

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15236

研究課題名（和文）MHzパルスレーザーを基軸とした近接場和周波発生分光法の開拓

研究課題名（英文）Development of near-field sum frequency generation spectroscopy based on MHz pulse laser system

研究代表者

櫻井 敦教 (Sakurai, Atsunori)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：90769770

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：極低温・超高真空で動作する走査トンネル顕微鏡（STM）の内部にレーザーを入射させ、蛍光・ラマン信号を検出できる光学系を構築した。つぎにMHzで発振する光源をベースにした、赤外光と可視光のパルスレーザー光源を準備し、両者を同軸でSTMチャンバー内に入射させることで、和周波発生（SFG）信号を検出可能とした。また、トンネル電流によって誘起された表面プラズモンに由来するSTM発光の観測にも成功した。STM発光のスペクトルを分子の振動モードに共鳴するように調整することで、探針増強ラマン信号を検出することも実現した。光源を切り替えることで、探針増強近接場SFG分光の開拓に取り組んでいる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、物質表面の不均一な構造や、吸着分子の配向といったマイクロな構造を高い空間分解で観測することが可能となり、マイクロな局所構造が、マクロな反応性とどのように関わっているのかを、理解できるようになる。このような表面反応メカニズムの分子論的な理解は、物質表面のマイクロな構造を制御することで反応の活性や選択性を高める新しいタイプの触媒の設計指針を与えることにも繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：We launched a scanning tunneling microscope (STM) working at low temperature and ultra high vacuum and installed an optical setup to irradiate laser beams into the STM chamber. Additionally, we made tunable infrared and visible laser sources based on the MHz pulse laser system, and observed sum frequency generation in far-field. Furthermore, we successfully observed STM luminescence and tip-enhanced Raman scattering signals using the optical setup above mentioned. By changing the light source, we are trying to observe the tip-enhanced SFG signal.

研究分野：化学物理

キーワード：和周波発生 走査トンネル顕微鏡 近接場 走査型近接場光学顕微鏡 探針増強

1. 研究開始当初の背景

触媒や電極などの表面反応では、物質表面の分子の吸着・解離・拡散といった素過程が複雑に関わり合いながら反応が進行する。このような反応が、物質表面の不均一な構造や、吸着分子の配向といったミクロな局所構造といかに関わっているかを理解するには、物質表面の局所構造を直接観察できることが理想的である。

和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法は表面・界面の情報を選択的に検出できる手法のため、これまで物質表面の解析に有用性を発揮してきた。しかし、遠視野 (far-field) を用いた従来の SFG 分光では、空間分解能が回折限界に制限される (図 1)。そのため、得られる信号は光の波長程度の領域に存在する多数の分子 ($\sim 10^6$ 個) の信号を平均化したものであり、真の局所構造情報を得ることはできていなかった。

一方、走査型トンネル顕微鏡 (STM) に使用される先端の鋭利な金属探針に光を照射すると、探針と金属基板の間の 1 nm 以下の領域にホットスポットと呼ばれる高強度な近接場 (near-field) が生じる。この近接場を利用することで、従来の回折限界を超える光の局在化が可能となり、最近それを利用したラマン分光 (探針増強ラマン分光、Tip-Enhanced Raman Scattering, TERS) が活発に行われるようになってきている。

そこで SFG 分光と探針増強を組み合わせた「探針増強 SFG 分光」を実現すれば、従来の観測では埋もれてしまっていた物質表面の構造不均一性や、分子の配向性といった局所構造情報を、高い空間分解能で観測できるようになると考えられる。

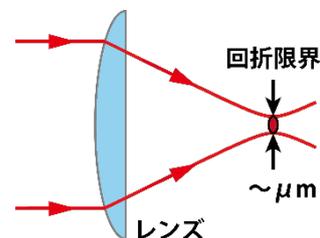


図 1 遠視野における光の回折限界。焦点の大きさが光の波長程度に制限される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、表面選択的な振動分光法である SFG 分光と、STM の金属探針先端に生じる近接場増強を組み合わせた「探針増強 SFG 顕微分光法」を開発することで、物質表面の局所構造情報を超高解像度で取得可能にすることである。これによって、従来の分光測定の手続きを打ち破り、物質表面の分子の信号を 1 分子レベルで検出する可能性を切り開く。さらに、表面反応の活性や選択性に影響を与える吸着分子の局所構造を、ナノスケールの空間分解能で観測することを目指す。

