

物理学雑誌

parity

第27巻第2号
2012年2月1日発行
毎月1回1日発行
ISSN 0911-4815

PHYSICS TODAY 提携

パリティ

2012
02

ナノプラズモニクスの物理と応用 | 励起子ポラリトンの凝縮体

生命をつくる | 光速を超えたニュートリノ?

マイクロ流体技術による高効率蛍光観察 | ヤヌス粒子



2899

MARUZEN

物理の雑誌
雑誌

ナノプラズモニクスの物理と応用

マーク・ストックマン

ナノプラズモニクスの分野は生まれて間もないが、関連するさまざまな現象は、物理、バイオ医薬品、環境モニタリング、安全保障において利用されている。

ナノプラズモニクスとは、金属表面からナノメートル程度の空間内で起きる光学現象に関する学問である。電磁場はその1/2波長以下の寸法の領域に集束したり束縛したりすることができないといった一般常識からすると、この定義は一見不思議に思われるかもしれない。実際、光学場を閉じ込められる最小空間の体積は、波長の半分、 $\lambda/2$ の間隔で配置された3組の理想的な反射鏡で囲まれる立方体の容積、すなわち $(\lambda/2)^3$ であると考えられる。これは約 $0.01 \mu\text{m}^3$ に相当する。いったいどうすれば、 1nm^3 といった7桁も狭い領域に光学場を閉じ込めることができるのだろうか。

〈図1〉に示すように、金などの導電性金属中でできているナノ粒子に光(電磁波)が当たったとき、何が起こるかを考えると答がわかる。電磁波がナノ粒子の内部に浸透するためには、粒子の大きさが金属の表皮厚さより小さくなくてはならない。この厚さは、硬貨金属、銅、アルカリ金属においては、光領域全域と赤外線のおよそ25 nmである。しかし粒子は小さすぎてもいけない。フェルミ速度 v_F 、すなわち毎秒 $2 \times 10^6 \text{m}$ で動く電子が電磁波の1周期内で移動する距離に相当する、非局在距離という寸法より小さくはいけないのだ。1半周期は1フェムト秒であることからして、非局在距離は2 nmである。したがって、ナノプラズモンに由来する現象は、2~20 nm程度の特長空間内で観察されることになる。このサイズでは入射光はつねに平面波であり、伝搬光を集束させることはできない。

金属ナノ粒子中の電子は自由に動け

ることから、入射光の電場にゆさぶられ、格子イオンに対して周期的に振動すると想定できる。動きにともない、向かい合った面で電荷が発生する。これらの電荷はお互いに引き合い、復元力が発生する。結果として、表面プラズモン(surface plasmon, SP)という物理量で量子化される電子の振動が生じる。振動数は復元力と電子の有効質量で決まる。

SPの周波数は金属の組成のみならず、〈図2〉に示すようにナノ粒子の大きさと形状、さらに周辺の誘電体にも依存する^{1), 2)}。細長いナノ粒子においては、電荷が発生する向かい合った部位間の距離が異なることから復元力が変化し、SP周波数が長波長側へ移動したり短波長側へ移動したりする。まわりの誘電体が表面電荷をささげると、周波数が長波長側に移動する。これが、後で説明するナノプラズモニクスセンサーの基本原理である。

ステンドグラス

プラズモニック金属ナノ粒子の共鳴効果は、肉眼でもよくわかる。なぜならば光領域において、励起による吸収もしくは散乱が生じるからである。もっとも古い例は、大英博物館に展示されている4世紀のリュクルゴスの杯^{*1}である。反射光は緑色だが、透過光に対してはルビー色に見える。これらの色は補色の関係にあることから、ガラス内における損失はきわめて小さいことがわかる。調査によると、この2色性ガラスのなかには1%未満の割合で、金と銀の合金ナノ結晶が含まれている。

このような金や銀のナノコロイドは、中世のころからステンドグラスに

*1 [訳注]リュクルゴスの杯(Lycurgus cup)とは、後期ローマ時代に作製されたグラスで、金、銀のナノ粒子が含まれており、照明および鑑賞の方向により色が顕著に変化する。酒の神バックスの信仰を禁止したことにより、復讐を受けているトラキア王のリュクルゴスがモチーフ。

竹井弘之 訳

Nanoplasmonics: The physics behind the applications

Mark I. Stockman

Mark Stockman is a professor of physics at Georgia State University in Atlanta.

Physics Today Vol. 64 No. 2
© 2011 American Institute of Physics

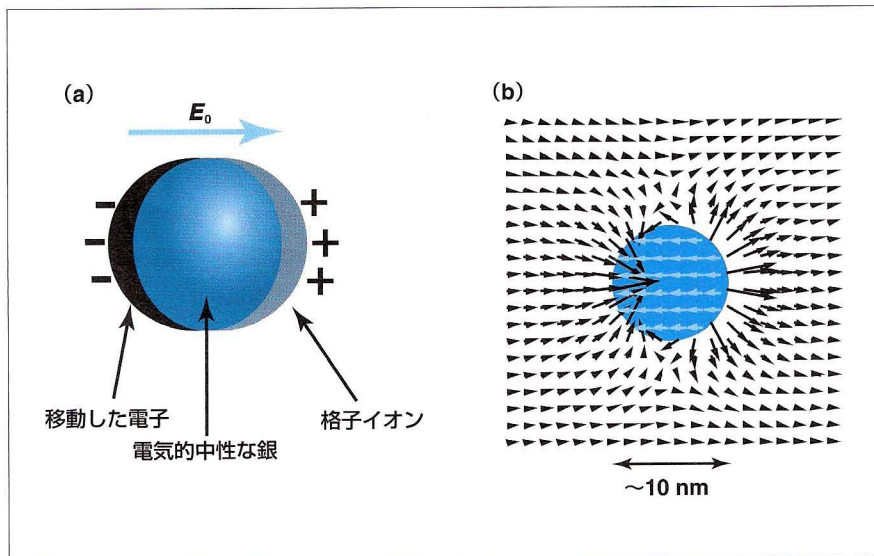
広く用いられている。銀コロイドを透過する光は黄色に見え、金の場合にはルビー色となる。パリのサント・シャペルのステンドグラスはすばらしく鮮やかであり、おもにナノプラズモンの共鳴効果であると思われる。

