

Title	二次の非線形光学像で観察する固体表面と植物
Author(s)	宮内, 良広; 佐野, 陽之; 水谷, 五郎
Citation	Journal of Surface Analysis, 15(1): 2-15
Issue Date	2008-07
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8551
Rights	Copyright (C) 2008 表面分析研究会. 宮内 良広, 佐野 陽之, 水谷 五郎, Journal of Surface Analysis, 15(1), 2008, 2-15.
Description	

解説

二次の非線形光学像で観察する固体表面と植物

宮内 良広, 佐野 陽之, 水谷 五郎*
北陸先端科学技術大学院大学, マテリアルサイエンス研究科
〒923-1292 石川県能美市旭台1-1
科学技術振興機構, 戦略的創造研究推進事業
〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 川口センタービル
*mizutani@jaist.ac.jp

(2008年7月14日受理; 2008年7月22日掲載決定)

固体中や生体中の非対称構造の分析法として, 光第二高調波 (SH) 及び光和周波 (SF) 顕微鏡を開発した. 本稿では, SH, SF 顕微鏡を用いた最近のいくつかの研究例について紹介する. SH 顕微鏡による Pt 単結晶上の CO の酸化の分布像, 多層金属膜の仕事関数を反映していると思われる像, Ag の回折格子の像, 砒素イオン打ち込みを行った Si 基板の電子状態の分布像, レーザーパルスによる水素終端 Si 表面からの水素脱離の空間分布像, について述べる. また, 水草中のデンプン粒子の SH および SF 像による非破壊化学分析について説明する. これらの観察より, SH 及び SF 顕微鏡によって媒質中または媒質表面の非対称な構造の分布の観測が可能であることを実証する.

Solid State Surfaces and Plants Observed by Second-Order Nonlinear Optical Microscopies

Yoshihiro Miyauchi, Haruyuki Sano, and Goro Mizutani*
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology
1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292
Japan Science and Technology Corporation, Core Research for Evolutional Science and Technology
Kawaguchi Central Building, 4-1-8 Honmachi, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan
*mizutani@jaist.ac.jp

(Received: July 14, 2008; Accepted: July 22, 2008)

We have developed optical second harmonic (SH) and sum frequency (SF) microscopies as probes of non-centrosymmetric structures in solid state materials. In this paper, recent several studies performed by the SH and SF microscopies are presented. The oxidation of carbon monoxide on the Pt surface, a multi-stack film of two metal species, the electric field near a silver grating, the spatial distribution of electronic states of an arsenic ion implanted Si(111), the hydrogen desorption by laser pulses from a hydrogen terminated Si surface have been investigated by the SH microscopy. Nondestructive chemical analysis of starch granules in a water plant have been performed by the SH and SF microscopies. The distribution of asymmetric species is demonstrated to be mapped by the SH and SF microscopies.

1. はじめに

光学応答が入射光電場に比例しない時、その応答を非線形光学応答と言う。非線形光学応答の起源にはいろいろなものが考えられる。

物質に光が入射し、構成分子の電子軌道中の電子雲がその振動電場に応答して移動したとする。電場が弱い場合にはこの電子雲の移動距離は短く、その距離は電場の強さに比例している。電場が強くなって移動距離が大きくなり、例えば電子がこれ以上移動できない分子の端まで到達したとする。すると電子は動きにくくなり、その動きが飽和する。このような場合、電子によってできる分極の大きさはもはや入射電場に比例せず、非線形な応答となる。

あるいは1つの光子によって励起状態ができ、それが2つめの光子で更に励起されて別の励起状態に遷移することもある。このような場合は、最終的な励起状態のできる確率は、入射光強度の二乗に比例する。これも非線形光学効果である。

媒質に誘導される分極が入射電場に比例しない場合、入射電場で分極をテラー展開して次のように表わすことができる。

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 (\vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) + \dots) \quad (1)$$

この右辺第二項は二次の非線形光学効果と呼ばれる。式(1)内の \cdot または $:$ はそれぞれ2階および3階のテンソルとベクトルの間の成分の積和を表し、成分で表現すると、

$$[\vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)]_i \equiv \sum_{j=x,y,z} \chi_{ij}^{(1)} E_j$$

および

$$[\vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}(\vec{r}, t)]_i \equiv \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

と書かれる。比例係数 $\vec{\chi}^{(1)}$ および $\vec{\chi}^{(2)}$ を二次の非線形感受率と呼ぶ。私たちはこの二次の非線形光学効果を用いた顕微鏡法を開発してきた。この $\vec{E}(\vec{r}, t)$ に

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{10} \exp(-i\omega_1 t) + \vec{E}_{20} \exp(-i\omega_2 t) \quad (2)$$

を代入すれば、式(1)の右辺は

$$\begin{aligned} \epsilon_0 [& \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}_{10} \vec{E}_{10} \exp(-i2\omega_1 t) \\ & + 2\vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}_{10} \vec{E}_{20} \exp\{-i(\omega_1 + \omega_2)t\} e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ & + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}_{20} \vec{E}_{20} \exp(-i2\omega_2 t)] \end{aligned} \quad (3)$$

となって、 $2\omega_1, 2\omega_2$ の周波数を持つ第1項および第3

項が光第二高調波発生 (Optical Second Harmonic Generation: SHG) の、 $\omega_1 + \omega_2$ の周波数を持つ第2項が光和周波発生 (Optical Sum Frequency Generation: SFG) の源となる。

本稿では表面分析研究会第30回研究会(軽井沢プリンスホテル, 2007年6月18日)にて、これらの二次の非線形光学効果を用いた顕微鏡法について私たちが講演した内容に基づき、質問が出た部分を補強して、これらの顕微鏡で何が見えるのか、ということについて解説する。このテーマについては過去にも解説を書く機会があり[1]、それらとの話題の重複もあるが、最近新たに得られたデータも本稿で紹介する。このツールで見えるサイエンスを深める観点から言うと、表面系だけではなく他の系の観察像の解釈も重要になる。そこでここでは植物を観察した例についても述べる。

最初に光の倍音発生すなわち SHG の原理やその利用上の意義について述べる。次に興味深いいろいろな応用例を紹介して SH 顕微鏡法の性能を確かめる。次に光和周波 (SF) 顕微鏡への発展について述べる。

SHG や SFG はあまり一般の研究者には馴染みのない現象であるので、顕微像の物理的意味づけは必ずしも自明ではない。その理由で、私たちは一点測定分光分析も行っているが、それは別の解説にゆずる[2]。

2. 光第二高調波光の発生原理と SH 顕微鏡

2.1. SHG の原理

SHG とは電磁気学的には式(3)の第1, 3項で説明したように、 ω の周波数の光を物質に照射し 2ω の光が発生する現象である。入射光の二乗に比例して発生するので、尖頭値の高いパルスレーザー光などによって効率よく発生する。この現象を古典的に記述するのであれば、例えば Fig. 1(a)のようなバナナ形の分子があったとし、分子の中の電子を上下に1回ゆすると左右には2回ゆれ、それがアンテナとして光を放出する現象となる。例えばこのバナナがまっすぐだと、2倍の周波数は発生しない。すなわち反転中心のある形状の分子からはSH光は発生しない。

一方量子力学的には、SHG は2つの光子が媒質に同時に吸収されその合計のエネルギーの1つの光子が発生する現象で、中間状態の共鳴より電子準位の分光測定ができる[Fig. 1(b)]. 以上の特徴により、SHG は表面や非対称な分子などの電子状態の分光ツールとして使うことができる。

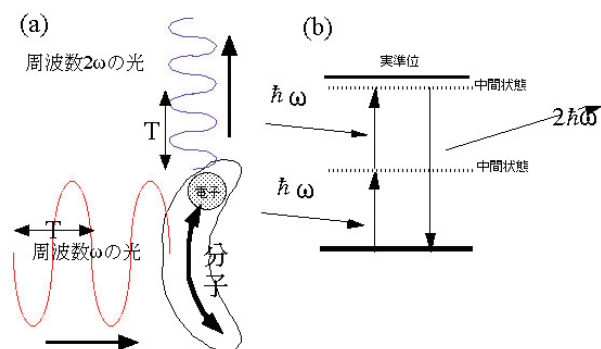


Fig. 1. (a) Classical model of optical second harmonic generation from a banana-shaped molecule.(b) Quantum mechanical model of optical second harmonic generation.

