

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい
計測・分析基盤技術」
研究課題「高機能光和周波顕微鏡の開発」

研究終了報告書

研究期間 平成18年10月～平成22年10月

研究代表者：水谷五郎
(北陸先端科学技術大学院大学、教授)

§ 1 研究実施の概要

本研究の目的は、未だ初期段階にある光和周波(SF)顕微鏡の技術を格段に向上させ、多機能で利便性の高い振動顕微鏡装置とすることである。光和周波発生(SFG)現象は、二種類の周波数の光が媒質に入射したときに和の周波数の光が発生する現象である。媒質のミクロな構造の中心対称性のない部分のみで起こり、さらに一方の光の媒質中の分子振動に対する共鳴の利用により物質識別能を持つという特徴がある。この現象を顕微鏡法へ応用すれば固体表面上の吸着子特に水素の分布を解析できるなどの利点が考えられるが、開発例が少なく高度な測定法としての発展が期待された。そこで本プロジェクトでは、この現象をもちいた顕微鏡の開発方針として、例のなかった(1)超高真空用SF顕微鏡の開発と、(2)共焦点メカニズムを有するSF顕微鏡を開発すること、を目的とした。

(1)の顕微鏡を実現するために、光源と光学系を最適化した結像系を開発し、試料へのビーム照射の自動化のソフトウェアを開発した。また超高真空中で精密に試料位置を制御できる機構を構築した。その結果、H-Si(111)で見積もって10%モノレーヤーの感度を持ち空間分解能 $\sim 5\mu\text{m}$ を持つ超高真空の光和周波顕微鏡を完成した。ダメージ閾値パワーの励起光が入射した時のH-Si(111)表面からのフォトン数は、500秒の蓄積時間、 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ の正方形あたり17.9フォトンとなり、CRESTプロジェクト以前の当研究室の装置の0.065フォトンと比較して270倍の感度をもつに到った。付属機能として光第二高調波(SH)顕微像とSF顕微像を同時観察できる複合システムを開発した。この複合機能は以下のH-Si(111)の応用例に見るように、吸着子の吸着脱離の状態評価に有用である。

この開発により赤外パルス光を照射して水素を部分的に脱離させたH-Si(111)表面の水素脱離分布の観察を行うことに成功した。特に脱離のためのレーザー光ビーム端部の光強度の弱い狭い領域で、吸着水素が脱離せずに、配向が乱れたかあるいは部分的に脱離したモノハライドの状態に変化することを示唆するデータを得た。さらに、非共鳴SF信号が水素脱離後のダングリングボンドから発生することを見出した。

(2)としては、2つの入射光のうち可視光入射系のみ共焦点機構を採用することを特徴とする、共焦点SF顕微鏡装置を初めて開発した。観測条件として $\times 20$ の対物レンズと $10\mu\text{m}$ ϕ のピンホールを用いて、収束イオンビーム加工した単結晶ZnS(100)基板を観察し、理論限界である $(0.45 \pm 0.06)\mu\text{m}$ の空間分解能を達成した。

その他の応用例として、モチゴメ種子試料の顕微観察を、糖鎖のCH振動共鳴領域で行い、モチゴメ種子胚乳内で数 μm のサイズの粒子の物質種の区別ができることを示した。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

計画当初としては、超高真空ポンププローブ時間追跡機能、共焦点光学系、磁化誘起信号観察、紫外光を用いた高空間分解能観察の4つの機能を有する光和周波顕微鏡の開発を目標に掲げた。超高真空光和周波顕微鏡については高機能化高空間分解能化を、共焦点機構をもつ光和周波顕微鏡については構築と光学系の最適化を行い、またそれぞれの固体表面や生体観察への応用を行うことを計画した。また、ポンププローブ時間追跡機能の1つとして120フェムト秒の時間分解能を持つ観察装置の開発も行う予定であった。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

超高真空光和周波顕微鏡の空間分解能の向上および応用例の充実、共焦点光和周波顕微鏡の理論分解能の達成に努力を集中するために、研究計画を見直し、磁化誘起光和周波顕微鏡の開発の計画実施の優先度を下げた。また超高真空ポンププローブ光和周波顕微鏡の開発のうちの120フェムト秒の時間分解能を持つ時間追跡機構の開発も計画実施の優先度を下げた。超高真空光和周波顕微鏡の空間分解能の向上作業に努力を集中した理由は、真空装置を含んだ光学系における励起光の集光、迷光の除去、集光立体角の確保の競合問題の解決が当初予想以上の大きな問題であることがわかり、かつ顕微鏡開発には本質的な課題であると判断したからである。この理由で、超高真空光和周波顕微鏡の空間分解能を向上させるために、貫入型真空窓を用いた顕微鏡装置の設計と開発を目標に加えた。空間分解能の向上の最後の段階として、紫外光を用いた高空間分解能光和周波顕微鏡を計画したが、超高真空光和周波顕微鏡と共通の真空装置を用いる事情により、実験時間が十分とれないことが予想されたので優先度を下げた。

超高真空光和周波顕微鏡をサイエンスへの貢献に結びつけるために、試料系として、Si表面での水素吸着・脱離機構の観察に的を絞った。究極の空間分解能をもった超高真空光和周波顕微鏡でなければ観察できない表面現象の探索がもっとも重要と考え、この作業に努力を集中した。なおまたより一般的に光和周波顕微鏡の応用例を開拓する為に、モチゴメ種子断面内の糖鎖種の分布観察を行った。

§ 3 研究実施体制

(1)「水谷」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
水谷 五郎	北陸先端科学技術大学院 大学	教授	H18.10～H22.9
佐野 陽之	北陸先端科学技術大学院 大学 石川工業高等専門学校	助教 客員准教授 (H20.4～H21.3) 准教授(H20.4～)	H18.10～H22.9
宮内良広	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員 助教(H21.2～)	H19.4～H22.9
Locharoenrat Kitsakorn	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員	H19.10～H.20.6
李 紅燕	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員	H20.6～H21.9
広瀬 博章	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員	H20.10～H21.10
渡邊 亮輔	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員	H21.4～H22.9
Nguyen Anh Tuan	北陸先端科学技術大学院 大学	研究員	H21.10～H22.9

② 研究項目 高機能光と周波顕微鏡の開発

§ 4 研究実施内容及び成果

光和周波発生現象(SFG)とは、異なった光子エネルギー $\hbar\omega_1$ および $\hbar\omega_2$ を持つ2つの光子が媒質中で融合して、光子エネルギー $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ の1つの光子となる非線形光学現象で、媒質のミクロな構造が中心対称性をもたない場合に起きる。図 1(a)に示すように、SFG 現象が起こる際には、光子エネルギーと波数ベクトルの和の保存が成り立つが、 $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ と $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ とが媒質の自然な分散関係を満たさない場合には、SFG の効率は下がる。図 1(b)に示すような反射配置で SFG が起きる際には、表面と平行方向の波数ベクトル成分の保存則が成り立つ方向に SF 光が発生する。すなわち SF 光は、可視光($\hbar\omega_1$)と赤外光($\hbar\omega_2$)の間の角度に観測される。凹凸がある一般の試料媒質では、これらの現象を複合した光学応答が起こる。

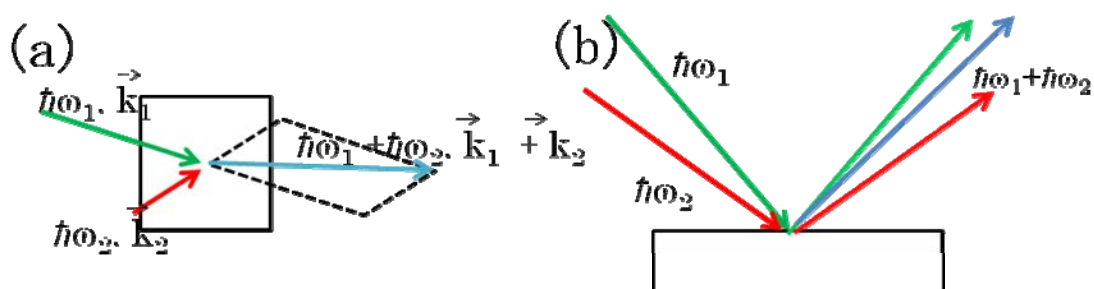


図 1 (a)光和周波発生(SFG)における波数ベクトル保存、および(b)反射配置における SFG の発生配置

SFG が発生する中心対称性を持たない媒質としては、たとえば表面や、極性を持った結晶、あるいはキラルな分子の集合体がある。特に1つの光子の光子エネルギー($\hbar\omega_2$)が観察対象の分子振動に共鳴すると、発生する光和周波(SF)光が共鳴増大する。この SF 像を結像した顕微鏡は、中心対称性をもたない物質の分子振動分布像であるという特徴を持つ。SFG の振動分光法としての応用は、1点測定配置では、触媒表面の吸着子の振動のピコ秒の高速時間応答の研究などを代表例として発展してきたが、顕微鏡法への応用例は非常に少なかった[1-3]。

光和周波発生を分布を観察できる高性能の顕微鏡があれば多くのメリットが考えられる。物質の反転対称性がない部分は、単に言葉どおりの形状の特徴があるだけでなく、その位置での物理的・化学的なパラメータに勾配が生じ、非平衡な現象が発生している場合がある。例えば表面では吸着が起き、原子ステップでは原子の移動が起きる。したがって、反転対称性のない部分を、物質の振動分光をしながら観察できる光和周波顕微鏡装置は、固体の動的な現象の活性点を選択的に見る顕微鏡として役立つ事が期待できる。また固体表面上の水素の吸着を非破壊で観察することができる顕微鏡としても、光和周波顕微鏡装置は特徴的であることが期待できる。水素の分布を観察できる顕微鏡として他に豊田工大の上田一之らの開発した電子刺激脱離顕微鏡があるが、これが破壊的な観察であるのに対し、光和周波顕微鏡は非破壊的な観察が期待できる、という違いがある[4]。しかし、本 CREST 研究が立案された 2006 年の段階では、超高真空中で動作する光和周波顕微鏡は報告されていなかった。そこで、本プロジェクトでは、超高真空環境下試料の観察ができる光和周波顕微鏡の開発を1つ目の目的とした。空間分解能としては、図2のベンチマーク中で「CREST 目標値」として示すように $0.3\mu\text{m}$ をめざした。最終的には、エネルギー分解能 6cm^{-1} 空間分解能 $3\mu\text{m}$ を達成した。

なおまた、SFG の特徴として、光の届く場所であれば空气中試料でも観察可能であることを反映し、キラルな構造を持つ生体試料の観察も有用である。例えば分子構造を反映したスペクトルの微細構造に注目し、ランダムに配向した無機分子の中に含まれる特定の生体分子を像化することができれば、生物学的に有益なツールとなる。本 CREST 研究が立案さ

れた 2006 年の段階では、空気中の光和周波顕微鏡の開発例は Floersheimer らの LB 膜を用いた最初の例[1]を含めて数件存在した。しかし、装置としての空間分解能も Hoffmann らの空気中の装置の $3\text{ }\mu\text{m}$ にとどまっていた[2]。そこで、本プロジェクトでは、共焦点機構を備えた光和周波顕微鏡を開発することを 2 つ目の目的とした。そして成果として、図 2 中の緑色の点で示すように、空間分解能 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ を達成した。本 CREST プロジェクトの進行中にも他グループの空気中の SF 顕微鏡の成果が報告された。2009 年には分子研の中井らが空間分解能 $5\text{ }\mu\text{m}$ [5]を、2010 年には東工大の井上らが空間分解能 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ [6]を報告した。これらの報告のエネルギー分解能と空間分解能も図 2 に示す。

エネルギー、空間分解能双方が良い顕微鏡が、優れた顕微鏡であると考えられるので、図 2 においては、右上にあるほど優れた光和周波顕微鏡であると言える。本 CREST プロジェクトで開発した共焦点光和周波顕微鏡は図 2 の右上に位置しているので優れた顕微鏡と言える。本研究で開発した超高真空の光和周波顕微鏡は、図 2 においては中ほどに位置している。しかし超高真空光和周波顕微鏡は、未だ本研究以外には報告がないので、その意味で優れた顕微鏡であると言える。このようにして、本 CREST プロジェクトでは多機能で利便性の高い光和周波顕微鏡を開発することができた。

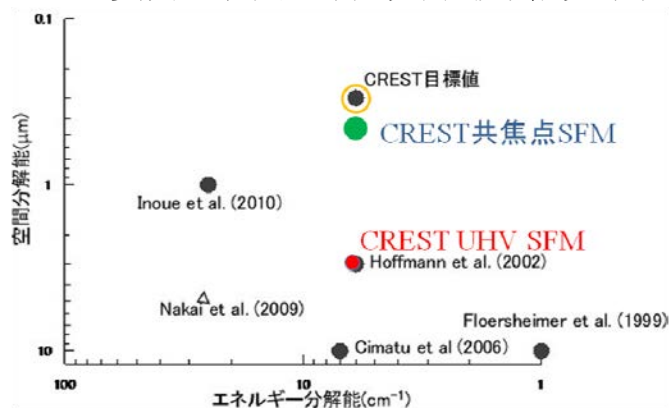


図 2 目標空間分解能と達成空間分解能。横軸はエネルギー分解能。

開発した超高真空顕微機能に追加して開発した機能として、表面の電子準位が観察できる光第二高調波顕微鏡との同時観察機能、可視光で局所的に励起を起こしておいて光和周波像の時間変化を追う事のできるポンププローブ光和周波顕微鏡観察機能、一点測定との同時観察機能を開発した。応用例としては、赤外光パルス照射した H:Si(111)面の観察を行い、照射後の水素脱離分布の観察ができることを示した。またモチゴメ種子断面を観察し、数 μm の大きさの糖鎖の物質識別ができることを示した。

4. 1 超高真空用光和周波顕微鏡システムの開発と H:Si(111)表面の観察

(1) 研究実施内容及び成果

超高真空用光和周波顕微鏡システムを構築し、初めて超高真空中で光和周波(SF)顕微鏡観察に成功した。また、赤外光パルス照射した H:Si(111)面の観察を行い、照射後の水素脱離分布の観察ができることを示した。

I. 超高真空用光和周波顕微鏡システムの高感度化と高画質化

超高真空用光和周波顕微鏡システムの光学配置を図 3 の様に構築した。本システムの空間分解能は約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であるが、ステップバンチ Si 表面上の水素吸着状態の各バンチしたテラスの識別に成功しており(4.4. II 参照)、典型的なマクロスケールの表面現象に伴う構造の観察が行える感度を有する。