ガラスの着色に用いられる鉄、クロム、銅、コバルトの金属イオンとは異なり、金属ナノ粒子は光を吸収かつ散乱することから、透過光の強さは光の入射角度と観察される方向に著しく依存する。サント・シャペルはこの効果を劇的に利用している。夕暮れ時には、窓の金ナノ粒子が入射光を浅い角度で散乱することから、鮮やかな赤色の輝きは時間とともに下へ動いていくが、銅もしくはコバルトのイオンに起因する青みがかった光は同じ場所に留まる。おそらく意図的に狙ったものと思われる芸術的效果により、血が下のほうにゆっくり流れていくように見える。

より速く、より小さく、 もっと強く

表面プラズモンにおけるもっとも重要な3つの特性は、 Q 値、振動子強度 f 、プラズモンの局在体積 V_m である。また、表面プラズモンのダイナミクスはきわめて高速である。プラズモンの緩和時間は10フェムト秒程度であり、コヒーレント展開にいたっては100アト秒とさらに短く、情報処理や光学メモリーにとって重要な特性である。

Q 値は表面プラズモンが外部照射光により共鳴励起されたさい、プラズモンが緩和するまでに何回振動するかを表す指標であり、また同時に近接場電場の増強率を表す。より形式的には、 Q 値は金属の誘電関数として表すこと



ができ、誘電率 ϵ_m の実部と虚部を含む次の式で記述される。

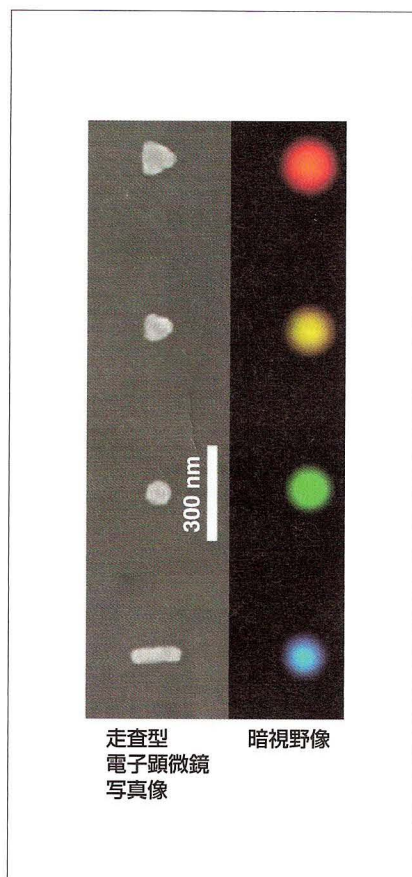
$$Q = -\frac{\text{Re } \epsilon_m}{\text{Im } \epsilon_m}$$

貴金属の Q 値は10~100の範囲内の値をとる。共鳴による近接場強度の増強率は Q 値の2乗に比例することから、 $10^2 \sim 10^4$ の値をとることになる。多くの応用において重要なのは、この係数が金属ナノ粒子に吸着している分子の吸収および放出に当てはまることである。表面増強ラマン散乱(SERS)のように2つの光子が関与する過程では、 Q 値の4乗に比例するため、 10^4 とか 10^8 といった非常に大きな値をとることになる。ナノ粒子の幾何学的配置を工夫することにより、SERSの増強率をさらに高めることができる(Physics Today 2007年11月号40ページ[本誌2008年11月号]のクナイプ(Katrin Kneipp)の記事を参照)。

表面プラズモンの振動子強度 f は、1つのナノ粒子中の価電子の数に相当し、通常 10^5 程度である。それに対し

〈図1〉 ナノシステムにおける電場の局在を示すスナップショット

(a)入射光が粒径10 nmの銀粒子に当たると、球状ナノ粒子内部の電子は電場の影響を受け、格子に対して周期的にゆさぶられることになる。その結果、局在表面プラズモンという電子密度の振動が起きる。(b)移動した電子により発生する電場(黒い矢印で示す)は、銀微粒子表面で向かい合った部位で大きく増幅される。図はエネルギー3.5 eVの共鳴光子に対する計算結果を示す。粒子内部において電場は均一であり(水色の矢印で示す)、ナノ粒子表面の局在場の強度とほぼ同じである。



〈図2〉 プラズモンによる色

これらの特徴的な構造(三角形2種類, 円盤1つ, ロッド1つ)を有する金ナノ粒子(左, 走査型電子顕微鏡で撮影)の大きさは約30 nmであり, 電子線描画装置で作製した。基板は厚さ20 nmのインジウム・スズ酸化物で被覆されたシリカ基板である。ナノ粒子の独特な色は(右, 暗視野顕微鏡により撮影), 金属の共鳴周波数を反映しており, サイズや形状を変えることで容易に変えられる。(Adapted from ref. 1.)

て, 色素分子や半導体量子ドットの f 値は約1である。吸収断面積は f 値に比例し, 散乱断面積は2乗に比例する。プラズモンナノ粒子の f 値のほうがかなり大きいことから, 色素や量子ドットと比較して効率よく散乱, 吸収する。効率のよさは, 検出や計測などの応用で重要である。

金属の表皮厚さより小さなナノ粒子において, 表面プラズモンの V_m はナノ粒子の体積とほぼ同じであり, 典型的には 10 nm^3 である。光エネルギーが波長未満の領域に閉じ込められていることが, 表面プラズモニクスにとって重要であり, 光学フィルター, 導波路, フォトニック回路部品, きわめて高感度な検出器など, さまざまな応用の基本原理となっている(Physics Today 2008年5月号44ページのイブセン(Thomas Ebbesen)の記事を参照)。