3. 研究の方法

光の回折限界を超える空間分解能を実現するには、光を空間的に非常に狭い領域に閉じ込めるとともに、微小な信号を検出できることが必要である。さらに SFG 分光を行うには、分子の振動モードに共鳴する赤外光と、可視光を同時に試料に照射する必要がある。

そこで本研究では、まず原子像を観察できる極低温・超高真空中で動作可能な STM の立ち上げを行った。光を局在させる鋭利な先端の探針は 3 端子電極法を用いた電気化学エッチングで作製した。つぎに、STM の探針先端にレーザー光を入射させる光学系の立ち上げを行うとともに、そこから生じる微小信号光を検出できる測定系を構築した。また SFG 測定を行うため、MHz で発振する高繰り返し周波数の光源をベースにした赤外光源と可視光源を用意し、両者を同軸に入射させ、(遠視野での) SFG 信号の発生を確認した。この赤外/可視光源を探針先端に入射させることで、探針増強に由来する SFG 信号の測定を試みた。

4. 研究成果

極低温・超高真空中で動作する STM を立ち上げ、自作の鋭利な先端を用いて物質表面の原子構造の観測を行うとともに、その探針先端に超短パルスレーザーを入射させ微弱光を検出でき

る光学系を構築した。これを利用して CW 光を入射させた際には TERS 測定を行うことにも成功した。残念ながら、研究期間内に探針増強 SFG 信号の検出まで至ることはできなかったが、それを実施するための準備は整った。以下、その途中経過について述べる。

(1) 極低温超高真空下における金属表面の原子観察

液体ヘリウム温度 (5 K)、超高真空 (4×10^{-8} Pa) で動作する STM を立ち上げ、金属表面の原子構造を観測した。観測対象は金の単結晶の(111)面で、基板表面に対してイオンスパッタリングと 700°C のアニーリングを繰り返し行い、原子レベルで平坦な清浄表面を準備した。この表面に対して STM 測定を行うと、金の原子が明瞭に観察できることを確認した (図 2)。

(2) 鋭利な先端形状をもつ探針の開発

3 端子電極法を利用した電気化学エッチング装置を自作で準備し、鋭利な先端形状を持つ金の探針を作製した。このエッチング装置で探針を作製すると、先端直径 50 nm 程度のものが、再現性よく作製できることを走査電子顕微鏡 (SEM) の観察から確認している。さらにこの探針にイオンスパッタリングを施すと、先端形状をより先鋭化できることも確認した (図 3)。図 2 の STM 像も、このように作成した金の探針を用いて観察したものである。

(3) 光学系の構築と微小信号の検出

STM に赤外光と可視光の超短パルスレーザー (時間幅 35 fs)、および可視の CW レーザーを同軸に入射できる光学系を構築し、遠視野での SFG、および蛍光、ラマン測定を行えることを確認した。ただし、当初使用していた 2 枚の球面レンズは収差のため集光効率が低いことが判明したので、収差を取り除いた非球面レンズを独自に設計した。国内のレンズ加工メーカーに製作を依頼し、出来上がったレンズを STM に取り付け測定を行ったところ、従来に比べて信号光強度が 20 倍以上向上した (図 4)。

(4) STM 発光スペクトルの観測

Au 探針を用いて Au(111)基板の STM 測定を行うと、トンネル電流によって表面プラズモンが誘起され、プラズモンの共鳴波長に応じた発光が生じる (STM 発光)。この STM 発光のスペクトルを観測することに成功した (図 5)。STM 発光は探針直下の局所的な領域から生じる光である。それを観測できたことは、外部からレーザー光を照射した際、探針先端に生じる近接場由来の信号を検出できる光学系を構築できたことを意味する。また STM 発光のスペクトルから、探針先端と金属基板の間に生じるプラズモンの共鳴波長を知ることができる。探針にパルス電圧を印加したり、探針を基板に衝突させたりする調整によって、STM 発光のスペクトルを変化させられることも確認している (図 5)。そのため、探針を調整することで、入射させるレーザー光の波長に最適なプラズモン応答をもつよう、探針を調整できた。