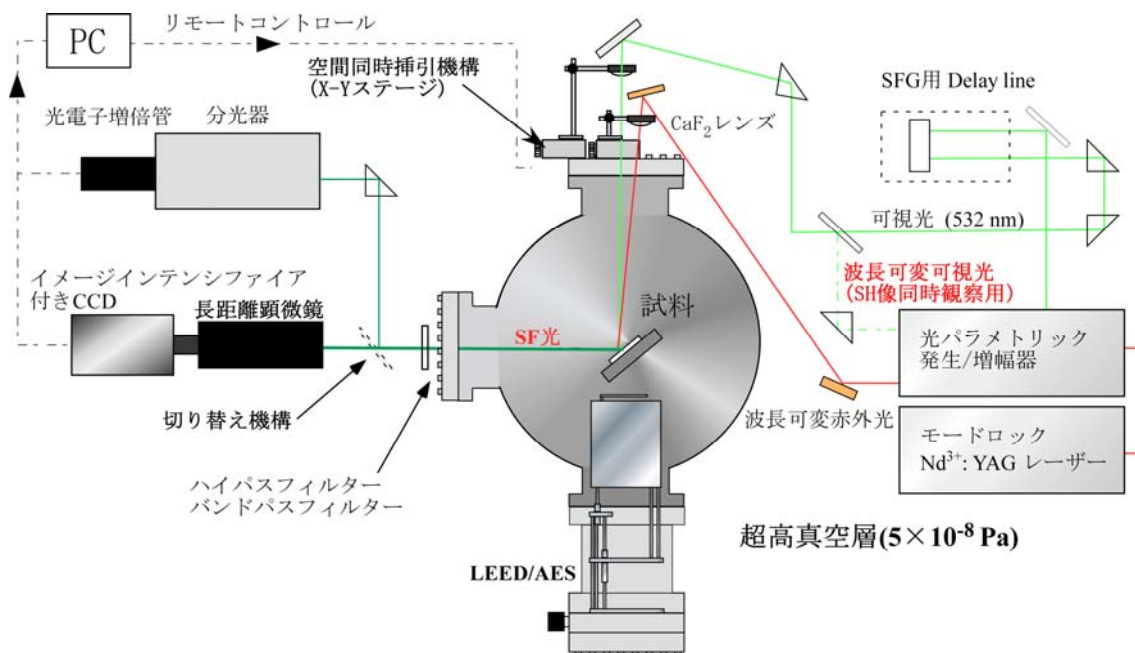


図3 超高真空用 SF 顕微鏡の光学系

システムの高感度、高画質化の過程について述べる。本 CREST プロジェクト以前に研究室で開発した超高真空用和周波顕微鏡は、H-Si(111)のダメージ閾値直下のパワーの励起光を照射して、 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ の正方形から 500 秒で 0.065 フォトンの SF 光子を得ていた。現実的に $0.5\mu\text{m}$ の空間分解能で、1-2 時間の蓄積時間で $S/N=10$ 程度の像を得るためには、同条件で 1 分間に 1 フォトンのシグナルが必要である。したがって単純計算では、128 倍、目標値として 200 倍の感度向上を本研究ではめざした。

まず既存の YAG レーザー及び光和周波システムを一新し、10 倍程度強い赤外光源を準備した。なお、赤外光源の構成はモードロック $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー(EKSPLA 社製、波長: 1064 nm, 繰り返し周波数: 10 Hz, パルス幅: 30 ps) 及び OPG/DFG システム(同社製、波長域: 3~18 μm , 出力: ~200 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 波数分解能: 6cm^{-1})である。次に、従来の金凹ミラーを用いた集光系から CaF_2 レンズを用いた集光系に変更することによって、H-Si(111)上の $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ の正方形から 500 秒で 3.5 フォトン、CREST 研究前のシステムの SF 光強度に対し約 70 倍の強度を得ることができた。さらに可視、赤外光のスポットの重なり最適化を行うことにより、最終的には同条件で 17.9 フォトン、約 270 倍の強度を得ることができ(図 4)、SF 光強度改良比の目標値である 200 倍を越えることができた。例えば、CREST 研究前のシステムでは 12 分の積算時間で撮っていた SF 像を 15 秒程度で計測することができるようになった。参照試料からのシグナル強度との比較により測定が定量的にできるようになった。また、真空チャンバー内に電動 2 軸マニピレータを導入し、LEED/AES と SF 顕微像の同条件観察や参照試料との切り替えを行えるようにした。

さらに、光第二高調波(SH)顕微像と SF 顕微像を同時観察できるシステムを構築した。これにより、同条件下の同一試料の SF 像と SH 像を計測することが可能となった。また、可視、赤外光の空間同時掃引機構を開発し、CREST 研究前に当研究室で得られていた SF 顕微像より広範囲でしかも高画質の画像を得られるようにした。図 5 はそのソフトウェアのユーザーインターフェースである。空間同時掃引機構を用いない場合、図 4 の様に~400×400 μm の範囲しか観測できず、しかも励起光のスポット形状を反映した像となってしまう。図 9(b)の SF 顕微像は空間同時掃引機構を使用した例であるが、図 4 より広範囲で、スポット形状に依存しな

い像が得られており、表面第一層での吸着種の変化が観察できていることが分かる。また、SF 顕微像で得られた現象を理解するためにはその領域でのスペクトルやそのピーク形状等の変化を調べる必要がある(図 8,図 10 参照)。そこで、図 3 の様に切り替え機構を用いて分光器、光電子増倍管に S F 光を導き、SF 分光もできるシステムにした。システムの全景及び試料制御系と受光部を図 6, 図 7 に示す。

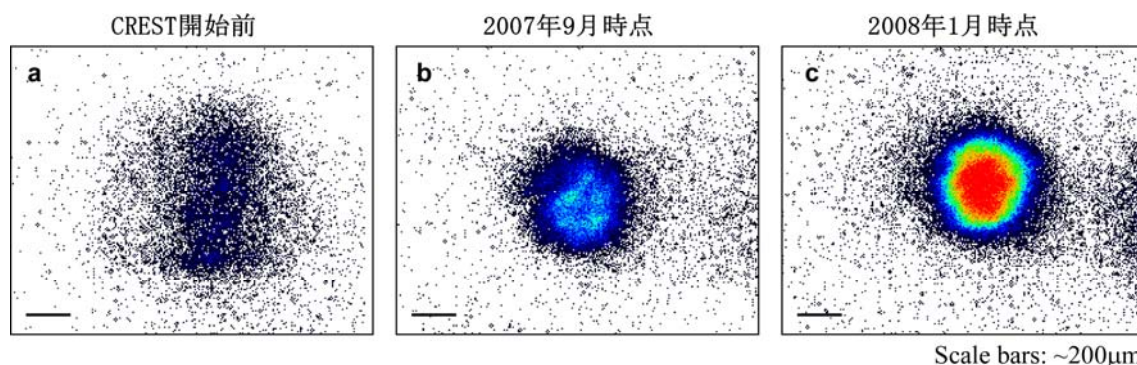


図 4 H-Si(111)面からの SF 光強度の比較 (a) CREST 開始前 (b) 2007 年 9 月 (c) 2008 年 1 月。それぞれの SF 光強度はダメージ閾値での励起に換算して、 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ 四方の正方形から 5 0 0 秒で(a)0.065 フォトン,(b)3.5 フォトン,(c)17.9 フォトン、である。

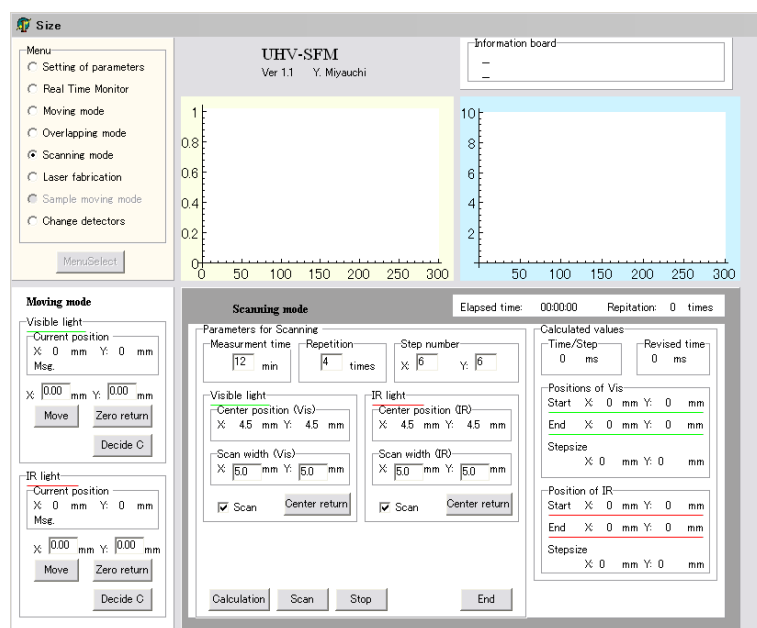


図 5 空間空間同時掃引機構のユーザーインターフェース

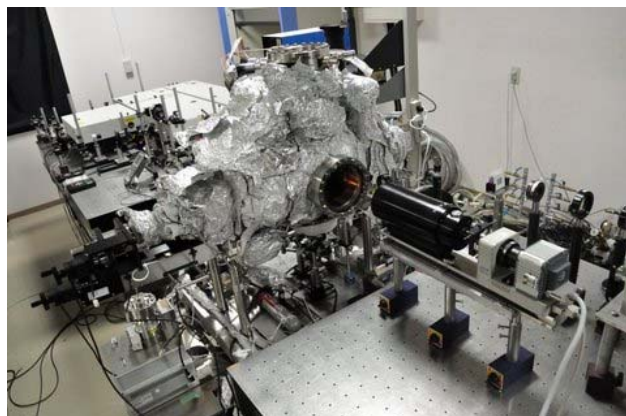


図 6 本研究で構築した超高真空光和周波顕微鏡システム

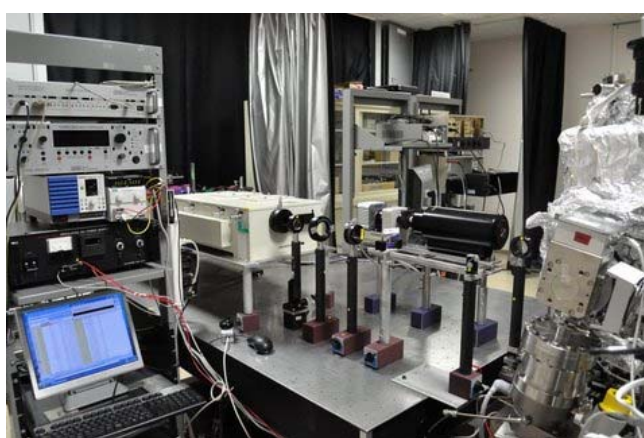


図 7 試料制御系と受光部

II. 高感度光和周波観測システムを用いた水素を部分的に脱離させた H:Si (111) の観測

高感度の超高真空用 SF/SH 同時観察顕微鏡システムを用いて、モノハライドで水素終端化した H-Si(111)が部分的なパルス光照射による光脱離後の SF 像および SH 像を観察した。その結果、Si(111)上の水素の分布像を非破壊に得る事ができた。その際、ダングリングボンドの電子による非共鳴な SFG を像から差し引く必要があることがわかった。また水素が脱離せずその吸着状態が変化していると解釈できる部分もあることがわかった。

Si(111)面上の吸着水素の振る舞いは未解明の点が多く、光脱離した後の水素の吸着状態は詳しく知られていない。本節冒頭に述べたように、Si 上の水素の分布を非破壊で観察できる方法は、実質上光和周波顕微鏡のみであることから、連続した脱離などの過程の途中における水素の観察などの問題では、本顕微鏡の応用で初めて解決できる方法もあると考えられる。また、SF/SH 顕微鏡を用いれば、水素の分布とダングリングボンドの分布を独立に観察でき、さらに SF スペクトルの情報から水素の吸着状態の分析もできることが期待できる。このような情報は、水素の脱離過程における吸着水素の空間分布との相関を理解するためだけでなく、光CVD法における水素の過渡吸着状態の理解の上でも役に立つ。このような背景に基づき、本研究では、Si(111)面上の水素の SF 画像を得るための基礎的な実験試料として、光パルスで部分的に水素を脱離させた水素終端 Si(111)を試料として選んだ。

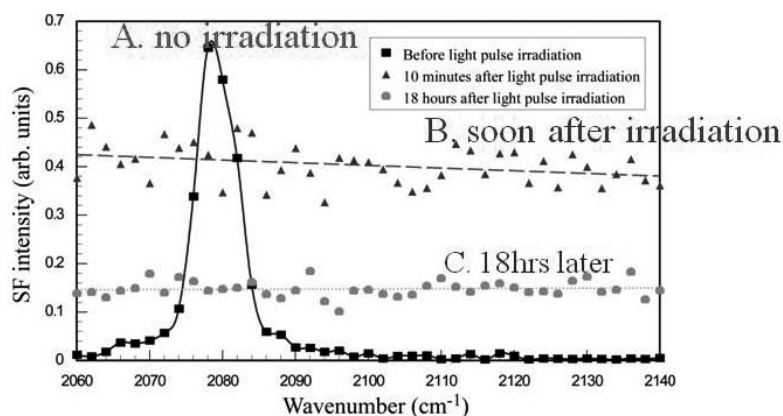


図 8 H:Si(111)上で赤外パルス光を照射していない領域(A)、および照射領域の、照射直後(B)と 18 時間後(C)の SF 光強度スペクトル

予め SF 画像の理解の基礎データとするために、広い面積で赤外パルス光を照射した領域を用意し、その SF 光強度の赤外光子エネルギー依存性を測定した。赤外パルス光としてはパルス時間幅 $6\mu\text{sec}$ 、パルスエネルギー $10 \pm 4\text{mJ/pulse}$ のものを直径 $100\mu\text{m}$ に集光して 1 点につき 2 秒間照射した。図 8 において、赤外パルス光を照射していない領域の SF 光強度スペクトル(A)は、モノハイドライド Si-H の振動に共鳴した 2080 cm^{-1} のピークを示し、ダイハライド($\sim 2110\text{ cm}^{-1}$)、トリハライド($\sim 2130\text{ cm}^{-1}$)の位置などにはピークを示さない。一方で、赤外光パルス照射領域の SF 光強度(B)は、Si-H 振動領域に鋭いピークを持たないほぼ様なブロードなスペクトルを示した。他の原子振動領域にピークがあるとは考えられないので、このブロードなスペクトルは、電子遷移に伴うことを示唆する。さらに、B の SF スペクトル強度は 18 時間後には(C)一様に $1/3$ 程度に弱くなった。真空槽の圧力が $\sim 5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ であるので、18 時間後の SF 強度の減少は、Si のダングリングボンドの残留ガスによる終端に相関していると考えられる。このことよりパルス光を照射した領域では Si のダングリングボンドに起因した非共鳴な SF 光が発生すると思われる。