表面プラズモンにみられるホットスポット

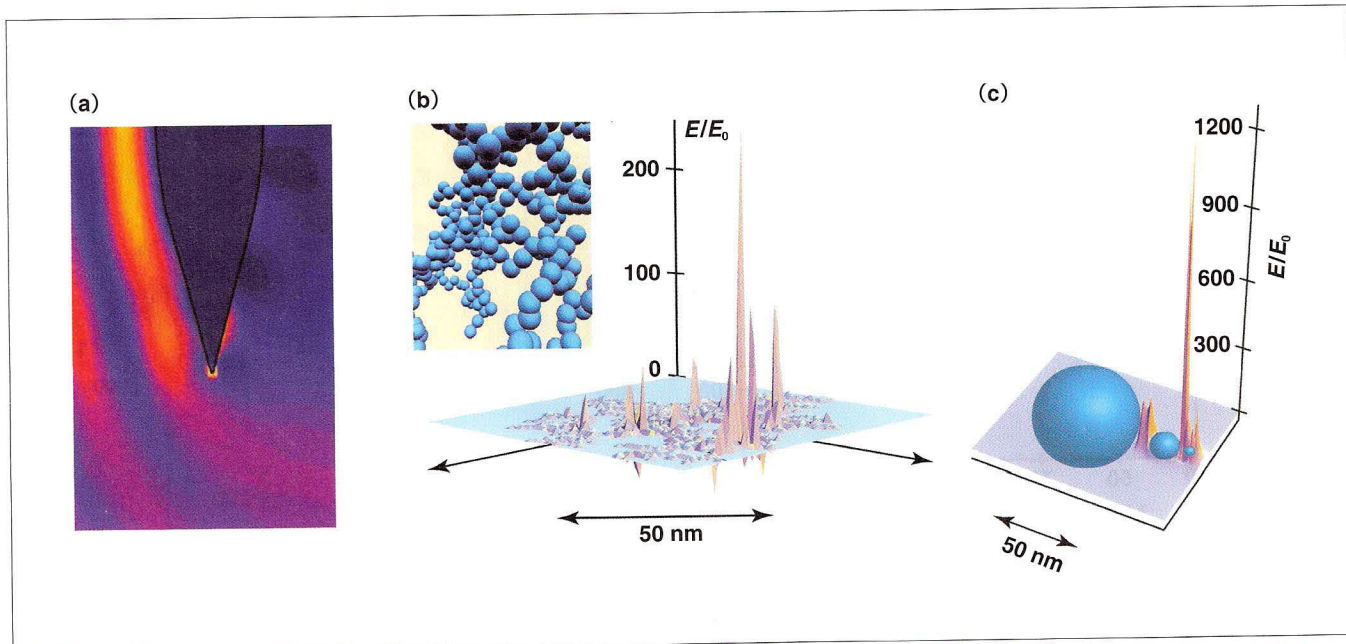
数nmスケールの空間においては, すべての光は均一な平面波としてふるまう。にもかかわらず, ナノ粒子に光が当たると, 不均一でしかもきわめて局在した電場が発生する。このような強度のスパイクは, 1996年にパンディー(Lakshmi Pandey), ジョージ(Thomas George)と筆者により初めて検討された³⁾。ホットスポットとよばれる強度スパイクは, ナノプラズモニクスにおいてもっとも重要で普遍的な現象である。ホットスポットにおける局在場の顕著な増加は, 表面プラズモン共鳴, 異なる表面プラズモン間の強め合う干渉, 鋭い突起や微粒子間の狭いギャップといった形態的特徴に由来する増強

など, さまざまな増強効果の相乗効果を反映している。

ナノプラズモニクスでもっとも一般的であり, 広く利用されているホットスポットは, 俗に避雷針効果とよばれる現象に由来する。入射光の偏向方向が尖鋭軸方向と平行になっているとき, 主として非共鳴的な局在場が先端で発生する(図3a)⁴⁾。後で述べるように, この効果は走査型近接場光学顕微鏡への応用でよく利用される。

〈図3b〉はフラクタルな, つまり自己相似的な金や銀のクラスターを示す。このように非定形なプラズモン構造においては, ホットスポット中で局在場が顕著に増強される。また, 著しく大きさが異なるナノ粒子から構成されている鎖状の自己相似の系では, きわめて強い信号が発生することを(図3c)に示す。サイズが等比級数的に異なる3つのナノ粒子で構成されている系では, 3桁の増強率が期待できる。大きい粒子から小さい粒子のほうに向かって増強率は増し, 粒子間の狭いギャップでホットスポットが出現する⁵⁾。この形態をSERSに適用した場合, 銀では12桁にも到達する巨大な増強率, 金では9桁の信号増強率が達成される。1分子観察も可能な増強率である⁶⁾。

多くの応用で問題となるのは, ナノ粒子が表皮厚さよりも大きい場合, 放射損失により近接場の増強率が著しく劣化してしまうことである。このような損失を避けるためには, “明るい”プラズモンモードと“暗い”プラズモンモード間の干渉を利用することも解決策の1つである⁷⁾。1935年に最初に提案したファノ(Ugo Fano)にちなみ, ファノ共鳴とよばれる。これらの共鳴



においては、スペクトルの半値幅が通常より狭くなり、それと同時にナノ粒子表面の近接場が増大する。

表面プラズモンポラリトンにおけるホットスポット

表面プラズモンは、局在した電子密度の集団的振動現象である。しかし、光子と結合する場合には、表面プラズモンポラリトン (surface plasmon polariton, SPP) という現象が生じる。これは、金属と誘電体の界面に沿って伝搬する電磁波である。これらの波の磁場は、波数ベクトル k_{SPP} に垂直で界面の面内にあることから TM (transverse magnetic) 波である。SPPの波数ベクトルは、隣接する誘電体中を伝搬する同じ周波数の電磁波のそれよりも大きい。直線運動量の面内成分の保存と同じように、面内における波数ベクトルは保存されなくてはならないことから、誘電体中を伝搬する電磁波によって界面のSPPを励起することは不可能である。また、SPPは誘電体中へも放射できないことから、SPPはダークウェーブとよばれる。

しかし、〈図4a〉に示すクレツシュマン (Kretschmann) 配置という構造を用いることにより、SPPを励起させることができる。誘電率 ϵ_1 のガラス製半球側から波数ベクトル k の光を照

射すると、誘電率 ϵ_m の金属薄膜の下面に到達する。薄膜の厚さは浸透厚と同等であり、金属の平面境界より上の半分は、誘電率 ϵ_2 の媒質で充填されているとする。もし入射角度が下の式 (1) で定義されるクレツシュマン角度、 θ_K に等しければ、金属上面で発生するエバネセント波[†]はSPP波を励起できる。

$$\sqrt{\epsilon_1} \sin \theta_K = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_2}{\epsilon_m + \epsilon_2}} \quad (1)$$

