

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00865

研究課題名(和文)水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発と表面水素結合系への応用

研究課題名(英文) Development and application of optical microspectroscopy with proton sensitivity and high spatial resolution

研究代表者

杉本 敏樹 (Toshiki, Sugimoto)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：00630782

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面の水素結合ネットワークにおける水素の局所配置は水分子凝集系の機能創発に関わる本質的に重要な構造情報である。しかし、X線や電子線等を用いた既存の表面科学的手法では表面水素結合ネットワーク中の水素の局所構造を解明することは困難である。本研究では、走査トンネル顕微鏡と非線形分光法を組み合わせた顕微分光システムの開発に注力した。特に、金属の電気化学エッチング加工法の高度化により、ナノ顕微分光計測のカギを握るプラズモニック金属探針の先端形状を高い再現性を持ってナノスケールで制御可能となった。これにより、探針先端で誘起されるSTM発光や、探針直下の非線形分光信号を高感度計測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、金属ナノ探針の加工法と整形法の高度化に成功した。これにより、光の回折・集光限界よりも数桁も小さなナノスケールの極微空間にパルス光を閉じ込めることが高い再現性で可能となり、ナノキャビティにおける非線形分子分光計測の方向性を拓くことができた。特に、高い安定性を持つ金属ナノ探針を再現性よく作製するという技術革新により、ナノスケールの極微光と分子の相互作用や表面水素結合系の機能を微視的に探求する確固たる技術的・物理化学的基礎を構築することができた。これらの成果は、ナノフォトニクス分野・触媒表面化学分野の今後の飛躍的発展に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The local configuration of proton in hydrogen-bonding networks on solid surfaces is an essentially important structural information for the emergence of unique functions in water aggregation systems. However, it is difficult to elucidate the local structure of proton in surface hydrogen-bonding networks using existing surface science methods such as X-ray and electron beams. In this study, we focused on the development of a microspectroscopy system that combines scanning tunneling microscopy and nonlinear spectroscopy. In particular, the sophistication of the electrochemical etching process for metals has made it possible to control the tip shape of the plasmonic metal probe, which holds the key to nanoscale microspectroscopy, with high reproducibility on a nanoscale. As a result, we succeeded in highly sensitive measurement of STM emission induced at the tip of the probe and nonlinear spectroscopic signals directly under the probe.

研究分野：応用物理物性およびその関連分野(薄膜及び表面界面)

キーワード：極微分光法 顕微鏡 レーザー分光法 非線形分光法 水素結合

1. 研究開始当初の背景

我々の身近に偏在する水分子は種々の物質の表面や界面に凝集し、しばしばバルクの水とは異なる物性や化学的機能(誘電特性、電荷移動特性、酸化還元特性など)を創発させる。反転対称性が破れた表面界面における水素結合ネットワーク中の異方的な水分子配向(水素の H-up・H-down 配置)は、このような水分子集合体の特異な物性や化学的機能の発現に直接関わる重要な構造情報である。しかし、X線や電子線等を用いた既存の表面科学的手法では表面水素結合ネットワーク中の水素の局所構造(水分子の配向)を解明することは困難である。このような表面界面水分子系配向観測の難しさは、配向自由度を担う水素が最も軽く電子数が最も少ない元素であることに起因する。一方、中性子線回折法は水素の検知が原理的に可能であるが、表面界面に存在する水分子凝集系においては分子の数(水素の数)が 10^{15} cm^{-2} 程度と微少であるため、そうした表面界面系における水分子の配向を計測するには現時点では感度が足りていない。したがって、従来の実験手法では固体の表面や界面における水分子の配向構造を微視的に調べることは困難であった。

一方、我々は、非線形光学効果に立脚した分子分光手法により、白金やロジウムなどの単結晶金属表面における水分子の配向秩序の有無を解明することに先駆的に成功してきたが [T.Sugimoto et al., *Nature Phys.* 2016; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020]、光の回折限界の制約により、ナノスケールの空間分解能で表面界面分子系の振る舞いを観測することがこれまで困難であった。

