

Title	光第二高調波発生と光和周波発生による凝集体の空間反転対称性の破れの観察
Author(s)	水谷, 五郎
Citation	日本結晶成長学会誌, 50(2): 50-2-03
Issue Date	2023-07-31
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/19327
Rights	水谷五郎, 日本結晶成長学会誌, 50(2), 2023, 50-2-03. DOI:10.19009/jjacg.50-2-03 本著作物は日本結晶成長学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Japanese Association for Crystal Growth.
Description	

解説

光第二高調波発生と光和周波発生による
凝集体の空間反転対称性の破れの観察水谷 五郎^{1*}Optical second harmonic generation and sum frequency
generation from a lack of centrosymmetry in solidsGoro Mizutani^{1*}

Optical second harmonic generation (SHG) and sum frequency generation (SFG) are second-order nonlinear optical responses of matter. When two intense light pulses with photon energies $\hbar\omega_1$ and $\hbar\omega_2$ enter a solid, a new light pulses with photon energy $\hbar\omega_1+\hbar\omega_2$ can be generated. This phenomenon is called SHG when $\omega_1=\omega_2$, and SFG when $\omega_1\neq\omega_2$. Within the electric dipole approximation, SHG and SFG have a unique property of being allowed for media without spatial inversion symmetry. In this paper, I describe examples of analyses of a photocatalyst material titanium dioxide (TiO_2), metal nanowire arrays, hydrogen-terminated Si(111) surfaces, and chiral biomaterials, by SHG/SFG spectroscopic or microscopic observation. I will pay special attention to a viewpoint of inversion symmetry breaking causing SHG or SFG in each material.

1. はじめに

本稿のタイトルの中に「対称性の破れ」という文字を含めたが、物理学を専門とする筆者はこの言葉に心が躍る。憧れの素粒子物理学においては対称性の破れは新しい素粒子を生む。情報や人間関係の対称性の破れという言葉も新聞等ににぎわし、それぞれ社会現象を引き起こす。固体物理学においてはラッシュバ効果やスピン偏極した電子の発生、そして二次の非線形光学効果が、表面または固体の構造の対称性の破れを原因として発生する。本稿では固体中の構造の空間反転対称性の破れを意識しながら、それによって誘起される二次の非線形光学効果の光第二高調波発生(SHG: Optical second harmonic generation)と光和周波発生(SFG: Sum frequency generation)による固体の解析について紹介する。

巨視的な構造の空間反転対称性の破れは、その構造の両端で何らかの物理量が異なることを意味する。従ってそこには非平衡な現象が存在しうる。表面や界面はその典型的な場である。本稿では本学会誌の主たるテーマである結晶成長は扱わないが、紹介する手法は対称性の破れによって起こされる現象一般の観察に応用しうる。空間反転対称性が破れているもう1つの典型的な例として、光学活性な材料(キラル化合物)、典型的にはバイオマテリアルの一方の光学異性体のみを含む材料が挙げられる。空間反転操作によってキラル化合物のD体はL体に、L体はD体に変換されるが、操作の前後の化合物はその構造を重ねて一致させることはできず、キラル化合物の一方の異性体のみを含む集合は空間反転対称性が破れている。まさに生命の営みによって発生する対称性の破れである。無機物の表面界面とキラリティーを持つ有機物を同様に空間反転対称性を持たない仲間である、とするのは多少乱暴ではあるが、単純化を好む物理学はそれらを同レベルで扱える精神があると思っている。なおもう1つの重要な対称性の破れを持つ磁性体は本稿では扱わない。

構造に空間反転対称性が破れている媒質においてSHGが発生する理由について、直観的に説明する。

1 北陸先端科学技術大学院大学 〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

1 Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292

* Corresponding Author E-mail: mizutani@jaist.ac.jp

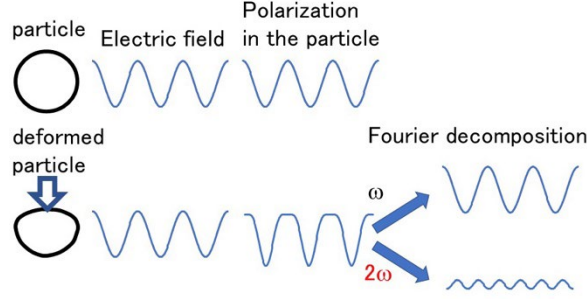


Fig. 1 Schematic illustration of SHG phenomenon. An electric field is assumed to produce a polarization with a sinusoidal temporal shape in a centrosymmetric particle. If the particle is crushed into an asymmetric shape, the polarization in the particle is deformed in a similar way. Then the polarization wave can be separated into ω and 2ω sinusoidal components.

Fig. 1 の左上の”粒子”は上下対称な形をしており、その粒子を周波数 ω の電磁波が励起した時、粒子の分極が周波数 ω の正弦波であるとする。もしこの粒子が図の下段の様に上下非対称につぶされるとすると、粒子の分極の振動も図の下段に示したように上下非対称になる。この振動のカーブをフーリエ成分に分解すると ω の周波数の成分に加えて、 2ω の成分がなければならない。何故なら、この分極の振動曲線を再現するには、 ω 成分が最小の瞬間には 2ω 成分は負の値をとって合計の分極の値を負の方向に増大させ、 ω 成分が最大の瞬間には、 2ω の成分は再び負の値をとって合計の分極の値を頭打ちにしなければならないからである。これが媒質の対称性の破れによる SHG の発生の一つの理解の仕方である。

SHG と SFG は現象論的には物質の二次的非線形光学応答で表される。媒質の中に光子エネルギー $\hbar\omega_1$ と $\hbar\omega_2$ の2本の光ビームが入った時、それらが十分強いと、二次的非線形分極

$$\vec{P}_{\omega_1+\omega_2}^{(2)} = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}_{\omega_1} \vec{E}_{\omega_2} \quad (1)$$

により、光子エネルギー $\hbar(\omega_1 + \omega_2)$ の新しい光ビームが発生することがある。これは右辺の各電場として $\vec{E}_{\omega_1} = \vec{E}_{\omega_1,0} e^{-i\omega_1 t}$ と $\vec{E}_{\omega_2} = \vec{E}_{\omega_2,0} e^{-i\omega_2 t}$ を代入すると右辺全体が $e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}$ に比例することになることである。 $\omega_1 = \omega_2$ の時、この現象を SHG と呼び、 $\omega_1 \neq \omega_2$ の時を SFG と呼ぶ。本稿では、SHG の励起光の光子エネルギーおよび SFG の一方の励起ビームの光子エネルギーは可視光であるが、SFG の他方のビームの光子エネルギーは分子振動に共鳴する赤外光である。(1)式の右辺の $\vec{\chi}^{(2)}$ は2次の非線形感受率の3階テンソルで、奇数階のテンソルの一般の性質として媒質の構造に中心(空間反転)対称性がある場合にはゼロとなる。同様の性質はピエゾ電気感受率¹⁾の3階のテンソルにも成り立っている。つまりピエゾの結晶は多少の差はあれバルク SHG 活性である。反対に、SHG も SFG も光が伝播する媒質の構造に空間反転対称性があると、電気双極子近似の範囲内で禁制となる。

(1)式のテンソルの演算を成分で表すと

$$P_{\omega_1+\omega_2,i}^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_{\omega_1,j} E_{\omega_2,k} \quad (2)$$

となる。ここで2次の非線形感受率成分 $\chi_{ijk}^{(2)}$ にも対称性に関する選択律がある。例えば x 軸と直行する鏡面に対して媒質の構造に鏡面对称性があると、添字 i,j,k に x を奇数個含む感受率成分はゼロとなる。

さて、2つ前の段落で、これらの選択律が電気双極子近似の範囲で成り立つと述べた。それでは、電気双極子近似ではない場合というのはどういう時であろうか？これは SHG のシグナルを解析する時に重要になるので説明する。固体の中に電流分布 \vec{i} が存在するとき、試料外に放出される電場は

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\mu_0}{4\pi R} \int \frac{\partial \vec{i}_T(\vec{r}', t')}{\partial t'} d\vec{r}' \quad (t' = t - \frac{R}{c}, R = |\vec{r} - \vec{r}'|, c: 物質中の光速, \vec{i}_T: \vec{i}の横波成分) \quad (3)$$

と表されるが²⁾、ここで $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ とし、 \vec{i}_T 中の R を $\vec{r} \cdot \vec{r}'$ で展開、すなわち多重極展開すると、電流密度は

$$\vec{i}_T = \vec{j}_{cond} + \frac{\partial}{\partial t} (\vec{P} - \vec{\nabla} \cdot \vec{Q} + \frac{1}{c} \vec{\nabla} \times \vec{M} + \dots) \quad (4)$$

となる³⁾。ここで \vec{j}_{cond} は直流電流密度、 \vec{P} は電気双極子密度、 \vec{Q} は電気四重極子密度、 \vec{M} は磁気双極子密度である。(4)式の右辺第3項に現れる電気四重極子 \vec{Q} は第2項に比べると小さいが、空間反転対称性のある媒質においては電気双極子による SHG, SFG の波源が表面にしか存在せず絶対量が少ないので、バルクの電気四重極子 \vec{Q} を波源とする SHG, SFG も同程度の大きさとなることがあり、検出可能となる。2節でその例を示す。

(4)式右辺の第二項は入射電場 \vec{E} に対して

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E} \vec{E} \vec{E} \dots \quad (5)$$

と展開できるが、(5)式右辺第二項が二次的非線形分極である。ここで $\vec{\chi}^{(n)}$ は n 次の非線形感受率テンソルで $n+1$ 階の成分をもつ。実は(5)式に加えて電気双極子の効果には非局所的な応答も含まれる³⁾が、これは(4)式の第3項と数学的に同等に扱うことができるので、ここでは扱わない。(4)式で右辺の第2項の非局所的な応答と第3項以下を無視するのが電気双極子近似である。つまり電気双極子近似の時に SHG, SFG に寄与するのは(5)式の右辺第二項のみだから、この仮定の下

で媒質の構造が空間反転対称性を持つ場合に、確かに SHG, SFG は禁制となる。

右辺の第二項 $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E} \vec{E}$ は波源のある電磁波の波動方程式

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon'}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(2)}}{\partial t^2} \quad (6)$$

の波源となる。これは一般の双極子の電磁波放出であり、通例の電磁気学の手法を用いて全て計算できる。入射電場の局所電場の計算も通例に従って行う⁴⁾。

ここで、表面 SHG の非線形感受率 $\chi_{S,ijk}^{(2)}$ を定義する。もし、平面な線形材料の表面に分子レベルの厚さ d 、誘電率 ϵ_{ij} 、2 次の非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の層が一様にあった場合、その表面の表面非線形感受率は、表面法線方向を z 軸方向として、

$$\chi_{S,zzz}^{(2)} \equiv \frac{\chi_{zzz}^{(2)} d}{\epsilon_{zz}(2\omega)[\epsilon_{zz}(\omega)]^2}, \chi_{S,zij}^{(2)} \equiv \frac{\chi_{zij}^{(2)} d}{\epsilon_{zz}(2\omega)}, \chi_{S,ijz}^{(2)} \equiv \frac{\chi_{ijz}^{(2)} d}{\epsilon_{zz}(\omega)}, \chi_{S,ijk}^{(2)} \equiv \chi_{ijk}^{(2)} d \quad (i,j,k=x,y) \quad (7)$$

となる⁵⁾。表面 SHG の強度は、表面に関してはこの表面非線形感受率 $\chi_{S,ijk}^{(2)}$ のみの関数となり、表面の誘電率の情報は必要としない。すなわち、表面 SHG 強度の実験値からは、表面誘電率の観測値がなくても、この表面非線形感受率なら求めることができる。

本稿では、光触媒材料として有名な二酸化チタン TiO_2 、金属ナノワイヤ列、水素終端化した $\text{Si}(111)$ 表面、キラリティーを持つソフトマテリアルについて SHG/SFG の方法で分光あるいは顕微鏡観察した例について、対称性の破れを起源とする SHG, SFG 応答として述べる。

ここでよく聞かれる質問に答える。例えば球形の金属微粒子などの様に、局所的には空間反転対称性がないが、巨視的には空間反転対称性がある材料は、電気双極子近似下で SHG, SFG 活性か不活性か？答はその材料のサイズがおよそ光の波長以上であれば活性、波長以下であれば不活性である。光学応答は空間分解能の範囲でその媒質の分極の値を積分したものを波源として発生するので、波長以下のサイズの金属微粒子であれば、たとえ表面上で二次の非線形分極が発生していても微粒子全体で積分すればゼロになってしまい、そこからの遠方への放射はゼロとなる。

SFG が許容な空間反転対称性がない構造をもつ媒質では、その媒質の各分子振動モードのうちラマン活性なモードと赤外活性なモードの間の排他律が破れ⁶⁾、ラマン活性振動モードと赤外活性な振動モードが区別なく観測される。この事情は分子が表面などに吸着して対称性が低下した場合にもあてはまる。しかし、5.1 節で述べるように、SFG スペクトルとラマンスペクトル、赤外吸収スペクトルは異なるスペクトル形状を有するので、可能ならばこれらをすべて計測して最大の情報を引き出すことが望ましい。