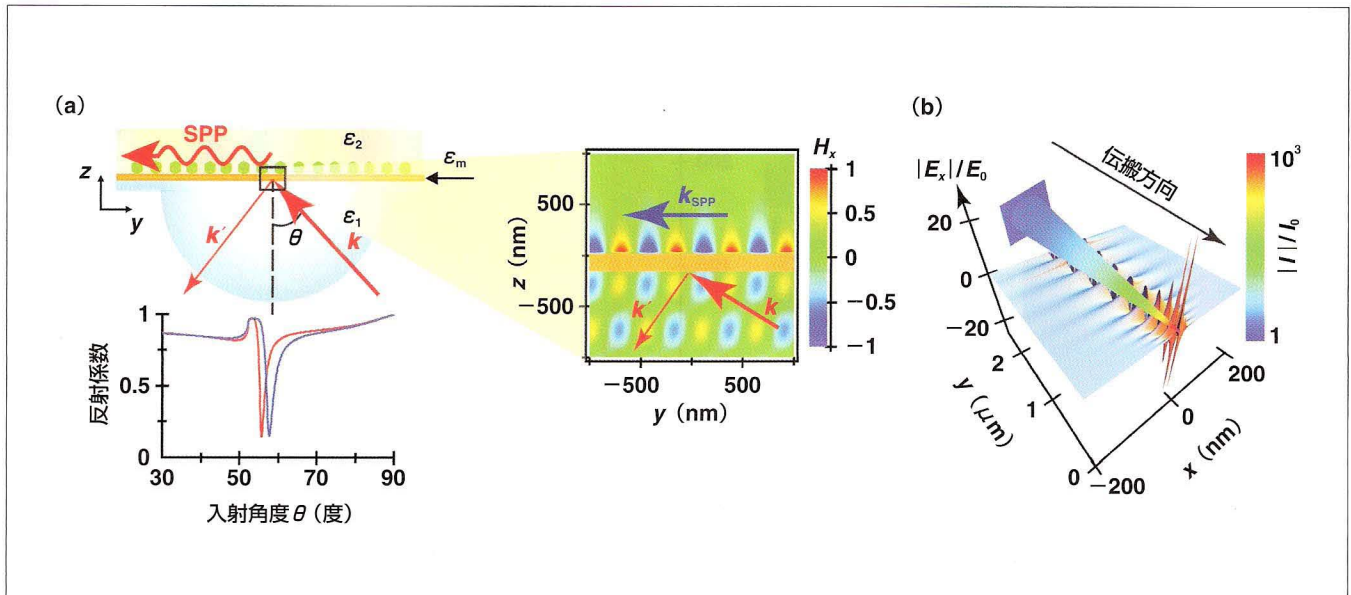
この等式は、 $\epsilon_1 > \epsilon_m \epsilon_2 / (\epsilon_m + \epsilon_2) > \epsilon_2$ の場合のみに成り立つことから、SPPは全反射の条件下で励起される。 θ が θ_K にほぼ等しい場合、入射光とSPPは位相整合がとれた状態にあり、SPPの励起にともない入射光の反射係数は急激に低下する。金属の上面に単分子層が吸着すると ϵ_2 の値は十分に増加し θ_K の値は検出可能な程度変化する。これが、プラズモンを用いた検出方法におけるもっとも一般的な原理である。

近紫外からテラヘルツといった非常に幅広い波長帯域の電磁場に対して、任意の場所でホットスポットを再現性よく発生させるには、先細の構造を用いて光エネルギーを断熱的に集束させる必要がある⁸⁾。これを〈図4b〉に示

〈図3〉ホットスポットでの電場増強

いくつかの金属ナノ構造について、入射光に対する局在電場の増強率を計算で求めた。(a)電気ベクトルが鉛直方向の光で、鋭く上がった金を励起する。(Adapted from ref. 4.) (b)フラクタル構造の銀ナノ粒子クラスター (挿入図)。共鳴増強効果と特異的形態の相乗効果により、もっとも“ホット”なスポットでは300倍近くも増強される。(Adapted from ref. 3.) (c)自己相似型ナノレンズでは、粒子の等比級数的配置のために、大きな粒子から小さな粒子の方向に向かってエネルギーが伝わり、狭いギャップに収束する。もっとも“ホット”なスポットにおいては、電場が1200倍も増幅される。

† 「今月のキーワード」(p.63)参照。



〈図4〉表面プラズモンポラリトン(SPP) 波数ベクトル k の照射光は、クレッチュマン配置の誘電体-金属界面においてSPPを励起できることを示す。誘電率 ϵ_m の金薄膜は、誘電率 ϵ_1 の高密度ガラス製半球と、誘電率 ϵ_2 の媒質の間に形成されている。金表面が被覆されていない場合、SPPの励起角度 θ においては、反射係数はもっとも低い値をとる。しかし、図に示すようにタンパク質単分子層が金薄膜に吸着すると(緑)、 ϵ_2 のわずかな変化により最小反射率の角度が影響される。となりに示すのは、その瞬間における入射光とSPPの近接磁場 H_x の断面である。(b) 径が徐々に細くなる円錐では、電場 E は増大し(入射光 E_0 に対して規格化されている)、断熱的に先端で集束する。円錐とその表面に沿って発生する近接場強度を、電場の分布に重ねて表示している。強度 $||I||_0$ は右側に示す。

す。SPPは金属製円錐の先端に向かって散乱することなく減速しながら伝搬し、エネルギーの大部分が先端に集束することになる。その結果、電場が何桁も増強されたホットスポットが形成されることになる。集束したエネルギーは、ナノ分光学において非常に有用であり、詳細な表面化学分析をナノメートルレベルの空間分解能で行える感度がある⁹⁾。

計測への応用

もっとも広く用いられている表面プラズモンの効果の1つとして、金属ナノ粒子が凝集するとプラズモン共鳴波長が移動する効果があげられる。波長はたいいてい長波長側に移動するのだが、ナノプラズモンセンサーのなかでももっとも普及している家庭用妊娠検査は、この原理に基づいている。