2. 研究の目的

ナノスケールの空間分解能で表面界面分子系の振る舞いを観測するために、本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) と非線形分光法を組み合わせた顕微分光システムを開発・構築することを目的とする。その要素技術として、再現性・安定性の高いプラズモニックナノ金属探針の作製技術を構築・革新し、探針先端で誘起される STM 発光や、探針直下の分子系の非線形分光信号を計測することを目的とする。

3. 研究の方法

電場増強効果はナノ探針の金属材料・先端の形状に強く依存する。また、高い空間分解能で分光を行うためには、プラズモニック金属探針の先端曲率半径を数 nm のオーダーで精密制御する必要がある。そこで本研究では、Au に対して電気化学エッチング法、及びイオンスパッタリング法を用いた精密加工・形状整形を施し、先端形状を走査電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価した。

プラズモン共鳴を利用した顕微非線形分光計測システムを構築するために、当グループに現有の STM 装置をベースとして構築した。

固体の表面界面に存在する水分子は、吸着する局所サイトとの相互作用や周囲の水分子との水素結合により、OH 伸縮振動の波数が中赤外領域において大きくシフトする (2600 cm^{-1} 程度から 3700 cm^{-1} 程度)。そのため、Yb 直接励起 MHz パルスレーザーの基本波を分岐させ、波長可変なブロードバンド中赤外光を発生させるための光学系を新たに構築した。

また、金属基板と探針から成るナノギャップ中のプラズモン共鳴波長は、探針の材料や先端形状だけでなく、探針と基板の距離に応じて可視～近赤外にかけて大きく変化し得る。そこで、Yb 直接励起 MHz パルスレーザーをベースとして、可視～近赤外のパルス光を波長可変で発生させるための光学系の構築も行った。

4. 研究成果

オングストロームスケールの微小領域のみで光強度を増強可能な“極微プラズモニック金属探針”の作製と開発が極微分光計測の成功の鍵を握る。そこで、典型的なプラズモニック金属材料である Au に着目して極微探針の作製を試みた。具体的には、電気化学のエッチングにより Au ワイヤのナノ加工を行った。図 1 に構築したエッチング装置の写真と全体の模式図を示す。エッチング時の溶液の温度や濃度をはじめとした種々のエッチング条件を詳細かつ系統的に検討することにより、数 10nm の曲率半径の探針先端を再現性よく作製可能となった(図 1)。その後、更なるエッチング法の高度化により、先端の微細な凹凸構造も除去することにも成功した。

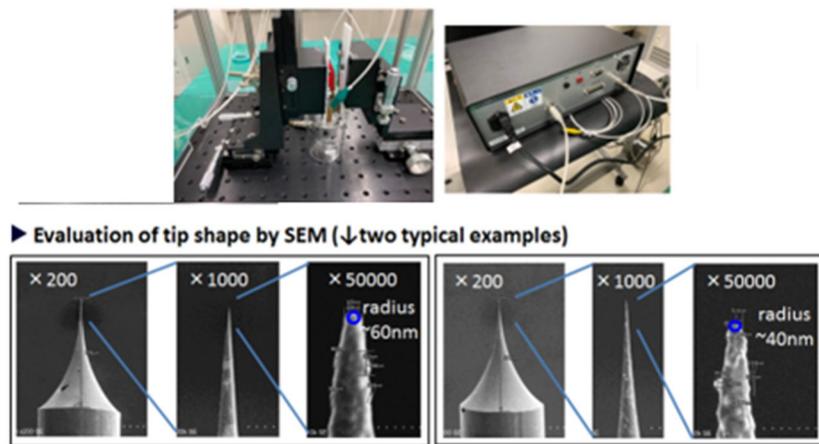


図 1. 構築したエッチング装置の写真と全体の模式図、及び作製した Au 探針の中で典型的な 2 本に関する先端形状の SEM 像。

固体表面上の分子系を高い単一分子レベルで分光観測するためには、究極的には 1 nm 程度の曲率半径の先端鋭利さを持つプラズモンニック探針を実現することが理想的である。そこで、上記の電気化学エッチングで作製した Au 探針(図 1)に対する Ar イオンスパッタリングを試み、この追加加工により、どの程度の鋭利さの Au 探針を作製能か検討した。本研究の極微分光を実現するためのベースとなる超高真空 STM 装置の試料準備チャンパーにおいてイオンスパッタリングシステムを構築し、Au 探針に対するスパッタノ加工を施し、10nm 以下の曲率半径を有するナノ探針加工条件を突き止めることに成功した(図 2)。