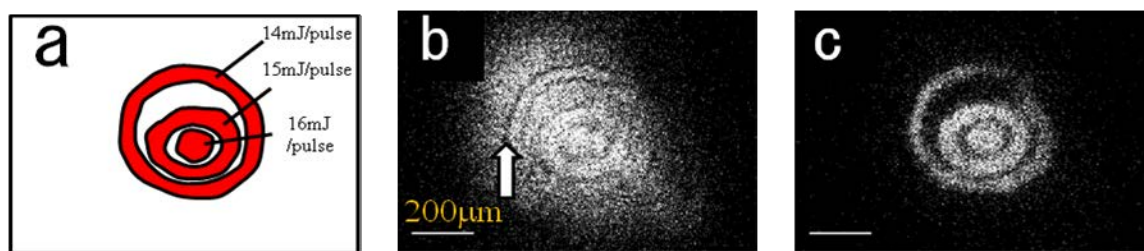


図 9 三重円環状にポンプ赤外パルス光を照射した H-Si(111)面の SF 顕微像 (a) 1.17 eV 光子エネルギーの赤外光パルスにより水素を脱離させた領域の模式図、数値は各円環における赤外光パルス強度、(b)照射 10 分後の Si-H に共鳴した SF 顕微像(プローブ赤外光子エネルギー 0.26 eV 、波数 2080 cm^{-1})。矢印はポンプ赤外パルス光の照射非照射領域の境界に生じた SFG の弱い領域を示す。(c) 照射 10 分後の Si-H に非共鳴な SF 顕微像(プローブ赤外光子エネルギー 0.24 eV 、波数 1950 cm^{-1})。白点がシグナル光子を示す。

次に、H:Si(111)上にパルス時間幅 $6\mu\text{sec}$ の赤外光パルスを図 9(a)に模式的に示したように三重円環状に掃引しながら照射した。外側の円環から 14, 15, 16 mJ/pulse のようにパルス強度を変化させた。以下の現象はこのパルス強度にはほとんどよらないが、16 mJ/pulse の領域で試料にダメージが観察された。SF 顕微像の測定の際の空間分解能は $5\mu\text{m}$ である。図 9(b), (c) はそれぞれパルス時間幅 $6\mu\text{s}$ の赤外光パルス照射直後に可視プローブ光子エネルギー 2.33 eV 、Si-H 振動に共鳴した赤外プローブ光波数 2080 cm^{-1} および非共鳴な赤外プローブ光波数 1950 cm^{-1} による SF 顕微像で

ある。なお各図の周辺部では、プローブ光を照射していないため、シグナルが観測されない。

図 9(b),(c)に注目する。6 μ s の時間幅のパルス赤外光を照射していない最も外側の領域では、(b)において SF 信号が観測され(c)では信号が観測されない。このことと図 8A のスペクトルを考え合わせれば、この領域では Si-H 伸縮振動由来の共鳴 SF 信号が発生していると判断できる。一方、パルス赤外光を照射した場所では、(b)でも(c)でも SF 信号が発生している。このことと図 8B のスペクトルを考え合わせれば、パルス赤外光を照射した領域では、水素が脱離しダングリングボンドが発生し、それに起因する SF 光が発生していることがわかる。

上述の解釈に従えば、図 9(b)の SF 像は、Si-H モノハイドライドの赤外プローブ波数で観察しているにもかかわらず、モノハイドライドからだけではなく、ダングリングボンドからのシグナルも含んでいる。そこで、図 9 の結果から水素の分布像を算出するため、図 9(b)の SF 光強度分布から図 9(c)の SF 光強度分布を差し引いて図 10 を得た。その際に、図 8 から赤外波数に依存した SF 光強度の変動を算出して、1950 cm^{-1} の像に係数 1.25 をかけた。図 10 は、整列したモノハイドライドの水素の分布を直接示していると考えられる。

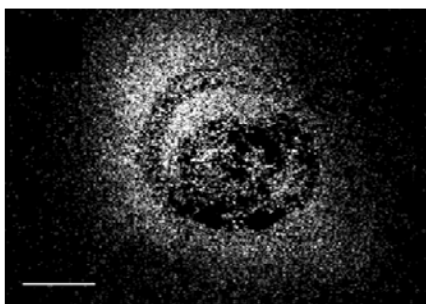


図 10 図 9(b)の SF 光強度分布から図 9(c)の SF 光強度分布を差し引いた像。その際に、図 8 の共鳴カーブから強度変動を算出して、1950 cm^{-1} の像に係数 1.25 をかけた。白点は光子、スケールバーは 200 μm を表す。

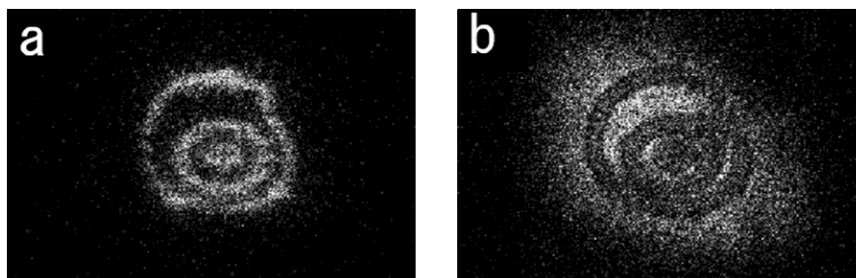


図 11 H-Si(111)面を三重円環状にポンプ赤外パルス光を照射し 22 時間経った後の(a)SH 顕微像と(b)SF 顕微像 (プローブ赤外光子エネルギー 0.26eV、波数 2080 cm^{-1})。白点がシグナル光子を示す。

図 10 が水素の分布を示していることをさらに確認するために、22 時間後に同じ試料で観察した、入射光 1.17eV の光に対する SH 像と Si-H の共鳴 SF 像とを測定した。図 11(a)の SH 像では、水素を光刺激脱離させた領域だけから SH 光シグナルが観察される。1.17eV の入射光に対してダングリングボンドは共鳴 SHG が発生することが知られており[7]、本条件下の SH 像はダングリングボンドの分布を表すと考えられる。従って図 11(a)が図 10 の反転像であることは妥当である。また、図 10 と図 11(b)が同様な像であることも妥当である。何故ならば、図 10 においては、ダングリングボンドによる非共鳴な SFG が数値的に取り除かれているのに対して、図 11(b)では、真空中に 22 時間保持することにより、残留ガスの吸着でダングリングボンドに由来する非共鳴な SFG が弱くなっているからである。これらのことは、図 10 が水素の分布を示していることを支持する。なお図 11(a)の SH 像は、水素を脱離させてから 22 時間 $\sim 5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ の真空中に保持したので、残留ガスの影響により

SH 光強度が弱くなったものを観察していると考えられる。

また図 9(b)の矢印で示したように、水素を脱離させた領域と、脱離させなかった領域の間に、SF 信号が弱い領域があることがわかった。この領域は水素脱離に用いた 6 μ s の赤外光パルスの空間分布のすそ野の強度の弱い光照射によって発生した。この領域はパルス光強度がより強い内側の 2つの円環では見えにくくなった。また図 11(a)の SH 像中の対応する領域を調べると、この領域から SH 光は発生していないことがわかった。すなわち、この領域ではダングリングボンドは発生していない。水素が脱離すると必ずそこにダングリングボンドが現れるという対応関係があるのであれば、ここで観察されたような SF 像も SH 像も両方とも暗い領域は発生しないはずである。従ってこの領域では水素は十分脱離しておらず、水素の配向の乱れ、または水素の部分的な脱離によって SF 応答が見えにくくなったということが示唆される。

このように本顕微鏡は、ダングリングボンドからのシグナルを適切に処理することにより、半導体表面上の1分子層以下の水素の分布を感度良く探る顕微鏡として発展可能であることを示すことができた。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究の成果により Si(111)面上の水素の分布が非破壊で空間分解能 5 μ m で観察できることがわかった。他の代表的な振動分光法である、ラマン散乱、赤外吸収がこのような像を与えるには感度が不足することから、Si(111)面上の水素の非破壊の観測法としては、本手法が唯一である。本報告書 § 4. 4その他で述べるように、水素の脱離過程における吸着分布の時間変化など、非破壊測定でなければできない計測の発展が将来期待される。また、§ 4. 4で途中経過を述べる高分解能化が実現して、サブミクロンの長さスケールでの観察が可能となれば、空間分布に依存する吸着ダイナミクス現象の観察例が増えると考えられる。

4. 2 共焦点光和周波顕微鏡の開発

(1)研究実施内容及び成果

光和周波信号を共焦点光学系で初めて観測した。また光学系の最適化を行い、横方向分解能を理論限界程度の (0. 45 $\pm$ 0. 06) μ m に到達させた。

I. 共焦点光和周波顕微鏡オプティックスの構築

回折限界より良い空間分解能による観察を行うために、共焦点機構を導入した光和周波顕微鏡の設計・構築を行った。

一般的な共焦点機構では、図 12(a)に示すように、可視の平行光線を対物レンズによって試料上1点に集光し、その対物レンズによるイメージを、アイリスを通して計測し、試料を走査して像を得る。アイリスが十分小さい場合のこの系の空気中での横方向空間分解能は、

$$r = \frac{0.61 \times \lambda}{\sqrt{2NA}} \quad (4-1)$$

となり、共焦点構造を用いない場合の分解能より $\sqrt{2}$ だけよい空間分解能を与え、NA(開口数)が 0. 43 より大きい時、分解能が波長 λ より良くなる。

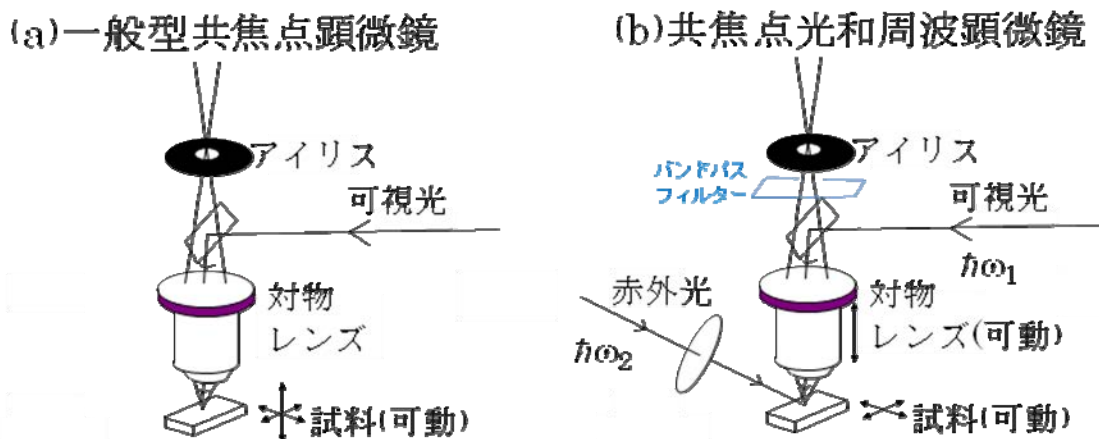


図 12 (a) 一般的な共焦点機構と (b) 共焦点和周波顕微鏡の概念図

本研究で開発する共焦点和周波顕微鏡においては、図 12(b)に示すように、図 12 (a)の共焦点光学系に加えて左側から赤外光を入射させた。そして、アイリス前に光和周波のみを透過するバンドパスフィルターを設置し、和周波光以外の光が光検出器に到達しないようにした。

本共焦点光和周波顕微鏡の設計における主要な特徴を以下に示す。

- (1) 可視光入射系のみで共焦点機構を採用し、別光学系で赤外光を入射させた。
- (2) 使用しているモード同期 Nd:YAG レーザーの強度ゆらぎを補正するため、2 本の入射光（可視光及び赤外光）のパワーをモニターし、検出される SFG シグナル強度をレーザーパワーで補正できる仕組みを組み込んだ。
- (3) ダークノイズの極めて低い光電子増倍管と、ピークホールド回路の採用により、極めて低いノイズレベルで微弱光を検出できるようにした。
- (4) 主要な測定はソフトウェアによって自動測定を可能とした。

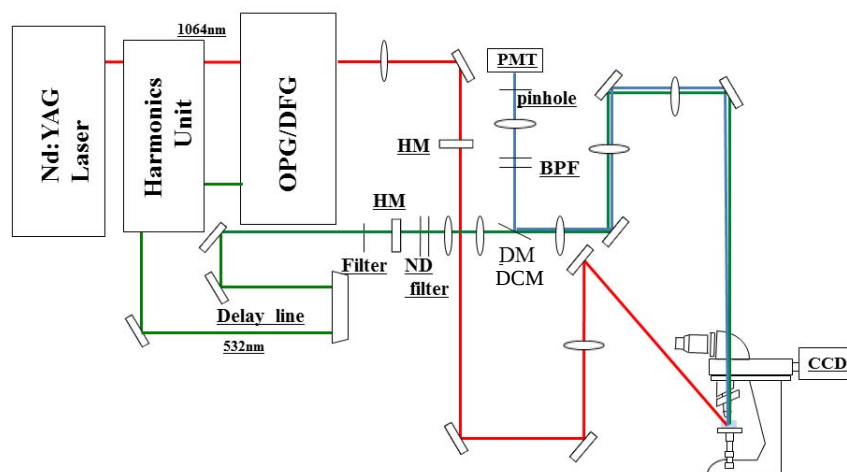


図 13 共焦点光和周波顕微鏡の構成のブロックダイアグラム
 励起レーザー：Mode-locked Nd:YAG laser (Ekspla-PL2143B)
 OPG/OPA：EKSPLA PG501/DFG
 顕微光学系：Nikon-Eclipse-LV100D

図 13 は本共焦点光和周波顕微鏡のブロックダイアグラムと諸パラメータである。光源はモードロックキャビティダンブ Nd:YAG レーザーの二倍波で波長 532nm のパルスと同レーザー励起の光パラメトリック発振器の出力で波長 3 μ m の光パルスである。前者のパルスは対物レンズを通し、後者のパルスは試料法線に対して 6.6 度の角度で空中から、それぞれ試料を照射した。試料へのパルスの到達のタイミングは波長 532nm の光の光路にディレイラインを設け、手動で 1mm づつ (6ps に相当) 動かす事により同期させた。試料にて発生した光和周波光のうち対物レンズに入ったものが、532nm の入射光と逆の光路をたどり、途中のダイクロイックミラー (DCM) により反射され、レンズでアイリスに一度集光された後、検出系にて検出される。