この検査は、妊娠初期の段階から子宮から分泌される、ヒト絨毛性ゴナドトロピンホルモン(hCG)を検出する検定法である。〈図5a〉に簡略を示す。1枚のクロマト紙に固相化された捕捉抗体は、hCGと特異的に結合することから、妊婦の尿を1滴クロマト紙に滴下すると、尿中のhCGは抗体に捕捉される。しかしhCG分子自体はほとんど光を散乱しないことから、反応は目視で判断できない。そこで、金粒子で化学修飾された2次抗体の液を加

える。2次抗体はクロマト紙に捕捉されたhCGに結合するので、クロマト紙表面にナノ粒子が高密度に吸着することになる。ナノ粒子は分極率が大きいため、お互いにプラズモンの電荷をさえぎる。すると、復元力とSP周波数が低下することから、もともと液中で淡い緑色をしていた金ナノ粒子の周波数が長波長側に移動する。結果として、試験紙が鮮やかな赤になり、妊娠と判定できる。

この手法は広く適用でき、同じ免疫クロマトアッセイの原理に基づいた検査で、前立腺がん、心臓発作、エイズなどの診断ができる。

もう1つのタイプのセンサーは、金属表面に検体が吸着されると、局在表面プラズモン共鳴波長が長波長側に移動する原理を用いる。この方法でも、誘電体が表面プラズモンの表面電荷をさえぎることを利用している。周辺媒質の誘電率 ϵ_d が検体の誘電率と $\Delta\epsilon_d$ だけ異なると、検体は検出される。

局在表面プラズモンのホットスポット中の媒質が検体分子で完全に置換されたとすると、プラズモン共鳴周波数の移動量は、10年前にベルグマン(David Bergman)、ファレーフ(Sergey Faleev)および筆者が導き出した理論から求めることができる^{2), 10)}。周波数偏移 $\Delta\omega$ とスペクトル幅 γ_n の比は、簡単ではあるが厳密で普遍的な解析式

により表すことができる。

$$\frac{\Delta\omega_n}{\gamma_n} = -Q \frac{\Delta\epsilon_d}{\epsilon_d} \quad (2)$$

この式から、検出可能な最少限の分子数を見積もることができる。

$$N_a = \frac{|\Delta\omega_n| \epsilon_d V_m}{\gamma_n \alpha Q} \quad (3)$$

$|\Delta\omega_n|$ は検出可能な周波数変化量で、 α は検体の分極率である。プラズモン金属の Q 値が比較的低い(10~100)にもかかわらず、ナノプラズモンセンサーの感度が非常に高いことは、ナノプラズモンのホットスポットの体積が非常に小さい(約 $10 \sim 10^3 \text{ nm}^3$)ことで説明できる。また、誘電体マイクロキャビティの場合と比較して、表面プラズモン共鳴のスペクトル幅が大きいことには、振動、温度変化、レーザー光の周波数変動などの外因に対して安定するといった利点がある。

この検出原理に基づく免疫アッセイ[†]を<図5b>に示す。高密度のラテックス粒子が、波状金薄膜で被覆されているとする。局在表面プラズモンが励起されるこの表面は、特定の検体に結合する抗体で覆われている。より厳密には「修飾されている」といわれるが、検体が表面に結合すると誘電体の誘電率 ϵ_d が増大し、表面プラズモン共鳴波長は式(2)に従い、長波長側に移動する。これで検体が検出される。この手法の有用さと感度は<図5c>からわかる。臨床的に重要な6種類のタンパク質を同時に検出できる免疫アッセイにおいて、表面プラズモン共鳴波長の変化は、免疫アッセイ試験紙の吸光度の変化として測定される¹¹⁾。

参考文献12にもあるように、局在

表面プラズモンの応用はこれ以外にもある。とくに期待できるのは、耐久性に優れ、体内に埋め込むことのできるセンサーである。これは、糖尿病患者の血糖値を継続的に測定するために使われる。米国内だけでも1800万人が糖尿病と診断されており(さらに500万人以上が診断されていない予備軍と想定される)、この疾患により心臓発作、脳卒中、腎不全、失明、切断手術といった悲惨な結果が生じることを考えると、このようなセンサーがいかに重要かは明々白々である。さらに、ナノプラズモンセンサーにより微量の化学物質や病原体を迅速かつ高い信頼性で検出できることは、自然科学、工学分野、バイオ医薬品に対してだけでなく、環境モニタリング、国土安全保障においても重要である。