SHG のこの特徴を漫画で説明する。Fig. 2(a)左のような中心対称性があるマーク（ここではトランプのダイヤモンド）で模した分子にレーザー光を照射しても、このような反転対称性のある分子からは光の倍音は発生しない。ところが右のような形のマーク（ハート）で模した分子（さきほどはバナナの形のものを例として挙げた）があると、そこからは光の倍音が発生する。

そこで例えば、トランプの4つのマークのような対称性を持つ分子が Fig. 2(b)のように混合して分布していると考えよう。線形の光学顕微鏡で見ても Fig. 2(b)のようにさっと見ただけでは分子間の区別はむずかしい。しかし、レーザー光をあてて倍の周波数の光で見ると中心対称性のない分子のみが選択されて Fig. 2(c)のような像が見えることが期待される。このように SHG による顕微鏡は、物質の対称性に敏感な選択的な観測ができる顕微鏡である。

また、中心対称性のある分子が Fig. 3(a)のように集まっている場合は、線形の光学顕微鏡でも、また光の倍音で見てもマクロな構造は何も見えない。しかし、この集まりを途中で切断し光の倍音でみた場合には、境界の分子だけ中心対称性が崩れ、選択的に見えることになる[Fig. 3(b)]。興味深いところは、バルクの分子は依然として見えないので、表面だけが選択的に見えることである。もう1つの面白いところは、中央の表面ステップのところは、他の表面原子とまた対称性が違うので、これだけを選択的に見ることもできるところである。

電子状態、特にバンドギャップは固体の色を決めるので、SHG によれば固体の表面第一層の原子の色が見える、と言う事ができる。非対称な形のものの選択的観測は、液晶などでも行われている[3]。また

他にもこの方法の特徴として、Fig. 1(a)左の例のように、押した方向とは違う方向の電子の運動が見えるので、電子の動きに関して他の分光法で見るとは異った性質が非線形感受率に現れる。さらに、光子のみが関わる多光子過程なので、理論計算との厳密な比較が可能である。

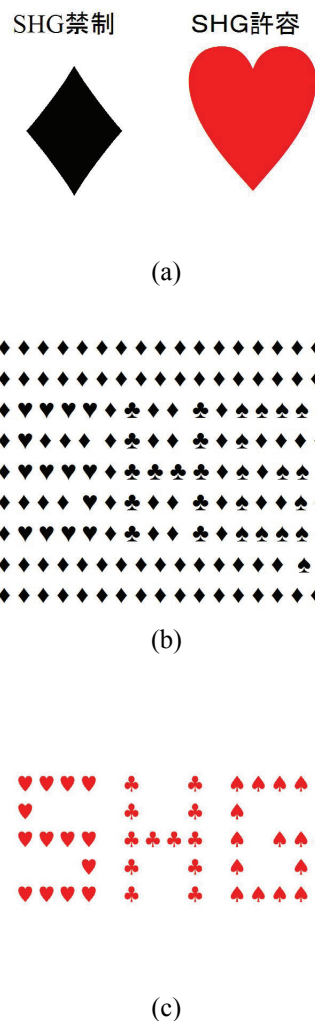


Fig. 2. Playing card symbols of "diamond" and "heart", modeling centrosymmetric and non-centrosymmetric molecules, respectively. (b) Linear optical image and (c) optical second harmonic image of a sample composed of the four types of molecules modeled by the four playing card symbols.

私たちが 1995 年頃に表面の二次の非線形光学効果の研究を始めたころ、表面 SHG そのものの観測はすでにあつたが、この手法の特質の詳しい確認と利用はほとんどメスの入っていないままであつた。そのころの表面は、まだ表面がよく規定できなかった頃の「悪魔が作った性悪もの[4]」というイメージが

残っており、しかもそれを再現性の悪い非線形効果で見るということは、敬遠されていたのかも知れない。しかし現在、真空技術と光源技術の発展によりこれらは容易に研究できるようになった。

二次の非線形顕微像で特に面白いのは、Figs. 2, 3の非対称な部分の選択性に代表される非線形現象の選択能力で、ものの一部が強調して見えるところである。このことはピカソの絵の表現法に類している。ピカソの絵は対象の一部を誇張し非線形に描いていて面白いが、これが意外にもわれわれの感性に訴える。非線形の顕微鏡の像も私たちのサイエンスの感性に訴えてくれれば良いと期待する。

なお、式(1)以下および Figs. 1-3 の議論から生ずる対称性に関する選択則は、実は光と物質の相互作用に関して電気双極子相互作用のみを考えた場合のものである。高次の相互作用を考えると、弱いながら中心対称性のある構造でも二次の非線形光学効果が観測される。この議論については成書に譲る[5]。

2.2. 金属表面現象や構造の SH 像

それではまず、SH 顕微鏡法を用いて得た興味深い像について述べる。

私たちは、3つのタイプの SHG の顕微鏡を構築した。1つめは、1点測定の場合で試料をラスタースキャン



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Crystal composed of centrosymmetric molecules modeled by the diamond symbol and (b) the image of the same crystal cut down by an oblique angle and seen with a second harmonic microscope.

するタイプ。2つめは、市販の顕微光学系の試料台に横からレーザー光を入れて、散乱または反射 SHG を二次元検出器で観察するタイプ。3つめは、長距離顕微鏡 (Quester QM-1) の光学系を用いるタイプで、これを用いると遠くから試料を観察でき、真空槽中の試料の観察が容易にできる。

最後のタイプの観測配置をFig. 4に示した。光源は光パラメトリック発生器/増幅器 (OPG/OPA: optical parametric generator/ optical parametric amplifier) と呼ばれ、Nd:YAGレーザーからの 3.50 eV (355 nm) の励起光子が2つの低エネルギーの光子に分裂することを誘導する装置で、単色性のよい (スペクトル幅 6 cm^{-1} 程度) 光を 420 nm~2000 nm (710 nm周辺の数 10 nmの範囲を除く) の範囲で得ることができる。この光源から出た光を真空中の試料に照射し、反射光に混じって発生する光第二高調波を長距離顕微鏡で集光する。長距離顕微鏡の中では、バンドパスフィルター (BPF) で光第二高調波のみを通過させ、イメージ増強をした CCD カメラで像を記録する。Nd:YAGレーザーからの光パルスでトリガーをとり、像信号を蓄積する。

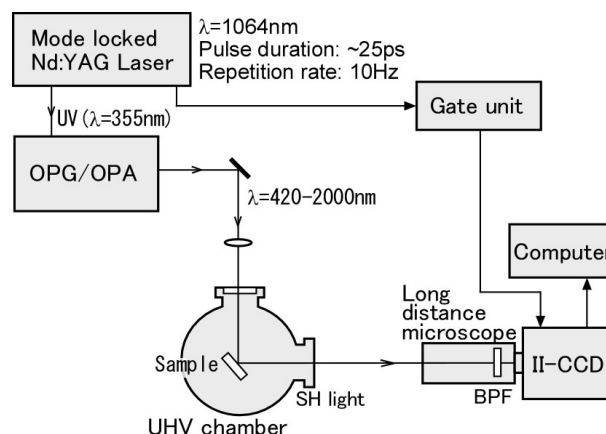


Fig. 4. Optical second harmonic microscopy system combined with an ultra-high vacuum chamber.