図 14 は検出光学系の詳細である。対物レンズは倍率 20 倍、NA=0.45 のものを用いた。この光学系は 532nm の光と、同じ光路を逆行する波長が 460nm の光和周波光が共有するので、L23, L24, L25, L30 のレンズはアクロマートを用いて二本の光軸や集光軌跡がくい違わないようにした。またこのことは、532nm のレイリー光を用いてダイクロイックミラー (DCM) や L30 を調整した後に、和周波光の像を撮っても再調整の必要がないようにするために重要であった。バンドパスフィルターは通例 2 枚用いたが、最も狭帯域のもので 10nm の幅、中心波長が 460nm のものを用いた。なお、フィルターの選定の際の想定赤外光波長域は、2900 cm^{-1} 付近の CH_2 伸縮振動の領域とした。測定点のスキャンは試料側の XY 方向のピエゾステージと対物レンズ側の Z 方向のピエゾ素子によって行い、それぞれの掃引可能領域は 100 μ m とした。

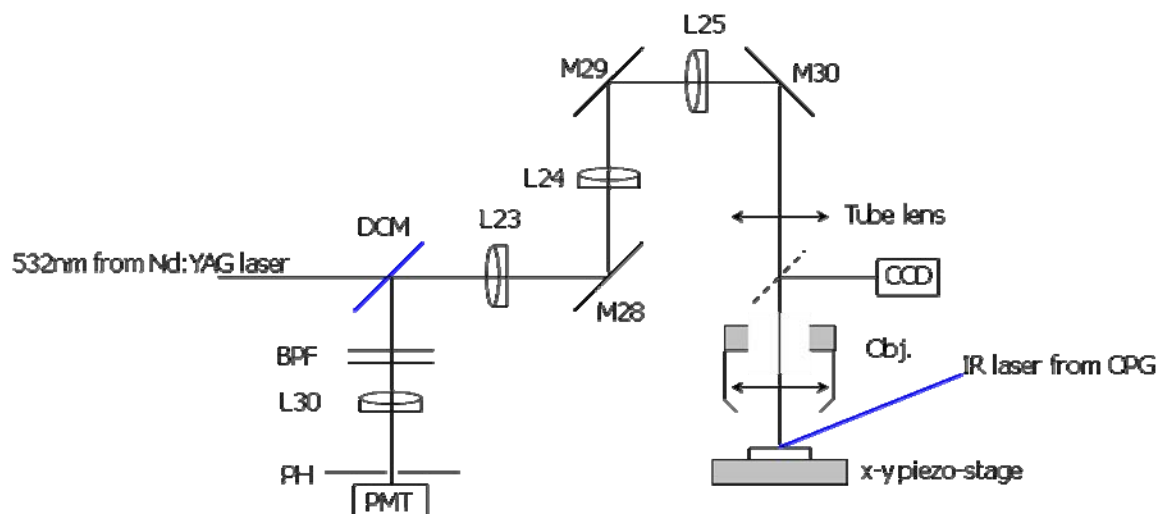


図 14 共焦点和周波顕微鏡の検出光学系の詳細図。

DCM: ダイクロイックミラー SemRock FF506-Di02-25x36

レンズ: すべてアクロマート; L30, L23= Thorlabs AC254-100-A1, L24, L25= Thorlabs AC254-400-A1.

PMT: 光電子増倍管 Hamamatsu-R585

Obj.: 対物レンズ Nikon LU Plan Fluor 20x/0.45NA +z-axis piezo-stage (Nano-servo NS7111-C).

BPF: バンドパスフィルター Thorlabs FB460-10 (波長 460nm), Semrock FF01-472/30-25 (波長 472nm)

Piezo-state: Piezopositioner NS4213 (Nano control Co., Ltd, travel range: 100 μ m, resolution: 5nm)

対物レンズより算出される本顕微鏡の極限横方向分解能は、式(4-1)を用いて

$$r = \frac{0.61 \times \lambda}{\sqrt{2} NA} = \frac{0.61 \times 460 \text{ nm}}{\sqrt{2} \times 0.45} = 0.44 \mu\text{m} \quad (4-2)$$

であり、深さ方向の分解能は、

$$r_{\text{depth}} = \frac{1.4 \times \lambda}{NA^2} = \frac{1.4 \times 460 \text{ nm}}{0.45^2} = 3.18 \mu\text{m} \quad (4-3)$$

と計算される。極限横分解能 $0.44 \mu\text{m}$ を直径としてもつ試料上の円をピンホール位置 (PH) に投影すると、対物レンズの倍率 $\times 20$ を考慮して、直径 $8.8 \mu\text{m}$ の円となる。したがって、本顕微鏡ではアイリスピンホールの径として最も小さいもので $10 \mu\text{m}$ 、粗い測定のための最も大きいもので 2 mm のものを用意した。

図 15, 図 16 に本共焦点光和周波顕微鏡の写真を示す。



図 15 共焦点光和周波顕微鏡の遠景

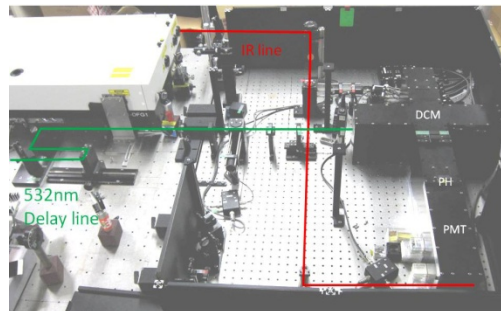


図 16 共焦点光和周波顕微鏡の光学ディレイと測光系部

II. 構築した共焦点光和周波顕微鏡の性能評価＜一部非公開＞

1) 可視顕微鏡としての空間分解能の評価

構築した顕微鏡の性能を評価する為に、まず赤外光を入射させずに、 532 nm のレーザー光のレイリー散乱を観察し、通常の可視共焦点顕微鏡として横方向分解能と深さ分解能を評価し、理論分解能と矛盾のない結果を得た。試料は極性を持ちバルク SFG が許容な ZnS の多結晶試料を用いた。

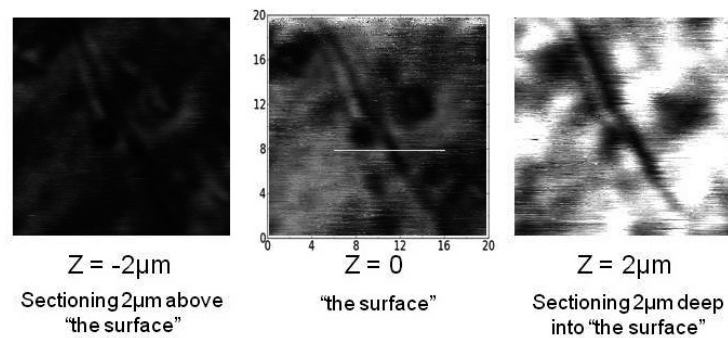


図 17 10 μm のピンホールを用い、532nm のレイリー散乱光で観察した、ZnS 多結晶体の表面。スクラッチやピットが見えている。Z=0 は焦点が表面にあっている時で、Z=-2 μm は 532nm の励起光の焦点が試料表面より 2 μm 上空に絞られている場合である。走査範囲は 20 μm ×20 μm である。

図 17 は、ZnS 多結晶研磨試料の共焦点線形顕微像である。走査範囲は 20 μm ×20 μm である。中央の Z=0 の像が、532nm の入射光の焦点が試料の表面に一致した時で、左側の像 (Z=-2 μm) は、焦点が 2 μm だけ表面より上に、右側の像 (Z=2 μm) は、焦点が 2 μm だけ表面より下 (試料バルク中) に位置している時のものである。ZnS 多結晶研磨試料には、研磨の際のスクラッチ状の傷や、結晶ドメインが研磨により外れた跡と思われるピットが確認される。図中白線で示したようにスクラッチを横切るようにして像強度プロファイルを採って、スクラッチの左壁の立ち上がり部分を拡大したのが図 18 である。このプロファイルを誤差関数にフィットすることにより、横方向分解能は 0.49 μm と見積もることができ、式(4-1)で λ =0.532 μm とした際の、 r =0.51 μm と誤差の範囲で一致すると思われる。

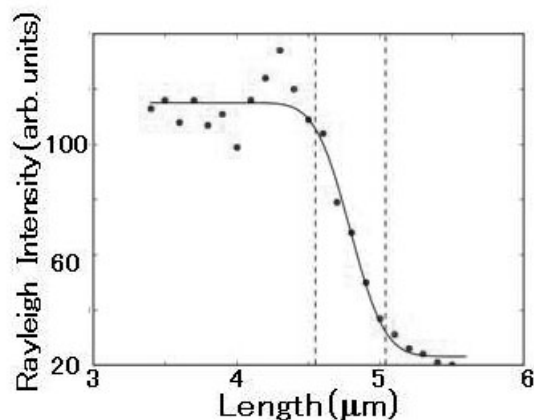


図 18

図 17 の Z=0 の図中の白線にそったプロファイルの中央部の拡大。スクラッチ左側のシグナルの立ち上がりが見える。この図より空間分解能は 0.49 μm と見積もられる。

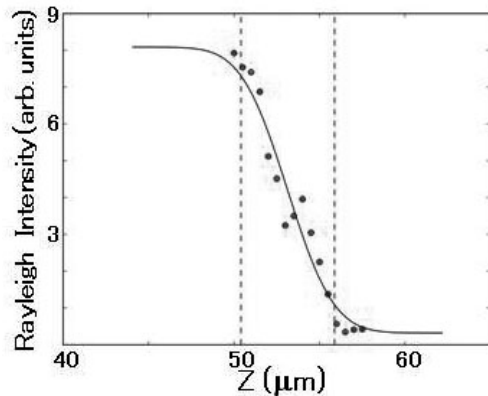


図 19

図 17 に例示した像の明るさの変化を Z の関数として測定したもの。 Z の符号は逆転してある。この図より深さ方向の分解能は $5.5\mu\text{m}$ と見積もられる。

また図 18 の像強度が Z が減少するにつれ弱くなるのは、 532nm の入射光の焦点が試料からはずれるためであるが、この際の像強度を $-Z$ の関数としてプロットしたのが図 19 である。このプロファイルを誤差関数にフィットすることにより、深さ方向分解能は $5.5\mu\text{m}$ と見積もられるが、これはオーダーとして(4-3)式の示す $3.7\mu\text{m}$ と一致しており、妥当な値であると考えられる。

2) 光和周波顕微鏡としての空間分解能の評価

収束イオンビームにより加工した $\text{ZnS}(001)$ 試料を用いて本共焦点和周波顕微鏡の空間分解能を求め、横方向分解能は、 $0.45 \pm 0.06\mu\text{m}$ を得た。

開発した共焦点和周波顕微鏡の光和周波像の空間分解能を評価するために、評価用試料として単結晶 $\text{ZnS}(100)$ 基板を Ga の収束イオンビーム (Focused Ion Beam) により加工した。加工設計図を図 20 に示す。なお、イオンビームは加工点にコーン状に収束するので、深い部分の加工の際に浅い部分を設計想定外に削ってしまう効果がある。図 20 の設計図に従う加工において、基板法線に垂直な壁は必ずしも垂直に加工されずにダレが生じた。また FIB 加工をする際に試料がチャージアップしたので、最初に無垢の基板をアモルファスカーボン ($10\sim 20\text{nm}$) と $\text{PtPd}(\sim 20\text{nm})$ でコートした。加工後これらのコーティングを像観察用の Ga イオンでスパッタして取り除き、さらに光和周波顕微鏡の励起赤外光で取り除いた。しかし、最終的に基板の最上面にはコーティングの一部が残ったことが光学顕微鏡で観測された。この領域からは ZnS の SFG は発生しなかった。

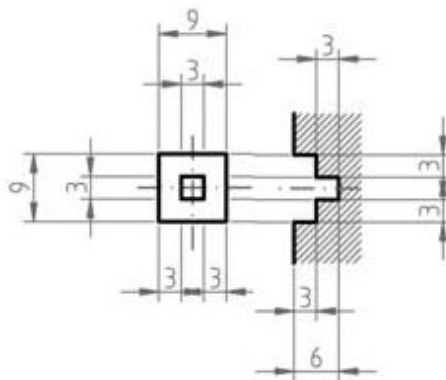


図 20 光和周波像の空間分解能を求めるために用いた微細加工構造の設計図。図中の数字の単位は μm

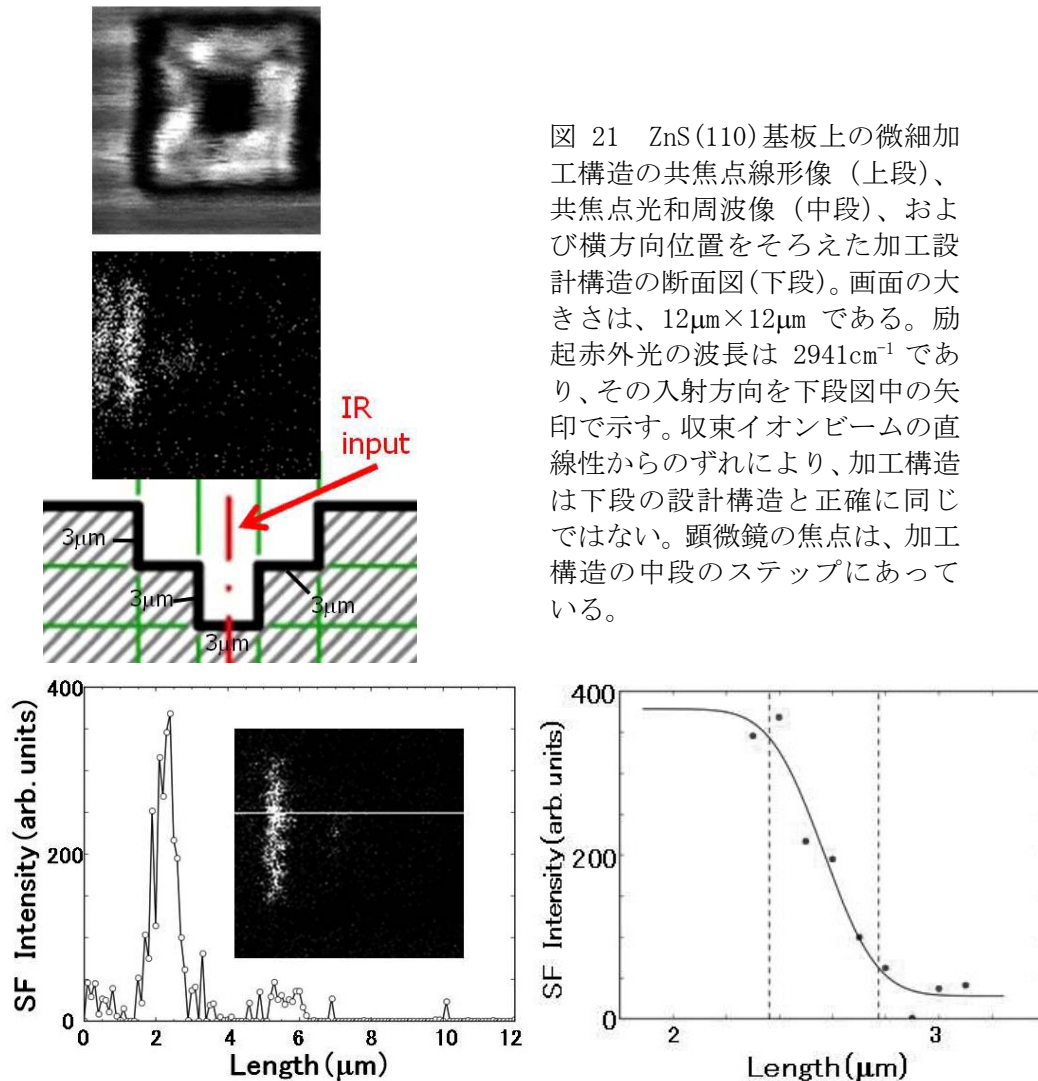


図 21 ZnS(110) 基板上の微細加工構造の共焦点線形像（上段）、共焦点光和周波像（中段）、および横方向位置をそろえた加工設計構造の断面図（下段）。画面の大きさは、 $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ である。励起赤外光の波長は 2941cm^{-1} であり、その入射方向を下段図中の矢印で示す。収束イオンビームの直線性からのずれにより、加工構造は下段の設計構造と正確に同じではない。顕微鏡の焦点は、加工構造の中段のステップにあっている。