プラズモンナノスコーピー

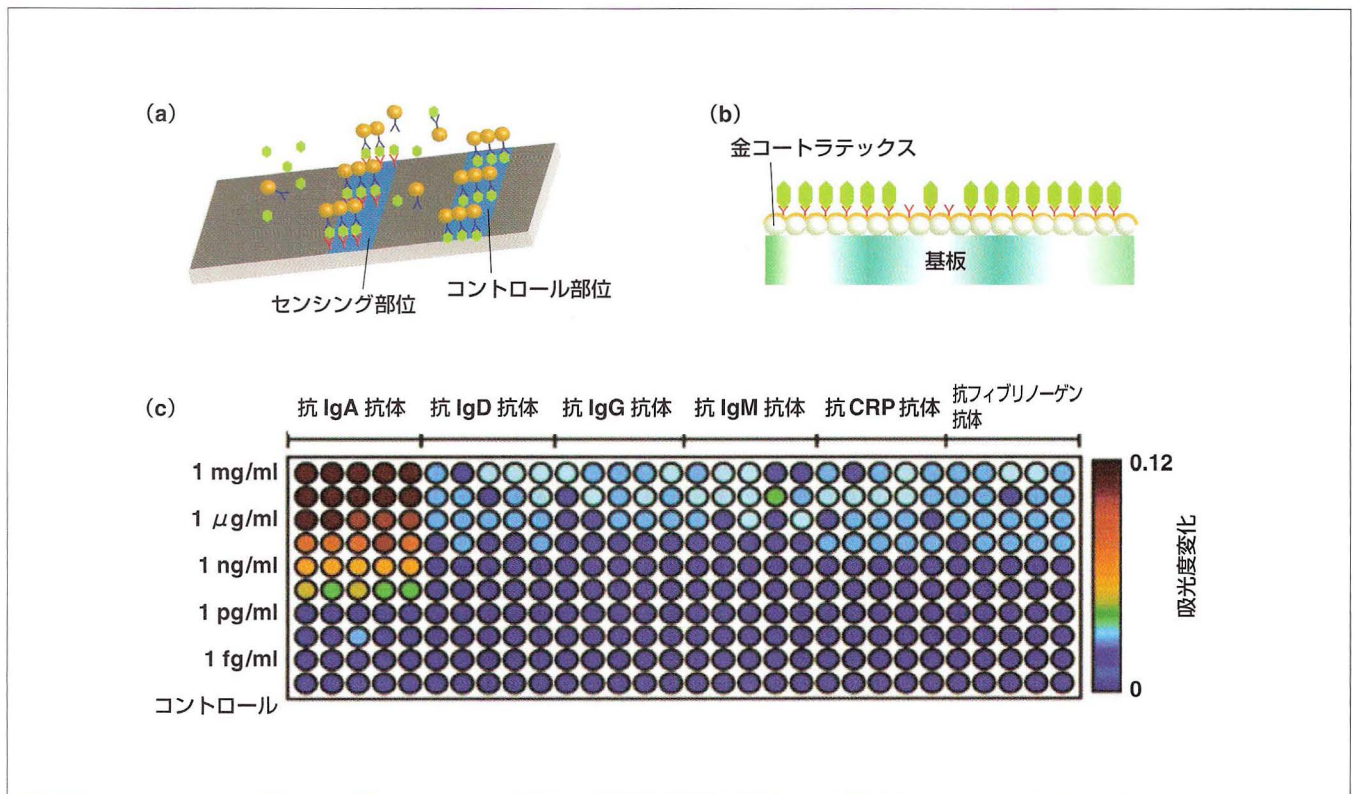
走査型近接場光学顕微鏡(near-field scanning optical microscope, NSOM)という手法では、照明された尖鋭プローブの先端に発生するホットスポットを用いて、ナノスケールの表面構造上を走査する。2種類の装置があり、チップ先端に開口部があるもの(開口型)とないもの(非開口型)がある。開口型は細胞構造の撮像によく利用されており、先端が金属で被覆され鋭くとなった光ファイバーを用いる。被覆する金属には、単位格子あたり3個の電子をもつアルミニウムがよく用いられる。理由は、顕微鏡の分解能を決定する表皮厚さが13 nmと非常に小さいからである。<図6a, b>に例を示す。

非開口型NSOMも、医療における画像診断に広く用いられる。鋭くとなった金属チップをレーザー集束光で

直接励起して用いることもあるが、<図6c>に示すように先細の誘電体プローブの先端にプラズモン金属ナノ粒子を固定して利用することもある。NSOMにおけるナノチップやナノ粒子の役割は、ナノアンテナにたとえられる。ナノ粒子が色素分子のような測定対象の真上に配置されると、光エネルギーがナノスケールに伝わり、1色素分子からの散乱光および発光の強度が増強される^{4), 13)}。

ナノプラズモンの新しい応用として、ナノスケールでの“化学イメージング”とでもよべるような応用があげられる。分光学的ナノスコーピーを利用することにより、物体の化学構造をナノメートルの空間分解能で調べることができる⁸⁾。1つの有望なアプローチとして、上記の光エネルギーの断熱的ナノ集束の方法がある。たとえば、非常に細い(30 nm)シリコンのトレンチ(溝)が存在するシリカ表面の化学マッピングを考えてみよう⁹⁾。<図6d>に示したセンサーは、2次元フォトリソグラフィでシリコン結晶と銀の円錐から構成されており、円錐の太い末端から効率よく注入された入射光のエネルギーは、先端まで表面プラズモンポラリトンとして伝わる。センサーはカンチレバーにとりつけられており、原子間力測定およびNSOM測定の両方に用いられる。この装置構成を用いることにより、シリコン表面の化学マッピングをきわめて高い分解能で行うことができる。

検出に関与するチップ先端の体積は約 25 nm^3 である。固体中のシリコン1原子の体積は約 3 \AA^3 なので、1000個以下の原子しか光信号に関与しない。これほど高感度であり、なおかつ5 nm程度の空間分解能を誇るラマンナ



〈図5〉局在表面プラズモンによる計測

(a) 妊婦の子宮で分泌されるヒト絨毛性ゴナドトロピンホルモン(hCG)は、広く用いられている検査で検出できる。妊婦の尿に含まれるhCG検体が、抗体で被覆されたクロマト紙の検査部位に滴下されると、検体は抗体と結合する。反応を調べるためには、金粒子で修飾された二次抗体(青)の溶液を加える。検体に結合すると、顕著な光散乱により赤く発色することから、となりのコントロール部位と比較できる。(b) もう1つの方法では、検体が吸着すると金粒子近傍の誘電率が変化するを利用して、検体を測定することができる。この場合、金で被覆されたラテックス粒子が利用されている。(c) 誘電率が変化すると、吸光度の変化として検出できる。6種類の異なるタンパク質を検出した結果を示す。イムノグロブリン(IgA, IgD, IgG, IgM), C反応性タンパク質(CRP), フィブリノーゲンを、濃度30 pg/mlでも検出できることを示す。(Panel c adapted from ref. 11.)

