

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18550025  
 研究課題名（和文）ワイドレンジ 2 色可変 SFG 分光装置の開発と極限界面計測技術への展開  
 研究課題名（英文）Development of the two-color sum-frequency generation spectrometer with wide range wavelength tunability.  
 研究代表者  
 宮前 孝行 (MIYAMAE TAKAYUKI)  
 独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・研究員  
 研究者番号：80358134

研究成果の概要：界面に存在する分子からの分子振動を選択的に見ることのできる和周波発生 (SFG) 分光法を改良し、測定できる赤外領域を長波長領域に広げ、さらに可視光を波長可変にすることで、高感度な新規界面計測法の開発を目指した。長波長領域に存在する分子振動を捉えることで硫酸水溶液表面やイオン液体をはじめ、界面における多彩な分子の挙動を明らかにし、また可視光を変えて測定することでカーボンナノチューブや有機 EL の界面での特異的な電子挙動の観察に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	570,000	3,970,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面、非線形分光

## 1. 研究開始当初の背景

界面に存在する分子種由来の振動モードを高感度に検出する和周波発生(SFG)分光法を用いたこれまでの研究は、その多くが波長可変の赤外レーザーと、固定波長の可視光を用いた研究である。これは用いるレーザーの制約により可視光の波長選択性に乏しいためであるが、一方で可視光波長を可変化することで起こる 2 重共鳴 SFG についての報告はごく限られたグループの報告にとどまっておき、実験的にも理論的にも十分理解されているとは言い難い。また測定に用いる赤外波長も CH、OH 伸縮領域、C=O 伸縮領域など

に限定され、分子構造を推定するために必要な波長域を網羅しているとは言い難い状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、用いるレーザーによって決まってしまう SFG 分光の可視光波長について光パラメトリック発振を利用して波長可変化し、紫外から近赤外の幅広い励起光を取り出す。この幅広く波長可変化した励起光を SFG 分光に用いることで、界面に存在する分子の電子励起と振動励起の両方を同時に起こす 2 重共鳴 SFG の測定が可能で 2 色可変

SFG 分光装置とこれを用いた新規計測手法の開発を目指す。同時に、測定可能な赤外波長領域を  $1000\text{cm}^{-1}$  程度にまで伸長し、分子の骨格振動を捉えることで界面に存在する分子種のより詳細な観測を可能にしようとするものである。

### 3. 研究の方法

(1) 研究代表者が所有する SFG 分光装置に別途設置した光パラメトリック発振/増幅装置、及び紫外光発生のための 2 倍波発生装置を取り付け、紫外・可視・近赤外領域で波長可変のレーザー光を作り出すための光学調整を行い、紫外から近赤外領域で波長可変の励起用光源を構築する。合わせて 2 色可変 SFG 計測のための短波長用検出系および短波長用グレーティングの整備、迷光除去用光学フィルターの配置を行い、2 色可変 SFG 測定を可能にする。

(2) 既存の SFG 分光装置の赤外発生装置の光学配置を見直し、 $4000\sim 1000\text{cm}^{-1}$  まで連続的に波長可変の赤外光を発生することが可能なように光学系の再配置を行う。

(3) 上記 2 色可変 SFG 分光装置を用いて、可視・紫外域で吸収を有する機能性有機材料について 2 色可変 SFG 測定を行い、その 2 重共鳴効果の検証と界面の構造解析を行う。

### 4. 研究成果

(1) 赤外波長の低振動数領域への伸長

赤外の測定可能領域を拡張し、 $1000\text{cm}^{-1}$  までの幅広い振動数領域での SFG 測定を可能にした。この SFG 測定装置を用いて、側鎖構造を変えた種々の水溶性-疎水性ブロック重合体の表面構造を測定し、末端基置換による表面構造、それに由来する表面物性についての定量的な検討を行った。また感温性高分子ポリ(イソプロピルアクリルアミド) (NIPAAm) 表面及び水中での温度変化による界面での高分子の分子構造の温度応答性を内部全反射 SFG で観測した。定量的な解析により側鎖イソプロピル基の配向を決定し、温度による界面の親水化-疎水化の挙動が、下限臨界溶液温度以上での疎水基のバルクへの潜り込みによって引き起こされるのではなく、NIPAAm/水界面での水和-脱水過程により起こっており、主として隣接した高分子鎖の分子間の水素結合形成によって引き起こされる主鎖の構造変化によって引き起こされていることを突き止めた。またワイドレンジ化した赤外領域を利用し、 $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$  の低振動数領域の SFG 測定を試みた。対象としては常温で液体であるイオン性液体を取り上げ、[BMIM]OTf、[BMIM]TFSI や、アルキル鎖長を変えた種々のイオン性液体の主にアニオン種の表面構造について、 $\text{CF}_3$  伸縮振動と  $\text{SO}_3$  伸縮振動、 $\text{SO}_2$  伸縮振動の挙動を

