

研究終了報告書

「原子スケール極微分光計測法の開発と界面水分子の局所配向イメージングへの応用展開」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：杉本 敏樹

1. 研究のねらい

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・中性子線の回折、走査トンネル顕微鏡(STM)等の従来の構造解析手法では表面界面に存在する水分子集合体の配向構造、すなわち水素結合ネットワーク中の水素の配置、を特定することが困難であり、多くの研究は酸素の配置(水分子の重心位置)を観測するにとどまっている。「水分子が具体的に固体の表面や界面のどこのサイトを起点としてどのように凝集することで H-up・H-down 配置を発現させているのか？」というような基本的な問題を微視的に解明するためには、“水分子配向(水素配置)への感度”や“表面界面少数分子系”への感度、更には“回折限界を突破した空間分解能”を両立する新しい計測手法の開発が望まれる。

そこで本研究では、光強度を局所的に増強させる“極微プラズモニック金属探針”を作製・開発する。この探針を STM システムに組み込み、探針直下の分光信号を検出するための光学系を構築する。電極材料などで典型的に用いられている Au や Pt などの金属材料の単結晶モデル表面上の分子凝集系や水分子吸着系に対してこの手法を適応し、光の回折限界を突破した空間分解能でスペクトルを測定可能とする。これにより、水分子凝集系の配向異方性の発現メカニズムを微視的に解明可能な技術イノベーションを達成することを狙いとする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の探針増強二次非線形分光計測を成功させ分子観測研究に応用していくためには、ナノスケールの微小領域のみで入射光の強度を高い安定性で劇的に増強可能かつ“極微プラズモニック金属探針”を高い再現性で作製する技術イノベーションの達成が最重要な開発要素の一つである。そこで、典型的なプラズモニック金属材料である金に着目し、三端子電極法を用いて電気化学的に金ワイヤーのエッチングを行った。探針作製条件の検討を継続し、プロセスを洗練化することで、先端径が 20 nm 以下の金探針作製が可能となった。

次に、探針増強ラマン分光において典型的に使用されている検出配置を元に SPM 装置内部及び外部の光学系の構築と洗練化を行った。STM 蛍光分光、及び自己組織化単分子膜に対する探針増強ラマン分光の実施により、STM まわりの光学系の改良・洗練化を図り、これら

の手法についてルーティン的に観測できる段階にまで計測技術を向上させることに成功した。

その上で、近接場光学に基づく探針増強二次非線形分光の実証実験として、金探針と清浄なAu(111)表面をトンネル接合領域まで近接させることでナノ共振器を形成し、このナノ共振器部位におけるSHG信号の測定にも成功した[論文投稿中]。

さらに、 $3.4\mu\text{m}$ の波長の中赤外光(波数 $\sim 2900\text{cm}^{-1}$)と 1030nm の2つのレーザーパルスを時間的・空間的に重ね合わせた際に、探針直下からの和周波発生(SFG)信号を取得することに成功した。特に、自己組織化単分子膜を吸着させたAu(111)表面に対して計測を試みたところ、 $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 近傍のC-H伸縮振動に起因する探針増強SFG振動スペクトルを取得することに成功した[論文準備中]。

(2) 詳細

研究項目 1: 極微プラズモニック金属探針の開発(作製・評価・改良)

本研究の探針増強二次非線形分光計測を成功させ分子観測研究に応用していくためには、ナノスケールの微小領域のみで入射光の強度を高い安定性で劇的に増強可能かつ“極微プラズモニック金属探針”を高い再現性で作製する技術イノベーションの達成が最重要な開発要素の一つである。

そこで、典型的なプラズモニック金属材料である金に着目し、三端子電極法を用いて電気化学的に金ワイヤーのエッチングを行った。特に、2019年度後半から2020年度後半にかけて、プロセスを洗練化することで、先端径が 20nm 以下の金探針作製が可能となった。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、グラファイト(HOPG)表面における原子のハニカム構造やAu(111)表面で発現することが典型的に知られているヘリングボーン構造の観測に成功した。

上記のエッチング法による探針作製の高度化と同時並行して、STMチャンバーとは独立したArイオンスパッタリング探針加工装置の構築に取りくんだ。このスパッタリング加工装置ではナノ探針に対して、探針先端に電場印加を行うことを可能としている。これにより、探針先端の局所電界でArイオンビームの入射角度を微調整することが可能となり、より精密な先端形状加工も可能とした。

研究項目 2: SPM装置内外部の光学系構築

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SPM装置内部及び外部の光学系の構築と洗練化を行った。また、高性能SPMコントローラーを導入することで、STMに加えて、水晶振動子を用いたAFM測定を可能とし、STM・AFMの両モードを適切に切り替えながら探針の位置を再現性良く精密制御可能な表面計測システムを構築した。

研究項目 3: 波長可変ブロードバンド赤外パルス発生

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(2600cm^{-1} から 3700cm^{-1})。そのため、 1030nm のYb直接励起MHzパルスレーザーの基本波をベースとして、波長可変なブロードバンド中赤外光発生光学系を新たに構築した。

研究項目 4:波長可変ナローバンド可視・近赤外パルス発生

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に応じて可視～近赤外領域において変化し得る。そこで、1030 nm の Yb 直接励起 MHz パルスレーザーの第二高調波をベースとして、700 nm から 950 nm にかけて波長可変の光学系とその狭帯域化光学系を新たに構築した。