図 22 (左)挿入図中の白線にそった光和周波光強度のプロファイルと(右)その拡大。右の図より分解能は $0.41\mu\text{m}$ と見積もることができる。顕微鏡の焦点は加工構造の上段にあっている。

図 21 は上段が 532nm の可視光のみを用いて測定した共焦点像で、中段は同じ試料の同じ場所の共焦点光和周波像である。共焦点光和周波像の測定では、赤外光は矢印で示したように右側から入射している。赤外光の入射角度は 66° なので、赤外光は構造の中段テラスの左側部とその左の縦壁部のみを照らすことができる。中断テラス部に対応し、図 21 中段においては、画面の中央から左から $1/4$ にかけて弱いシグナルが観察される。図 21 中段の画面の左 $1/5$ の範囲には縦長の強いシグナルが見られる。これは、加工した構造の中段左側の縦壁に赤外光が当たって、SFG を強く発生させた効果と考えられる。加工の誤差による構造の左側の壁のダレにより SFG の強い範囲は広い。この強い SFG を用いて、顕微鏡の横方向および深さ方向の分解能を評価した。

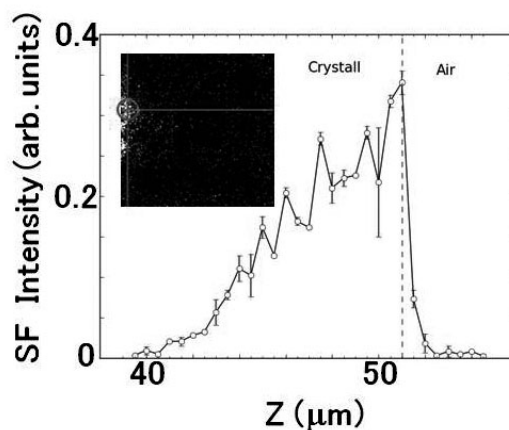


図 23 SFシグナルが強く見えている領域にXYステージを止め、深さ方向に対物レンズを掃引した時のSF光強度プロファイル

図 22 でSFシグナルが強く見えている領域のシグナルの右端の立下りのプロファイルを評価した。図 22 右図の拡大プロファイルをエラー関数でフィットすると分解能は $0.41\mu\text{m}$ と見積もられる。他の箇所の測定も合わせて評価すれば、この共焦点光和周波顕微鏡の横方向分解能は、 $0.45 \pm 0.06\mu\text{m}$ となった。すなわち、式(4-2)で与えられる横方向の理論分解能を達成した。

図 23 は同様にSFシグナルが強く見えている領域にXYステージを止め、深さ方向に対物レンズを掃引した時のSF光強度プロファイルである。強度の最大値からZの正方向に焦点を $1.5\mu\text{m}$ 上げた時に SFG はほとんどゼロになった。従って深さ分解能は見かけ $1.5\mu\text{m}$ よりもよい。しかし、この見かけの分解能は以下の理由で深さ分解能とは異なる値をとる。

- 1) 深さ方向の掃引は対物レンズのZ方向の移動により行うので、可視の入射光の対物レンズによる集光点はZ方向に移動するが、赤外光の集光点は試料上で固定している。
- 2) 観察している点が加工構造の曲率をもつ斜面であるので、可視光の集光点の位置によって、ZnS への入射条件が変化する。

しかし、見かけの分解能は式(4-3)で与えられる深さ方向の分解能より小さな値を示しているため、式(4-3)で与えられる深さ方向の分解能が実現しているとして矛盾はない。

3) 共焦点和周波顕微鏡の性能評価のまとめ

線形、光和周波光による横方向、深さ方向の分解能の評価の結果、設計通りの分解能が実現されていると結論した。

4-3. 光和周波顕微鏡の応用——モチゴメ種子断面の SF 顕微像観察

(1) 研究実施内容及び成果

光和周波顕微鏡の応用分野を広く開拓するために、モチゴメの種子の断面の SF 像の観察を行った。光和周波顕微鏡で植物を観察すると、デンプンなどの糖鎖が選択的に観察できる[8]。これは糖の基本単位である α -D-グルコピラノースの分子がキラリティーを持ち、分子構造が反転対称性を持たないからである。本研究では、モチゴメ断面の CH 振動に共鳴した SF 光強度像中で、数 μm の大きさの粒子を見だし、それが種子内の場所によって異なる SF 光強度スペクトルを示すことを見いだした。このことにより、モチゴメ内の各組織の機能の分布の違いを光和周波顕微鏡で観察できる可能性を示した。

コメ種子中の糖鎖種の分布のモニターは、稲の品種改良を行う上で非常に重要な課題である。イネの花が受精したのち穂が実るまで、子房の中の胚乳核が胚乳へと成長する。その間に糖鎖のクラスターが酵素の作用によってアミロペクチンとなり、デンプン粒を形成するが、特にその初期段

階の糖鎖のクラスターがどのようなものなのかは理解されていない。この理解は、子房の成長の初期の段階で働く酵素の理解につながり、例えば冷害や環境悪化に強いイネの品種への改良に貢献する。光和周波スペクトルは糖鎖の種類の識別に敏感であることがわかっているので[8]、本顕微鏡のこの稲学分野への応用可能性の検証の第一段階として、モチゴメの種子断面を観察した。装置としては 4-2 で開発した共焦点和周波顕微鏡の光学系のピンホールを 1~2mm ϕ として使用した。空間分解能は 2 μ m である。

図 24 はモチゴメ種子の横断面の可視像である。左側の最も大きな部分は CCD の設定の具合で紫色に見えるが、実際は乳白色で胚乳 (Endosperm) と呼ばれ、右側の茶色の部分が胚 (Embryo) である。胚と胚乳の境界領域に見える白い部分は胚乳の一部で海綿状の胚乳組織と呼ばれる [9]。胚乳の主成分であるデンプンは、種子が発芽するときに胚に隣接する海綿状の胚乳組織まで運ばれる。海綿状の組織には外部から水が多く浸透し、消化酵素アミラーゼによりデンプンの加水分解が盛んにおこる。このようにしてデンプンが分解されてできた糖は栄養素として胚に供給される。従って、海綿状の胚乳組織は種子中に貯蔵された栄養素の消費の際に重要な機能を果たす。

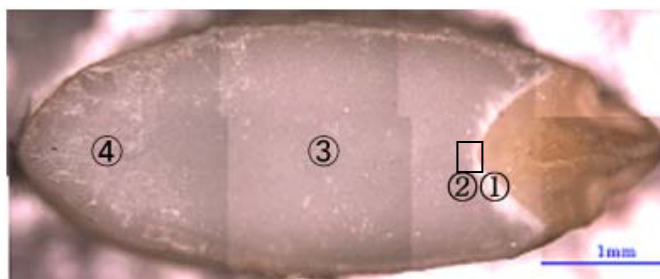


図 24 *Oryza glutinosa* cv. Shintaishomochi の断面試料可視像

図 25(a) は、その海綿状の胚乳組織を含む図 24 の黒い四角形の枠で囲った領域を拡大した光学顕微像である (大きさ: $400 \times 300 \mu\text{m}^2$ 、CCD カメラにより撮影)。真ん中に明るく見える帯を境界に左側が胚乳、右側が胚である。図 25 (b) は同じ領域を SF 顕微鏡で観察した像である。赤外光の波数は 2924cm^{-1} 、この画面を得るための全観察時間は 204 分であった。

図 25 (a) および (b) の像では、真ん中が非常に明るく見え、それぞれの光の最も強い領域の形は完全に一致することがわかる。このことから、図 25 (b) の強い SF 光は胚に接している海綿状の胚乳組織から発生していると判断できる。

SFG は海綿状の胚乳組織以外の胚乳からも発生している。図 26 は海綿状の胚乳組織を横断する方向の長さ $100 \mu\text{m}$ の SF 強度プロファイルである。プロファイルを求めるにあたっては $100 \mu\text{m}$ の幅の SF 光強度を積算した。プローブの赤外波数は 2750cm^{-1} および 2905cm^{-1} である。横軸が $0 \sim 20 \mu\text{m}$ の胚乳領域では、有限の SF 光強度が見えている。一方横軸が $80 \sim 100 \mu\text{m}$ の胚の領域、特に $87 \mu\text{m}$ 以上では、SF 光強度はノイズレベルである。これらのことから、CH 振動領域の SFG は主に胚乳の領域から発生しているということがわかる。このことはデンプンなどの糖鎖が胚乳に多く含まれている事実に対応する。

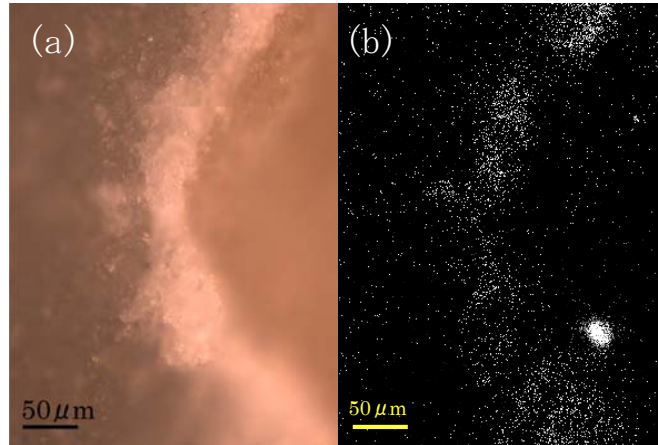


図 25 モチゴメ種子断面における胚と胚乳の境界の(a)光学顕微像と(b)SF 像 (赤外光： 2924cm^{-1} 、可視光： 532nm 、EIR：約 $30\mu\text{J}$ 、Pinhole: $1\text{mm}\phi$ 、Mob: $20\times$ Size: $400\times300\mu\text{m}$ 、観察時間：204 分)。(b)において白い点はフォトンを表す。(b)右下の大きな粒子は、外来の粒子である。

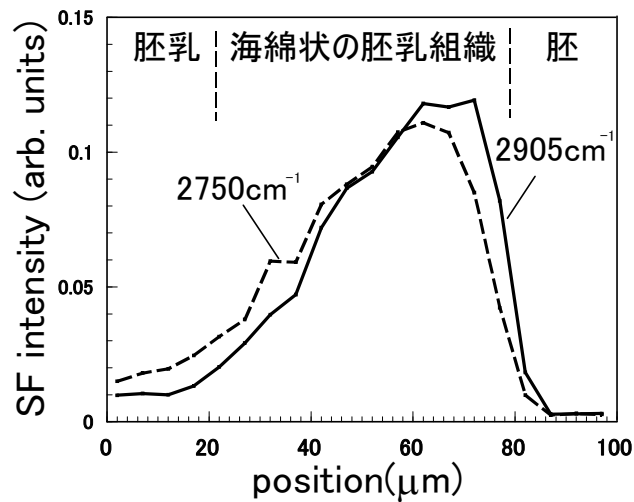


図 26 海綿状の胚乳組織を含む領域での SF 光強度のプロファイル。2 つの曲線は積分値が等しくなるように規格化してある。

光学顕微像(図 24)において海綿状の胚乳組織が白く見えるのはこの構造による光の散乱が強いことが原因であると考えられる。このことと同様に、同領域での強い SF シグナルの絶対強度は、必ずしもアミロペクチンの絶対量と定量的に対応しないので注意が必要である。定量的な分布曲線を得るためには標準物質のドーピングなどを用いて光の入射出射の際の効率の補正をする必要がある。SF 光がこの領域で強い理由は、発生した S F 光が、境界領域の海綿状の構造の粒界により後方に反射されて、対物レンズで集光され検出された結果であると考えられる。同様の例は、GaAs 結晶ウェーハのスラブ構造でも観測されている[10]。

しかし一方で図 26 に見るように、異なる赤外プローブ光波数に対して、SF 光強度プロファイルは異なる形を示している。試料上の同一の場所では、光の入射出射の際の効率の補正はほぼ同一なので、図 26 中の二本の曲線の違いは、試料中の各点での物質構成の違いがあることを示している。そこでここでは、まず大まかに試料全体の物質構成分布の把握を試みた後に、海綿状の胚乳組織付近の数 μm の小さな構造の物質構成分布の観察を試みる。