Fig. 5 は、超高真空中で用意した単結晶白金(110)面上で起きた一酸化炭素の酸化現象をモニターしたものである[6]。この現象は排気ガスの無害化に用いられる白金触媒の上で起こっている現象である。

Fig. 5(a)の像の左から3分の2の領域で清浄なPt表面のSH像が見える。黒点がSH光子である。ここで、一酸化炭素と酸素を流し表面上で酸化反応を起こすと、Fig. 5(b)のように試料の一部分からSHGが強く観測された。Pt上のCOの酸化は不均一に進行することが報告されており[7]、Fig. 5(b)の像はその際の

COの吸着の空間分布を反映している[8]と考えられる。観測には光子エネルギー2.33 eVで時間幅 30 ps のパルスレーザー光を用いたが、試料にダメージが入らない程度の強度 ($1.4 \text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{pulse}$) ではシグナルが弱く、1画面の測定に数時間を要した。この時間分解能の悪さの故にこれ以上詳しいことはわからなかったが、これが初めての超高真空中での二次元SH像であった。

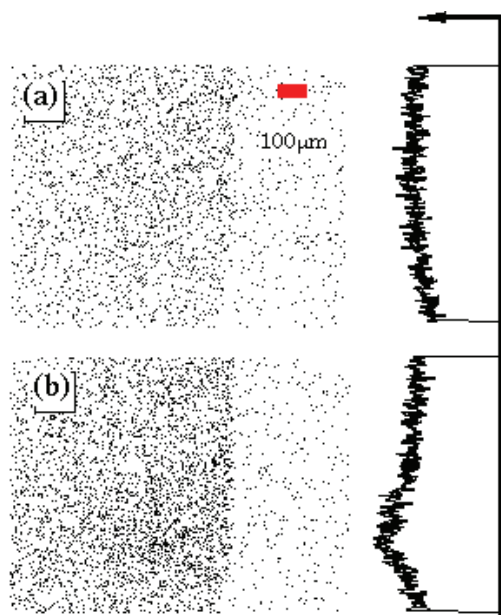


Fig. 5. (a) Optical second harmonic image of a Pt surface in an ultra-high vacuum. The dark spots are photons. The image of the clean Pt surface is seen in the left part of the panel. (b) Optical second harmonic image of a Pt surface exposed to oxygen and CO gases at room temperature. The profiles of the SH intensity in the two images are shown on the right hand side [6].

さて、同じ金属でも物理的にちょっと不思議な像を得た場合があった。Fig. 6はAuとAgの半円形の膜を中央だけ重ねてガラス板上に円形に蒸着し、ガラス側からSH顕微鏡で観察したものである。基本光の光子エネルギーは1.17 eVである。中央の二層膜部分と左側のAu膜部分はどちらもガラスにAu膜が接しているにもかかわらず、SH光強度が違っている。Auの膜厚は80 nmであり、中央二層膜中のAu/Ag界面で発生した 2ω の周波数の光がガラス側まで到達するとは考えにくい状況である。SH光は対称性の崩れた界面からのみ発生するので、中央の二層膜から観測されたSH光はガラス/Au界面のみで発生しているとしか考えられない。それにもかかわらず、中央の二層膜と左側のAu一層膜との強度が異なっていることは不思議である。蒸着時の基板温

度は室温であるので、Ag原子が80 nmのAu膜中を拡散してガラス/Au界面まで到達しているとも考えにくい。

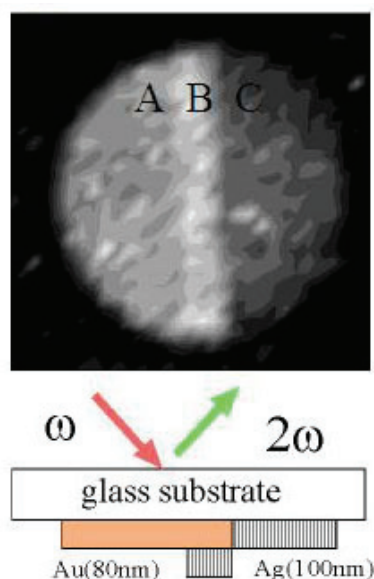


Fig. 6. Optical second harmonic image of semicircular Au and Ag films deposited on a glass substrate with a part of the films overlapped. The image was taken from the glass side.

このA, Bの領域のSH光強度のコントラストの解釈は難しい。現在までに検討したことを述べる。金属の薄膜の非線形効果に寄与している効果として、表面または界面プラズモンポラリトンによる入射電磁波の増強効果が考えられる。表面プラズモンポラリトンは、その \mathbf{k} ベクトルが空気中のそれより大きいことにより、光により平滑金属膜中での直接励起ができず、通例カップリングプリズムを光学的に接続して励起する。プリズムを用いないFig. 6のような配置で表面プラズモンが励起されたとしたら、ガラス/金属界面の界面粗さの周期成分から運動量を得ることによる \mathbf{k} ベクトルの非保存による結果である[9].

しかし、Fig. 6の観測で用いたガラス板は光学的に平滑なもので、表面プラズモンの励起は考えにくい。Boydらによれば[10]、表面粗さによる増強効果が起きているときは、AgからのSHGがAuからのSHGより強く、そうでない場合はその逆であると報告されている。Fig. 6ではそれが後者の関係になっている。従って、Fig. 6の状況ではガラス/金属界面の界面プラズモンの励起によるSHGの増強効果は無視できると考えられる。

このSHGのコントラストの起源を考えるために

いくつかの試料作成と実験を行った[11]. その結果、
 1) Au と Ag の蒸着の順番を逆にすると、二層膜からの SH 光強度は Ag 膜のそれよりも弱くなった。
 2) Au 膜の厚さを 200 nm より厚くすると二層膜部分の SH 光の増強はなくなった. 光学顕微鏡で観察すると、Au 膜に存在する無数のピンホールがおよそ 200 nm 以上で消えることがわかった. 二層膜における SH 光強度の変化とピンホールの数密度は相関すると考えられる。
 3) 二層膜からの SHG の増強や減少は、2 種の金属の板間に電解質をはさんで起電力を測定した場合の符号と相関した. すなわち、負電位になるような電極側の金属を上にして SH 応答を測ると、シグナルは二層部分で増強し、正電位になるような場合は減少した. この相関は Ag/Au, Au/Ag, Ag/Cu, Ag/Al (最初の金属が SHG 観測側) について確認した.

以上の事実を考えて、Fig. 6 の二層膜の SH 光強度の増強の起源は、二種の金属の接触電位差によるガラス/Au 界面における電荷の蓄積であると考えている. 膜のピンホール密度との相関は、膜間の電気容量の変化によって理解できる. すなわち膜のピンホールが多いほど、Ag 膜から Au 膜へ貫くことのできる電気力線の本数が増加し、その電気力線の出発点と終点に存在する正負のペアの電荷の量が増える、すなわち膜としては電気容量が増える. 金属界面からの SHG は自由電子の振動が起源であるから、これにより SHG が増強する.

Fig. 6 の SH 顕微像は金属上に蓄まる自由電子の量の空間分布を反映している. 金属の電荷密度は仕事関数により変化するので、この像は膜の上面の仕事関数の分布を反映しているとも言える. しかし、この現象の定量的な説明は難しく、その理解のためには更なる研究が必要である.

金属の微細構造の SH 像に於ても、興味深い像を見ることができた. 試料は銀の回折格子である. 銀の微細構造の光学的性質はその表面でのプラズモンの励起に関連して興味もたれ、回折格子の溝の頂上のような尖ったところでは、局所的な電場がプラズモンにより増強されて光学効果が強く観察されると言われている[9]. いわば避雷針に雷が落ちるような効果である. ところがこの様子を実空間で観察した例は筆者の知る限りではなかった. SH 顕微鏡でこれを見れば局所電場の強度が非線形に強調されて見えるはずであり、この現象の理解が深まる情報が得られることを我々は期待した. そこで私達の SH 顕

微鏡でこれを見てみた[11].

