（Sum Frequency Generation，SFG）は非線形光学現象を利用した振動分光法である[1,2]。従来の振動分光法と比べ，表面選択性と測定感度が著しく高く，また分子配向の秩序や対称性に対してもユニークな応答を示す。近年，超短パルスレーザーの普及とともに，それを光源として用いるSFG振動分光法が表面化学，触媒化学，電気化学および生物物理学などの多くの分野で応用されるようになってきた。本稿では，界面振動分光法としてのSFGの原理について説明し，著者の研究グループが行ってきたSFGでの研究内容を含め界面分子構造の研究例を紹介する。また，表面科学の研究におけるこの手法の可能性および問題点について解説し，今後の展望についても簡単に述べる。

〔氏名〕よう　しん
〔現職〕北海道大学触媒化学研究センター 准教授，北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻 准教授
〔趣味〕読書
〔経歴〕1993年3月北海道大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了，北海道大学化学科助手，米国カリフォルニア大学バークレー校博士研究員，科学技術振興事業団「さきがけ研究」研究員（兼任）等を経て2001年北海道大学触媒化学研究センター准教授，現在に至る。

〔氏名〕ご　あいみん
〔現職〕北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻 大学院生
〔趣味〕映画鑑賞
〔経歴〕2008年7月中国科学技術大学化学物理系学部卒，2009年4月北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻に入学，博士前期課程を経て，現在博士後期課程在学中

2. SFG振動分光法

非線形光学の現象である二次高調波発生（Second Harmonic Generation，SHG）やSFGの発見および関係理論の整備は，1960年代前半にすでに実現されていたが[3-5]，SFG界面振動分光法として確立されたのは1980年代後半であった。これはカリフォルニア大学バークレー校物理学科のY. R. Shenらの長年にわたる努力による成果である[6-8]。**Fig. 1**に示すように，SFGとは，振動数ω_{vis}の可視光とω_{IR}の赤外光の二光子から，それらの和の振動数（$\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$）をもつ一光子への変換過程である。SFG過程の重要な特徴の一つは，SFG光は中心対称性をもつ物質のバルクでは発生せず，その反転対称性が壊れる界面や表面でのみ発生することである。したがって，界面や表面にきわめて敏感である。SFG光の強度（I_{SFG}）は，界面の二次非線形感受率$\chi^{(2)}$の絶対値の二乗に比例する。

$$I_{SFG} \propto \left| \sum_{v}^{n} \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \right|^2 \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで，$\chi_R^{(2)}$と$\chi_{NR}^{(2)}$は，それぞれ励起共鳴，および基板等の非共鳴信号によるものである。$\chi_R^{(2)}$は界面における分子の吸着構造と吸着密度等を反映し，

$$\chi_{ijk,v}^{(2)} \propto \frac{NM_{ij}A_k}{\hbar(\omega_{IR} - \omega_v + i\Gamma_v)} (i, j, k = x, y, z) \quad \cdots\cdots (2)$$

とあらわせる。Nは分子密度，ω_vとΓ_vは，振動νの共鳴振動数とダンピング幅，M_{ij}とA_kは，その振動準位のラマン分極率と赤外双極子モーメントである。また，ω_{IR}が界面に局在する振動準

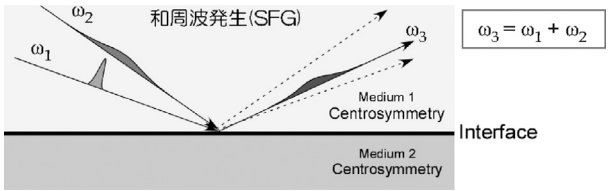

Fig. 1　Concept for sum frequency generation (SFG).

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material