Fig. 2 は筆者らが用いた主な実験配置を示す。**Fig. 2(a)** は SHG 一点計測、**2(b)** は SHG 顕微鏡観察、**2(c)** は SFG 一点観察、**2(d)** は超高新空中試料の SFG 顕微鏡観察、**2(e)** は共焦点光和周波顕微鏡観察の配置である。SHG 一点計測の光源としては、Q スイッチ Nd:YAG レーザー(パルス時間幅 3 ns)およびパラメトリック発振器、モードロックの Nd:YAG レーザー(パルス時間幅 30 ps)を用いた。SHG 顕微鏡の光源としては、モードロックの Nd:YAG レーザーまたは Ti サファイヤレーザー(パルス時間幅 120 fs)を用いた。SFG 一点計測および顕微鏡観察の光源としては、モードロックの Nd:YAG レーザーと光パラメトリック発生器増幅器を用いた。パラメトリック発振器や光パラメトリック発生器増幅器は発生させる光の波長を可変とするための受動素子である。1990 年代には時間幅 3 ns の光源が市場で手に入りやすく用いていたが、非線形光学効果が単位時間あたりの光子密度が大きいほど強いので、3 ns 時間幅のレーザーでは応答が弱く蓄積時間が非常に長く苦労をした。2000 年以降は、時間幅 30 ps, 120 fs の光源が手に入るようになり、応答が強くなった結果計測が楽になった。光子検出は SHG と SFG 一点計測では分光器と光電子増倍管にボックスカー積分器をつけて行い、SHG 顕微および SFG 顕微鏡観察ではインテンシファイア付きの CCD カメラを用いた。なおまた共焦点光和周波顕微鏡では、一点計測が基本なので光電子増倍管を用いた。**Fig. 2(d)** では結像に長距離顕微鏡を用いている。**Fig. 2(d)** と **(e)** の装置だけでは、現在のところ他のグループでの使用例がない。なお、本文中で偏光の表示は、入射光と反射光の \mathbf{k} ベクトルを含む面と平行な偏光を P 偏光、垂直な偏光を S 偏光とする。SHG 計測においては、入射偏光と出射偏光の組み合わせは $X_{in}/Y_{out}(X,Y=P \text{ or } S)$ のように表示する。本稿の SFG 計測においては特に断らない限り入射光、SFG 光の偏光は全て P 偏光である。

SHG/SFG 顕微鏡の空間分解能は、SHG/SFG 出射波長における回折限界である。すなわち、

$$d = \frac{0.61 \times \lambda_{SHG/SFG}}{NA}$$

となる。ここで d は分解能、 $\lambda_{SHG/SFG}$ は SHG または SFG の波長、 NA は集光系の開口数(Numerical aperture)である。本稿の実験ではいろいろな集光系を用いており d はサブミクロンから数ミクロンの範囲である。

パルスレーザーで固体試料を励起すると常に試料表面の損傷の問題が生ずる。入射光強度密度の試料損傷の閾値や、SHG 光や SFG 光の観測可能閾値は、レーザーパルスの時間幅と試料の物性に依存し、後者の閾値の方が低ければ SHG 光または SFG 光が実験で観測可能となる。レーザー光による損傷は、単位面積当たりの光量を 1 パルスの時間で積分したエネルギー値が大きいほど起こりやすいので、光パルスの時間幅が短いほど損傷閾値が上がり SHG・SFG 計測には有利となる。試料の損傷部分は一般に構造がランダムとなり空間反転対称性があるので、二次の非線形効果は弱い。したがって計測し初めに観測されていた SHG・SFG シグナルが時間とともに弱くなる場合には、試料表面の損傷を疑う。その

際試料を目視すると目に見える損傷が観察されることが多く、そうでなくても SEM などで損傷が見える場合があり、それらが現実的な判断材料である。本稿で用いた試料のうち、 TiO_2 の SHG は時間幅 3 ns のレーザーパルス 0.2-1.0mJ 程度を直径 1mm ϕ 程度に集光して十分計測できた。損傷がおきるとその部分だけ試料が黒くなったが、これは酸素欠陥ができたからと考えられ、酸素アニールすると復元することが多かった。金属ナノワイヤ試料は時間幅 30 ps, パルスエネルギー数十 μJ のレーザーパルスを 1mm ϕ 程度に集光して計測したが、損傷がおきると目視でナノワイヤの色が薄くなった。H-Si 試料の SFG 1点測定では赤外光 100 μJ 程度、2.33 eV の光は 10 μJ を 1mm ϕ 程度に集光したが、損傷は 2.33 eV の光によって主に起こり、その場合は試料表面に白い斑点が生じた。ナノワイヤや Si 試料が損傷してしまうと復元不可能で新たな試料に交換した。イネ種子の胚乳、セルロース、クモの糸は目視では損傷の判断はむずかしく、SHG または SFG の信号に再現性があるかどうかをもって、損傷の有無の判断をした。

もう 1 つの計測の障害要因として多光子励起発光との競合がある。この現象はフェムト秒レーザーを励起光として用いて SHG 顕微計測を行うときに顕著で、多光子遷移により SHG 波長の周辺に連続的なスペクトルの発光が重なる現象である。これを除外するには、SHG 波長の 400 nm より長い波長の 436 nm で顕微像を撮り、SHG と同じ個所にシグナルが認められるデータは除外する。多光子励起発光は励起光強度を下げると SHG よりも顕著に弱くなるので、その条件で計測をしておいた。

SHG/SFG 計測ではパルスレーザーを用いるので、ポンプ&プローブ法と組み合わせると、時間分解測定ができる。時間分解能はレーザーパルスの時間幅である。励起光の時間タイミングを変えるには、励起光の光路長をスライドステージなどで調整する。この時間分解測定について、本文で $\text{TiO}_2(110)$ と H-Si(111) のケースについて簡単に触れる。

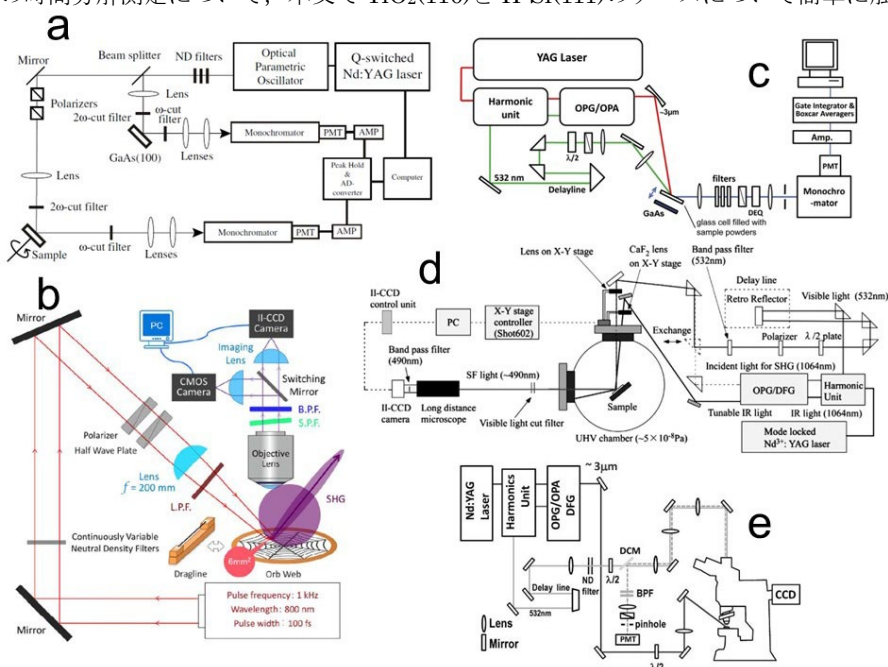


Fig. 2 Nonlinear optical measurement setups used in this study (a) SHG spectroscopy system using optical parametric oscillator and Q-switched Nd:YAG laser (pulse width 3 ns)⁷⁾. (b) SHG microscopy system using a mode-locked Ti:Al₂O₃ laser (pulse width 120 fs)⁸⁾. (c) SFG spectroscopy system⁹⁾. (d) Ultra-high vacuum SFG microscope system¹⁰⁾, and (e) Con-focal SFG microscope system¹¹⁾. For (c), (d), and (e), the light source was an optical parametric generator and amplifier excited by mode-locked Nd:YAG laser (pulse width 30 ps). (Reproduced from Ref. 7-11)

2. SHG による光触媒材料ルチル型二酸化チタン TiO_2 の表面状態の解析

二酸化チタン TiO_2 は本多・藤嶋効果で有名になった光触媒活性をもつ材料である¹²⁾。光触媒効果とは、光の照射によりこの材料が触媒活性をもつようになり、よごれなどの有機材料を分解して環境をきれいにしたり、水分子を分解して酸素ガスと水素ガスを供給したりする効果である。またコーティングに用いた TiO_2 は UV 光照射により、親水性になって鏡や光学ガラスの表面のくもりを防ぐ性質も持つ。これらの現象は TiO_2 表面で起こっているはずなのだが、その基礎過程については諸説あり、かならずしも十分に理解されているとは言えない。SHG 分光法は TiO_2 の表面の電子応答を観察するので、触媒現象にかかわる表面の電子準位を調べられることが期待できる。特に光による方法は、液体や反応ガスの中の界面であっても計測が可能なので、光電子分光法などで計測が難しい表面界面でも計測ができる。この場合液体や反

応ガスは構造に中心対称性があるので SHG 禁制である。TiO₂ もバルク結晶構造に中心対称性があるので、電気双極子近似で SHG 禁制である。従って光が試料の広範囲な部分を照射していても、対称性の破れている TiO₂ の表面や界面だけの計測が感度よく行える。本稿での測定は将来の応用測定に役立つような、基礎測定に主眼を置いた。

TiO₂ は3つの結晶相(ルチル, アナターゼ, ブルカイト)を持つが、筆者らはまず、その中で室温常圧で一番安定なルチル型について、なおかつそのルチル型で一番安定な(110)面を最初の計測の対象とした⁷⁾。TiO₂(110)面は酸素アニールと HF エッチング処理後、真空中に入れて、処理なしで電子線回折パターンが見えるほど安定な表面なので、これを試料とし空气中で光学計測をした。アナターゼ型単結晶についても SHG 計測をしているがそれは文献に譲る¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。Fig. 3 に模式的なルチル型 TiO₂(110)面の原子配置を示す。白およびグレーの大きい球は酸素原子を表し、小さい黒い球は Ti 原子を表す。ここで γ と記してある Ti 原子と α と記してあるグレーの酸素原子は Ti-O-Ti-O-のジグザグ鎖を作っていて、この鎖の構造は空間反転対称性がない。実は結論を先取りすると、TiO₂(110)表面の SHG 応答はこの Ti-O-Ti-O-のジグザグ鎖のものだと考えるとよく説明できる⁷⁾。

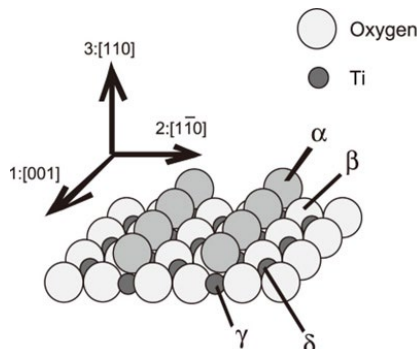


Fig. 3 Model of the atomic arrangement of a clean TiO₂(110) surface. Bridging oxygen atoms (α -O) and titanium atoms below them (γ -Ti) form Ti-O-Ti-O- zigzag chains. The bulk TiO₂ is distributed below this structure. (Reproduced from Ref. 7)

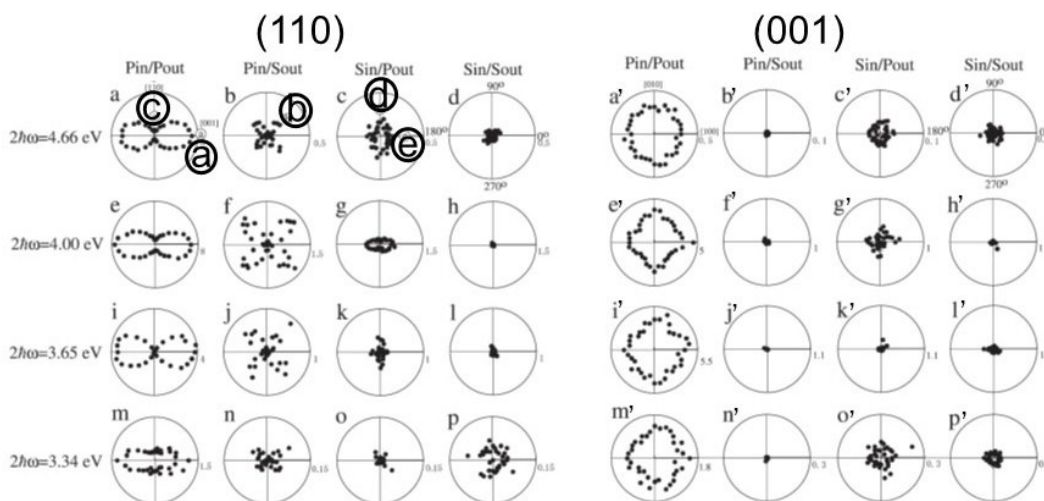


Fig. 4 SHG intensity patterns from a TiO₂(110) face (a-p) and a TiO₂(001) face (a'-p') as a function of the sample rotation angle φ around their surface normal. The incident angle of excitation is 45°. The input and the output polarizations are shown at the top. The SHG intensity is plotted in the radial direction. The scale maximum of the intensity is shown in an arbitrary unit to the right of each pattern, and the patterns for the same SHG photon energy are drawn in a common unit. The zero degree corresponds to the configuration when the plane of incidence includes the (a-p) [001] and (a'-p') [100] directions on the sample. The lower-case letters from a to e in circles indicate the configurations for the spectroscopic measurements in Fig. 6. (Reproduced from Ref. 7)