試料はピッチ 5 μm 、深さ 1 μm のブレード付きホログラフィック回折格子に Ag を 100 nm 蒸着したものである. Fig. 7 は SH 顕微鏡で観察した回折格子の像である. 基本光の光子エネルギーは 1.17 eV である. 入射偏光は格子の溝線に垂直である. 溝に応じた筋が観察されている.

Fig. 8(a)は回折格子の溝線に垂直な、(b)は溝線に平行な電場偏光を持つ基本光に対する、SH 光強度のプロファイルである. 横軸は試料上の位置であるが、位置の校正は回折格子に傷をつけて原子間力顕微鏡

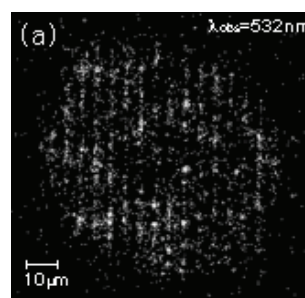


Fig. 7. Optical second harmonic image of a blazed holographic grating covered with a Ag film of 100nm thickness. The pitch and the depth of the grooves are 5 μm and 1 μm , respectively. The polarization of the incident wave is perpendicular to the groove lines.

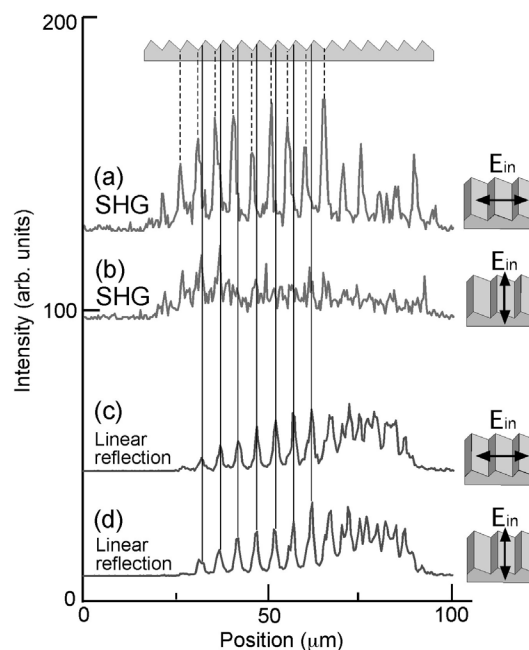


Fig. 8. Profiles of the SH intensity from a Ag grating illuminated by a fundamental light polarized (a) perpendicular and (b) parallel to the groove lines, and linear profiles of the same grating illuminated by light polarized (c) perpendicular and (d) parallel to the groove lines.

による像と光学像を比較することにより行った. Fig. 8(c), (d) は 2.33 eV の連続光に対する線形光学像のプロファイルで, 光の偏光は(a), (b)と同様である. Fig. 8(a), (b)の SH 光強度のプロファイルをよく見ると, SHG の極大は回折格子の溝の底に相当している. 線形シグナルのピークは Fig. 8(c), (d)に於いて溝の中腹に観測されている.

線形シグナルのピークが溝の中腹に観測される理由の1つとしてフレネル因子がこの場所で大きいことが考えられる. フレネル因子とは入射光が媒質に侵入する効率と, 媒質内で発生した分極が媒質外に電磁波を発生する効率を総称したものである[12]. 回折格子付近の光の分布は幾何光学的な波の進行と回折現象の組み合わせで決まるが, Fig. 8(c), (d)で溝の中腹でシグナルが強いということは, この点を経由する光波を記述するフレネル因子が大きいことが考えられる.

一方 SH 光発生効率も, 外部励起電場の侵入効率と SH 分極からの電磁波の発生効率, すなわち界面に於けるフレネル因子の積に比例する. しかし, Fig. 8(a), (b)において SH 光強度のピークが溝の底に位置するという結果は, 線形強度プロファイル(c), (d)と対応していないことから, フレネル因子の効果では説明できない. SH 光分布は単純な幾何光学的な効果で決まっているわけではないことがわかる.

溝の深い回折格子に入射した電場の局所場は溝の底において強くなることが理論的に予想できる[13-15]が, 我々の試料のような浅い格子で局所電場が底で強くなったことは予想外の結果であり, その理由は未だ不明である. この研究は 2002 年に行ったが, 最近ではナノ構造近傍の局所電場を直接計算できる手法が急速に発達しつつある[16]なので, そのような計算により理解されるであろうと願っている.

2.3. 半導体構造の SH 像

金属だけでなく, 半導体も興味深いSH光強度像を与えることがわかった. ここではAsドーピングした半導体がSH顕微鏡でどの様に見えるかを検討した. 加速電圧 40 kVでドーピング濃度 10^{17} cm^{-2} という極端に大きな濃度で, 砒素が金属状態になっているような例である[17].

SH 光の光子エネルギーが Si の基礎吸収端領域を含む $2\hbar\omega=1.96\sim 5.19 \text{ eV}$ で観測を行った. 光子エネルギーを掃引した SH 顕微鏡像は例が少ない. Fig. 9(a), (b)は特徴的な2つの光子エネルギー2.33, 4.43eV における SH 像, (c), (d)は線形な反射像である. それ

ぞれ左下の4分の1程度の矩形の領域が As をドーピングした領域である.

SH像 [Fig. 9(a), (b)] のコントラストが2つの光子エネルギーに対して逆転しているのに対し, 線形反射像 [(c), (d)] ではそうはなっていない. すなわち線形反射像では, $\hbar\omega=4.43 \text{ eV}$ [Fig. 9(d)]ではドーピング領域とノンドーピング領域の間のコントラストがあるが $\hbar\omega=2.33 \text{ eV}$ [Fig. 9(c)]ではそれが見られない. この結果は, この試料のSH像のコントラストが単に入射光やSH光の線形な反射率補正やSH電磁波の発生効率を記述するフレネル因子のみを反映したものではなく, 非線形光学応答の効率を表す非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の違いを主要な起源としていることを示している.

このSH光強度をSH光子エネルギーの関数としてプロットしたのがFig. 10である. ドーピング領域 (▲) では, 間接遷移の領域 ($\hbar\omega\sim 1.1 \text{ eV}$) でシグナルが強くなっている. これはAsの不純物準位の効果ではなく, Asの注入によるSi結晶自体の構造の乱れにより, この領域で実効的に直接遷移が許容になったことが理由であると思われる. ノンドーピング領域 (○) では, Siの間接吸収端の遷移強度が小さいので, 直接バンド端である E_2 ギャップで遷移が強くなっている. Siはもともと反転対称性のある結晶構造をしているが, 表面付近では酸化膜のストレスにより対称性が崩れておりSH光が発生する[18].

さて, Fig. 9(a)の注入領域の中央にとりわけ SHG の強い領域がある. ここで SHG が強い理由は, As 注入によるストレスで表面が剥離して薄板になって浮き, その薄板の裏面反射の影響で強い SH 光が出

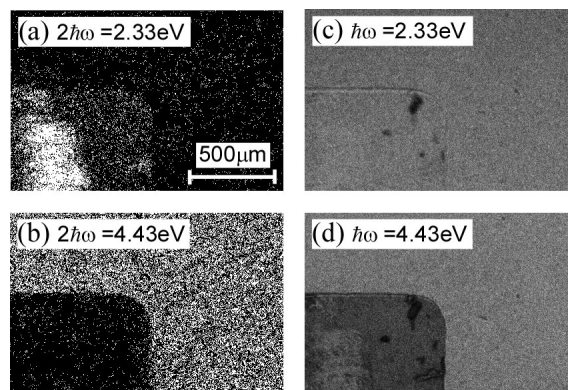


Fig. 9. Optical second harmonic image of Si(111) doped with As^+ of concentration 10^{17} cm^{-2} at the SH photon energy of (a) $2\hbar\omega=2.33 \text{ eV}$ and (b) 4.43 eV , and the linear image of the same sample at the photon energy of (c) $\hbar\omega=2.33 \text{ eV}$ and (d) 4.43 eV . The domain in the lower left part in each image is the doped area.