研究項目 5: 探針増強二次非線形分光の実施

二次非線形光学過程である第二高調波発生(SHG)に着目し、系統的に励起波長を変化させた条件下でナノ共振器によるSHG のプラズモン増強特性を計測することで、非線形光学応答の探針増強メカニズムを調べた。

探針と基板をトンネル接合領域まで近づけると、プラズモン励起によるSHGの強度増強が見られた。異なる先端形状をもつ複数本の金探針を用い、さらに励起波長を変えながら同様の測定を行ったところ、増強SHG 強度の励起波長依存性が探針の形状に大きく影響されることが分かった。この起源を調べるため、増強SHG 過程における励起光(ω)と輻射光(2ω)それぞれの増強効率を時間領域有限差分(FDTD)法により数値的に計算した。実験で使用した探針形状に対応する探針構造を採用し数値解析を行ったところ、実験結果をよく再現し説明できることが分かった[論文投稿中,プレプリントChemRxiv 10.26434,(2023)].

3.4 μm の波長の中赤外光(波数 $\sim 2900\text{cm}^{-1}$)と 1030nm の 2 つのレーザーパルスを時間的・空間的に重ねて探針-基板ナノギャップに照射したところ、探針直下からの和周波発生(SFG)信号を取得することに成功した。特に、自己組織化単分子膜を吸着させた Au(111)表面に対して計測を試みたところ、 $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 近傍の C-H 伸縮振動に起因する探針増強 SFG 振動スペクトルを世界に先駆けて取得することができた。上記の実証実験により、探針増強 SFG 分光による表面分子系の観測を可能とする技術イノベーションを世界に先駆けて達成すると共に、水分子吸着系の O-H 伸縮振動に対する探針増強 SFG 振動分光(図 1)に世界に先駆けて展開することが可能となった。

3. 今後の展開

水素配置の感度・表面感度・極微空間分解能を高度に両立する革新的な光科学技術を実装したこの数年間の研究展開により、水の特異的な物性や化学的特性を創発・制御するための『水分子の局所配向構造のデザイン・表面界面エンジニアリング』の学理を開拓する。

4. 自己評価

本研究により、探針・STM 装置の構成・光学系・光源系いずれにおいても極めて本質的なレベルで探針増強非線形分光計測の実現に必要な要素技術を開発・構築することができた。特に本研究で得た成果は、多岐にわたる分野の複合的・学際的な専門知識や実験技術の取得によりはじめて可能となるものであり、本プロジェクト採択後に実際に研究を進める中で直面する想定外の様々な課題を一つ一つ乗り越えていく中で堅実に得られたものである。また、実験のみならず、探針-基板間における電場増強及び異なる波長信号の輻射過程を伴う非線形現象を包括的に記述する理論的枠組み及び定量評価計算方法論を構築することもできたのは重要な進歩である。

と考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1件

1. J. Haruyama, T. Sugimoto and O. Sugino. First-Principles Study for the Structures of Pt(111)/H₂O Adsorption Layer. *Vac. Surf. Sci.* (2022), **65**, 355-360.

水分子が H-down 構造で配向秩序化することを我々が SFG 分光実験で現象論的に突き止めている Pt(111)表面上の吸着水分子系に対して、ファンデルワールス汎関数に基づく高精度 DFT 計算を実施した。その結果、バルク氷の水素結合ネットワークの主成分である 6 員環構造に加えて 5・7 員環構造が相当数混じった ($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$) 超構造が Pt(111)表面上で最も安定な吸着構造となることが導かれた。この歪んだ水素結合ネットワークの形成が水分子の異方的な H-down 配向の発現に大きく寄与している可能性、及び並進構造と複雑に絡み合っって特異な配向秩序化現象が発現している可能性が強く示唆された。界面水の分子配向構造のデザイン・エンジニアリングの学理構築に向けて、近接場 SFG 分光実験で今後検証すべき重要な課題を得た。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- [1] Oral (T-06), The 12th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2023), @ Nanyang Technological University, SINGAPORE, 4th Jan. 2023.
Second Harmonic and Sum Frequency Generation Induced by the Optical Field Enhancement at Plasmonic Nanojunctions
A. Sakurai, S. Takahashi, T. Mochizuki and T. Sugimoto
- [2] 口頭講演 (2O-06), 表面界面スペクトロスコープ2022, @岡崎カンファレンスセンター, 愛知県, 2022年12月10日
STM 探針-基板ナノ共振器のプラズモニック二次非線形光学応答
高橋翔太、櫻井敦教、望月達人、杉本敏樹
- [3] Invited (VIP-188), 18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, @ HILTON FLORENCE METROPOLE (Florence (Italy)), 28th June. 2022.
Elucidation of H-up/H-down Orientation of Water Molecules in Interfacial Hydrogen-Bond Network: Non-Linear Molecular Spectroscopy of Water Adsorbed on Metal Surfaces
T. Sugimoto
- [4] 招待講演 (A05-14p-1-03), 一般社団法人レーザー学会学術講演会第42回年次大会, オンライン開催, 2022年1月14日

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

杉本敏樹

[5] 招待講演 (3B07), 第 15 回分子科学討論会, オンライン開催, 2021 年 9 月 20 日

固体表面における水分子の特異な水素結合構造

杉本敏樹

受賞: 第 14 回日本物理学会若手奨励賞 (2020 年)