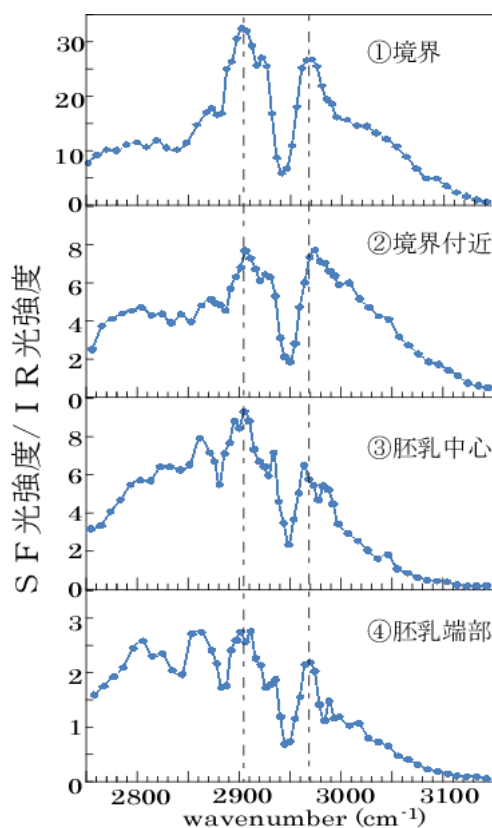


図 27 モチゴメ種子断面上の 4 か所における SF スペクトル

まず、モチゴメ種子の胚乳の複数の箇所では SF スペクトルを測定した。空間分解能は $2\mu\text{m}$ である。試料の測定箇所は図 23 に示した①～④で、後の便利のために①境界(海綿状の胚乳組織)、②境界付近、③胚乳中心および④胚乳端部と名付けた。それぞれの部分について、赤外光の波数の関数として $2750\sim 3150\text{cm}^{-1}$ の振動領域の SF 光強度スペクトルを測定した。異なった種子試料のスペクトル間に多少の個体差が見られたので、その個体差を平均化するために、SF スペクトルは 5 つの種子試料の結果を積算した。結果を図 26 に示す。4 つの測定箇所とも 2905cm^{-1} 付近と 2970cm^{-1} 付近での C-H 伸縮振動共鳴の 2 つのピークを、 2950cm^{-1} 付近にディップを示した。しかし一方で、①境界や②境界付近においては 2905cm^{-1} 、 2970cm^{-1} のピークが相対的に強く、③胚乳中心や④胚乳端部ではそれらのスペクトル背景とあまり変わらない強さである。このことは境界から胚乳端部にいくにつれ胚乳の主成分の分子種または分子配向の変化が起きていることを示している。

胚乳にはデンプンが多く含まれていることはよく知られている。デンプンはアミロペクチンとアミロースからなるが、特にモチゴメはアミロペクチンが 100% に近い含有量を持つことが知られている。本研究のモチゴメ種子の胚乳においても、ヨウドデンプン反応によりアミロペクチンの存在が確認できる。そこで、図 27 のスペクトルの意味を理解する為に、Miyauchi[8]によるアミロペクチンの SF スペクトルを図 28(b) に示す。図 28(b) と図 27 の各スペクトルは、小さな差異はあるが、概ね似ていることがわかる。従って、図 27 のスペクトルで示されている物質は、アミロペクチンが大勢を占めていると言える。

図 27 の①境界における SF 光強度スペクトルを見ると、 2905cm^{-1} のピークが②～④のそれより比較的高いことがわかる。このことを理解する 1 つの考え方の候補として、図 28(a) のグルコースのスペクトルと、(b) のアミロペクチンの SF スペクトルを 15:100 の重みをかけて和をとったものが、(c) である。図 28(c) は図 27 の境界におけるスペクトルと類似している。アミロペクチンがアミラーゼによって分解されるとグルコースになることが期待

され、この分解現象は胚乳と胚の間の境界の領域で起きると考えると妥当である。

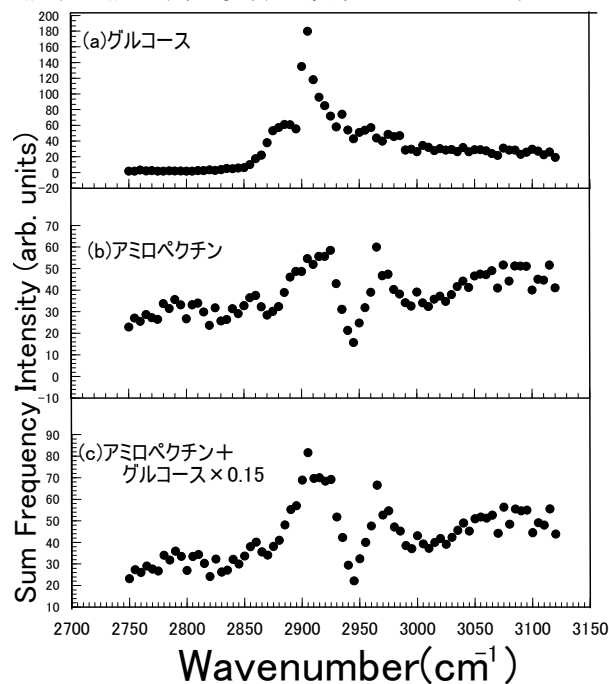


図 28 (a) グルコースと (b) アミロペクチン、およびそれらを合成した SF 光強度スペクトル

図 26 を再び見ると、胚に接した境界の領域で 2905 cm^{-1} の振動数を示す成分が相対的に大きいことがわかる。従って胚乳の胚に接した境界の領域で、グルコースが相対的に多い事が示唆される。なお、糖鎖としてその成分を検討しなければならない分子やポリマーは多種類あり、より厳密な情報を得るためにはそれらの糖種をすべて考えた成分分析をすることが将来の課題である。

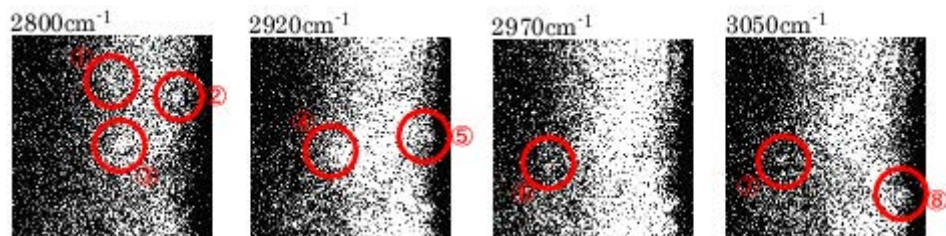


図 29 モチゴメ種子の胚/胚乳の境界の海綿状の領域における粒子状の SF 強度構造の選択。各画像のサイズは $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ である。

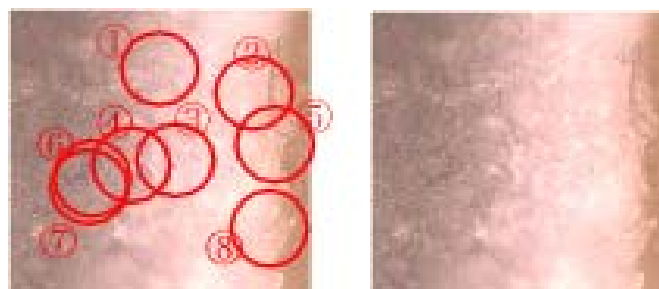


図 30 図 29 と同じ領域の可視像。画像を対応させ赤い円を同じ中心位置に描いた。右図は赤丸を描く前の像である。

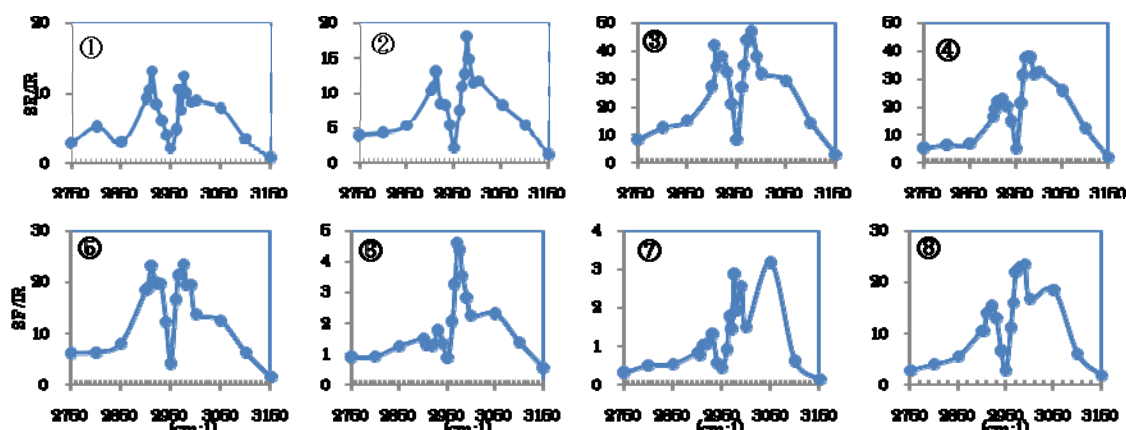


図 31 図 29 において赤丸で囲んだ像中に見える各粒子状の領域の近傍で SF 光強度を積算して求めた SF 光強度スペクトル。

上記の知識をもとに、図 25(a), (b) でも見る事のできる、①境界の領域の大きさ数 μm の粒子状の構造に注目する。図 29 に示すように、赤外プローブ光のいくつかの波数に対する $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の SF 像において観察される粒子状の構造①～⑧を選択し、その領域の SF 強度スペクトルを求めた。各スペクトルを図 30 に示す。図 30 は図 29 で観察しているのと同じ領域の可視像である。

図 31 を見ると、⑥⑦のスペクトルとそれ以外のスペクトルは様相を異にすることがわかる。すなわち⑥⑦以外のスペクトルでは、アミロペクチンに特徴的な 2910cm^{-1} および 2970cm^{-1} のピークが同じ程度に強いのに対して、⑥⑦の粒子については、 2910cm^{-1} のピークがかなり弱い。⑥⑦の粒子は他の粒子とは異なった炭水化物から成り立っていることがわかる。①～⑤、⑧の粒子が比較的 SF シグナルの強い境界領域の中に位置するのに対し、⑥、⑦の粒子は境界領域から胚乳側へ少しはずれたところにある。この違いが SF 光強度スペクトルの違いと相関していると考えられる。

現況では、ここで観察された結果とモチゴメ種子の生物学的な機能との関係は不明である。しかし、セルロースの光和周波スペクトルが 2950cm^{-1} 付近に狭いピークを持つ事が他の測定でわかっているので、1つの推察として、⑥⑦の箇所にはデンプンは留まらず密度が低く、細胞壁の相対密度が上がっていることが考えられる。

なお、図 29 と図 30 を比べると、シグナル強度の高い部分の形状は、おおざっぱには対応しているものの、図 29 で粒子形状に赤丸を囲った部分に、必ずしも図 30 で同じ粒子が見えているとは限らない。すなわち可視像では見えない物質種の粒子像が、各物質に対応した波数の SF 像内には見えるという事がわかる。

なお、同じ試料をラマン顕微鏡と FTIR 顕微鏡でも観察を試みた。ラマン顕微鏡では特に胚乳と海綿状の胚乳組織の間のスペクトルの差は認められなかった。FTIR 顕微鏡では差が認められたが、主にタンパク質のシグナル成分が多く認められた。FTIR 顕微鏡とは異なった情報が得られる事が期待できるので、相補的に顕微観察を組み合わせるメリットがあると考えられる。

このような解析を発展させた後に得られる知見は、種子内の糖鎖のクラスターや、その変化を促す酵素の働きに関する理解につながり、遺伝子工学などを用いたイネの品種改良などの大きな支援となることが期待できる。

本節の結論は、モチゴメ種子断面を光和周波顕微鏡で C-H 振動に共鳴した像を観察することにより、数 μm の大きさをもった粒子の、物質種の偏在の検出ができた、ということである。

(2)研究成果の今後期待される効果

和周波顕微鏡により、モチゴメの種子の糖鎖の種類分布を観測できる可能性を示すことができた。今後は、他の研究者と共同して、穀類の種子内の糖の形成メカニズムの基礎研究への貢献も期待できる。現在、セルロースファイバーについて、微視的な情報を多く伴うデータが出つつあるので、近々の発展が期待できる。

4-4. その他の成果

本プロジェクトでは、4-1～4-3 節で述べた成果以外にも、特に超高真空中の水素終端 Si 表面について、複数の異なるケースについての観察を試み、光和周波顕微鏡によって特徴的に明らかになる現象を探索した。また、超高真空光和周波顕微鏡の空間分解能を向上させる努力も行った。ここではそれらの事例について紹介する。

半導体エピタキシャル成長過程において Si 表面の水素終端化技術はよく利用されるが、水素終端 Si(111)や Si(001)表面などの構造の理解には未解決な問題が多く残されている。例えば、 NH_4F 法により調製した H:Si(111)面はモノハイドライドのみで終端されるという結果が赤外分光法により得られているが、高速陽電子線回折法(RHEPD)による構造解析によればモノハイドライドのみならずトリハイドライドでも終端しているべきであるという結果[11]が得られており、報告されている事実の間に矛盾がある。Kawasuso らは表面上の構造の乱れがトリハイドライドを生成したと予測している[11]。このような問題を解決する上で Si のステップや欠陥をテラスから分離して、個別の吸着水素の振動を観測できれば大きな手掛かりとなる。そして吸着子のダイナミクスを理解する為に、そのテラス上の水素の分布を実空間で直接確かめることも重要である。また、赤外光にサイレントなモード等を抽出するための手法として、ポンプ-プローブ法による水素振動の追跡を行うことも有用であると考えられる。

そこで我々はフラットな Si(111)面、ステップバンチした Si(111)面上の水素の光和周波顕微鏡観察を行った。また、超高真空用光和周波顕微鏡にポンプ-プローブ式時間追跡機構を付加し、水素終端 Si(111)表面の光による電子励起が表面の H-Si 振動に及ぼす影響の時間分解追跡を行った。これらの実験はまだ初期段階であるが、今後の発展により Si 表面の未解決な問題の理解に役立つと考えられる。フラットな水素終端 Si(111)面では、試料昇温時の脱離しつつある吸着水素の空間的分布に、 $5\mu\text{m}$ 以上の変動成分がないことを見出した。ステップバンチした Si(111)を水素終端した試料については、H-Si 振動に共鳴したプローブ赤外周波数に対する SF 像を観測することに成功した。また、可視光の光励起に対して、時間および空間の関数として表面の H-Si 振動がどのように変化するかを観測することに成功した。

また、超高真空用の和周波顕微鏡の空間分解能の向上のために、真空槽に貫入した構造の真空窓を開発し、この窓を介して試料に空気中の対物レンズを近づけて、真空槽中の試料の SF 像を観察し、 $3\mu\text{m}$ の空間分解能を達成した。

以上のように、SF 顕微鏡と SF スペクトルを同時に観測することにより、水素脱離現象における、局所的な吸着分布と吸着状態を同時に観察することが可能となる。同様にこの方法は、触媒表面における反応分子の分布と吸着状態、あるいは CVD 法による結晶成長現象における原料分子の分布とそれらの化学状態や吸着状態の同時観測にも応用でき、これらの現象の理解とそれに基づいた応用発展への貢献が期待できる。

III. 高感度ポンプ-プローブ光和周波顕微鏡システムの開発及び H-Si(111)面の時間分解 SF 顕微像観察

30ps の時間分解能を持つ、ポンプ-プローブ光和周波顕微鏡システムを構築した。このシステムを用いて時間および空間座標の関数として表面の H-Si 振動がどのように変化するかを観測することに成功した。光励起した試料の中央部での H-Si の振動のスペクトルは、励起後一定時間経つと非対称なスペクトル形状を示した。また、H-Si 振動に共鳴した SF 像は光励起した場所が一定時間暗くなった。これらの現象は、ムラをもった表面の温度上昇か H-Si 振動と励起光によって励起された表面フォノンとの相互作用に起因すると推察される。