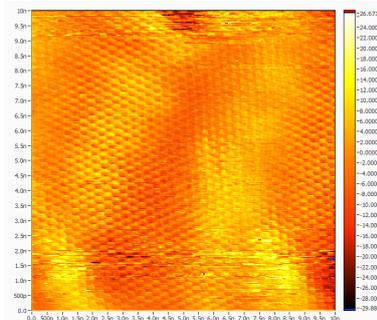


図 2 Au(111)面の STM 像(10 nm × 10 nm)。原子構造が確認された。

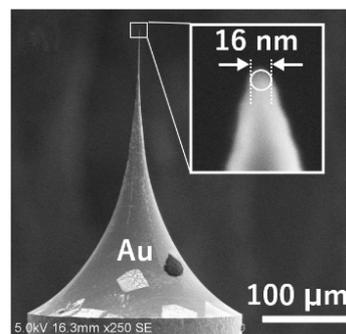


図 3 自作した金の探針の SEM 画像。イオンスパッタを施すことで先端直径が 16 nm まで先鋭化された。

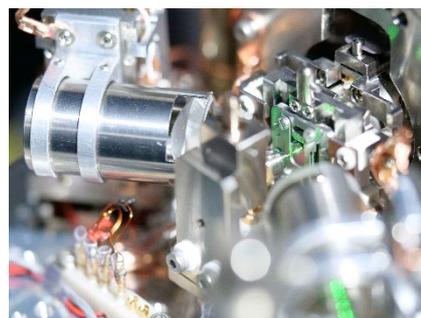


図 4 2 枚の非球面レンズを取り付け、探針の先端にレーザー光を集光させたときの状況

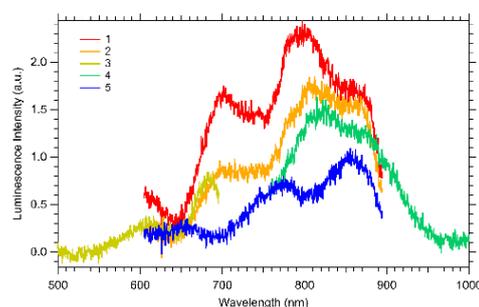


図 5 探針の調整条件を様々に変えた際に観測された STM 発光のスペクトル

(5) 探針増強ラマン分光 (TERS) と SFG 分光の実現

Au(111)面に吸着した分子種の STM 像を観測できるようにした状態で、STM チャンバー内部に CW レーザー光を入射させると、探針先端の増強近接場に由来するラマン信号を観測することができた (探針増強ラマン分光)。当初、探針先端に光を集光すると、ラマン信号が検出されるべき周波数領域が大きなバックグラウンドで覆われてしまい、観測の障害になっていたが、これは探針の先端付近に存在する不均一な凹凸構造からの散乱が原因であることが分かった。(2)で述べた探針のイオンスパッタリングを施すと、この凹凸を取り除くことができ、信号を覆い隠していたバックグラウンドを著しく軽減させることができた。また(4)の STM 発光スペクトルを分子の振動ラマンモードと共鳴するようにすると、TERS スペクトルが高効率で検出できることも確認した。

つぎに STM チャンバーの内部に設置した GaAs 基板に、赤外光と可視光を同軸に入射させることで、GaAs から発生する SFG 信号を検出可能とした。現在、探針の調整や、入射光強度などの条件を様々に試しながら、探針先端の増強電場に由来する近接場 SFG 分光の開拓に取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井敦教
2. 発表標題 赤外超高速分光で解き明かす固体中プロトン伝導メカニズム
3. 学会等名 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」第6回若手育成スクール（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------