Fig. 4(a)-(p)は TiO₂(110)面に入射角 45°でレーザーパルスを入射し正反射方向に伝播してくる SHG 光を観測しながら試料を表面法線周りに回転させた結果である(実験配置は Fig. 2(a)である)。角度 0°は入射面(入射光と反射光の k ベクトルが作る面)に Ti-O-Ti-O-鎖が含まれる場合と定義し、SHG 光強度は動径方向にプロットした。一番上の段の横並びの 4 つのパターンは 4 つの入射/出射偏光の組み合わせに対するデータである。上下方向の 4 つの並びは異なる入射光の

SHG 光子エネルギーに対応する。

SHG パターンの定性的理解のために Fig. 4(a) に注目する。Fig. 4(a) では 0° と 180° で SHG が強く 90° と 270° では非常に弱い。方位角が 0° と 180° の時とは入射面が Ti-O-Ti-O-鎖を含んでいるときであり、Pin/Pout の偏光では入射電場および SHG 電場の両方が同じ面内で振動している。 $2\hbar\omega=4.66\text{eV}$ の時には入射光子の 2 倍が TiO_2 のバンドギャップ（バルクの値が 3.05 eV ）より十分大きいエネルギーであり、その時光子遷移の始状態である価電子帯は表面酸素の占有状態、中間状態として二光子共鳴する伝導帯は非占有状態である。すなわちおおまかに言うと、Ti-O-Ti-O-鎖の O 原子から Ti 原子の軌道に電子が二光子遷移している。このイメージは第一原理計算により正しいことがわかる⁷⁾。

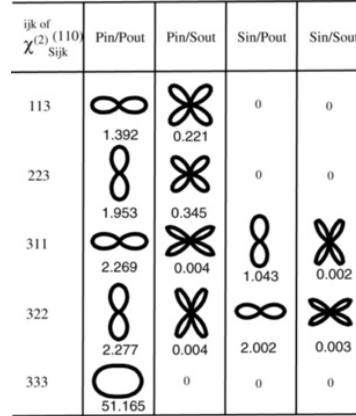


Fig. 5 SHG intensity patterns obtained by theoretical calculation for surface nonlinear susceptibility elements $\chi_{Sijk}^{(2)}$ (110) separately. The maximum intensity in each pattern is shown below the pattern. The intensities are in arbitrary, but common, units. The suffices i, j , and k of the surface nonlinear susceptibility $\chi_{Sijk}^{(2)}$ (110) refer to the axis frame defined in Fig. 3. (Reproduced from Ref. 7)

Fig. 4 の Pin/Pout 以外の偏光組み合わせを見るといろいろな形をしている。このことを理解するために、現象論的な非線形感受率の各成分に対応する計算パターンを Fig. 5 に示した。ここで非線形感受率の添字にある 1,2,3 の数字は、Fig. 3 で定義されている。これを見ると $\chi_{S113}^{(2)}$ 成分が Fig. 4 の左側の Pin/Pout と Pin/Sout の SHG 光強度パターンをよく説明しているように見える。一方、Sin/Pout の 90° と 270° で強い SHG 光強度パターンは $\chi_{S311}^{(2)}$ 成分で説明できそうである。現象論的解析ではこれらの非線形感受率成分をフィッティングパラメータとして最小二乗法で SHG パターンを再現する。

Fig. 4 では、SHG 光子エネルギーが 4.66 eV では $90^\circ, 270^\circ$ の Sin/Pout の SHG 強度が強い (Fig. 4(c)) のに対し、 4.00 eV では方位角が 0° と 180° で強く (Fig. 4(g))、光子エネルギーによって非線形感受率の成分の寄与が変化し、それぞれの偏光組み合わせや方位角は異なる SHG スペクトルを与えることが推測される。

そこで Fig. 4 の図中に記した \circ で囲んだ a-e までの配置について、入射光子エネルギーのみを変化させて SHG 光強度を計測したのが Fig. 6 である⁷⁾。予想通り、各配置で異なったスペクトルが見られる。本稿では a と e のみに注目し、その立ち上がりのエネルギーの違いを議論する。a の配置では立ち上がりのエネルギーは 3.2 eV のようである。e の配置では立ち上がりのエネルギーは 3.4 eV 以上に見える。ここで a と e の配置での支配的な非線形感受率成分はそれぞれ $\chi_{S113}^{(2)}$ と $\chi_{S322}^{(2)}$ である。ということは a の配置では電子は 1 の方向に周波数 2ω でゆすぶられており、e の配置では電子は 3 の方向に周波数 2ω でゆすぶられている (Fig. 7)。Ti-O-Ti-O-鎖の中の電子は 2,3 の方向には閉じ込められており、1 の方向には比較的自由だと考えれば、e の配置で SHG のスペクトルすなわち電子準位のスペクトルの立ち上がりエネルギーが高かったのは電子の閉じ込め効果の結果であったことが示唆される。なお私たちは第一原理計算により SHG のスペクトルと回転角パターンを得ており、それらは実験とよく一致している⁷⁾。

さて、ここで SHG 分光法の 1 つ重要な注意点について述べる。Fig. 4a'-e' は $\text{TiO}_2(001)$ の SHG 光強度パターンの SHG 光子エネルギー依存性である。 $\text{TiO}_2(001)$ 面は不安定な面で、複数の構造が混在している可能性があるため、そのような面の結果としての意味のみを持っている。Pin/Pout に注目してみると 3.34 eV から 4.00 eV にかけて 4 回対称のパターンが見える。(001) 面の対称性から要請される 2 次の非線形感受率を考えただけではこれらのパターンは円形になるはずで 4 回対称性は期待されない。この 4 回対称の成分の起源は、 TiO_2 のバルクの電気四重極子の応答であるとし、式(4)の右辺第 3 項に結晶の構造の対称性を要請すると説明できる。この成分はバルクから出てきていても通常非常に弱いものであるが、表面の電気双極子応答の SHG に関わっている原子数が少ないため、強度が同程度になったと考えられる。従って一般には SHG 分光法は必ずしも表面の効果のみを検出しているわけではない。厳密に SHG により観察しているシグナルが表面の効果であることを保証するには、適切な入射角度依存性を観察する⁷⁾か、表面になんらかの変化を与えてその変化成分を観察することが必要である¹⁶⁾¹⁷⁾。

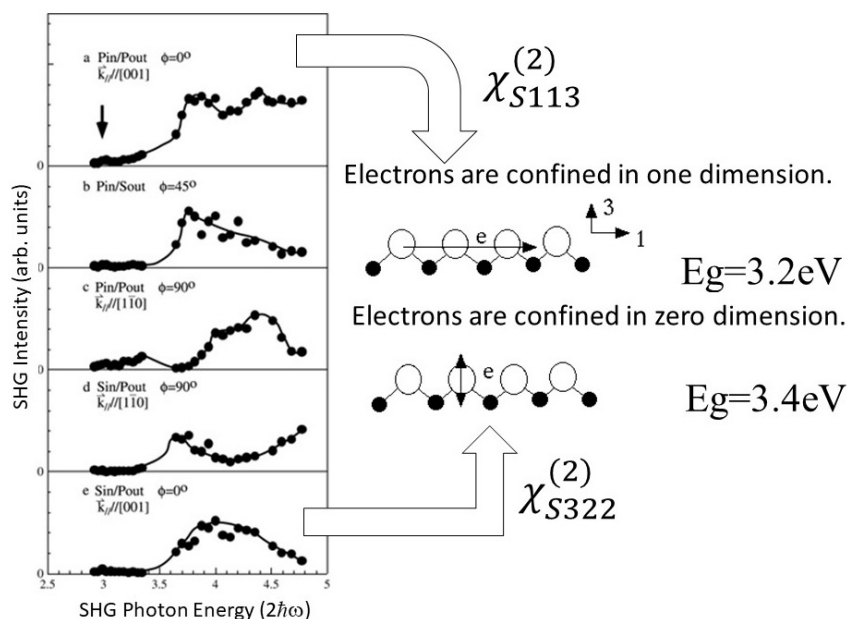


Fig. 6 The reflected SHG intensity as a function of the SHG photon energy $2\hbar\omega$ from the rutile $\text{TiO}_2(110)$ face in air. The polarization combination and the sample rotation angle for each panel are also indicated in figure 4 using letters from a to e in circles. The solid curves are guides to the eye. The arrow indicates the band gap of the bulk rutile TiO_2 . (Reproduced from Ref. 7)

さらに、安定な $\text{TiO}_2(110)$ の次に、(110)面からわずかな角度をつけてカットした表面において SHG 分光法を行った。角度をつける方向は $[001]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向とした。斜めにカットした表面においても(110)テラスは安定であるので、角度をつけた方向と直交するエッジラインをもつステップが発生するはずである。筆者らの試料においてはステップバンチングも観察された。ステップの存在により、試料表面内でステップエッジに直角な方向に対称性の破れが発生するので、ステップにおける電子状態が選択的に観察できることを期待した。Fig. 4 では Sin/Sout の偏光組み合わせではどの方位角においても $\text{TiO}_2(110)$ の SHG はノイズレベルであった。これは(110)面と平行に振動する電場に対して(110)表面の構造が表面内で二次元の点対称の対称性を持つからである。

(110)面からわずかな角度をつけてカットした表面で、入射角度を非常に小さくした配置において、Sin/Sout の偏光配置の SHG を観察すると、SHG が許容となりそれらのスペクトルが観察された¹⁸⁾。Fig. 7(a)に $\text{TiO}_2(671),(17\ 18\ 1)$ 面についての結果を示す。ここでは1ビームを用いた SHG スペクトルと、2本の可視光を用いた SFG スペクトルを示している。2つのスペクトルで2光子のエネルギーが同じ位置にでるピークは2光子共鳴と判断でき、異なる位置に出るピークは一光子共鳴と判断できる。ここでは、Fig. 7(a)の(671)(17 18 1)面のステップエッジを含んだ入射面、および Fig. 7(b)の(13 9 0)(15 13 0)面のステップエッジを含んだ入射面について、Sin/Sout の入射出射偏光組み合わせの SHG-SFG スペクトル中の、2.6 eV に2光子共鳴が、1.7 eV に一光子共鳴が観察された。Fig. 7(d),(e)にはこのようにして求めた TiO_2 の電子準位のモード図を示す。2.6eV の二光子共鳴は、伝導帯から 2.6eV 上にある浅い電子トラップ(SET)準位と考えられ、 $[001]$ 方向に平行なステップ、 $[111]$ 方向に平行なステップの双方で検出された。具体的な SET 準位の起源はステップ構造上に形成される Ti-OH であろうと推測される。ステップ上には酸素欠陥が多く存在することが予想される。気相の水分子がそこに近づいて OH^- と H^+ に分解し、 OH^- は酸素欠陥に取り込まれ、 H^+ は別の表面酸素と結合して表面 OH を作っていると想像できる¹⁹⁾。一方、一光子共鳴で検出された 1.7eV の準位は、伝導帯から 1.7eV 下のエネルギーに位置する深いホールトラップ準位(DHT)と考えた。DHT は 840 nm の蛍光の実験で確認されている界面準位と起源が同じと考えられる²⁰⁾。2.6eV の SET 準位は、 $\text{TiO}_2(15\ 13\ 0)$ の UV 照射下の色素分解の光触媒活性が高い¹⁸⁾ことから、触媒活性に寄与している可能性がある。しかし、1.7eV の DHT 準位は $\text{TiO}_2(17\ 18\ 1)$ 面の色素分解の光触媒活性が小さい¹⁸⁾ことから、光触媒活性にはあまり大きく寄与しないと推察される。