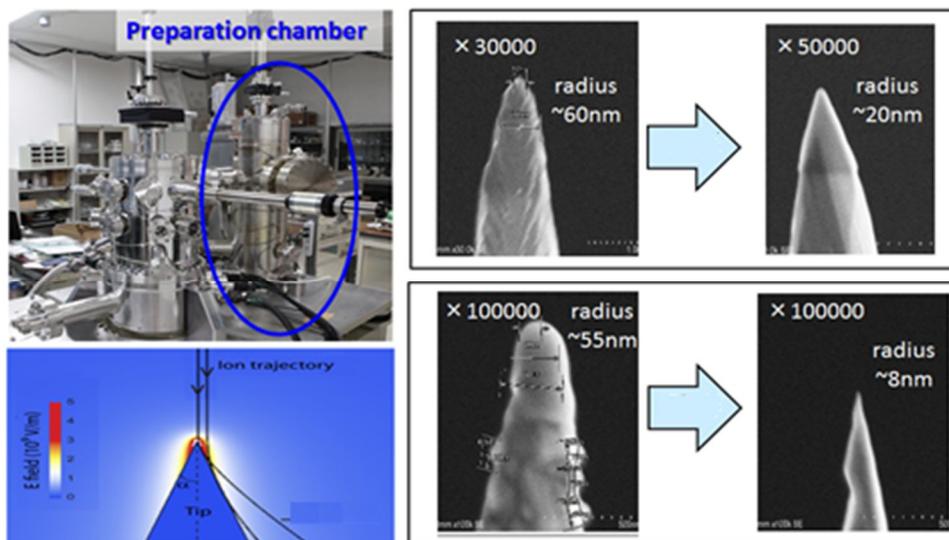


図 2. Ar イオンスパッタリングを行う真空装置の写真とスパッタリングの模式図、及び条件を変えた Ar イオンビームでのスパッタリング前後の Au 探針先端形状の SEM 像。

また、モデル表面基板のグラファイト(HOPG)及び、Au(111)表面を用いて、Au 探針を用いた STM 観測の可能性を検討した。その結果、図 3(B)(C)に示すように、グラファイト(HOPG)表面における原子の八ニカム構造や Au(111)表面におけるヘリングボーン構造の観測に成功するなど、STM に関する要素技術を高めることにも努めた。

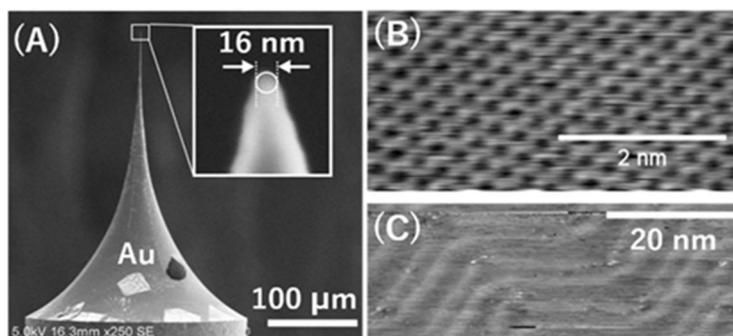


図3 (A) エッチングによる作製に成功した先端径が 16nm の Au 探針の SEM 像。(B、C)その針を用いて測定した STM 像。(B)グラファイト(HOPG)表面原子の八ニカム構造、(C) Au(111)表面のヘリングボーン構造。

探針増強ラマン分光において典型的に使用されている後方散乱光の検出配置を元に STM 装置内部及び外部の光学系の構築と洗練化を行った。これらの洗練化は、GaAs(110)基板や Au(111)基板表面における STM 蛍光分光を通して行った(図 4)。また、前方散乱光・後方散乱光の両方を計測可能な光学システムを新たに立ち上げ、自己組織化単分子膜や水分子を吸着させた金基板をモデル系として、探針増強ラマン分光信号(図 5)や二次非線形応答を計測することに成功した[論文準備中]。