光触媒反応などにおける光励起時の表面振動変化のモデル系として、H-Si(111)の光パルスによる電子-正孔対励起の Si-H 振動への影響を調べた。このために、ピコ秒オーダーの時間追跡が可能なポンプ-プローブシステムを、上記の超高真空用 SF 顕微鏡システムの照射側に構築した。概念図を図 32 に示す。本システムでポンプ光には光子エネルギー 2.33eV(波長 532nm)、パルス幅 30ps のものを用い、プローブ可視光と IR 光のタイミングは、プローブ IR 光とポンプ光とを参照試料 GaAs に照射して発生する SF 信号を検出することにより校正した。またポンプ光は吸着水素が脱離しないパワー密度($100\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$)を選んだ。

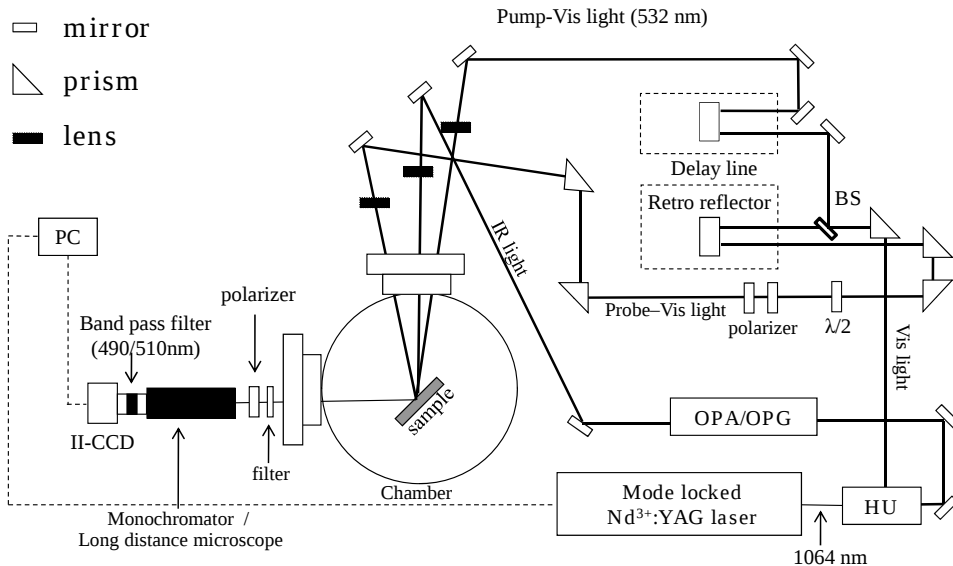


図 32. ポンプ-プローブ時間追跡機構を付加した光和周波顕微鏡の光学配置

この時間分解 SF 顕微鏡システムを用いて、ポンプ光照射後の H-Si(111)面の SF 光強度の変化を追跡した。図 33 はその結果である。図 33(a)に示す様にプローブ赤外光の波数が 2020cm^{-1} であるとき、非共鳴 SF 信号が $\sim 0\text{ps}$ 付近で増加し、その後 $\sim 1\text{ns}$ の時定数で減少していることが分かった。一方、赤外光の波数を 2085cm^{-1} にしたところ、図 33 (b)に示したように Si-H 伸縮振動由来の SF 信号が 0s 付近で減少し、 $\sim 1\text{ns}$ で復元していることが分かった。

さらに図 34 に示すように、ポンプ光照射前の SF スペクトルでは Si-H 振動のピークが対称であったことに対し、 $\sim 1\text{ns}$ のときの SF スペクトルではピークの形状が非対称となっていることが分かった。ポンプ光により励起される Si バルクの電子ホールプラズマは、300ps 程度で減衰してしまうので、このスペクトル変形の起源とは関係しない。Si 基板表面の温度上昇の分布のムラか、あるいは Si-H 振動と表面フォノンとの相互作用の 2 つの起源の候補が考えられる。

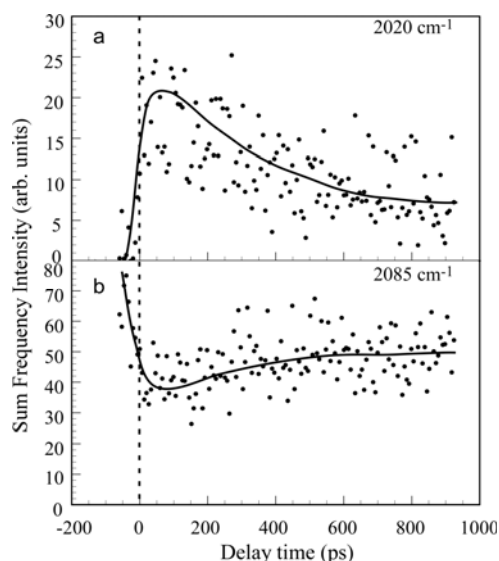


図 33. (a) 非共鳴(2020cm^{-1}) (b) 共鳴(2085cm^{-1}) SF 信号の時間変化

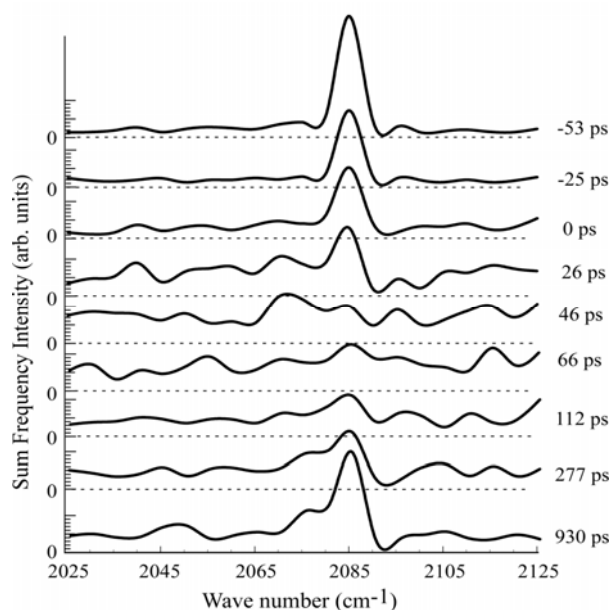


図 34 励起光に対する各遅延時間における水素終端 Si 表面の SF 光スペクトル

また、SF 顕微法でこの非共鳴および共鳴 SF 信号の空間分布を調べた(図 36)。図 35 はポンプ光(光子エネルギー 2.33eV)の強度分布である。この分布はポンプ光とプローブ赤外光との和周波像を、プローブ光のみを空間的に掃引することにより得た。プローブ赤外光が Si-H 振動と非共鳴な場合(図 36(a)~(e))には、ポンプ光到着前の(a)図で全域で弱かった SF 光強度が、ポンプ光到着後の図(b)以降では、ポンプ光が照射した範囲の付近で観測された。また、プローブ赤外光が Si-H 振動に共鳴の場合(図 36(a')~(e'))には、ポンプ到着前の(a')図で全域で観測された SF 光強度が、ポンプ光到着後の図(b')以降では、ポンプ光が照射した範囲の付近で弱くなった。またこの非共鳴 SF 光の増大や、共鳴 SF 光の減少している領域の大きさや形状はプローブ光の遅延時間によって変化していることが分った。

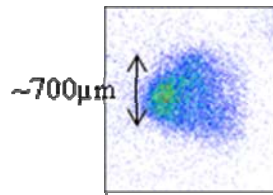


図 35 励起光 (2.33 eV) パルスの空間分布

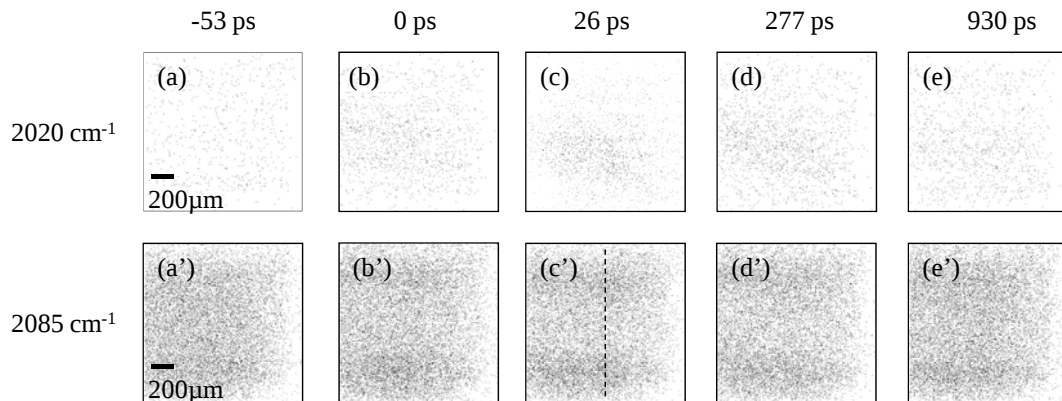


図 36. ポンプ光照射後の H:Si(111) 表面の SF 顕微像の時間変化。黒点が光子シグナル。

IV. 超高真空用光和周波顕微鏡の高分解能化

超高真空和周波顕微鏡の空間分解能を改善するために、真空槽に貫入するタイプの真空窓を開発し、それを通して真空中の試料に対物レンズを近づけることにより、空間分解能として $\sim 3 \mu\text{m}$ を得ることができた。

超高真空用光和周波顕微鏡の分解能は可視光(光子エネルギー 2.33 eV; 波長 532 nm)の代わりに紫外光(4.66 eV; 266 nm)を用いることにより、回折限界から $\sim 0.3 \mu\text{m}$ に到達することができると期待できる。この理論限界値に到達するためにはまず和周波を対物レンズで感度よく集光し、レイリー光や多光子励起発光を可能な限り排除する必要がある。そこで、図 37 のように高分解能の超高真空用光和周波顕微鏡のパイロットシステムを構築した。なお、対物レンズの開口数は 0.42 である。本システムでは励起可視光、赤外光共に斜め方向から試料に入射させた。

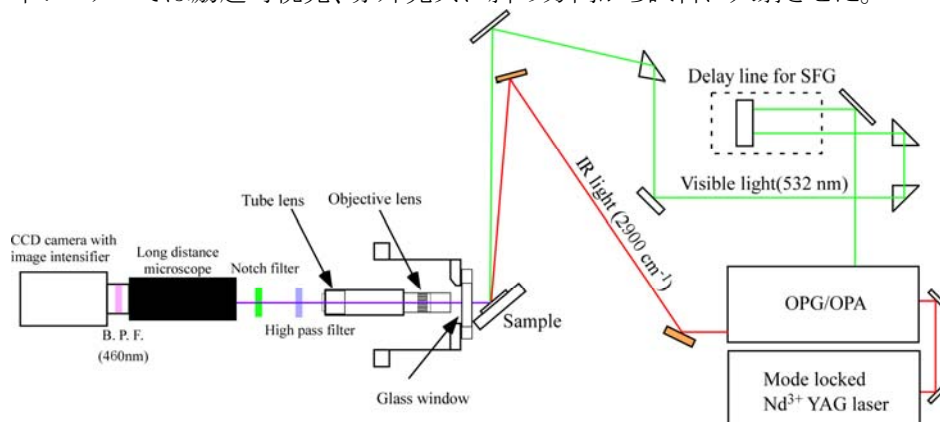


図 37. 超高真空用光和周波顕微鏡のパイロットシステムの概念図

この顕微鏡システムの分解能を測定するために InGaAs を用いた微細加工が施されている半導

体デバイスの観測を行った。図 38 がその結果である。図 38(a)に示した線形反射像に対応して InGaAs の領域から強い SF 信号が発生していることが図 38(b)より分かる。図 39(b)の黄色線の領域の SF 光強度を図 38(a)の断面プロファイル示しており、そのエッジ付近を図 39(c), (d)の様に誤差関数でフィッティングした。その結果、この空間分解能は少なくとも $\sim 3 \mu\text{m}$ には達していると考えられる。

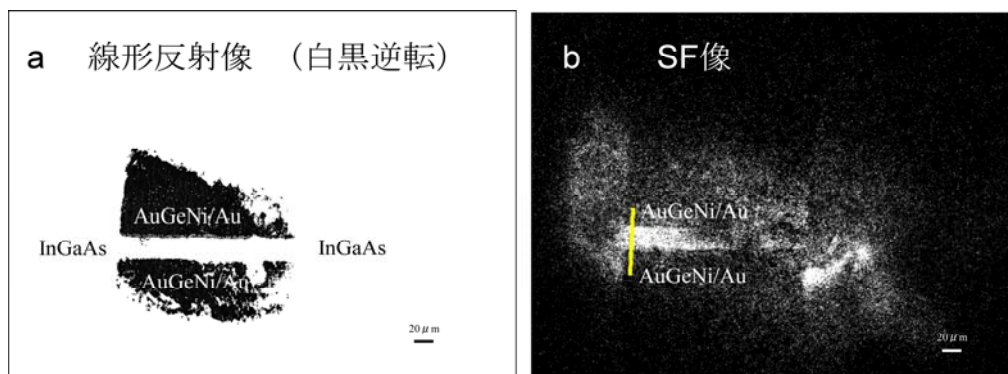


図 38. 半導体デバイスの(a)線形反射像と(b)SF 顕微像

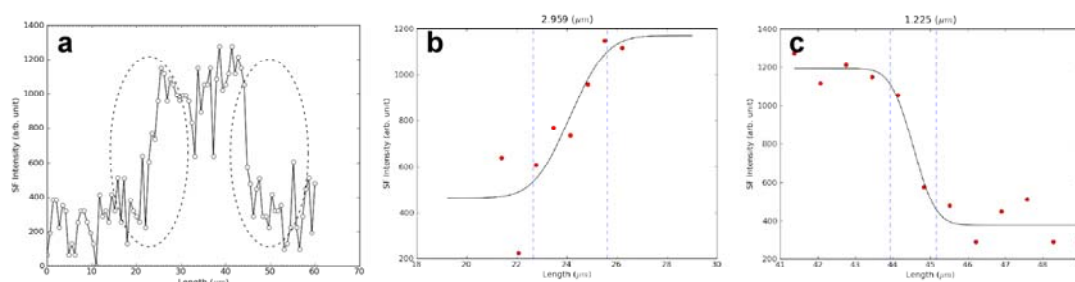


図 39 図 38(b)の SF 像のプロファイル (a)全体 (b)右側エッジ付近 (c) 左側エッジ付近

さらに高い分解能に到達するためには観測側だけでなく入射側も高い開口数が必要となる。それゆえ、図 40 の様に対物レンズを通して集光し、同じ対物レンズを通り、結像レンズを通して結像する光学系が必要となってくる。この光学系の開発も将来の課題である。またさらに 532nm の励起光を 266nm にして良い分解能をめざすことも将来の課題である。