ているためと考えられる. このように意外な部分が強調されて見えるのが非線形顕微像の特徴であり, ピカソの絵を思わせるところである.

さて, レーザーパルス照射による吸着分子の脱離過程は, 絶縁体のレーザーアブレーションや半導体の光 CVD 技術などにとって重要な研究対象である. 光による吸着分子の脱離は多体問題なのでその確率は吸着分子や光強度の分布の関数である. したがってこの現象の理解のためには現象の分布と進行速度の関連を実験的に計測することが必要である. この観点の実験の第一歩として, 水素終端した Si(111)にレーザー光を照射した場合の水素脱離の空間分布を, SH 顕微鏡で評価することを試みた.

水素終端シリコン表面は Si(111)ウェハをフッ化アンモニウム溶液に浸すことによって作成し, その後直ちに超高真空チャンバー (ベース圧力 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa) 内に導入して用意した. この表面について赤外波数を横軸とした SF 光スペクトル (SFG の原理については次節で説明) を測定した結果, 2080 cm^{-1} の単一の Si-H 伸縮振動ピークのみが観測されたことから, 水素種はモノヒドライドであることを確認した. SHG 観測用の入射光は主に Nd:YAG レーザーの基本光 ($\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$) を用いた. 水素脱離は, Fig. 11(a) に模式的に示すようにレーザー光を試料表面上に部分的に照射することによって行った.

$\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$ における SH 像を Fig. 11(b)-(d) に示す. Fig. 11(b) は YAG レーザーの 3 倍波 (波長 355 nm , パルス幅 $\sim 30 \text{ ps}$) をマスクを通して照射し水素を脱離させた Si(111):H の SH 像であり, マスクパターンを反映して縞状に明るいイメージが見えている. Fig. 11(c), (d) は集光した YAG レーザーの基本光 (パルス

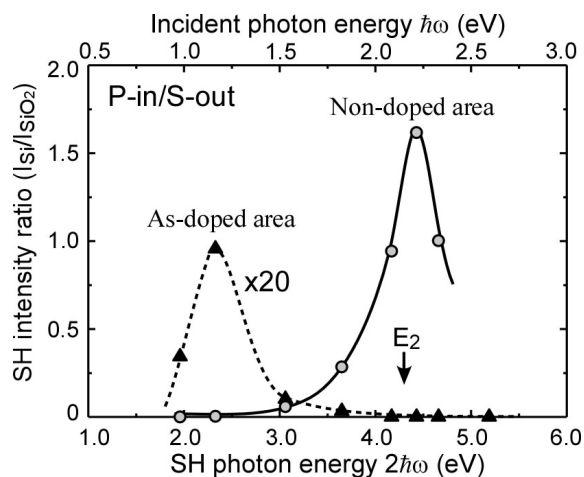


Fig. 10. Optical second harmonic intensity as a function of the SH photon energy for As⁺ doped and undoped Si(111). The doping concentration was 10^{17} cm^{-2} .

幅 $6 \mu\text{s}$) を表面上で走査することによって J 及び O の文字を描画した場合の SH 像である. いずれの SH 像もレーザー照射部分の SH 光強度が著しく増大し, 高いコントラストの像となった. これらの表面にガス分子を吸着させると SH 光はほぼ完全に消失するので, この SHG 増強は水素脱離に伴う表面電子状態の変化によるものであると言える. 水素終端シリコン表面から水素が脱離すると Si のダングリングボンドが発生する. このダングリングボンドに起因する表面準位がバンドギャップ内のフェルミ準位付近に形成され, この準位との共鳴による SHG 増強が起こったと考えられる[19].

次に光の照射面積を一定にして水素脱離のレーザー光パワー密度依存性を測定した. SHG の励起光子エネルギーとしては $\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$ を用いた. 水素脱離以外のダメージなどによる SHG の変化は, ガス吸着によりダングリングボンドを終端しても残る成分として除外した. レーザー光のパワー密度を変えながら水素脱離に対応する SH 像の観測を行った結果, Fig. 12 に示す SH 光強度 (水素脱離量) の入射光フルエンス依存性を得た. レーザー誘起熱脱離 (laser induced thermal desorption: LITD) では基板表面温度が一定値を超えると脱離が起こるため入射光強度に閾値が存在する. 一方, 別の脱離機構である光励起脱離 (photo-stimulated desorption: PSD) では 1 つ 1 つの光子が吸着子と表面の結合を直接切断するため,

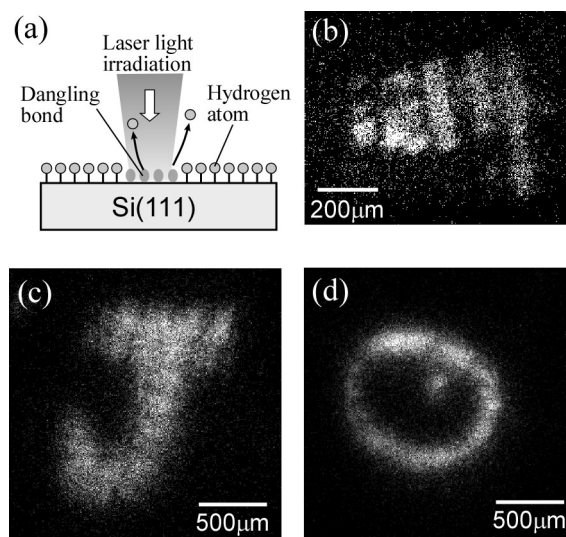


Fig. 11. (a) Schematic configuration of hydrogen desorption from Si(111):H by laser light irradiation. (b) Optical second harmonic image of a Si(111):H surface after hydrogen desorption by a laser beam with a striped mask pattern. SH intensity patterns of similar surfaces after hydrogen desorption by laser beams scanned in (c) J and (d) O patterns, respectively.

入射光強度の閾値が存在しない. Fig. 12 の水素脱離には約 40 mJ/cm^2 の閾値が見られるので, 本実験条件の紫外レーザー光励起による水素脱離の機構は LITD であると考えた[20].

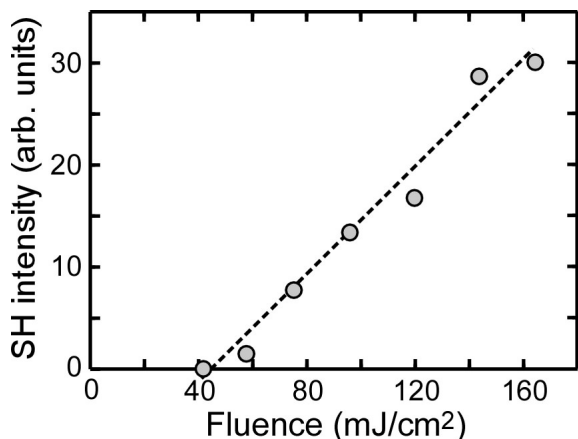


Fig. 12. SH intensity from Si(111):H as a function of the illuminating laser pulse energy of wavelength 355 nm and the pulse width of 30 ps.

