

最新評価分析講座 (第3講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [7], 219-225 (2020)

ナノ光学顕微鏡～TERSによるナノ局所分析～

早澤紀彦*†

*理化学研究所Kim表面界面科学研究室 埼玉県和光市広沢2-1 (〒351-0198)

† Corresponding Author, E-mail: hayazawa@riken.jp

(2020年3月12日受付, 2020年3月23日受理)

要 旨

ナノスケールでの物質の詳細な色情報を分析し、物質を構成する分子構造を解析できる手法として、先端増強ラマン散乱 (TERS: Tip-enhanced Raman scattering) を紹介する。光の回折限界を超えた高い空間分解能で物質の色を観ることは、光学顕微鏡の分野における夢の一つであり、TERSでは、プラズモンと呼ばれる金属中での電子の集団振動を利用することで生じる近接場光を用い実現している。具体的には、光の波長よりも十分に微小な金属構造体 (直径20~30 nm程度) に、光照射をすることでプラズモンを励起する。その金属構造体周辺に局在化し生じる増強電場をラマン分光の励起光源とすることで、きわめて明るく高感度かつ空間分解能としては、増強電場のサイズ、すなわち金属構造体サイズ程度 (~20 nm) を達成できる。最新の成果では、TERSは常温大気圧環境下だけでなく、液中環境や超高真空極低温環境下でも可能となっており、サブナノメートルの空間分解能および単一分子感度も達成されつつある。用途に応じた環境下でのナノ局所分析が可能になってきている。

キーワード: 近接場光学, ラマン, ナノフォトニクス, プラズモン

1. はじめに

サブマイクロスケールを超え、真にナノスケールを観察できる光学顕微鏡の開発は、長年の研究者の夢であったと言える。とくに近年、さまざまなナノ材料・ナノデバイスが開発され、ものづくりのうえで微小・微細化は欠かせない要素である。多様化するナノテクノロジーに対応する分析手法として、極低温・高真空といった特殊環境を必要とせず、非接触・非侵襲という利点を兼ねた光学顕微鏡が必要とされている。しかし、これが夢であったのは、光学の聖典と言える学術書 “Principles of Optics”¹⁾ にも記されているとおり、「回折限界」による制約が存在したためである。このエルンスト・アッペにより理論的に導かれた式は、近接2点を空間分解できる限界値として $0.82 \cdot \lambda/n \cdot \sin\theta$ (λ は波長, n は屈折率, θ はレンズの集光角) と定義している。分母はせいぜい最大1なので、500 nmの波長であれば、空間分解能はおおよそ400 nmとなる。つまりサブマイクロメートル程度が光の波動性から要請される光学顕微鏡の限界であり、まさに顕微鏡=マイクロスコプという名は光学顕微鏡の限界を示していると言える。一方で光学顕微鏡の倍

率は、レンズの組み合わせにより上限はなく、原理的にはいくらかでも高い倍率を達成することができるはずである。この矛盾するように感じる事実は、近接した2点間を空間分離できずにレンズの倍率を向上させてもぼけた像が拡大されるだけでその2点を分離することができるわけではないことを意味する。しかし、近年その「限界」を越える光学顕微鏡の開発が盛んになっており、2014年、光の回折限界を越えた光学顕微鏡「超解像顕微鏡」技術にノーベル化学賞が贈られた²⁾。超解像顕微鏡というと何でも超解像度で観えると勘違いしそうであるが、実際にはノーベル化学賞の英語説明にあるとおり、“for the development of super-resolved fluorescence microscopy.” に贈られているのである。つまり、蛍光に特化した超解像顕微鏡であり、蛍光物質以外の観察には使えない技術である。一方で、奥行き分解能、つまり三次元空間分解能を有していることから、蛍光標識技術の発展している生体観察用途に広く応用されるに到っている。これらは、対象物質を蛍光標識するため、対象物質本来の物性や色を直接観るものではなく、間接的観察手法と言える。ここでおもしろい事実は、2014年ノーベル化学賞よりも5年前に遡った2009年7月の *Nature Photonics* 誌の “Beyond the diffraction limit” の特集号である³⁾。そこには、ノーベル化学賞2014年の受賞対象となった、光活性化局在性顕微鏡 (PALM: Photo Activated Localization Microscopy)⁴⁾ や誘導放出抑制顕微鏡 (STED: Stimulated Emission Depletion Microscopy)⁵⁾ といった蛍光を用いた超解像顕微鏡技術以外に、微小金属が発生するプラズモンを用いた技術が、蛍光以外で回折限界を越えた超解像を実現できるポテンシャルを有すると述べられている。今回本稿で紹介する手法は、まさにそのプラズモンを用いた超解像顕微鏡であり⁶⁾、物質の色情報を直接的に



【氏名】 はやざわ のりひこ
【現職】 理化学研究所 専任研究員
【趣味】 旅行, 料理, 散歩
【経歴】 2001年大阪大学大学院工学研究科卒業 (博士 (工学))。JSPSポスドク, JST-CRESTポスドクを経て, 2004年より理化学研究所研究員。2009年より専任研究員 [現職]。2016年より東京工業大学物質理工学院特定准教授, フィリピン大学ディリマン校国立物理学研究所客員教授を兼務。

【図表について】 電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/