解析し、その特異な表面構造を明らかにした。さらにこれまで幾つかの構造が提唱されていた硫酸水溶液について、重硫酸イオン由来の  $\text{S}=\text{O}$  伸縮振動と硫酸分子由来の  $\text{SO}_2$  伸縮振動の測定に初めて成功し、表面での酸第一解離はバルクとはほぼ等しい濃度で起こっているが、その配向はバルクとは全く異なることを明らかにした。これらの結果については、2006 年 9 月のアメリカ化学会での招待講演、2006 年 12 月の分子研研究会での招待講演などで発表を行った。また硫酸水溶液の SFG の結果は *Phys. Chem. Chem. Phys.* に誌上発表し、Cover article と Hot article に同時に選ばれ、さらに産総研の広報誌「産総研 TODAY」にも紹介されるなど、その成果は国内外で高く評価されている。

(2) 可視光を波長可変化した 2 色可変 SFG 分光装置の開発

SFG 計測装置に使用する励起用波長可変可視光の光源として使用している、光パラメトリック発振/増幅装置の発振効率を向上させ、2 倍波発生装置を使用することで波長可変領域を紫外領域まで励起光を伸張させることが可能になった。本システムについては「和周波発生分光装置及びそれを使用した界面の振動分光法」として 2008 年度に特許出願を行った。この開発した 2 色可変 SFG 装置を用いて単層カーボンナノチューブの SFG 測定に成功した。誘電体基板上では単層カーボンナノチューブからの SFG シグナルは全く観測されないが、金属基板上ではナノチューブに特徴的なグラファイト構造由来の SFG シグナルが明瞭に観測され、これは単層カーボンナノチューブ/金属界面における界面電荷移動作用により G-バンドの構造が SFG で観測できることを明らかにし、さらに 2 色可変 SFG により、SFG で観測されている G-バンドがナノチューブの光学遷移から半導体ナノチューブの吸収帯と共鳴していることを突き止めた。この成果は国内、国際会議において発表を行った。

また有機 EL 素子において、主に電子輸送層に用いられる tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) と金属との界面について、2 色可変 SFG の測定を行った。 $\text{Alq}_3$  の第一吸収帯は  $390\text{nm}$  付近に極大が存在するが SFG の波長をこの吸収帯に合わせることで明瞭な 2 重共鳴効果を確認できた。用いる金属の種類を変えることで、この共鳴条件が変化することを初めて確認できた。さらに埋もれた界面の測定として、 $\text{Alq}_3$  上に金属膜を蒸着した状態で 2 色可変 SFG の測定に成功した。Al/ $\text{Alq}_3$  界面の SFG スペクトルは  $\text{Alq}_3/\text{Al}$  の場合とは大きく異なっており、埋もれた界面での金属と有機物との相互作用の存在を強く示唆している。また Al と  $\text{Alq}_3$  の間に LiF を挿入した試料にお

いては、それまでのスペクトルには見られなかった新たなピークが観測されており、Liドープ、もしくはAlq<sub>3</sub>の酸素や窒素原子とLiとの相互作用の存在を強く示唆している。この成果については国内の学会において成果発表を行った。

2色可変 SFG 分光から得られる結果は従来の SFG 分光に比べはるかに情報量が多く、また従来の SFG ではとらえきれなかった振動も 2 重共鳴効果で観測可能になるなど、界面の高感度計測手法としては他にかえ難いものである。今後有機デバイス界面などに対しても極めて有効な手法になると確信する。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 宮前孝行. "赤外可視和周波発生(SFG)分光法と界面分析・評価への応用", コンバーテック, 査読無 2009 年, 4 月号, 84-87.
- ② 宮前孝行. "和周波分光による硫酸水溶液表面の解析", 硫酸と工業, 査読無 62 (2009) 4 月号, 1-5.
- ③ T. Iwahashi, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, "Anion Configuration at The air/liquid Interface of Ionic Liquid [bmim] OTf Studied by sum-frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 査読有 112 (2008) 11936-11941.
- ④ T. Miyamae, A. Morita, and Y. Ouchi. "First Acid Dissociation at an Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with Sum-Frequency Generation Spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有 10 (2008) 2010-2013. (Cover & Hot article)
- ⑤ 宮前孝行、西浦克典、高木斗志彦. "和周波発生分光法による有機-無機ハイブリッドコート材料表面の解析", *高分子論文集*, 査読有 65 (2008) 73-79.
- ⑥ T. Miyamae, H. Akiyama, M. Yoshida, and N. Tamaoki. "Characterization of Poly(*N*-isopropylacrylamide)-Grafted Interfaces with Sum-Frequency Generation Spectroscopy", *Macromolecules*, 査読有 40 (2007) 4601-4606.
- ⑦ 宮前孝行. "赤外可視和周波発生分光法による酸化物/高分子界面の解析", *セラミックス*, 査読有 41(2006),474-478.
- ⑧ T. Miyamae, H. Yokoyama, S. Han, and T. Ishizone. "Surface Characterization of Block Copolymers with Water-soluble Block by using Sum-Frequency Generation Spectroscopy", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有 4 (2006) 515-520.