3. 光和周波光の発生原理と SF 顕微鏡

3.1. SFG とは

次に, これらの技術を光の和周波 (SFG) 顕微鏡に発展させた研究について述べる. SFG というのは optical sum frequency generation の略である. 光学過程としては SHG と同じ 3 光子過程であるが, SHG では Fig. 13 左のように入射の 2 つの光子のエネルギーが同じであったのに対し, SFG は Fig. 13 右のようにそれらが違う. そして SFG の大きな特徴は, 1 つの光子エネルギーを物質の振動準位に共鳴させることにより振動分光ができることである[21]. SHG と同様に SFG でも, 表面界面や非対称な構造の媒質に対する選択性がある. しかも SFG には, 赤外吸収,

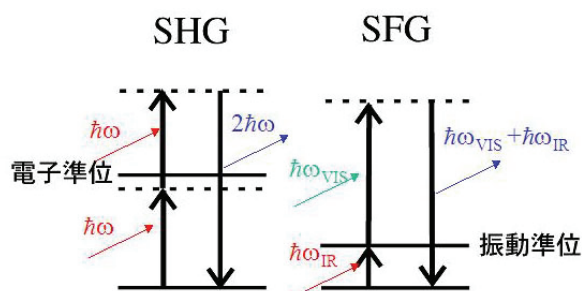


Fig. 13. Schematic diagram of the electronic transitions in optical second harmonic generation (SHG) and optical sum frequency generation (SFG). The solid lines represent real states and the dashed lines represent imaginary states.

ラマン散乱, 電子分光と同様に, 物質の振動スペクトル, すなわち指紋スペクトルによる物質の選択能力が加わる.

すなわち SF 顕微鏡には, Fig. 2(b)に示すようないろいろな形の分子が混じっている試料を見るとき, 反転中心がない分子のみを選択できるだけでなく, それらの分子種を区別できるという大きなメリットがある (Fig. 14). 私達がこの仕事を始めた時点での他の研究例は文献に譲る[22]が, 我々の仕事以前に例は 2~3 例しかなく, 試験的なものばかりであった. 私たちはこの手法をできるだけ利便性の高いものに発展させるため, ハードウェアの改良だけでなく, 意義の大きい観察例を集積することに努力している.

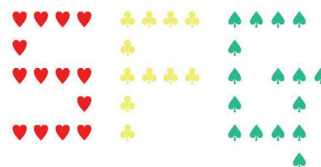


Fig. 14. Schematic SF image from a mixture of four shapes of molecules like that in Fig. 2 (b). Centrosymmetric molecules are invisible and non-centrosymmetric molecules have different resonances as a function of the infrared frequency.

3.2. 水生植物の SH 像と SF 像

我々は SF 顕微鏡の応用範囲を広げるために生物 (生体組織) の観察を初めて試みた. そのために段階を追い, まず興味ある試料について SH 顕微鏡で観察して二次の非線形光学効果が大きいかどうかを確認し, 次に SF 顕微鏡で観察するという順番で観察を行った. SF 顕微鏡の観測配置は, 基本的には SH 顕微鏡のそれ (Fig. 4) とあまり変わらない. ただし, 入射光としては 532 nm と赤外 OPG/OPA/DFG (OPT/OPA 出力と 1064 nm の差周波 difference frequency を出力するもの) により発生する $3 \mu\text{m}$ の二種類を入射させ, 二次元検出器の前の光学フィルターを SF 光の波長に適合したもの (以下の測定では中心波長 460 nm でバンド幅 10 nm のバンドパスフィルター) に変えた[22,23].

まず植物中のデンプン粒子が非常に強い SH 光を出すことを見出した[24]. 植物の観察は本誌の主要トピックである表面科学の範囲からは外れるが, SF 顕微鏡の特徴を生かした興味深い研究例として, この手法の発展にとっては不可欠な話題である.

観測対象の植物としては、池や湖等の淡水中の水草であるシャジクモを用いた。この植物は細胞が大きく、内部構造が観測しやすいという利点を持っている。また、細胞中の電気伝導などを測る標準試料としても確立している[25]。SH 像観察には落射型光学顕微鏡を用い、入射光としてはモードロック Nd:YAG レーザーの基本光 ($\hbar\omega=1.17$ eV) を用いた。

Fig. 15(a)は生きたシャジクモの水中での線形な光学顕微像である。中央左寄りの楕円体の器官は造卵器と呼ばれ、内部に大量のデンプンを蓄積している。右寄りの球形の器官は造精器と呼ばれる。この生きたシャジクモの SH 像を Fig. 15(b)に示す。造卵器のみが非常に明るく見え、他の部分(茎、造精器など)からは殆ど SH 光が出ていないことが分かる[23]。ヨウド澱粉反応により染色したシャジクモの線形光学顕微鏡写真と SH 像との比較から SH 顕微鏡によって植物中のデンプンが選択的に観測されることがわかっている[24]。無色透明のデンプンを観察する場合、ヨウド澱粉反応を利用した方法では植物試料をアルコール脱色した後ヨウ素染色する必要があるため、植物細胞はダメージを受けることになる。しかし、SH 顕微鏡を用いると(そして SF 顕微鏡でも)水中の生きた植物中のデンプンの分布を非破壊で観測できるので、光合成によるデンプンの合成、輸送、蓄積といった植物の重要な生体プロセスの研究にとって有利である。

次にデンプンのみが SH 顕微鏡で観測される理由について考察する。デンプンの構成単位である単糖 D-グルコピラノースは、対称中心を持たない構造をもった分子であるため SHG 許容である。この D-グ

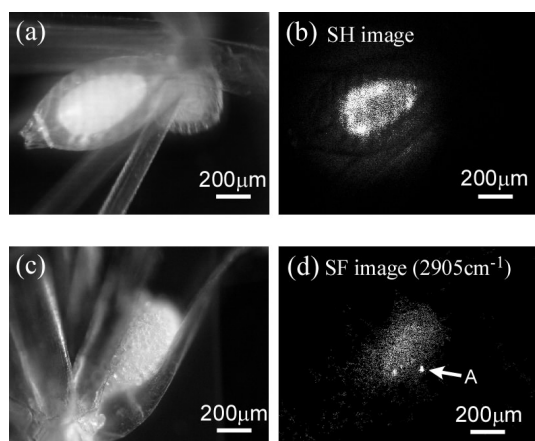


Fig. 15. (a) Microscopic image near an oogonium and an anteridium of a Chara fibrosa in water and (b) a SH image of the same sample. (c) and (d) Microscopic and SF image near an oogonium of a Chara fibrosa in air, respectively.

ルコピラノースが Fig. 16 に示すように樹形状に連なったのがデンプンである。この高次構造は秩序ある配列構造をもつことが知られている[26]。この高次構造が巨視的な非対称性をもつため、個々の D-グルコピラノースの SH 分極が同じ方向に配向し巨視的分極が大きくなって、強い SH 光が発生する。

一方、植物中の他の物質の多くは、その構成単位が SHG 許容であるとしても、ランダムに配向しているため、微視的な SH 分極もランダムに配向し、全体として弱い散乱 SH 光のみしか発生しない。

次に SF 顕微鏡によりシャジクモの造卵器付近を観察した。Fig. 15(c)は、空気中に置いたシャジクモの造卵器付近の線形光学顕微像であり、Fig. 15(d)は入射赤外光が CH 伸縮振動に共鳴した 2905cm^{-1} の時の SF 像である。SF 像は SH 像と同様に造卵器内のみが明るくなっている。また Fig. 15(d) の点 A などの様に SF 光強度の強いスポットが幾つか見られる。