上記のように、光の回折・集光限界よりも数桁も小さなナノスケールの極微空間にパルス光を閉じ込めることが高い再現性で可能となり、ナノキャビティにおける非線形分子分光計測の方向性を拓くことができた。また、原子や分子 1 層で表面修飾した金属表面上の水分子系に対する和周波発生振動分光法により、表面水素結合ネットワークにおける水素配置変調の可能性を見出すことにも成功した。

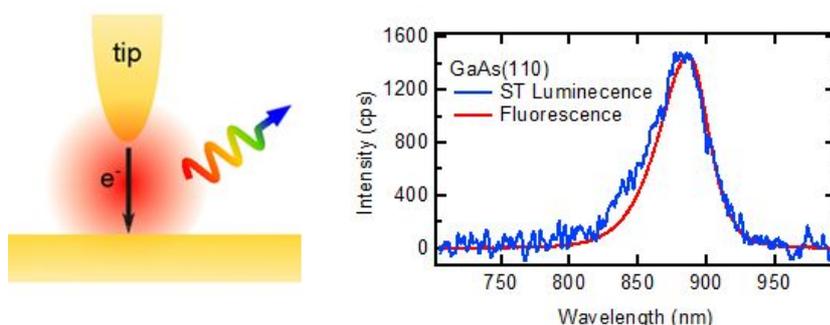


図 4 STM 蛍光分光の模式図、及び GaAs(110)基板表面における観測例。

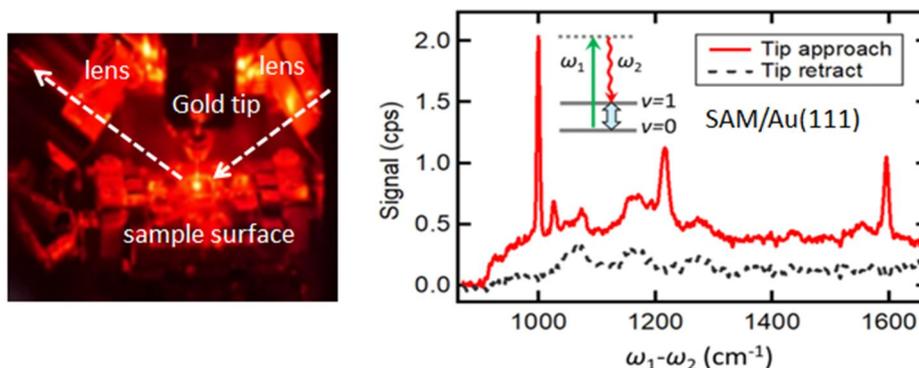


図 5 探針直下での電場増強振動分光法の光学系の様子と SAM 膜の探針増強スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 杉本敏樹	4. 巻 74
2. 論文標題 表面に形成される強誘電氷 非線形分光で迫る物質表面水分子の配向構造と特異物性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Chem Ind.	6. 最初と最後の頁 354-356
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 SATO Hiromasa, SUGIMOTO Toshiki	4. 巻 63
2. 論文標題 Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-methane-reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 476 ~ 481
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.63.476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 22
2. 論文標題 Orientational ordering in heteroepitaxial water ice on metal surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16453 ~ 16466
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP01763A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 SUGIMOTO Toshiki	4. 巻 73
2. 論文標題 Unique Hydrogen-Bond Structures of Water Molecules at Ice Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Chem Ind.	6. 最初と最後の頁 490(1page)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugimoto Toshiki	4. 巻 14
2. 論文標題 Peculiar Hydrogen-Bond Structure, Physical Properties and Function of Interfacial Water Molecules Elucidated by Nonlinear Laser Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0112 ~ A0112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.14.A0112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Amano Fumiaki, Mukohara Hyosuke, Sato Hiroki, Tateishi Chihiro, Sato Hiromasa, Sugimoto Toshiki	4. 巻 4
2. 論文標題 Vapor-fed photoelectrolysis of water at 0.3 V using gas-diffusion photoanodes of SrTiO ₃ layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 1443 ~ 1453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SE01068H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Fumiaki, Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct Experimental Evidence for Markedly Enhanced Surface Proton Activity Inherent to Water Ice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2524 ~ 2529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00384	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada Kuniaki, Sugimoto Toshiki, Kato Fumiaki, Watanabe Kazuya, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 22
2. 論文標題 Thickness dependent homogeneous crystallization of ultrathin amorphous solid water films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1963 ~ 1973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP05981D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Fumiaki, Sugimoto Toshiki, Harada Kuniaki, Watanabe Kazuya, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 3
2. 論文標題 Unveiling two deuteration effects on hydrogen-bond breaking process of water isotopomers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 112001(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.112001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Otsuki Yuji, Watanabe Kazuya, Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 21