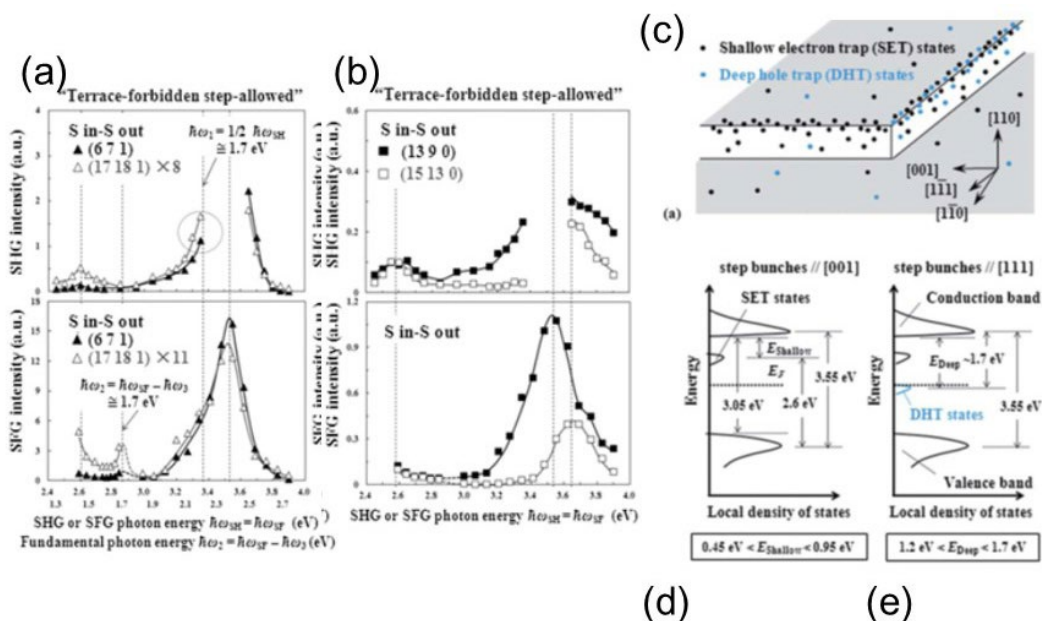


Fig. 7 SHG and SFG spectra of (a) TiO₂(6 7 1) and (17 18 1) for S in-S out and (b) TiO₂(13 9 0) and (15 13 0) for S in-S out polarization combination. Incident angles of fundamental beams were set to $\sim 2^\circ$. Directions of the incident planes are set so that the process is terrace forbidden and step allowed. (c) Spatial distribution of the trap states on TiO₂(110). (d), (e) Local density of states (LDOS) expected for the step bunches // [001] and // [011], respectively. The dashed lines in (d) and (e) indicate the Fermi level (E_F). (Reproduced from Ref. 18)

なお、筆者らはTiO₂(15 15 4)面において3.49 eVの光パルスを励起光として用いSHG計測をプローブとした、Pump & Probe法で過渡特性を計測し、ステップ上の準位における酸素欠損と電子の占有率の時間変化に関する知見を得た²¹⁾。

3. 金属ナノワイヤのSHG応答

3.1 金のナノワイヤのSHG応答

人工に作ったいわゆるメタマテリアルに於いても微視的に空間反転対称性が破れているのであれば、SHGの発生が期待できる。そこでFig. 8に示すような、NaClのエピタキシャル成長で作ったファセット面上に金を斜め方向から陰影蒸着して製作したナノワイヤのSHG応答について述べる。実はFig. 8(b),(c)のTEM像を見ると、(b)ではファセットに堆積した金が島状に分布しており、ナノワイヤとは言えない。(c)では完全ではないが、金の島が繋がってナノワイヤ状になっていることがわかる。これらの試料について、2節のTiO₂と同じように、試料法線の周りの回転角の関数としてSHG光強度を観察した²²⁾。励起光子エネルギーは1.17 eVである。Fig. 8(d)-(g)に見るように、金の島が繋がっていない時は、SHG強度の試料回転角に大きな異方性は認められない。一方でFig. 8(c)の様に金の島が繋がった時のSHG強度パターンは、Fig. 8(h)-(k)に見る様に明らかな異方性が発生している。これは確かに金の形状がナノワイヤとなったことにより発生する非線形応答である。

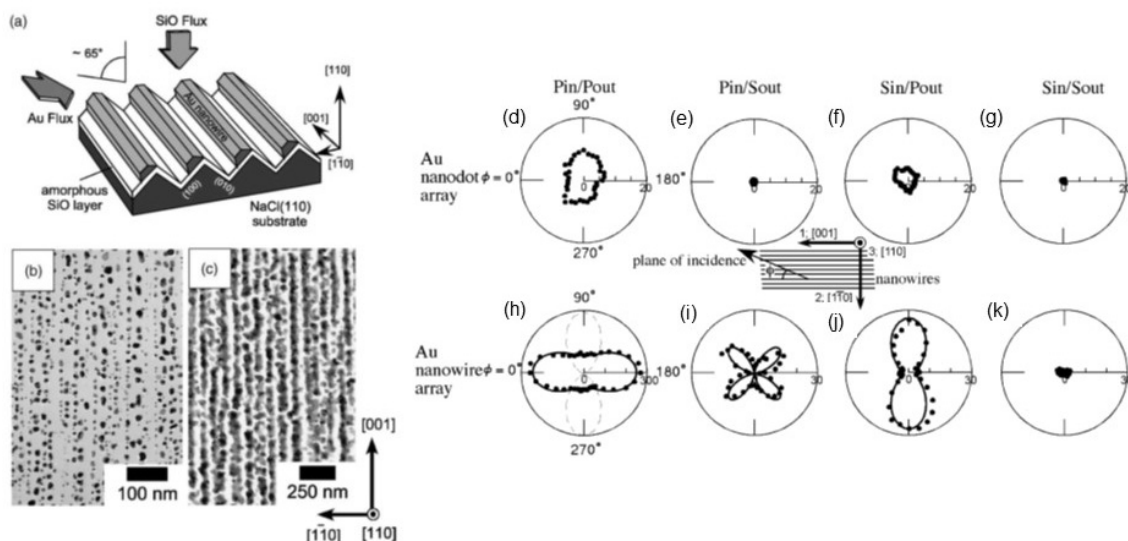


Fig. 8 (a) Schematic topography of the surface of the NaCl(110) template with Au nanowires created by shadow deposition method. (b) Au nanodot array and (c) Au nanowire array deposited on the stepped NaCl (110) template, as observed in plan views by transmission electron microscope through bright field images. The Au nanodots or nanowires are seen in dark contrast. SHG intensity patterns from the Au nanodot array (d-g) and the Au nanowire array (h-k) on the NaCl(110) templates as a function of the sample rotation angle ϕ for four different input and output polarization combinations. The rotation angle ϕ is defined in the middle inset. The broken line in the panel (h) indicates the calculated pattern assuming the enhancement of the local field factor $L_{\perp}(2\omega)$ or $L_{\perp}(\omega)$. The solid lines in (h)–(k) are the best fit theoretical patterns. (Reproduced from Ref. 22)

しかし実は Fig. 8(d)-(g)の形状を決めている主な効果は入射電場に対する反電場 (Depolarization field¹⁾) であると考えている。金属の楕円体の近傍では外部電場にはそれを打ち消す反電場が発生し、楕円体の長軸と直角の方向にはその効果が強い。ナノワイヤを長軸が非常に長い楕円体だとすれば、Fig. 8 (h)においては90°と270°の時に、入射電場はナノワイヤと垂直になるので、かなりの割合で打ち消されてしまい、SHGが弱くなる。Fig. 8(j)のパターンも同じ理由で概形が決まっているが、入射電場がS-偏向なので、SHGが弱いところが90°回転している。

この解釈に対する可能な反論を考える。まず、ナノワイヤの構造の反転対称性の破れは効いていないのかという観点であるが、これは後の白金の例に見る様に、90°と270°の時に大きくなると期待される。実は、金の量を多くすると反転対称性の破れの効果は現れてくる²³⁾。表面プラズモン励起による増強はどうかという観点では、物質表面の粗さが大きいナノワイヤ軸と垂直の方向のとき、すなわちこちらも90°と270°の時に大きくなると期待される。表面プラズモン励起の時に期待されるパターンを破線で図(h)に示した。従ってプラズモンの効果も支配的ではない。

それでは反電場で打ち消し切らなかった電場への応答に空間反転対称性の破れは影響しているかといえ、それは否定できない。式(1),(2)で表したような金の電気双極子、電気四重極子の両方が金/基板界面の構造の対称性の破れにより有限な値を持ち応答していると思われる。

3.2 白金のナノワイヤのSHG応答

3.1節では金属の中でも表面張力が大きい金を材料として用いたために、理想的なものからはほど遠い丸い粒の数珠繋ぎのようなナノワイヤを得た。そこで形状が丸まりにくい材料として白金を選び、そのSHG応答を観察した。Ptは電子衝撃法で堆積させた。Fig. 9にシャドウデポジション法によって作成したPtのナノワイヤの上面TEM写真(a)と断面TEM写真(b)を示す。Fig. 9(b)ではMgOのファセット表面に斜め65°の方向からPtを蒸着して、その結果Ptは2面あるMgOファセット面的一方のみ堆積した。Ptのナノワイヤはかまぼこのような断面をもっており、一部がファセットの頂点を乗り越えて細いすそを引いている(拡大図Fig. 9(c))²⁴⁾。この断面はその形に中心対称性がないので二次の非線形光学効果が期待できる。もちろんAuで見たような基板表面の存在による対称性の破れも非線形効果に寄与している。

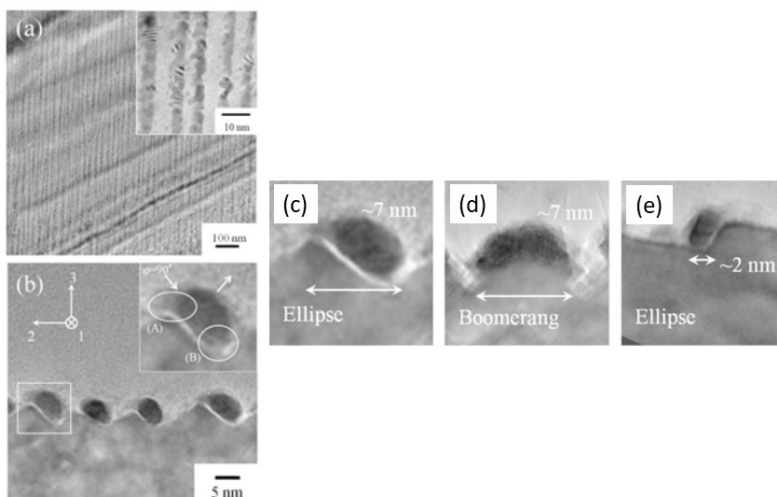


Fig.9. (a) Plan-view and expanded TEM images of the Pt nanowires on the MgO(110) faceted template. (b) The cross sectional TEM and expanded images of the Pt nanowires. The arrows in the upper right inset show excitation and emitted light wave vector for $\varphi=90^\circ$. Cross sectioned TEM images of the Pt nanowires with (c) elliptic, (d) boomerang-like cross-sectional shapes and with (e) ~ 2 nm width Pt nanowires, respectively. (Reproduced from Refs. 24)25)

Pt の場合には融点が高いため蒸着後に室温で形がくずれにくく、特徴のある断面の形をしたナノワイヤを比較的自由に製作できる。Fig. 9(d)-(e)にそのうちのいくつかを示した。Fig. 9(d)は左右両方から 45° の斜め蒸着をしたナノワイヤで、断面がブーメランのような形になっている。このナノワイヤの断面形状は図の上下方向に異方性が発生している、それによって SHG 活性となることが期待される。Fig. 9(e)は MgO(210)面を用いて作ったファセット面に 70° の角度から斜め蒸着して作ったナノワイヤの断面で、幅が 2nm の極細ナノワイヤである。

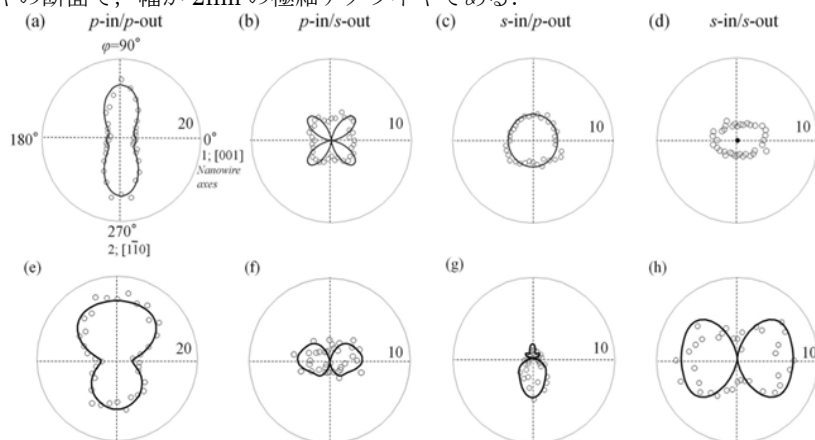


Fig. 10 Measured (empty circles) and calculated (solid line) SHG intensity patterns for the (a)-(d) boomerang's, and (e)-(h) elliptic cross-sectioned Pt nanowires/MgO (110) system. The relative SHG intensity is written in each chart. The four different polarization combinations are indicated at the top of each chart. (Reproduced from Ref. 26)

Fig. 10(a)-(d)はブーメラン型の断面をもつ Pt のナノワイヤ(Fig. 9(d))の示す SHG 強度パターンで、Fig. 10(e)-(h)はファセットの片方に堆積したナノワイヤ(Fig. 9(c))の示す SHG 強度パターンである。ブーメラン型のナノワイヤでは、期待通り上下対称な SHG パターンが得られた。Fig. 8(h)-(k)と違って、Pin/Pout の SHG パターンが 90° と 270° にピークを持っている。 90° , 270° は入射電場がナノワイヤの軸と直角になっている配置であり、ワイヤ構造の形状の中心対称性の破れにより 2 次の非線形効果が発生していることがわかる。一方ファセットの片方に堆積したナノワイヤからの SHG は、期待通り 90° と 270° で SHG 強度が異なる非対称な SHG パターンを示すことがわかった(Fig. 10(e)-(h))。

Table 1 Absolute values of linear and nonlinear optical constants for Pt nanowires with (a) elliptic and (b) boomerang cross-sectional shapes and (c) 2 nm widths. ϵ_s is a tentative dielectric constant at the fundamental frequency estimated by the volume average of the dielectric constants of the constituent materials in the nanowire layers. $\chi_s^{(2)}$ and $\chi_B^{(2)}$ are the absolute values of surface and bulk nonlinear susceptibilities obtained from the experiments. (Reproduced from Ref. 24)