入射赤外光の波長を変えることにより、 $2750\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の振動領域の SF 像を観察した。その SF 像からの造卵器を含む四角形の領域の積算強度を数値化し、SF 光強度の波数依存性 (SF スペクトル) を求めた結果を Fig. 17(a) に示す。この C-H 振動共鳴付近の測定の際 SF 光の波長の変化は少ないので、バンドパスフィルターは中心波長 460nm バンド幅 10nm のもの 1 種類を用いることで十分であった。SF 光の絶対値は各赤外波長で ZnS の多結晶と SF 光強度を比較することにより求めた。 2900cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動に対応した共鳴構造が見られる。強い SF 光が発生する点 A における SF スペクトルは Fig. 17(a) とは異なった形となった[23]。

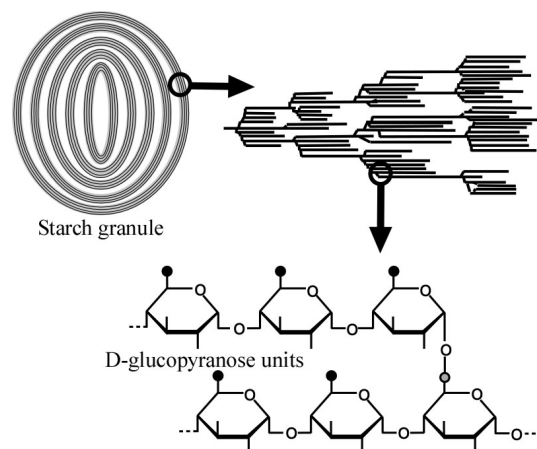


Fig. 16. Schematic illustration of the structure of a starch granule.

参照データとして、D-グルコピラノースを構成単位とする4種類の糖類（デンプンの主成分であるアミロペクチンとアミロース、単糖であるグルコース、オリゴ糖である β -シクロデキストリン）のSFスペクトルをFig. 17(b)-(e)に示す。これらのスペクトルで興味深いのは、それらが糖分子の高次構造に大きく依存する点である。特に、アミロースのSF光強度は非常に小さいが、これは2重螺旋構造をもつアミロースの高次構造が巨視的な反転対称性を持つランダムな構造であるためと考えられる。

シャジクモの造卵器のSFスペクトル [Fig. 17(a)] はアミロペクチンのSFスペクトル [Fig. 17(b)] とよく似ており、アミロペクチンが造卵器内のデンプンの主成分の1つであると言える。強いSF光が発生した点Aはスペクトル形状が少し異なることから、この部分のアミロペクチンは高次構造が異なることがわかった。

本節では、SH顕微鏡とSF顕微鏡によるシャジクモ中のデンプンの選択的観測と組成分析について紹介した。化学分析可能なラマン顕微鏡で同様な観測を行った場合、植物中に含まれている全ての有機分子のCH振動のシグナルを見るため、デンプンの情報は埋もれてしまう。SFG (SHG) を利用した観測手法は、規則的な配列構造を持つ他の生体組織（例

えばコラーゲンなど）への応用が期待される[27]。

SH顕微鏡プロジェクトは1996年からJSTのさがけ研究に採択され、また科学研究費補助金の援助も受けた。SF顕微鏡は2006年からJSTのCRESTに採択された。最後にいろいろアドバイスをいただいた潮田資勝先生、およびJSTのプロジェクトでお世話になった吉森昭夫先生、田中通義先生にお礼を申し上げます。

4. 参考文献

- [1] 佐野陽之, 水谷五郎, *真空* **47**, 425 (2004).
- [2] 水谷五郎, *表面* **38**, 27 (2000).
- [3] W. Chen, M. B. Feller, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 4665 (1989).
- [4] Wolfgang Pauli がこのような言葉を言ったとされる。
- [5] P. -F. Brevet, *Surface Second Harmonic Generation*, (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997)
- [6] Y. Sonoda, G. Mizutani, H. Sano, S. Ushioda, T. Sekiya, and S. Kurita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L253 (2000).
- [7] H. H. Rotermund, *Surf. Sci.* **283**, 87 (1993).
- [8] S. G. Grubb, A. M. DeSantolo, and R. B. Hall, *J. Phys. Chem.* **92**, 1419 (1988).
- [9] 坪井正道, 田中誠之, 田隅三生, *赤外・ラマン・振動*[I]~[III] (南江堂,東京,1983) .
- [10] G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **30**, 519 (1984).
- [11] H. Sano, M. Kume, H. Nakagawa, and G. Mizutani, *J. Appl. Phys.* **91**, 4229 (2002).
- [12] J. E. Sipe, D. J. Moss, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* **35**, 1129 (1987).
- [13] D. Agassi and T. F. George, *Surf. Sci.* **172**, 230 (1986).
- [14] F. J. Garcia-Vidal and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1163 (1996).
- [15] M. B. Sobnack, W. C. Tan, N. P. Wanstall, T. W. Preist, and J. R. Sambles, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5667 (1998).
- [16] Allen Taflove and Susan C. Hagness, *Computational Electrodynamics* (Artech House, Boston, 2005).
- [17] H. Sano, J. Saito, J. Ikeda, and G. Mizutani, *J. Appl. Phys.* **100**, 043710 (2006).
- [18] W. Daum, H. -J. Krause, U. Reichel, and H. Ibach,

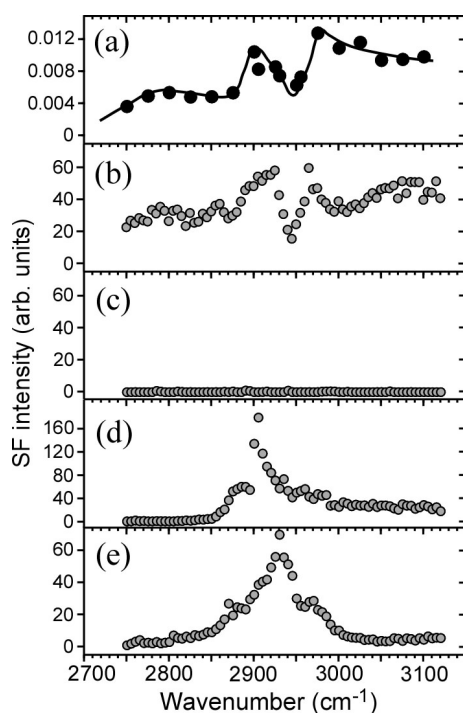


Fig. 17. SF intensity spectra of C-H stretching vibration of (a) the oogonium of Chara fibrosa, (b) amylopectin, (c) amylose, (d) glucose, and (e) β -cyclodextrin.

Phys. Scr., T T49B, 513 (1993).

- [19] 宮内良広, 佐野陽之, 水谷五郎, 真空 **48**, 489 (2005).
- [20] Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **4**, 105 (2006).
- [21] 久保田純, 和田昭英, 応用物理 **73**, 1292 (2004).
- [22] G. Mizutani, T. Koyama, S. Tomizawa, and H. Sano, *Spectrochim. Acta* **A62**, 845 (2005).
- [23] Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani, *J. Opt. Soc. Am.* **A23**, 1687 (2006).
- [24] G. Mizutani, Y. Sonoda, H. Sano, M. Sakamoto, T. Takahashi, and S. Ushioda, *J. Lumin.* **87-89**, 824 (2000).
- [25] R. Takabatake, and T. Shimmen, *Plant Cell Physiol.* **38**, 1264 (1997).
- [26] T. A. Waigh, I. Hopkinson, A. M. Donald, M. F. Butler, F. Heidelbach, and C. Riekel, *Macromolecules* **30**, 3813 (1997).
- [27] I. Freund, and M. Deutsch, *Opt. Lett.* **11**, 94 (1986).