2. 論文標題 Enhanced structural disorder at a nanocrystalline ice surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20442 ~ 20453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP07269H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 14件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 物質表面吸着水の水素配置・配向特性に迫る和周波発生(SFG)振動分光研究
3. 学会等名 一般社団法人レーザー学会学術講演会第42回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春山潤、杉本敏樹、杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いたPt(111)/1BL H ₂ O構造の解析
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 SUGIMOTO Toshiki
2. 発表標題 Nuclear-spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on cryogenic surface
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 固体表面における分子吸着種のコヒーレント非線形分光
3. 学会等名 第13回放射光学会若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林仲秋, 佐藤宏祐, 斎藤晃, 杉本敏樹
2. 発表標題 Pt担持TiO ₂ 微粒子光触媒による水分解反応の水蒸気圧力依存性
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤宏祐, 斎藤晃, 杉本敏樹
2. 発表標題 白金担持Ga ₂ O ₃ 微粒子表面で誘起される光触媒メタン転換反応のオペランド赤外分光観測
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiromasa SATO, Toshiki SUGIMOTO
2. 発表標題 Elucidation of Reactive Electrons in Photocatalytic Steam-methane Reforming by Operando IR Spectroscopy Synchronized with Chopped Illumination
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春山潤、杉本敏樹、杉野修
2. 発表標題 第一原理計算を用いたPt(111)表面の単層氷構造の研究
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 分光計測の挑戦: ナノ粒子光触媒の高活性化表面エンジニアリングにむけて
3. 学会等名 2021年度 日本表面真空学会 中部支部研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 体表面における水分子の特異な水素結合構造
3. 学会等名 第15回分子科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 SUGIMOTO Toshiki
2. 発表標題 Infrared spectroscopy of water-assisted carrier trapping at TiO ₂ photocatalyst surfaces with distinct morphologies
3. 学会等名 The 3rd Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS3) Joint International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 非線形レーザー分子分光で明らかになってきた固体表面上の水分子の特異な水素結合構造と物性・機能
3. 学会等名 分子研研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 固体表面での水素分子の核スピンダイナミクスに見られる磁気・電気的応答
3. 学会等名 第8回 物質階層を横断する会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 固体表面における物理吸着小分子種のコヒーレント非線形分光
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiki SUGIMOTO
2. 発表標題 Proton ordering in heteroepitaxial ice films
3. 学会等名 IMS Symposium Water at Interfaces 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki SUGIMOTO
2. 発表標題 Challenge of infrared spectroscopy: Unveiling water-assisted carrier trapping at TiO ₂ nano-photocatalyst with distinct particle morphologies
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), December 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiki SUGIMOTO
2. 発表標題 Emergent proton ordering in heteroepitaxial ice films on metal substrates
3. 学会等名 International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 水分子の向きが揃った特殊な結晶氷の生成
3. 学会等名 第119回分子科学フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本敏樹
2. 発表標題 高効率水分解光触媒の実現に向けた触媒表面分光計測の挑戦
3. 学会等名 第1回シンポジウム「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>杉本研究室HP http://sugimoto.ims.ac.jp/ 杉本研究室HP https://groups.ims.ac.jp/organization/sugimoto_g/ 杉本研究室twitter https://twitter.com/SugimotoGroup 成果報告：杉本敏樹准教授らの論文が2020 PCCP HOT Articlesに選出 https://www.ims.ac.jp/news/2020/04/13_4642.html プレスリリース：水分子間の水素結合に隠された量子力学的効果の発見！ https://www.ims.ac.jp/news/2019/12/02_4483.html プレスリリース：氷の表面における異常に高いプロトン活性の実証（杉本グループら） https://www.ims.ac.jp/news/2020/03/30_4623.html プレス：Unique structural fluctuations at ice surface https://www.ims.ac.jp/en/news/2020/03/30_4623.html</p>

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
---------	---------