[学会発表] (計 30 件)

- ① 宮前孝行, 野口裕, 石井久夫. "和周波発生

分光法による Alq<sub>3</sub>/金属界面の構造", 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 31 日, 筑波大学.

- ② 宮前孝行. "Alq<sub>3</sub>/金属界面の two-color SFG 分光", 日本化学会第 89 回春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学.

- ③ 宮前孝行(依頼講演). "two color SFG 分光による界面の解析", 理研シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」, 2009 年 3 月 24 日, 理化学研究所.

- ④ T. Miyamae, Y. Miyata, and H. Kataura. "Two-color SFG study of single-walled carbon nanotubes/Ag interfaces", Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE-5), 2009 年 3 月 16 日, Miyazaki.

- ⑤ O. Matsuoka, K. Nakayama, and T. Miyamae. "Surface characterization of Alkylsiloxane Monolayers Prepared by Chemical Vapor Adsorption", Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE-5), 2009 年 3 月 16 日, Miyazaki.

- ⑥ T. Miyamae, Y. Miyata, and H. Kataura. "Two-color sum-frequency generation study of single-walled carbon nanotubes on silver", The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), 2008 年 11 月 10 日, Waseda Univ.

- ⑦ O. Matsuoka, K. Nakayama, and T. Miyamae. "SFG Study of Alkylsiloxane Monolayer Prepared by Chemical Vapor Adsorption", The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), 2008 年 11 月 10 日, Waseda Univ.

- ⑧ 宮前孝行(依頼講演). "SFG 分光法によるソフトマテリアル界面の構造と機能解析", 高分子表面研究会, 2008 年 10 月 17 日, 東京工業大学.

- ⑨ 宮前孝行. "界面を探る SFG 分光", 産総研ナノテク部門 連携促進フォーラム, 2008 年 10 月 9 日, 産総研臨海副都心センター.

- ⑩ 酒井康成, 岩橋崇, 宮前孝行, 金井要, 関一彦, Kim Doseok, 大内幸雄. "OTf アニオンを有するイオン液体の表面構造の研究", 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 26 日, 福岡.

- ⑪ 宮前孝行, 宮田耕充, 片浦弘道. "単層カーボンナノチューブの two color SFG 分光", 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 26 日, 福岡.

- ⑫ 岩橋崇, 井上聡也, Zhou Wei, 宮前孝行, 金井要, 関一彦, 片山靖, Kim Doseok, 大内幸雄. "赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の Pt 電極界面構造の研究", 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 25 日, 福岡.

- ⑬ 酒井康成, 岩橋崇, 宮前孝行, 金井要, 関一彦, Kim Doseok, 大内幸雄. "赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体

[bmim]OTF+水混合系の表面構造に関する研究", 日本化学会第 88 回春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

⑭ 岩橋崇, 井上聡也, Zhou Wei, 金井要, 関一彦, 宮前孝行, 片山靖, Kim Doseok, 大内幸雄. "赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の Pt 電極界面構造の研究", 日本化学会第 88 回春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

⑮ 宮前孝行, 片浦弘道, 宮田耕充. "単層カーボンナノチューブの two-color SFG 分光", 日本化学会第 88 回春季年会, 2008 年 3 月 27 日, 立教大学.

⑯ 宮前孝行, 森田明弘, 大内幸雄. "SFG 分光法を用いた硫酸水溶液表面の解離状態" 第 27 回表面科学講演大会, 2007 年 11 月 2 日, 東京大学.

⑰ 宮前孝行, 森田明弘, 大内幸雄. "和周波発生(SFG)分光法による硫酸水溶液表面の研究", 第 1 回分子科学討論会, 2007 年 9 月 18 日, 東北大学.

⑱ 宮前孝行, 西浦克典, 高木斗志彦. "SFG と XPS による有機-無機ハイブリッドコート材料の表面構造", 第 63 回応用物理学会秋季学術講演会, 2007 年 9 月 8 日, 北海道工業大学.