Sample	(tentative) ϵ_s	$ \chi_s^{(2)} (x 10^{-20} [\text{m}^2/\text{V}])$	(tentative) $ \chi_B^{(2)} (x 10^{-12} [\text{m}/\text{V}])$
(a) Elliptic, 7 nm	-1.4+5.9 <i>i</i>	0.41	6.2
(b) Boomerang, 7nm	-3.1+7.9 <i>i</i>	1.3	27
(c) Elliptic, 2 nm	1.5+2.5 <i>i</i>	2.2	16

Fig. 9(e)の2 nm幅のナノワイヤも含めて、これらのナノワイヤ列の示す非線形感受率はPtの蒸着の仕方の影響を大きく受けている。Table 1はこれら3つのナノワイヤについて評価したおよその $\chi^{(2)}$ 値である²⁴。Table 1中の $\chi_s^{(2)}$ は式(7)で定義した表面非線形感受率で、 $\chi_B^{(2)}$ はその感受率のナノワイヤ薄膜を単位長さに積み上げたときと仮定した時のバルクの非線形感受率である。まずブーメラン型のナノワイヤの示す $\chi^{(2)}$ が単純なFig. 9(c)のナノワイヤの4倍程度の大きさを示しているのは驚きである。これより人工的な対称性の破れでも大きな非線形効果を作ることができることがわかる。2次の非線形光学効果が強いことで有名な非線形光学材料であるBaTiO₃の非線形感受率 $\chi_{ZZX}^{(2)} = (-36 \pm 2.8) \times 10^{-12} \text{V}/\text{m}$ と比較すると、ブーメラン型のナノワイヤ列が $|\chi_B^{(2)}| = 27 \times 10^{-12} \text{V}/\text{m}$ 、幅2 nmのナノワイヤ列が $|\chi_B^{(2)}| = 16 \times 10^{-12} \text{V}/\text{m}$ を示しており、ほぼ同等である。これより、幅2nmまたはブーメラン型の幅7nmのPtナノワイヤ列を多層に重ねた材料より巨大な非線形光学効果を持つ材料が開発できると期待できる。特に2nmの幅のナノワイヤもブーメラン型のナノワイヤと同じくらい大きな $\chi^{(2)}$ を示していることは、物質の量が前者の方が数倍多いことを考えれば2nmのナノワイヤの非線形効果が大きいことがわかる。これは2nmという量子閉じ込めに近いワイヤのサイズが大きく寄与しているのであろう。

なお、Ptのナノワイヤでは、Auのナノワイヤで見たような反電場の効果は無視できるとしてデータを解析できた。この理由は、Ptの線形誘電率の虚部が非常に大きいので、反電場の位相が入射電場の位相からはずれて、うまく打ち消すことができなかつたから、と考えている。

4. SFGとSHGによる水素終端したSi(111)表面の水素脱離の観察

Si(111)表面は半導体デバイスやバイオセンサーの重要な基板である。Si結晶の表面処理はいろいろ存在するが、水素によるpassivationすなわち終端はこれらの初期段階に来る基本的な過程である。水素終端したSi結晶表面からの水素の脱離の分析は、いろいろな方法があり、それらを組み合わせる用いるのが理想的である。四重極質量分析計(Q-MASS)などを水素ガスの検出器として用いた昇温脱離法や電子衝撃脱離法は、脱離現象の結果を直接観測するものでわかりやすいが、背景ガスの影響と脱離の回数決定に用いる微妙な脱離曲線の裾野の干渉がある場合がある。ラマン散乱、赤外吸収による方法は、表面増強などがない系などは強い背景シグナルに対して弱いシグナルを観測するため感度的に厳しい場合がある。SFGやSHGは反転対称性の破れた構造から発生するので、表面界面に選択性があり、シグナルが弱いながらも、水素終端したSi表面を選択的に観測することができる。励起光にレーザー光を用いているので、SFG光・SHG光は指向性があり、適切な光学系を用いれば、背景シグナルが非常に少ない計測ができる。

SFGでは用いる赤外光が水素終端Si表面のH-Si振動(2083 cm⁻¹)に共鳴すると、Hの分布を観察することができる。吸着のないSi表面の部分でも反転対称性は破れているのだが、赤外光とH-Si振動の共鳴がないためシグナルは非常に弱い。Fig. 11(b)は、光刺激によりFig. 11(a)のように水素を脱離させたH-Si(111)試料のSFG像である。水素脱離はH-Si上に絞った光子エネルギー1.17eV時間幅6 μsecのレーザー光を、集光光路中のミラーの位置をステップモーターで掃引することにより、3重の円環を描き、その図形の形に水素を脱離させた。水素が残っている部分からSFGシグナル(白いドット)が出ていることがわかる。

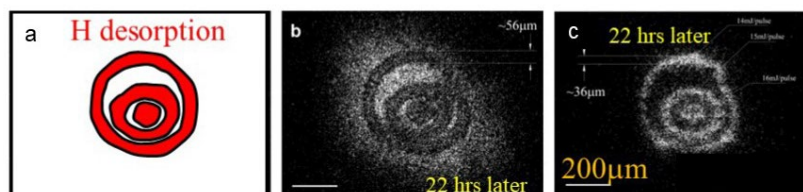


Fig. 11(a) Hydrogen was desorbed by light in the red pattern from a H-Si(111) sample. Then (b) SFG and (c) SHG images were observed with white dots representing photons. (Reproduced from Ref. 10)

同じ試料を SHG で観察すると(Fig. 11(c)), 水素が脱離して Si ダングリングボンドが露出している部分に SHG が強く見える (白いドット). これは 1.17 eV の励起光に対してはバンドギャップ内の表面準位の共鳴によりシグナルが強く見えるためである. 水素が残っている部分については, 1.17 eV の励起光のエネルギーに共鳴する準位がないため, シグナルが弱い. 従って, 部分的に水素を脱離させた Si 表面の SFG 像と SHG 像はコントラストが逆である. ただし厳密にはそう単純ではなく, 水素がない部分にも振動非共鳴な SFG シグナルが見られる場合がある¹⁰⁾が, 本稿ではそのことには触れない.

さて, 水素を脱離させながら SFG・SHG 観察をすると, 脱離の前半には Si-H が多いので SFG シグナルが強く, 後半には Si ダングリングボンドが多いので SHG シグナルが強いことになる. この利点を利用して水素の脱離を S/N よく観察することを試みた. この方法では, SFG 強度を見ながら水素を脱離させていき, 被覆度が 0.3 ML 前後になったら計測を SHG 測定に切り替える. 切り替えの際に SFG 強度により得られた被覆度を, SHG 測定の初期被覆度として用いた. SFG 強度や SHG 強度と被覆度の対応はすでに十分な議論がある²⁷⁾. 計測は 10-40 秒試料を昇温しては試料を冷却して SFG または SHG 計測をすることを繰り返すので非常に時間がかかり, 1 回の一定基板温度(711K, 730K, 750K, 770K)の脱離を観察しおわるまでに, 最長で1週間ほどの時間を要した. 最初の H の吸着は Si(111)7x7 表面の確認後に 823 K で 35 Torr の水素分子ガスへの1分間の曝露により行った.

被覆度 0.44 ML 以上で SFG 計測により求めた脱離は2次脱離と判断され文献 28 と整合した. Fig. 12(a)に被覆度 0.44 ML 以上における脱離速度係数のアレニウスプロットを示す. アレニウスプロットから求めた脱離の活性化エネルギーは 2.6 ± 0.38 eV でこれも文献 28 と整合した. 一方, 0.18 ML 以下で SHG 計測により求めた脱離は1次脱離であった. H-Si(111) 1x1 の低被覆度における水素の脱離の次数については, 諸説ある. 昇温脱離法と SHG 法を組み合わせた Reider らの実験では脱離の次数は 1.5²⁹⁾, Morita らの走査トンネル顕微鏡による結果では1とされた³⁰⁾. 一方, 本研究では1次脱離と判断し, Morita らと一致した. またこの一次脱離の脱離活性化エネルギーは 1.41 ± 0.35 eV であった(Fig. 12(b)).

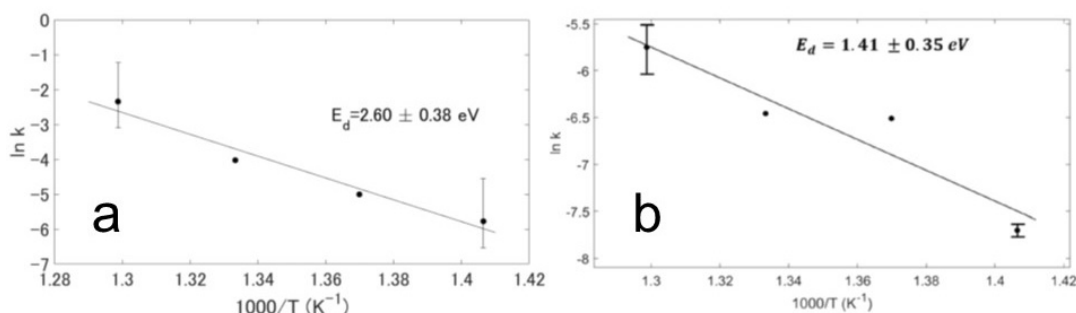


Fig. 12 Arrhenius plot of the second and first order hydrogen desorption rates from the H-Si (111) 1x1 surface at sample temperatures 711, 730, 750 and 770 K obtained by SFG and SHG spectroscopies, respectively. (Reproduced from Ref. 27)

Si(111)上の水素は2次脱離では Si モノハイドライドが2つ熱励起され水素分子となって脱離するが, 1次脱離の原因はいくつか考えられる. 些細な原因としては Si(111)が正確な(111)面からのカット角度に誤差があり (本実験では最高 0.5 度程度), 原子ステップにダイハイドライド, トリハイドライドが発生して, そこから H_2 脱離している可能性が挙げられる. しかし 1° のミスカットではステップ密度はたかだか 0.03 ML 程度と考えられ, 被覆量 0.18 ML 以下で示される1次脱離のすべてを単純に説明できない.

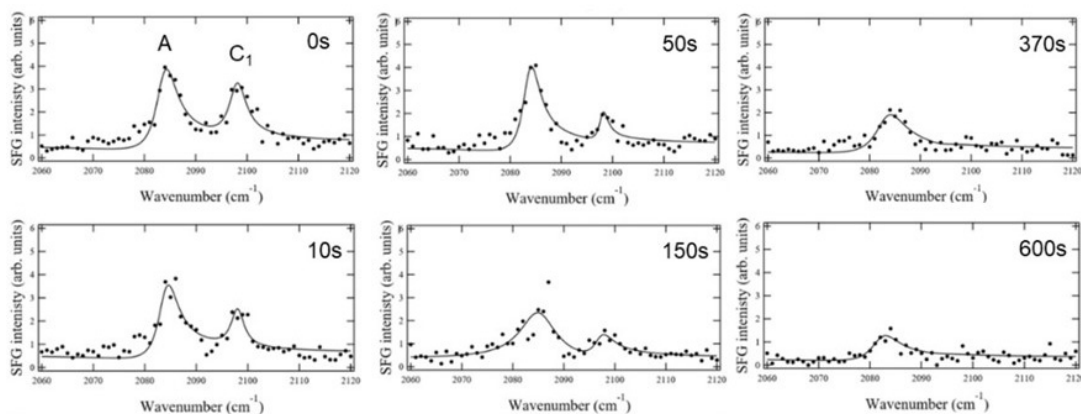


Fig. 13 SFG spectra of the hydrogenated and stepped Si(111) surface with a miscut angle of 9.5° toward the $[\bar{1}\bar{1}2]$ direction in the ssp-polarization at various elapsed times at 593 K. (Reproduced from Ref. 31)

このことを考えるために $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に 9.5° 斜めにミスカットをした Si(111)面で 593 K の試料温度で SFG スペクトルを時間の関数として計測した結果が Fig. 13 である³¹⁾。2083 cm^{-1} にモノハイドライドの A ピークが、2098 cm^{-1} にダイハイドライドの C_1 ピークが見える。脱離次数までは求められなかったが、ダイハイドライドのピークのおよその脱離活性化エネルギーが 1.6 eV であることがわかった。このエネルギーが Fig. 12 で求めた 1.41 eV に近いことから、H-Si(111)1x1 表面には一定量の欠陥があって、そこを核としてダイハイドライドまたはトリハイドライドが発生し 1 次脱離が起こっていたと考えた。

ただし、Fig. 12 で観察しているのはモノハイドライドのピークである。このピークから得られる脱離活性化エネルギーが Fig. 13 のダイハイドライドと似たような値を示すのは、モノハイドライドと欠陥上のダイハイドライドまたはトリハイドライドが互いに交換しあい熱平衡状態にあることを示唆している²⁹⁾。一方、この結果と符合するように Kawasuso らは化学エッチングで水素終端した Si(111)面上にトリハイドライドが存在することを反射高エネルギーポジトロン散乱の結果より指摘しており³²⁾、関連の究明が将来課題である。