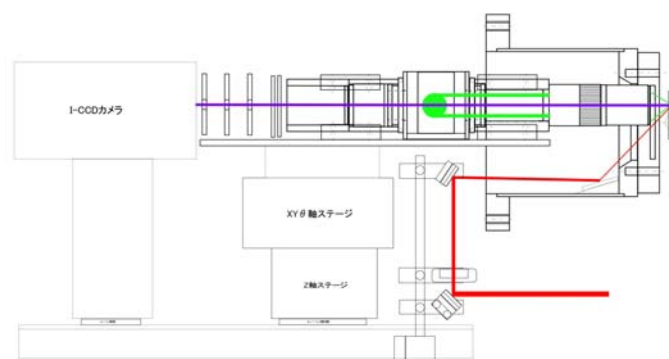


図 40. 同軸光学系の概念図

引用文献

- [1] M. Flörsheimer et al, Mat. Sci. Eng. C8-9, 335(1999).
- [2] D. M. Hoffmann et al, Rev. Sci. Instr. 73, 3221 (2002).
- [3] R. D. Schaller and R. J. Saykally Langmuir 17, 2055 (2001).
- [4] K. Ueda and K. Ogai, Surface Science 462, 1 (2000).
- [5] I.F. Nakai et al, Applied Physics Letters 95, 243304 (2009)
- [6] K. Inoue et al, Applied Spectroscopy 64, 275 (2010).
- [7] H. Sano et al, Phys. Rev. B66, 195338 (2002).
- [8] Y. Miyauchi et al, Journal of the Optical Society of America A 23(7), 1687 (2006).
- [9] 稲学大成第一巻形態編(農山漁村文化協会,1990).
- [10] H. Sano et al, Journal of Applied Physics 87(4), 1614-1619 (2000).
- [11](A. Kawasuso et al. Phys. Rev. B61, 2102 (2000)).
- [12]G. A. Reider et al., J. Chem. Phys. **94**, 4080 (1991).
- [13]B. G. Koehler et al., J. Chem. Phys. **89**, 1709 (1988).
- [14]K. Nagai, Phys. Rev. Let. **54**, 2159 (1985).
- [15] M. G. Wise et al., Surf. Sci. **258**, 166 (1991).
- [16] Kuhnke et al, J. Chem. Phys. 99, 6114 (1993).

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1 件、国際(欧文)誌 9 件)

- 1) Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, H. Yamashita, and G. Mizutani "Experimental and numerical analysis of sum frequency microscopic images of a H-Si(111)1 × 1 surface after IR light pulse irradiation", Surface and Interface Analysis **42**, 1667-1670 (2010).
- 2) K. T. T. Hien, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, "Construction of a pump-probe system for observing time-resolved sum frequency images", Surface and Interface Analysis **42**, 1671-1674 (2010).
- 3) G. Mizutani, and Y. Miyauchi, "Development and application of optical sum frequency microscopy", Surface and Interface Analysis **42**, 1675-1679 (2010).
- 4) K. T. T. Hien, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, "Pump-Probe Time-Resolved Sum Frequency Spectroscopy of the H-Si(111)1×1 surface", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **8**, 89-92 (2010).
- 5) Kitsakorn Locharoenrat, Haruyuki Sano, and Goro Mizutani, "Demonstration of confocal sum frequency microscopy", physica status solidi (c) **6** (1), 304-6 (2009); Erratum, physica status solidi (c) **6**(5), 1345(2009).
- 6) G. Mizutani and Y. Miyauchi, "Construction of an Optical Sum Frequency Microscope with Confocal Optics", Technical Digest of 2009 OSA Optics & Photonics Congress: Nonlinear Optics, JWA23/1-3 (2009).
- 7) Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, H. Yamashita, G. Mizutani, "Simultaneous optical second harmonic and sum frequency intensity image observation of hydrogen deficiency on a H-Si(1 1 1) 1×1 surface after IR light pulse irradiation " Surface Science **603**(19), 2972-7 (2009).
- 8) Y. Miyauchi, H. Sano, G. Mizutani, "Numerical analysis of second harmonic intensity images of a H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation" Applied Surface Science, **255**, 3442–6 (2008).
- 9) 宮内良広、佐野陽之、水谷五郎, "二次の非線形光学像で観察する固体表面と植物", Journal of Surface Analysis **15**(1), 2-15 (2008).
- 10) G. Mizutani, Y. Miyauchi, and H. Sano, "Optical Sum Frequency Microscopy for Analyzing Starch in a Water Plant", Technical Digest of Nonlinear Optics Topical Meeting 2007, WE4/1-3 (2007).

(2)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 4 件、国際会議 2 件)

1. 佐野陽之、水谷五郎
非線形光学顕微鏡による固体表面観察
第26回表面科学講演大会、大阪大コンベンションセンター、2006年11月9日
2. G. Mizutani, Y. Miyauchi, and H. Sano
Optical Sum Frequency Microscopy for Botanical Analysis
The 1st Japan-Egypt International Symposium on Science and Technology Waseda Univ. Japan, June 9, 2008.

3. 水谷五郎
二次の非線形光学顕微鏡法と分光法によるナノ構造や生物の観察
Hot topics in Physics、国際基督教大学教養学部、2009 年 2 月 17 日
4. 水谷五郎
光和周波顕微鏡の開発と応用
理化学研究所シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」、
理化学研究所、2009 年 3 月 24 日
5. 水谷五郎
二次の非線形光学顕微鏡法・分光法による有機薄膜界面の観察
応用物理学会、有機分子バイオエレクトロニクス分科会、北陸先端科学技術
大学院大学、2009 年 6 月 12 日
6. G. Mizutani
Development and Application of a Multi-functional Optical Sum Frequency
Microscope, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New
Materials and Devices '09, Maui, Hawaii Dec. 8, 2009.

② 口頭発表 (国内会議 6 件、国際会議 2 件、セミナー 2 件)

1. 宮内良広、佐野陽之、山下啓、岡田純一、水谷五郎、”パルス光照射した
H-Si(111)面からの水素脱離の非線形光学顕微像観察”、日本物理学会 2007 年
春季大会、鹿児島大学、2007 年 3 月 21 日
2. Y. Miyauchi, H. Sano, H. Yamashita, J. Okada, and G. Mizutani, “Electronic and
vibrational resonant images of H-Si(111) surfaces”, Vibration at Surfaces 12
(VAS12), Erice, Sicily, July 24, 2007
3. 宮内良広、佐野陽之、山下啓、岡田純一、水谷五郎、“パルス光照射した H-Si(111)
面からの水素脱離の光和周波及び光第二高調波顕微像観察”、日本物理学会
2007 年秋季大会、北海道大学、2007 年 9 月 21 日
4. 宮内良広、佐野陽之、山下啓、岡田純一、水谷五郎、“赤外パルス照射した
Si(111):H 表面の二次非線形光学顕微像観察”、表面界面スペクトロスコピー、
東北大学、2007 年 12 月 14 日
5. A. B. El Basaty and G. Mizutani, “Investigation of Self Assembly Monolayer (SAM)
by using Second Harmonic Microscopy (SHM) and Sum Frequency Microscopy
(SFM)”, The 1st Japan-Egypt International Symposium on Science and Technology
Waseda Univ. Japan, June 8, 2008.
6. 水谷五郎 “光和周波顕微鏡の開発と応用観察” 京都・先端ナノテク総合支援
ネットワーク第 5 回ナノテクシンポジウム、奈良先端大学、2008 年 12 月 12
日
7. G. Mizutani “Optical sum frequency imaging of solid state surfaces and biological
systems”, seminar at University of Minnesota, Sept. 15, 2009.
8. G. Mizutani “Vibrational images of asymmetric parts in solid state surfaces and
biological systems” Seminar at University of Vanderbilt, Sept. 17, 2009.

9. 宮内良広、佐野陽之、山下啓、岡田純一、水谷五郎、“パルス光照射した H-Si(111) 面の水素脱離の SH、SF 顕微像の同時観察(Ⅱ)” 日本物理学会 2009 年秋期大会、熊本大学、2009 年 9 月 25 日
10. K. T. T. Hien, Y. Miyauchi and Goro Mizutani, “Construction of pump-probe time resolved optical sum frequency microscopy”, 日本物理学会 2009 年秋期大会、熊本大学、2009 年 9 月 25 日

③ ポスター発表 (国内会議 6 件、国際会議 17 件)

1. 山下啓、宮内良広、岡田純一、佐野陽之、水谷五郎、“水素終端 Si(111)面の光照射による水素脱離の光第二高調波、光和周波顕微像観察”、第 17 回光物性研究会、大阪市立大学術情報総合センター、2006 年 12 月 8 日
2. G. Mizutani, Y. Miyauchi, and H. Sano, “Optical Sum Frequency Microscopy for Analyzing Starch in a Water Plant”, Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications 2007, Kona, Hawaii, August 1, 2007.
3. Y. Miyauchi, H. Sano, H. Yamashita, J. Okada, and G. Mizutani, “Images of Hydrogen Deficiency on H-Si(111) Observed by Sum Microscopy”, 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, Kanazawa, Japan, Oct. 30, 2007.
4. 岡田純一、山下啓、宮内良広、佐野陽之、水谷五郎、“水素終端 Si(111)面の光照射による水素脱離の光和周波、光第二高調波顕微像の同時観察”、光物性研究会、大阪市立大学、2007 年 12 月 14 日
5. K. Locharoenrat, H. Sano, and G. Mizutani, “Images of ZnS polycrystals by confocal sum frequency microscopy”, The 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'08), Kyoto, June 26, 2008.
6. 水谷五郎、Kitsakorn Locharoenrat、宮内良広、佐野陽之、“共焦点光和周波顕微鏡の試作”、日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学、2008 年 9 月 22 日
7. 宮内良広、佐野陽之、山下啓、岡田純一、水谷五郎、“パルス光照射による H-Si(111)面の水素脱離の SH, SF 顕微像の同時観察”、日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学、平成 20 年 9 月 22 日
8. Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, and G. Mizutani, “Conversion of hydride species on the H-Si(111) surface induced by IR light pulses”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), Tokyo, Japan, Nov. 11, 2008.
9. A. B. El Basaty, H. Nakayama, Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, “Sum Frequency Spectrum of Alkyl Self Assembled Monolayers on a Quartz Substrate”, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5), Tokyo, Japan, Nov. 11, 2008.
10. A. B. EL Basaty, H. Nakayama, Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, “Sum Frequency Microscopy Image of Alkyl Self Assembled Monolayer on a Quartz Substrate”, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASCAA-4), Matsue, Japan, Oct. 29, 2008.

11. Y. Miyauchi, H. Sano, H. Yamashita, J. Okada, and G. Mizutani, "The simultaneous SH and SF intensity images of hydrogen deficiency of H-Si(111)1x1 surface irradiated by IR light pulses", 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASCAA-4) Matsue, Japan, Oct. 29, 2008.
12. 宮内良広、佐野陽之、水谷五郎、"IR パルスレーザー照射後の H-Si(111)1x1 表面の共鳴電子準位像と分子振動像の同時観察" 理化学研究所シンポジウム、理化学研究所、平成 21 年 3 月 24 日
13. Y. Miyauchi, K. T. T. Hien and G. Mizutani "The change of sum frequency intensity images of a H-Si (111) surface via process of electron-hole pair excitation and relaxation." Gordon Research Conference on Dynamics at Surfaces, Proctor Academy in Andover, United States, Aug. 12, 2009
14. 李紅燕、水谷五郎、村本いづみ、宮内良広、佐野陽之、"共焦点光と周波顕微鏡の試作Ⅱ"、日本物理学会 2009 年秋期大会、熊本大学、9 月 27 日
15. A. B. El Basaty, Y. Miyauchi, H. Nakayama, H. Sano, and G. Mizutani, "Investigation of alkyl self assembly monolayers (SAMs) by using sum frequency microscopy"、日本物理学会 2009 年秋期大会、熊本大学、9 月 27 日
16. Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, H. Yamashita and G. Mizutani, "Simultaneous Optical Second Harmonic and Sum Frequency Microscopy of a H-Si(111)1x1 Surface after Light Pulse Irradiation", Maui Hawaii, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, Hawaii Dec. 8, 2009.
17. K. T. T. Hien, Y. Miyauchi and G. Mizutani, "Construction of a Pump-probe System for Observing Time Resolved Sum Frequency Images", 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, Hawaii, Dec. 8, 2009.

(4)知財出願

国内出願 (1件)

1. 光学顕微鏡、水谷五郎、宮内良広、渡邊亮輔、平成 22 年 2 月 9 日、AF01P008

(5)成果展開事例

実用化に向けての展開

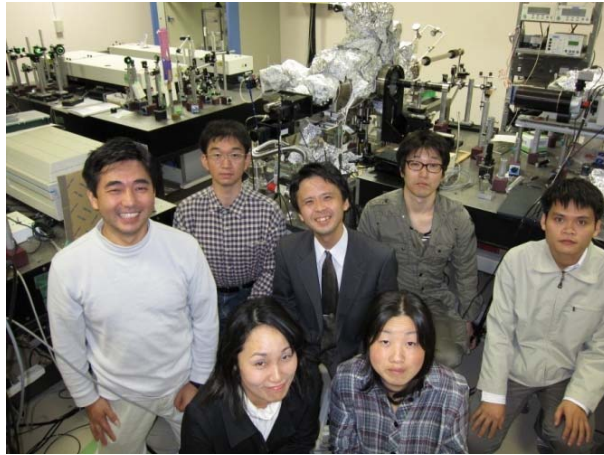
共焦点と周波顕微鏡は構築を担当したベンチャー会社がカタログに登録しており、すでに商品として登録されている。

§ 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
毎月	CREST 打ち合わせ	水谷教授室	数名	各自その月の目標などを打ち合わせ進捗を報告する
毎月	月報告会	セミナー室	十数名	研究室のミーティングで進捗状況を報告する

§ 7 結び

本チームは § 2(3) に記したように、もともと平成24年3月まで研究を遂行する予定で努力してまいりましたが、力が及ばずこの時期に終了をご報告することを非常に残念に思います。しかし一方で、領域代表の田中先生、アドバイザーの先生方に、ご指導ご支援いただいたものは非常に大きく、大きな感謝の念にもあふれているものでもあります。今後はここまで開発してきた装置に更に改良を加え、それを応用研究に生かし、できるかぎりの成果を積み重ねて行きたいと考えております。メンバーが一番多かったころの写真を以下に示します。誠に世話になり、ありがとうございました。



CREST 水谷チームメンバー(2009 年春)