ノスコピーの技術は前代未聞である。現存する最高性能のSERS専用センサーと同等の性能である。

がん治療, 太陽エネルギー, スペーザーなど

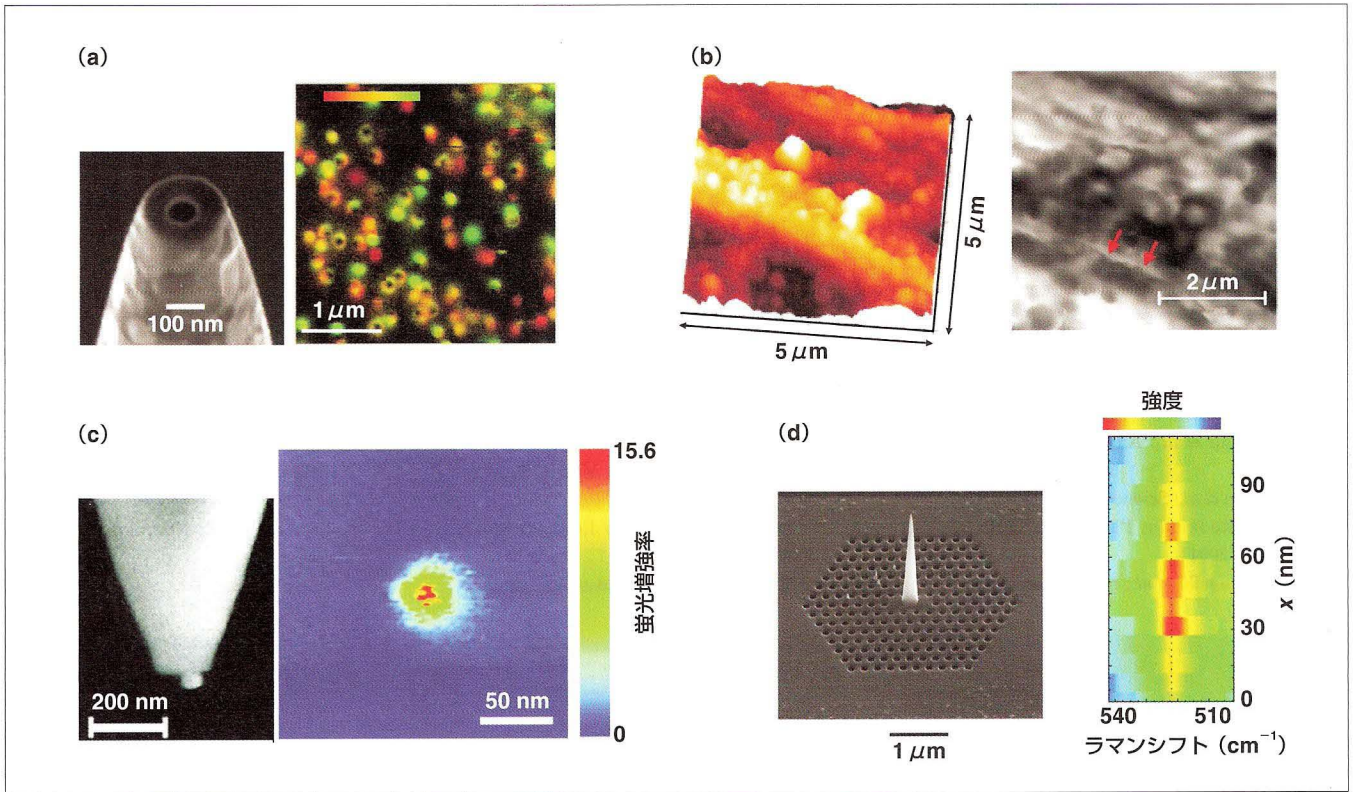
ナノプラズモニクスは比較的新しい科学分野であるにもかかわらず、数多くの応用の可能性があることを説明してきた。小さな金属粒子の表面で増強された近接場や、粒子内部に存在し表面プラズモンの発生に干渉的に貢献する膨大な数の電子を利用できる。この記事で紹介したバイオ医薬品やセンサー、プラズモンナノスコピーなどへの応用は、実用上重要で広く確立されている。

また、考案されたばかりではあるが人類に大きく貢献できる応用も数多くある。そのなかでもとくに重要なものとして、金のシェルで被覆された誘電体コア構造を有するナノ粒子(ナノシェル)を利用した、腫瘍の光熱治療法があげられるかもしれない¹⁴⁾。ナノシェルの厚さを調整すると、光学吸収スペクトルの極大波長は可視光から近赤外線まで、広い波長帯域内を移動

する。生体組織は近赤外線を吸収せず、照射により損傷を受けることがない。体内に注射されたナノシェルは自然と腫瘍に蓄積するが、がん細胞を標的にすることも可能である。強い赤外線が当たると、共鳴振動によりナノシェルは光を効率よく吸収する反面、サイズが小さいことから散乱は比較的小さい。したがって、発生した熱により腫瘍細胞を殺すことになるが、健康な組織には損傷を与えないですむ。

従来の化学療法と比べると、この治療方法の利点は、金ナノシェルが基本的に完全に無害だということにある。ナノシェルを用いた光熱治療法は現在、患者に対して臨床試験中であり、ナノロッドでも有望な結果が得られている¹⁵⁾。

ほかにもさまざまな有望な応用がある。プラズモンを利用した太陽光エネルギー変換では、金属ナノ構造を用いて太陽光を散乱させ、半導体光電変換素子により吸収されやすくなる¹⁶⁾。発光ダイオードから効率よく光を引き出すのにも、同様な物理現象が利用される。金属ナノ構造は光を散乱したり、エネルギー変換用ナノアンテナと



して機能したりする。水素と空気の混合による爆発を防ぐために必須な、水素検出技術にも利用できる。漏れた水素ガスでパラジウムナノ粒子の格子構造が飽和したときに、ナノ粒子のプラズモン応答が変化することを利用するのだ。

基本的な物理原理に刺激された、ほかのタイプの応用やデバイスも登場しつつある。たとえば、10 THzの応答速度でスイッチングする超高速ナノプラズモニック変調器、ナノプラズモニック円偏光子や光スーパーレンズ(Physics Today 2010年10月号32ページ[パリティ 2011年11月号]のウェゲナー(Martin Wegener)の記事、および2004年6月号37ページ[パリティ 2005年2月号]のペンドリー(John Pendry)の記事を参照のこと)、さらに金属基板に加工されたナノメートルサイズの孔の異常透過率を利用して、光を集束したりフィルタリングしたりする光学部品などをあげることができる。また、ベルグマンと筆者が2003年に発表した現象に基づいた応用も登場するかもしれない。電磁波の誘導放出による表面プラズモン増幅、略して

スパーザー(spaser)とよばれるナノプラズモニック版のレーザーである。スパーザーではナノ粒子が共振器の役割を果たし、表面プラズモンが光子の役割を担う。すなわち、スパーザーは量子発生器であり、ナノサイズの表面プラズモン増幅器である。超高速情報処理、リソグラフィ、ナノコピー、ナノ回路やメタマテリアルにおける損失補正などで役に立つと考えられる。

ローマ時代のステンドグラスからすると、ナノプラズモニックがかなりの進歩を遂げてきたのは一目瞭然である。

★ ★ ★

本研究は、米国エネルギー省科学局、基礎エネルギー科学局の化学、バイオサイエンス、地球科学部門からの研究資金援助を受けたことをここに示す。

参考文献

- 1) W. A. Murray, W. L. Barnes: Adv. Mater. **19**, 3771(2007).
- 2) M. I. Stockman, S. V. Faleev, D. J. Bergman: Phys. Rev. Lett. **87**, 167401(2001).
- 3) M. I. Stockman, L. N. Pandey, T. F. George: Phys. Rev. B **53**, 2183(1996).