SFG で H-Si(111)上の Si-H の伸縮振動を観察しながら、試料の同じ部分を他の励起光パルスで励起しその励起光パルスの時間タイミングを変化させると、励起光パルスが表面の Si-H の伸縮振動に与える影響を検出することができる。私たちは 2.33eV の励起光に対し、表面の Si-H 振動の振動数と空間分布がどのようなタイミングでどのように変化するかを計測するシステムを製作し、計測に成功した³³⁾³⁴⁾。その結果の詳細は文献に譲るが、Si-H 振動のピークは 2.33eV の励起後 1 ns 近くの間微分形の非対称な形状を保持しており、励起された伝導電子と Si-H 振動の相互作用などの情報をもっていることが示唆された³³⁾。

5. SFG と SHG によるキラルなソフトマテリアルの観察

SFG・SHG の光学過程は材料の構造に反転対称性がないときに許容になるので、ソフトマテリアルもその要件を満たせば、SFG, SHG 活性となり、観察の対象とすることができる。本章では筆者らが行ったキラルなバイオマテリアルの観察を述べる。有機分子結晶による波長変換物質の研究などは長い歴史がある³⁵⁾³⁶⁾。また筆者らはラビングした液晶の配向膜や、有機 EL 素子の観察などの研究にも SFG・SHG の方法は有効であることを経験した³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾が、このような研究例は他のグループでも多くあるので、本稿では触れない。

5.1 植物中のデンブンの観察

ここではまず、筆者のグループが初めて見出したデンブンプン及びその関連物質の SHG・SFG 応答について述べる。Fig. 14(b)は筆者らが初めて観測したデンブンプンからの SHG 像である⁴¹⁾。試料はシャジクモという水草の茎で、この画像ではアルコールで色素を抜きヨウ素液による染色をしたものを観察しているが、それらの処理なしでも同様の結果が得られる⁴¹⁾。Fig. 14(a)は、標準的な光学顕微鏡でヨウ素デンブンプン反応で染色したシャジクモの茎である。黒く粒々に見えるのがヨウ素によって染まったデンブンプン粒子であり、そのうちのいくつかに白い矢印をつけてある。(b)図は、30ps の時間幅で光子エネルギー1.17 eV の Nd:YAG レーザーの光パルスで励起した同じ試料の 2.33 eV の光子エネルギー像であり、矢印の先に粒状にデンブンプンの SHG 光が発生しているのが見える。Fig. 14(c)はケナガシャジクモの全体像、同(d)図はその造卵器(黄色い部分)、造精器(赤い部分)であり、同(e)図はその SHG 像である。造卵器のみが強い SHG を出していることがわかる⁴²⁾。

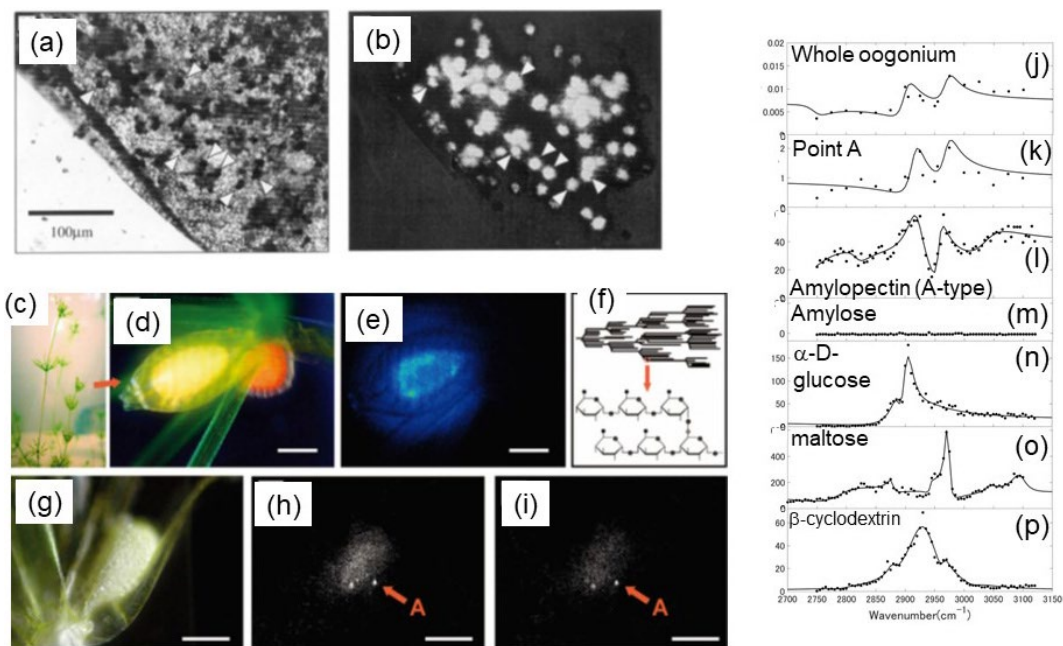


Fig. 14 (a) Linear image of an internodal cell of *Chara corallina* decolorized with ethanol and then stained with I_2 aqueous solution, and (b) SHG image at wavelength 532 nm of the same sample, when it is irradiated with light pulses of wavelength 1064 nm. (c) Macroscopic photograph of *Chara fibrosa*. (d) Microphotograph and (e) SHG intensity image of living *Chara fibrosa* with an oogonium (indicated by an arrow) and an antheridium in water. (f) Higher-order structure of starch consisting of D-glucopyranose units. (g) Microphotograph and (h,i) SFG images of dry *Chara fibrosa* with an oogonium in air. The wavenumbers of incident IR light for the SF images are 2905 cm^{-1} in (h) and 2930 cm^{-1} in (i). The scale bars (d) to (e) in the images are $200\text{ }\mu\text{m}$. SFG intensity spectra of the C-H stretching vibrational mode (j) of the whole area, (k) spot A [see (h) and (i)] of an oogonium of *Chara fibrosa*, (l) amylopectin, (m) amylose, (n) maltose (o) α -D-glucose, (p) β -cyclodextrin. The polarizations of the incident infrared and visible beams were parallel to each other for the SF measurements from [h] to [p]. (Reproduced from Ref. 41, 42)

デンプンが強い SHG を出すことは、反転対称性の破れという観点から理解することができる。デンプンは α -D-glucopyranose といういわゆるブドウ糖が α -1,4-グリコシド結合をしてお互いに繋がったポリマーであるが、この α -D-glucopyranose はその構造に不斉炭素原子を含んで光学活性をもち、構造に反転対称性がなく、SHG 活性である。デンプンの主成分であるアミロペクチンの場合にはさらに、ポリマーを作る時に α -D-glucopyranose の還元末端 (Fig. 15(h)の右端) が同じ方向を向くので発生する分極が足し算になる。そしてさらにこのポリマーは α -1,6-グリコシド結合という結合で枝分かれをし (Fig. 14(f), 15(h)), 枝分かれの先も還元末端が同じ方向を向くので、3 次的に足された大きな静的分極を持つことになる。この理由からデンプンは強い SHG を出すことが理解できる。デンプン粒子の断面は結晶層とアモルファス層が交互に現れる同芯状のタマネギのような構造をとるが、アミロペクチンのポリマー枝が Fig. 14(f)のように平行に揃っている部分は結晶層に相当し、X 線回折で結晶パターンが観察される⁴³⁾。

デンプンの構造が反転対称性の破れをもち SHG が強いのであれば、SFG も強いことが推測される。Fig. 14(g)は空中で乾燥させたケナガシャジクモの造卵器を白色光を照射して観察したもの、同(h), (i)は赤外光の波数がそれぞれ 2905 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} のときの SFG 像である。図からはわかりにくいですが、造卵器全体の SFG 強度と A の点の SFG 強度の比は 2 つの図で異なっている。この点をより明らかにするために、Fig. 14(j),(k)に造卵器全体と点 A の SFG 強度をその SFG 顕微鏡から読み取り、赤外光の波数でプロットした SFG スペクトルを示す。同じ図に、市販のアミロペクチン、アミロース、グルコース、マルトース、 β -シクロデキストリンの SFG スペクトルを示す。Fig. 14(j), (k)のスペクトルは(l)のアミロペクチンのスペクトルとよく似ているので、ケナガシャジクモの中で SFG 光を発生していた物質はアミロペクチンであることがわかる。(j)と(k)のスペクトルの構造はたとえば 2905 cm^{-1} 付近のピークの幅が異なるなど詳細が異なる。これは同じアミロペクチンでも種類の異なるアミロペクチンが分布していることによると考えられる。アミロペクチンと Fig. 14(l)-(p)の糖または糖鎖の SFG スペクトルを見ると、各糖で C-H 伸縮振動のスペクトルがはっきりと異なっているのがわかる。(m)のアミロースの SFG 強度は非常に弱い。ラマン散乱や赤外吸収スペクトルはこの領域ではこのようなはっきりとした差は示さないで、これらのスペクトルの差は SFG 分光の特徴と言える。異なった結合の糖でスペクトルが非常に

異なることにより、このスペクトルの差は糖の結晶構造やポリマーの高次構造を反映していると想像できる。グルコース⁴⁴⁾、マルトース⁴⁵⁾、 β -シクロデキストリン⁴⁶⁾は、それぞれ $P2_12_12_1$, $P2_12_12_1$, $P2_1$ の反転対称性のない結晶構造をとっているため、SFG が発生したと言える。Fig. 14(j),(k)は SFG 画像から抽出したスペクトルなので S/N が悪いが、造卵器各部分の SFG スペクトルを $2\mu\text{m}$ 程度の空間分解能で S/N よく求めるためには次節で用いるような共焦点 SFG 顕微鏡を用いると可能で、筆者のグループでは完熟期のイネ種子についてそのような計測をした⁴⁷⁾。また現在筆者のグループでは、このような C-H 振動のスペクトルピークの微細構造を用いた、幼熟期のイネの胚乳中のデンプンの構造の分布の SFG 顕微鏡分析を行っている。

なお、Fig. 14 が糖の結晶構造やポリマーの高次構造を反映していると想像したのは、定説を根拠とするものではなく、筆者の経験に基づく私見である。以下、その私見を述べる。赤外吸収は分子振動の双極子による赤外光子の吸収なので、各分子の吸収は周りの分子の吸収とはほぼ独立に起こる。ラマン散乱も可視光により励起された分子の分極が分子振動により変調されたものが双極子輻射をした結果なので、各分子の散乱はほぼ独立に起こる。一方 SFG は 3 光子過程で発生した SFG 光が媒質中で伝搬しパラメトリック増幅されて出てくるのもので、となりあわせの分子が等位相で SFG 光を放出すると発生効率が格段に上がる。したがって、グルコースユニットが長距離にわたって秩序だって配置していることにより等位相で発生する CH 振動共鳴成分については SFG が強く観察され、入射赤外光で励起されても等位相の SFG 光の発生に寄与しない振動成分は SFG 光を発展させず観測されずに終わる。この違いが SFG スペクトルと赤外吸収/ラマン散乱のスペクトルの差に寄与していると想像される。

5.2 セルロース繊維の SFG 顕微鏡観察¹¹⁾

Fig. 14 ではデンプンが強い SHG, SFG シグナルを示していた。ところで、植物を構成するポリマーにセルロースもある。セルロースもアミロペクチンと同じく光学活性の D-glucopyranose のポリマーである。ただし Fig. 15 に示すように、糖と糖の間の結合のしかたが異なる β -1,4-グリコシド結合というものである。この結合において還元末端が同じ方向を向いて結合しているのはアミロペクチンの α -1,4-グリコシド結合と同じであるが、 $-\text{CH}_2\text{-OH}$ グループがアミロペクチンではポリマー軸の同じ側にあるのに対し、セルロースでは 1 つおきに反対側を向いている。すなわち、Fig. 15(d)で見るように、各糖のユニットが 2 つ 1 組になって、ポリマー鎖軸と直角の方向の分極をほぼ打ち消すような構造となっているため、セルロースの SFG・SHG はそれだけ弱い。この理由で Fig. 16(e),(h),(i)の背景にはなにも見えていないが、実は弱いながらセルロースからなる茎や殻の SHG, SFG が見えている。

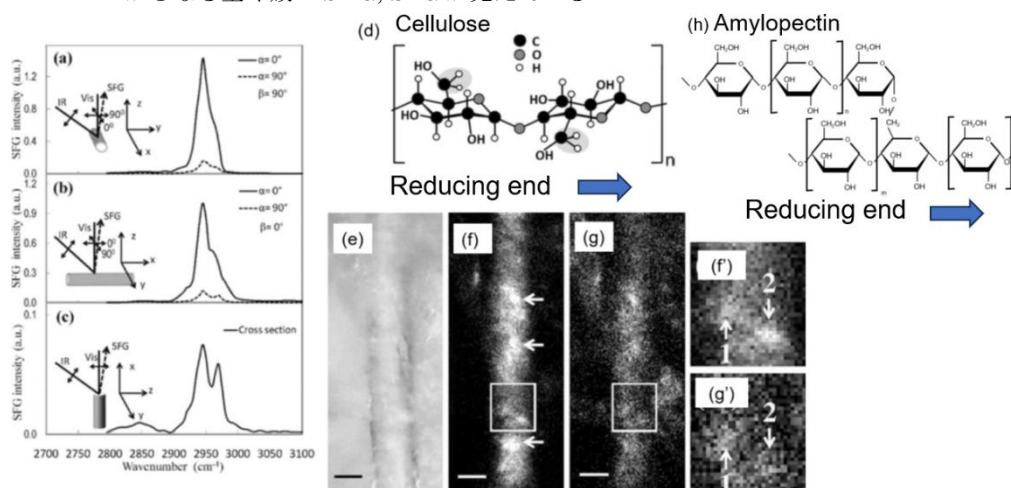


Fig. 15 SFG spectra of cellulose fiber with (a) polarizations of infrared and visible lights the same and (b) polarization of the visible light perpendicular to that of the infrared light, and (c) of the cross section of the fiber. (d) Microscopic structure of cellulose, (e) Linear CCD image of the cellulose fiber. SFG images of the cellulose fiber with (f) $a = 08$, $b = 908$ and with (g) $a = 908$, $b = 908$. The sensitivity of (g) was slightly increased for easier observation. The cellulose fiber was placed in a configuration similar to the inset in (f') and (g') are the expanded SFG image areas indicated by squares in (f) and (g), respectively. The scale bar is $10\mu\text{m}$. (h) Structure of amylopectin. (Reproduced from Ref. 11)