査読コメント

査読者 1. 永富隆清 (大阪大学)

研究会での講演内容である「二次の非線形光学像で観察する固体表面と植物」について述べられており大変興味深く、また、講演時の質問等へも配慮されており、JSA へ掲載するべき原稿と判断いたします。特に、従来の光を用いた表面分析と違った、非線形光学効果を利用した光による表面分析という、新しい分析法に関する研究成果である点は、特にJSA 読者にとって有意義であると考えられます。以下、いくつかコメントを記しますのでご検討ください。

原稿は、エクステンディッド・アブストラクトとして投稿されておりますが、内容から解説への変更をお勧めいたします。編集部にてご判断ください。

[査読者 1-1]

(1)~(3)式に「:」が使用されています。教科書によって使用されていたり、使用されていない場合がありますが、これは二次のテンソルとベクトルの掛け算を表しているのでしょうか？専門外の読者にもわかるように記述を加えていただけないでしょうか？またその場合、線形項に「・」は必要ないのでしょうか？「:」を使用している教科書ではおおよそ一次の項に「・」が使用されています。

[著者]

ご指摘ありがとうございます。査読者のアドバイスに従い該当部分を書き改めました。

[査読者 1-2]

専門外の方にもある程度わかるように、図4についての簡単な光学系の説明を加筆してください。特に図4中の「OPG/OPA」と記載されているパラメトリック発生・増幅器による広帯域光の発生などは、電子分光の分野の専門家でご存知の方は殆どおられないかと思います。入射光の波長範囲は420-2000 nmとありますが、単色光にするのはOPG/OPA内でしょうか？また、CCDの前にあるBPFはバンドパスフィルタでしょうか？

[著者]

ご指摘ありがとうございます。査読者のアドバイスに従い該当部分に新しい段落(「2.2. 金属表面現象や構造のSH像」の第3段落)を加えました。

[査読者 1-3]

図6の下の段落「このA,Bの領域...」の最後、「プリズムを用いない... ガラス/金属界面の界面粗さによる \mathbf{k} ベクトルの非保存による効果である[9].」について、これは、「ガラス表面が荒れているために、部分的に入射光がカップリング条件を満たす領域がある」という意味でしょうか？

[著者]

幾何学的に入射角が励起の条件を満たす箇所があるという意味ではありません。むしろ、周期的なポテンシャルからもらう運動量の効果(光の回折効果とも考えることができる効果)です。そこで該当の文章を、「ガラス/金属界面の界面粗さの周期成分から運動量をもたらすことによる \mathbf{k} ベクトルの非保存による効果である[9].」と改めました。

[査読者 1-4]

Fig. 6, 7などに入射光の情報が記述されておりましたが、Fig. 5と同じ2.33 eVの光を用いられているのでしょうか？条件がわかるように加筆いただけないでしょうか？

[著者]

Fig. 6, 7とも、入射光の光子エネルギーは1.17 eVです。それぞれ「基本光の光子エネルギーは1.17 eVである。」の文章を挿入しました。

[査読者 1-5]

「2.2. 金属表面現象や構造の SH 像」の最後から 3 段落目、「この理由の一つは線形のフレネル係数がこの場所で大きいことである。」について、「フレネル係数 (随伴係数?)」は電子分光の専門家の間ではあまり一般的に使用されておられません。フレネル係数が大きいことが理由である所以を簡単に述べていただくか、あるいは一般的な参考書などを引用していただけないでしょうか?

[著者]

ご指摘ありがとうございます。まず、旧原稿では「フレネル係数」、「フレネル因子」の 2 つの用語を用いておりましたので、英語の Fresnel factor に対応し、「フレネル因子」に用語を統一いたしました。また、回折格子の溝の中腹で線形のフレネル因子が大きいと書いてあるのは、私たちの予想であり、文献を挙げることはできません。フレネル因子が一般的に知られていない事情も考え、該当部分を改めました。

[査読者 1-6]

「2.3. 半導体構造の SH 像」の 4 段落目、「この領域で実効的に直接遷移が許容になったこと」について、これは As ドープにより不純物準位中に形成された不純物準位によるものという意味でしょうか?あるいは結晶構造自体が乱れた (壊れた) ことが原因なののでしょうか?

[著者]

回答は後者です。この点がよりわかりやすくなるように、該当部を以下のように訂正いたしました。

「これは As の不純物準位の効果ではなく、As の注入による結晶自体の構造の乱れにより、この領域で実効的に直接遷移が許容になったことが理由であると思われる。」

[査読者 1-7]

「2.3. 半導体構造の SH 像」の 5 段落目 (図 9 の上)「表面が剥離して薄板になり」について、As が注入された領域 (表面層?) が剥離しているというのは、剥離した層が空間的に Si 表面上で浮いている (何もない層が剥離した層と基板 Si の間にある) というイメージでしょうか?また、As 注入時の加速電圧を「2.3. 半導体構造の SH 像」の最初にドーズ量と合わせて記述していただけないでしょうか?

[著者]

このポイントがよりはっきりわかるように該当部

分を、「・・・As 注入によるストレスで表面が剥離して薄板になって浮き・・・」と改めました。

査読者のご要求の加速電圧は 40 kV です。これを新原稿に加えました。

[査読者 1-8]

「2.3. 半導体構造の SH 像」の最後、光照射によって誘起される熱的な脱離の場合、光の照射面積を一定にして照射密度を変えた場合と、照射面積も変わって照射密度が変わる場合で、脱離の速度が変化する可能性があると考えられます。今回の実験で「レンズで集光してパワー密度を高めて」測定された場合は、照射面積は変化しているのでしょうか?実験条件として記述していただけないでしょうか?

[著者]

ご指摘の通り、旧原稿の記述は、レンズによる集光の仕方を変化させて紫外光の照射密度を変化させたような印象を与え、これは実際の実験を正しく記述していません。実際の実験では、照射面積を一定にして光学フィルターを用いて照射密度を変化させました。この点を改良するために該当部分を、「次に光の照射面積を一定にして水素脱離のレーザー光パワー密度依存性を測定した。」と改めました。

[査読者 1-9]

「3.2. 水生植物の SH 像と SF 像」の後ろから 4 段落目 (図 16 の上)「点 A における SF スペクトル」、
「3.2. 水生植物の SH 像と SF 像」の後ろから 2 段落目 (図 17 の上)「強い SF 光が発生した点 A ではスペクトル形状が少し異なることから、」について。

[査読者 1-9-1]

点 A での SF スペクトルも図 17 に示していただくことは可能でしょうか?

[著者]

点 A のスペクトルを含んだ図は[23]に発表していますが、著作権問題を避けるために点 A を表示しない図を作成したのが図 17 です。ですので残念ながら査読者のリクエストにお応えすることはできません。そこでここでは、「強い SF 光が発生する点 A における SF スペクトルは Fig. 17(a)とは異なった形となった。[23]」のように文献を加えました。

[査読者 1-9-2]

図 17(a)の SF 像から求めたスペクトルというのは、各波長で得られた全観察領域の像強度の和でしょうか?あるいは「1. はじめに」の最後に記載されてい

るように一点測定の結果でしょうか？

図4ではCCDの前にBPF(バンドパスフィルター)が置かれているように思いますが, 図17のスペクトル測定では波長はフィルターを変えて測定されたのでしょうか?あるいは分光器を用いられたのでしょうか?実験条件を記載していただけないでしょうか?

[著者]

この測定は赤外 OPG/OPA の赤外出力波長を変化させながら行いました. C-H 振動の共鳴の範囲内では和周波光の波長の変化は少ないので 460 nm のバンドパスフィルターは変えずに測定しました. 撮影した SF 像の造卵器を含む四角形の領域の積算強度

を数値化し図1を得ました. これらの実験条件がわかるように該当箇所(「3.2. 水生植物の SH 像と SF 像」の後ろから4段落目(図16の上))に加筆いたしました.

[査読者 1-9-3]

SF 像を観察したときの入射光の波長(エネルギー)はいくらでしょうか?

[著者]

査読者のリクエストにお応えして該当箇所(「3.2. 水生植物の SH 像と SF 像」の第1段落)に加筆しました.