⑲ T. Miyamae, T. Iwahashi, Y. Sakai, and Y. Ouchi. "Peculiarity of the vapor/liquid interface of an ionic liquid: study of sum-frequency generation spectroscopy at various temperatures." International Symposium on Structures and Dynamics of Ionic Liquids, 2007 年 8 月 3 日, Chiba.

⑳ 宮前孝行, 森田明弘, 大内幸雄. "和周波発生分光法による硫酸水溶液表面構造の研究", 第 87 回日本化学会春季年会, 2007 年 3 月 26 日, 関西大学.

㉑ 宮前孝行(依頼講演). "和周波発生(SFG)分光法—その基礎と応用—", 情報機構セミナー, 2007 年 1 月 30 日, 東京都中小企業振興公社.

㉒ T. Miyamae (invited talk). "Sum frequency generation vibrational spectroscopy studies of water-soluble polymers and related interfaces", 分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」, 2006 年 12 月 5 日, 岡崎コンファレンスセンター.

㉓ 岩橋崇, 宮前孝行, Kim Doseok, 関一彦, 大内幸雄. "和周波発生分光法によるイオン液体[BMIM]OTf の気/液界面構造(2):水溶液系の構造転移", 第 26 回表面科学講演大会, 2006 年 11 月 9 日, 大阪大学.

㉔ 宮前孝行, 岩橋崇, Kim Doseok, 関一彦, 大内幸雄. "和周波発生分光法によるイオン液体[BMIM]OTf の気/液界面構造(1):OTf アニオンの表面振動分光", 第 26 回表面科学講演大会, 2006 年 11 月 9 日, 大阪大学.

㉕ 岩橋崇, 飯森俊文, 金井要, 関一彦, 宮

前孝行, Kim Doseok, 小澤亮祐, 浜口宏夫, 大内幸雄. "赤外-可視和周波発生振動分光法を用いたイオン液体[CnMIM]X の気/液界面構造におけるアニオン依存性の研究", 分子構造総合討論会 2005, 2006 年 9 月 23 日, 静岡県コンベンションアーツセンター.

㉖ 宮前孝行, 秋山晴久, 吉田勝, 玉置信之. "和周波発生(SFG)分光法を用いた pNIPAAm 表面・界面の研究", 分子構造総合討論会 2005, 2006 年 9 月 23 日, 静岡県コンベンションアーツセンター.

㉗ 大内幸雄, 香西直樹, 岩橋崇, 金井要, 関一彦, 宮前孝行, 浜口宏夫, Kim Doseok. "イミダゾリウム系イオン液体の気/液界面構造とその特異性", 分子構造総合討論会 2005, 2006 年 9 月 22 日, 静岡県コンベンションアーツセンター.

㉘ T. Miyamae (invited talk). "Sum frequency generation vibrational spectroscopy studies on water-soluble polymer interfaces", American Chemical Society 232nd National Meeting, 2006 年 9 月 10 日, San Francisco, USA.

㉙ 宮前孝行(依頼講演). "和周波発生分光法による高分子表面・界面" 三井化学研究所講演会, 2006 年 8 月 4 日, 三井化学マテリアルサイエンス研究所.

㉚ 宮前孝行, 秋山晴久, 吉田勝, 玉置信之. "和周波発生(SFG)分光法を用いた poly-(NIPAAm)表面構造の研究" 第 55 回高分子学会年次大会, 2006 年 5 月 26 日, 名古屋国際会議場.

〔図書〕(計 1 件)

宮前孝行. サイエンス&テクノロジー, 「有機/金属・無機界面のメカニズム」 2006, 227-240. (第 17 章 和周波発生法を用いた酸化物/高分子界面状態の評価)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

"和周波発生分光装置及びそれを使用した界面の振動分光法" 宮前孝行, 産業技術総合研究所, 特許権, 特願 2008-077840, 平成 20 年 3 月 25 日, 国内.

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

(1) 宮前孝行. "硫酸エアロゾルの表面解析—エアロゾル表面で起こる不均質反応のメカニズム解明に向けて—", 産総研 TODAY, 2008 年, 7 月号, 14. ([http://www.aist.go.jp/aist\\_j/aistinfo/aist\\_today/vol08\\_07/p14.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol08_07/p14.html))

(2) PCCP Hot Article:

(<http://www.rsc.org/Publishing/Journals/CP/News/2008/Miyamae.asp>)

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮前 孝行(MIYAMAE TAKAYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテ

クノロジー研究部門・研究員

研究者番号：80358134

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者

森田 明弘(AKIHIRO MORITA)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70252418

大内 幸雄(YUKIO OUCHI)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60194081

石井 久夫(HISAO ISHII)

千葉大学・先進科学センター・教授

研究者番号：60232237

野口 裕(YUTAKA NOGUCHI)

千葉大学・先進科学センター・助教

研究者番号：20399538