セルロース試料の SFG スペクトルは Barnette らにより初めて報告された⁴⁸⁾。私たちは共焦点 SFG 顕微鏡(Fig. 2(e))を用いて、ろ紙から採取したセルロース繊維の SFG 像を観察した¹¹⁾。Fig. 15 は顕微鏡の計測点を固定し、空間分解能 $2\mu\text{m}$ で、セルロース繊維の一部の SFG スペクトルを計測したものである。図中の α は励起可視光の偏光電場とセルロース繊

維の軸のなす角で、 0° , 90° の値をとる。 β は赤外光の偏光電場とセルロース繊維軸のなす角で、Fig. 15(a)では 90° で(b)では 0° である。Fig. 15(c)ではセルロース繊維の断面を対物レンズに正対させ、繊維軸と対物レンズの軸を平行にしており、可視光も赤外光も偏光の向きをp偏向とした。Fig. 15では 2850cm^{-1} , 2945cm^{-1} , 2965cm^{-1} にピークが見えるが、それぞれ CH_2 対称伸縮振動、CH伸縮振動、 CH_2 反対称伸縮振動と帰属できる。可視光の電場ベクトルがセルロースの鎖軸に平行なaとbでSFGシグナルが強いので、繊維軸に平行な電子の移動について可視光の共鳴があることがわかる。

Fig. 15(e)-(g)は、セルロース繊維の(e)可視光像、(f), (g)はそれぞれ(f) $\alpha=0^\circ$, $\beta=90^\circ$ (g) $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ における同じ試料のSFG像であり、(f'), (g')はそれぞれ(f), (g)の白枠内の拡大図である。Fig. 15をみると、セルロース繊維内のSFG強度は一様ではなく、SFG応答が強いドメインがある(Fig. 15内矢印)。励起可視光の偏光を繊維軸に平行な(f)から垂直(g)へと変化させると、SFG像はほぼ一様に弱くなるが、(f'), (g')を見ると、(f')では2と示したSFGのスポットが1より強いものに対して、(g')では1のスポットの方がわずかに強くなっている。このことは1と示した領域の分子の配向が2と異なった方向を向いていることを示している。ここで見えた局所的にSFGが強い領域はセルロースの液晶状態のドメインの像であると推測した。

5.3 クモの糸のSHG顕微鏡観察⁸⁾⁴⁹⁾

4.1, 4.2節では植物由来材料からのSFG・SHG応答について述べた。動物由来材料のSFG・SHG応答は、Freundらが初めてネズミのアキレス腱でSHGを観測したほか⁵⁰⁾、SFGも観察されている⁵¹⁾。コラーゲンを含むアキレス腱は神経系の電気信号で応力を発生する圧電材料(ピエゾ)であると言え、本稿1節で紹介したように、SHG・SFGが発生するのは合理的と言える。私たちが魚の鱗のコラーゲンからのSFG像を観察した⁵²⁾。さらに特徴ある動物由来の材料としてクモの糸のSHG観察を行ったので、それについて述べる。

食虫生物であるクモは7種類以上もの糸を使い分けている。それらは、枠糸、繫留糸、こしき、縦糸、横糸、牽引糸、付着盤などと呼ばれる⁵³⁾。糸の材質は基本的にたんぱく質であり、蚕の出す絹に近いがより強度が強い。虫を捕えるためのクモの巣の網の部分は主に放射状に伸びる縦糸とスパイラル状に張られる横糸からなり、前者は構造強度を担ってクモの移動の際に足を支え、後者は粘球がついていて獲物に粘着して捕獲する役目がある。またクモが高所から低所に垂直移動する時には、牽引糸という強度の強い糸に吊り下がって下降する。我々はクモ(コガネグモ)の糸を試料とし、クモの縦糸と牽引糸はSHG活性であり横糸はSHG不活性であることを初めて確認した⁷⁾。

牽引糸はFig. 16(a)の可視像で見えるように2本の束からなる。Fig. 16(b)では、2本の束がねじれている。2本の束があることにより、1本が切れた際に残りの1本でしばらくの間の牽引の役目が担保されている。Fig. 16(c)は、振れていない牽引糸を励起光(波長800 nm, 時間幅100 fs)の色々な偏光で励起して計測したSHG像である。牽引糸は2本であるはずであるが、2本見える場所と1本しか見えない場所がある。また領域IIIとIVには像が不連続に変化している場所があるが、これはクモが糸を出すときに一瞬休んだ痕と思われる。Fig. 16(d)には各ポイントにおけるSHG強度を入射偏光角度の関数で方位方向にプロットしている。下の糸はSHGが最大の方位が一致しているが、上の糸は場所によってSHG強度が最大の方位が変化していることがわかる。SHG最大の方向は非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が最大の方向で、それはSHG活性な分子の方位を表しているため、牽引糸の中で構成分子の方位が位置的に変化していることを意味する。2本の糸で分子配向の様子が違うのは偶然もあるだろうが、2本の糸の性質を違えることにより2本とも同時に切れることを避ける効果を担保しているものとも思われる。

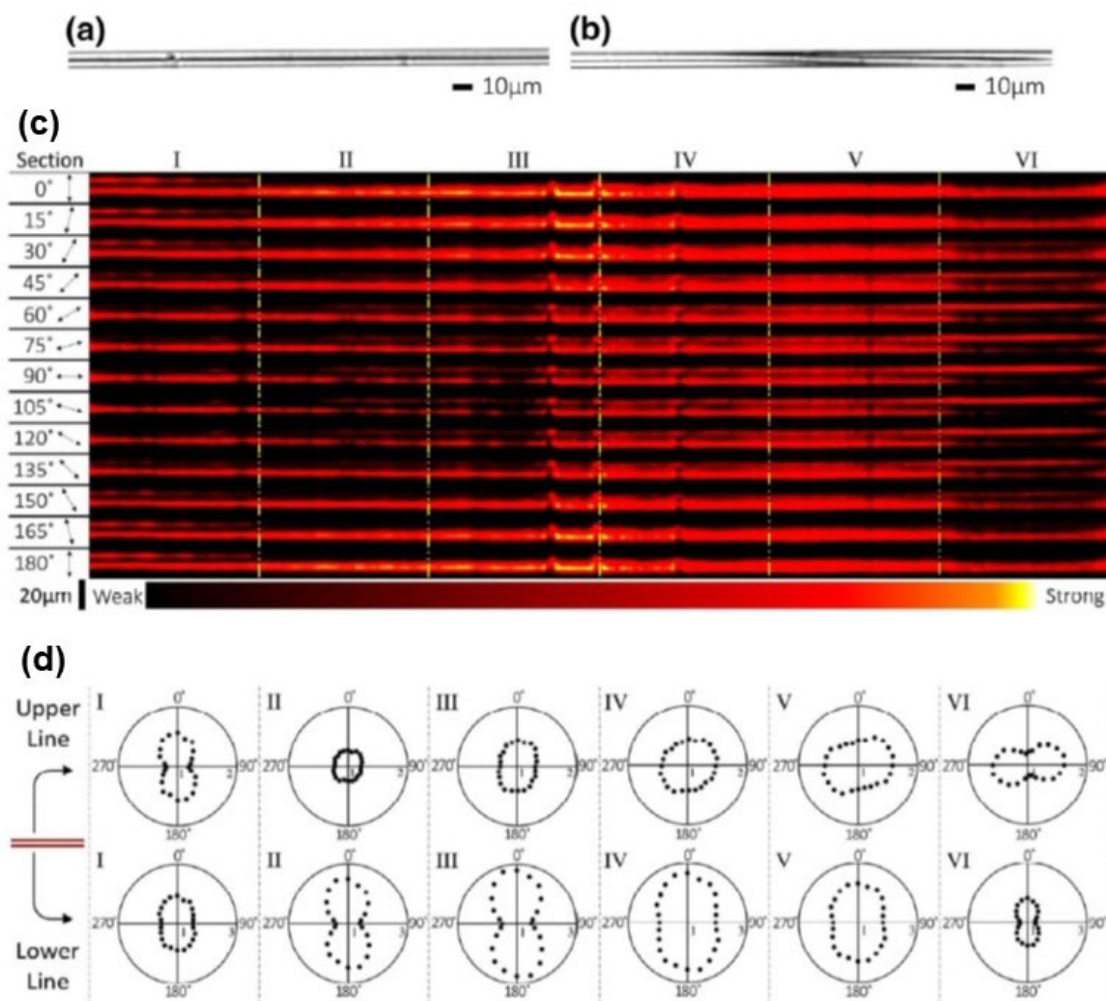


Fig. 16 Images of (a) two parallel draglines (b) two twisted draglines illuminated by white light by a CMOS camera. (c) Dependence of the SHG image on the incident light polarization. The polarization of the incident light was rotated by each 15 deg in a clockwise direction. The polarization of observed SHG was not specified. The angle is defined as 0 deg when the incident light electric field is directed perpendicular to the dragline fiber axis. The incident polarization angle and icons are shown on the left side. (d) Polar graphs of the incident light polarization dependence of SHG intensities for Sections I-VI of the dragline in (c). (Reproduced from Ref. 8)

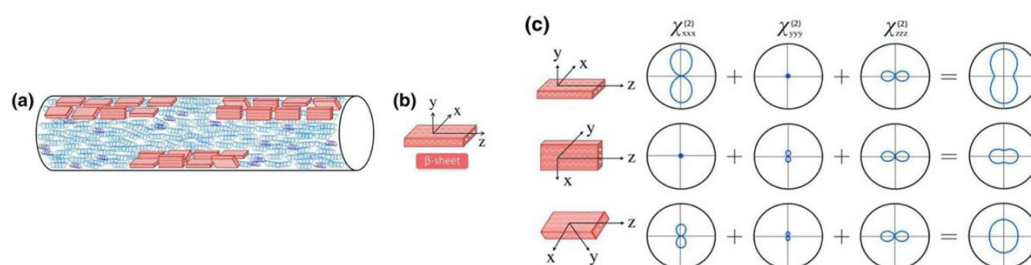


Fig. 17 (a) Model for β -sheet orientation of a spider-silk dragline (b) Definition of Cartesian coordinate on the β -sheet. (c) SHG polar graphs of three components of nonlinear susceptibility in β -sheet and their sum. (Reproduced from Ref. 8)

文献⁵⁴⁾によるとクモ糸のうち縦糸と牽引糸には β シートと呼ばれる板状のたんぱく質の構造体が含まれ、横糸にはない。このことより想像した分子構造の候補を Fig. 17(a)に示す。Fig. 17(b)に定義するような β シートの分子内軸について、yyy成分がゼロとして、 β シートの配向の分布を考えると(c)のような仕組みでSHGの方位角の分布があると考えた⁸⁾。

別の実験になるが、ジョロウグモの付着盤とよばれるクモ糸の SFG 応答の偏光依存性を見た結果⁵⁵⁾から、付着盤シルクタンパク質のアミノ酸配列中のアルギニン側鎖のNH基および/またはアルギニンおよびグルタミン側鎖のNH₂基が、ディスク内で配向されていることが示唆されており、タンパク質分子の配向が起きているものと想像される。

Fig. 16, 17 の情報は2次元に投影した分子配向情報であるが、3次元的な情報が欲しい場合には、配向膜の解析でよくやられているように試料回転角依存性に加えて、入射射出偏光組み合わせ依存性を求める³⁷⁾。本研究ではそこまでの情報は必要なく、2次元解析にとどめた。

さらに牽引糸を引き延ばしながら SHG を観察すると SHG 光強度の増加がみられた。Fig. 18 はその様子である。(a)は実験の配置で、自然長が 14.3 mm の牽引糸を少しずつ引き延ばしながら検出器画面全体で積算した SHG 強度を示したのが(b)である。牽引糸は伸びが 3.2 mm のところで2本のうちの1本が切れた((b)の右上の写真)。また伸びが 6.4 mm のときに2本目が切れて視界から見えなくなった。●はクモ糸の長さ当たりの SHG 光子数であり、○は重さ当たりの SHG 光子数である。SHG 光は伸びるにしたがって強くなり、1本が切れてからは弱くなっていった。