〈図6〉プラズモンナノコピー

(a)金属で被覆された開口チップを用いることにより、色素分子の蛍光像が数十nmの空間分解能で得られる。(Adapted from ref. 17.)疑似カラーは局在場の偏向方向を示す。赤は面内、緑は垂直方向を表す。(b)オリゴデンドロサイト細胞を、原子間力顕微鏡(AFM, 左)と反射型NSOM(右)共通の開口チップで観察した。1つの同じ領域を観察すると、反射像において矢印で示している波長サイズ未満の帯状構造は、AFMによる細胞マッピング像では観察できない。(Adapted from ref. 18.)(c)非開口型誘電体チップの先端に吸着されたナノ粒子により、単一色素分子からの蛍光を増強でき、空間分解能10 nmでの観察が可能となる。(Adapted from ref. 13.)(d)フォトニック結晶と先端径5 nmの銀の円錐を組み合わせることにより、化学情報を含む表面増強ラマン散乱光が得られる。試料中にあるシリコンの溝部位上を走査すると、顕著に増強された520 cm⁻¹のラマンピークが検出される。(Adapted from ref. 9.)

- 4) L. Novotny, S. J. Stranick: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303 (2006).
- 5) K. Li, M. I. Stockman, D. J. Bergman: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227402 (2003).
- 6) J. Kneipp *et al.*: *Anal. Chem.* **80**, 4247 (2008).
- 7) J. A. Fan *et al.*: *Science* **328**, 1135 (2010).
- 8) M. I. Stockman: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137404 (2004).
- 9) F. De Angelis *et al.*: *Nat. Nanotechnol.* **5**, 67 (2009).
- 10) D. J. Bergman, M. I. Stockman: *Phys. Rev.* **90**, 027402 (2003).
- 11) T. Endo *et al.*: *Anal. Chem.* **78**, 6465 (2006).
- 12) J. N. Anker *et al.*: *Nat. Mater.* **7**, 442 (2008).
- 13) H. Eghlidi *et al.*: *Nano Lett.* **9**, 4007 (2009).
- 14) S. Lal, S. E. Clare, N. J. Halas: *Acc. Chem. Res.* **41**, 1842 (2008).
- 15) X. Huang, S. Neretina, M. A. El-Sayed: *Adv. Mater.* **21**, 4880 (2009).
- 16) H. A. Atwater, A. Polman: *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
- 17) T. H. Taminiu *et al.*: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9**, S315 (2007).
- 18) E. Trevisan *et al.*: *Neuroimage* **49**, 517 (2010).

コラム ナノプラズモニクスの歩み

ナノプラズモニクスは2つの源流に端を発している。1つは、1970年代における銀ナノ構造に由来する表面増強ラマン散乱現象の発見であり¹⁾、もう1つは1980年代に回折限界を超える走査型近接場光学顕微鏡が提唱されたことである²⁾。ナノ加工技術の進展にともない精密なプローブの作製が可能となり³⁾、増強率および空間分解能が日進月歩で向上している。分光法と撮像法の組み合わせも検討され、大阪大学の河田聡たちは空間分解能4 nmでラマン測定が可能であることを実証している⁴⁾。

ラマン分光以外にも、赤外、蛍光などの測定法でも表面増強法が有効であることが判明している。当初、赤外分光は北海道大学の澤雅俊、蛍光法は米国メリーランド大学ボルチモア校のラコビッチ(J. R. Lakowicz)教授が精力的に研究を推進された。実用化を念頭においた基板の作製方法もいろいろと試みられている。著者たちは、単分散微粒子が1層形成された基板表面に貴金属を真空蒸着することにより、帽子状の貴金属微粒子を容易に作製できることを見だし、局在表面プラズモンセンサー、表面増強蛍光法および比色法に有効であることを示し

た^{5)~7)}。局在表面プラズモンセンサーは進歩を遂げ、本文で紹介されているように、数十pg/mlの検出限界が報告されている⁸⁾。

表面増強効果では、電場強度が局所的に高い、ホットスポットとよばれる領域が非常に重要だとされている。1対の金属微粒子、もしくは電子描画システムなどにより作製した1対の貴金属突起が、ホットスポットの形成に有効である⁹⁾。高アスペクト比の構造が長軸方向に連なって配置され、入射光の偏向方向が長軸と一致することが望ましい。さらに、本文の<図3>に紹介されているように、異なる大きさの金属ナノ粒子から構成されている系が、強力なホットスポットの形成に有利だといわれている¹⁰⁾。単分散微粒子の最密充填構造が広く研究されているが、粒径にある程度分散性をもたせ、微粒子間に空間を導入することにより、金属ナノ粒子1個あたりの信号強度が増強することも観察されている。

当初は光領域が興味の対象であったが、テラヘルツ帯域におけるメタマテリアルとしての特性に関心が移ってきている。さらに、ナノアンテナに基づいたデバイスの開発も進められている。しかし、表面プラズ

モン現象がバイオセンサーとしていち早く実用化されたように、医療の分野における実用化がいちばん早く期待できるのではないかと思われる。

[竹井弘之]

参考文献

- 1) R. P. Van Duyne: *J. Physique* **38**, 239 (1977).
- 2) E. Betzig *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
- 3) S. Mononobe: in *Progress in Nano-Electro-Optics III*, M. Ohtsu, ed., Springer (2005), p. 1.
- 4) P. Verma *et al.*: *Laser and Photonics Reviews* **4**, 548 (2010).
- 5) H. Takei: *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1906 (1999); H. Takei and M. Himmelhaus: in *Progress in Nano-Electro-Optics III*, M. Ohtsu, ed., Springer (2005), p. 57.
- 6) T. Yamaguchi *et al.*: *Analyst* **134**, 776 (2009).
- 7) H. Takei and T. Yamaguchi: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4505 (2010).
- 8) T. Endo *et al.*: *Anal. Chem.* **78**, 6465 (2006).
- 9) L. Kristin *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10903 (2010).
- 10) M. I. Stockman: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187404 (1996).