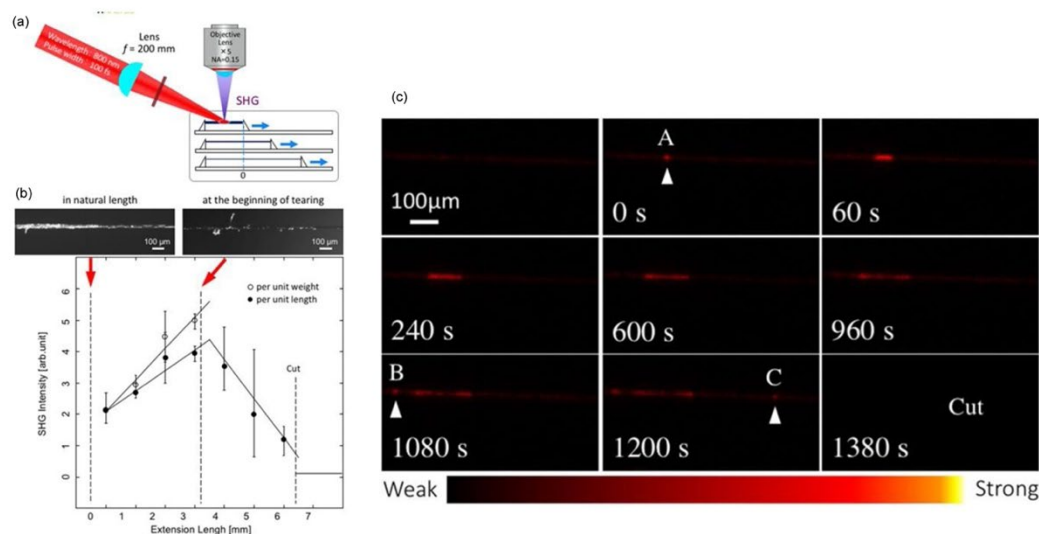


Fig. 18 (a) SHG observation method of a pulled dragline. (b) Relation of the SHG intensity and the length of the dragline. In the top normal microscopic images the dragline was in the natural length and at the beginning of breaking stage. (c) SHG microscopic images of a dragline while it is broken apart at a constant length. The time was 0 second when a break point appeared. (Reproduced from Ref. 49)

牽引糸を切れる直前と思われる長さまで引き延ばした状態で SHG 像を計測し続けた図を Fig. 18(c)に示す。最初は SHG が弱かったが、ある時刻(この瞬間を時刻 0 s とした)に、A で示した位置に SHG 発生が強い領域が現れ、240 秒、600 秒と時間がたつにつれこの領域が長くなっていった。さらに 1080 秒(B)、1200 秒(C)には別の領域で SHG が強い領域が現れた。糸は 1380 秒で切れた。

クモの糸を引き延ばしたときに起こるミクロな変化を推測したモデルを Fig. 19(d)に示した。引き延ばす前はβシートは多少のジグザグがあって配置している。しかし、引き延ばすとそのジグザグが引き延ばされてまっすぐとなり、βシートがより整列して SHG は強くなる。Fig. 18 の振る舞いは Fig. 19(a)-(c)の模式図であらわされる。すなわち、(a)まず牽引糸は両側から引っ張られている状態である。(b)次に2本のうち1本が破断する。(c)次に切れなかった方が引き延ばされて、その中のβシートが整列し、その部分の SHG が強くなる。βシートがそろると牽引糸は柔軟性を失い、引っ張りに対する強度は強くなる。その結果今度は他の個所が力に負けて、1本の断裂→展伸→SHG の増強のくりかえし、が起こると思われる。βシートのペプチドはタンパク質の種類によって2通りあり、N末端(アミノ基)C末端(カルボキシル基)の方向が、互い違いになっている場合とそろっている場合がある⁵⁶⁾。牽引線の場合、SHG が強いことを考えると、そろっていて空間反転対称性が破れている場合ではないかと想像している。

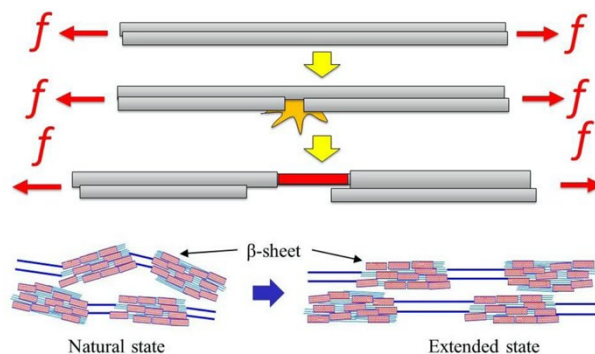


Fig. 19 (a) Dragline is pulled from both sides. (b) One of the two lines is broken. (c) Remaining one is elongated, the β -sheets in it are aligned, and the SHG in that part becomes stronger. (d) Effect of mechanical strain on the structure of a dragline. The natural state is less ordered. The stretched state is highly aligned.

6. 終わりに

本稿では、材料の内部の空間反転対称性の破れた部分のみを、SHG, SFG を用いて選択的にイメージ観察したり分光学的に解析したりする例を紹介した。ここで紹介した方法は万能の分析法ではなく、物性の一面を調べているにすぎず、他の方法との組み合わせで、材料の色々な新たな性質を明らかにすることが期待される。今後携帯可能な装置などの開発により、フィールドでの生物の観察や、非平衡な現象が進行中の材料の観察などに役立つのではないかと考えている。

謝辞

私の恩師であり北陸先端大学元学長の潮田資勝先生、多くのアドバイスをいただいたサウサンプトン大学教授の Harvey N. Rutt 先生、同僚としてお世話になった現石川高専教授の佐野陽之先生、現セイコーエプソンの田中英樹博士、現防衛大准教授の宮内良広先生、Khuat Thi Thu Hien 博士、多くの大学院生たちには、実験や議論を通じて大変お世話になり、誠に感謝しております。文部科学省、日本学術振興会、科学技術振興機構には多くの財政的支援をいただきました。ここに感謝をいたします。

参考文献

- 1) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, (Wiley, 1986).
- 2) 榎田孝司：光物性物理学, (朝倉書店, 1991) p. 44.
- 3) M. A. Belkin, T. A. Kulakov, K. -H. Ernst, L. Yan, and Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 4474.
- 4) J. E. Sipe, D. J. Moss and H. M. van Driel: *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 1129.
- 5) P. Guyot-Sionnest, W. Chen and Y. R. Shen: *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8254.
- 6) 中島信一：レーザー研究, **27** (1999) 856.
- 7) M. Omote, H. Kitaoka, E. Kobayashi, O. Suzuki, K. Aratake, H. Sano, G. Mizutani, W. Wolf, and R. Podlucky: *J. Phys. Cond. Mat.*, **17** (2005) S175.
- 8) Y. Zhao, H. T. T. Khuat, G. Mizutani, and H. N. Rutt: *Appl. Phys. B*, **123** (2017) 188.
- 9) H. C. Hieu, H. Li, Y. Miyauchi, G. Mizutani, N. Fujita, Y. Nakamura: *Biomolecul. Spectrosc.*, **138** (2015) 834.
- 10) Y. Miyauchi, H. Sano, J. Okada, H. Yamashita, and G. Mizutani: *Surf. Sci.*, **603** (2009) 2972.
- 11) H. C. Hieu, N. A. Tuan, H. Li, Y. Miyauchi, G. Mizutani: *Appl. Spectrosc.*, **65** (2011)1254.
- 12) 清野学: 酸化チタン-物性と応用技術-(第二版), (技法堂出版,2017).
- 13) S. Nakamura, K. Matsuda, T. Wakasugi, E. Kobayashi, G. Mizutani, S. Ushioda, T. Sekiya, and S. Kurita: *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 862.
- 14) G. Mizutani, N. Ishibashi, S. Nakamura, T. Sekiya, and S. Kurita: *Int. J. Mod. Phys. B*, **15** (2001) 3873.
- 15) G. Mizutani, J. Kameya, N. Ishibashi, S. Tanaka, T. Sekiya, and S. Kurita: *Recent Res. Devel. Optics*, **3** (2003) 649.
- 16) T. Yamauchi, Y. Sonoda, K. Sakamoto, S. Ushioda, H. Sano, J. Sakai, and G. Mizutani: *Surf. Sci.*, **363** (1996) 385.
- 17) M. E. Haque, D. Kobayashi, Y. Tomatsu, K. T. T. Hien, G. Mizutani, M. M. Rahman, and H. N. Rutt: *AIP Advances*, **7** (2017) 125011.
- 18) H. Takahashi, R. Watanabe, Y. Miyauchi, and G. Mizutani: *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 154704.
- 19) 生井勝康, 松岡修: 表面科学, **28** (2007) 548.
- 20) Y. Nakato, A. Tsumura, and H. Tsubomura: *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 2402.
- 21) H. Takahashi, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 045447.
- 22) T. Kitahara, A. Sugawara, H. Sano, and G. Mizutani: *Appl. Surf. Sci.*, **219** (2003) 271.
- 23) T. Kitahara, A. Sugawara, H. Sano, and G. Mizutani: *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 5002.
- 24) Y. Ogata and G. Mizutani: *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 093107.
- 25) Y. Ogata, N. A. Tuan, S. Takase and G. Mizutani: *J. Surf. Anal.*, **17** (2010) 252.
- 26) Y. Ogata, N. A. Tuan, Y. Miyauchi, and G. Mizutani: *J. Appl. Phys.*, **110** (2011) 044301.
- 27) Md. A. Sattar, H. T. T. Khuat, Y. Miyauchi, G. Mizutani, H. N. Rutt: *Surf. Sci.*, **728** (2023) 122194.
- 28) B. G. Koehler, C. H. Mak, D. A. Arthur, P. A. Coon, S. M. George: *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 1709.
- 29) G. A. Reider, U. Hofer, T. F. Heinz: *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 4080.
- 30) Y. Morita, K. Miki, H. Tokumoto: *Surf. Sci.*, **325** (1995) 21.
- 31) G. Mizutani, Z. Yong, K. T. T. Hien, H. N. Rutt: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **18** (2020)180.
- 32) A. Kawasuso, M. Yoshikawa, K. Kojima, S. Okada, A. Ichimiya: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 2102.
- 33) K. T. T. Hien, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **8** (2010) 89.
- 34) K. T. T. Hien, Y. Miyauchi and G. Mizutani, *Surf. Interf. Anal.*, **42** (2010) 1671.
- 35) 中西八郎: 日本結晶成長学会誌, **16** (1989) 17.
- 36) 林昭男, 佐藤壽彌, 宮田清蔵: 膜 (MEMBRANE), **17** (1992) 311.
- 37) M. S. Ullah, S. Asai, Y. Inomata, K. T. T. Hien, and G. Mizutani, Y. Murakami and T. Okada: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **15** (2017) 7.
- 38) N. T. Trinh, Y. Sheng, S. Asakura, K. T. T. Hien, G. Mizutani, Y. Murakami, T. Okada: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **18** (2020) 175.
- 39) T. T. Nguyen, H. T. T. Khuat, S. Asakura, G. Mizutani, Y. Murakami, T. Okada: *J. Chem. Phys.*, **155** (2021) 084702.
- 40) A. B. El Basaty, Y. Miyauchi, G. Mizutani, T. Matsushima, and H. Murata: *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 193302.
- 41) G. Mizutani, Y. Sonoda, H. Sano, M. Sakamoto, T. Takahashi, and S. Ushioda: *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 824.
- 42) Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani: *J. Opt. Soc. Am. A*, **23** (2006)1687.
- 43) T. A. Waigh, I. Hopkinson, A. M. Donald, M. F. Butler, F. Heidelbach, and C. Riekel: *Macromolecules*, **30** (1997) 3813.

- 44) T. R. R. McDonald and C. A. Beevers: *Acta Cryst.*, **5** (1952) 654.
- 45) F. Takusagawa and R. A. Jacobson: *Acta Cryst. B*, **34** (1978) 213.
- 46) T. Steiner and G. Koellner: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 5122.
- 47) H. Li, Y. Miyauchi, N. A. Tuan, G. Mizutani, M. Koyano: *J. Biomat. Nanobiotech.*, **3** (2012) 286.
- 48) A. L. Barnette, L. C. Bradley, B. D. Veres, E. P. Schreiner, Y. B. Park, J. Park, S. Park, and S. H. Kim: *Biomacromolecules*, **12** (2011) 2434.
- 49) Y. Zhao, Y. Li, H. T. T. Khuat, G. Mizutani, and H. N. Rutt: *Surf. Interface Anal.*, **51** (2019) 56.
- 50) I. Freund and M. Deutsch: *Opt. Lett.*, **11** (1986) 94.
- 51) Y. Han, V. Raghunathan, R. Feng, H. Maekawa, C. Chung, Y. Feng, E. O. Potma, and N. Ge: *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 6149.
- 52) W. Kouyama, A. Ogawa, H. Li, Y. Miyauchi, G. Mizutani, and H. Sano: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **12** (2014) 259.
- 53) 馬越淳, 馬越芳子, 秦珠子: *繊維と工業*, **53** (1997) 202.
- 54) C. Y. Hayashi and R. V. Lewis: *J. Mol. Biol.*, **275** (1998) 773.
- 55) Y. Zhao, L. Liang, Y. Li, K. T. T. Hien, G. Mizutani, H. N. Rutt: *Spectrochimica Acta Part A*, **263** (2021) 120161.
- 56) D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt: *Fundamentals of biochemistry : life at the molecular level*, 2nd ed. (Wiley, 2006).

(2023年5月12日受理)