

「近接場」の光で見えてきたナノの世界

岡本裕巳

総合研究大学院大学教授構造分子科学専攻／自然科学研究機構分子科学研究所教授

光学顕微鏡の倍率には、光の波長による制約がある。
近接場という光を使うことにより、この制約を乗り越え、ナノの世界を観察できるようになった。

従来の顕微鏡の歴史と限界

光学顕微鏡は小さなものを拡大して観察できるポピュラーな道具だが、どこまで小さいものを見ることができるだろうか。顕微鏡をのぞいたときに、100倍ぐらいの倍率なら小さくてもはっきりと見えるのに、1000倍近くまで拡大すると全体にぼんやりした感じに見えてしまう—そんな経験がある人も多いだろう。

16世紀に顕微鏡が発明されてから、レンズ技術者たちは、より完璧なレンズをつくれれば無限に倍率を上げられると考え

て努力を続けた。しかし19世紀になって、実はこの考え方は誤りで、光学顕微鏡では光の波長（可視光線では500nm*1程度）よりも小さいものは原理的に観察できないことがわかってきた。普通に売られている顕微鏡の倍率が1000倍前後までしかないのは、そのぐらいの倍率でこの原理的な限界に達してしまうからである。この限界のため、光の波長よりも小さいものの形を直接見ることは長らく不可能だった。

この状況に風穴を開けたのが、1952年の電子顕微鏡の発明であった。電子顕微

鏡では光を使わないため、光の波長で決まる光学顕微鏡の限界はなく、現在では分子のような小さなものも見るができる。さらに、最近になって走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡のような新しい顕微鏡が発明され、これによっても分子や原子を観察することができるようになった。

しかし、これらの新しい顕微鏡では、光学顕微鏡のようにカラー写真を撮ることがほとんどできない。カラー撮影の本質は、観察対象の性質が光の波長ごとにどう違うかを観測することである。それが可能になると、分光学の知識を応用して観察対象に関するさまざまな性質を調べることができる。光学顕微鏡はあまり高い倍率では観察できないが、他の方法では得がたい特長をもっているのである。

そのため、光を使った顕微鏡でも、波長の限界を超えて倍率を上げようといういろいろな試みがなされた。なかでも強力な方法の一つとして考え出されたのが、ここで取り上げる近接場光学顕微鏡（以下、SNOMと略記）である。

近接場光学顕微鏡（SNOM）のしくみ

SNOMは、従来の顕微鏡と異なり、倍率を得るためのレンズを使わない（光を効率よく集めるためのレンズは用いるが、倍率には無関係である）。その代わりに、金属の薄膜に非常に小さな孔（直径数十～100nm程度）をあけたものを使う。孔の大きさが

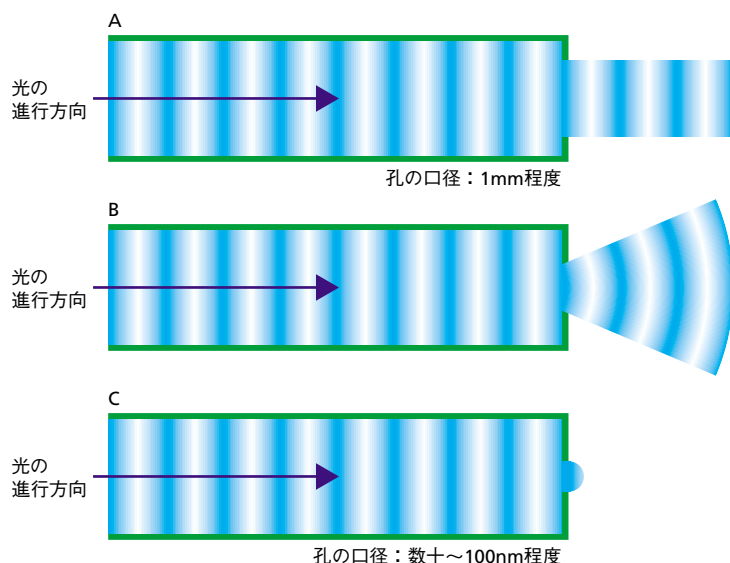


図1 孔の大きさによる光の伝わり方の違い。孔の口径が波長よりも十分大きいときには光は孔を通して直進する（A）が、孔が小さくなると孔から広がって伝わるようになり（B）、孔の口径が波長よりも小さくなると、光は孔の付近にだけ局在して、空間を伝わらなくなる（C）。光の局在する範囲は、おおむね孔の口径程度の距離までである。

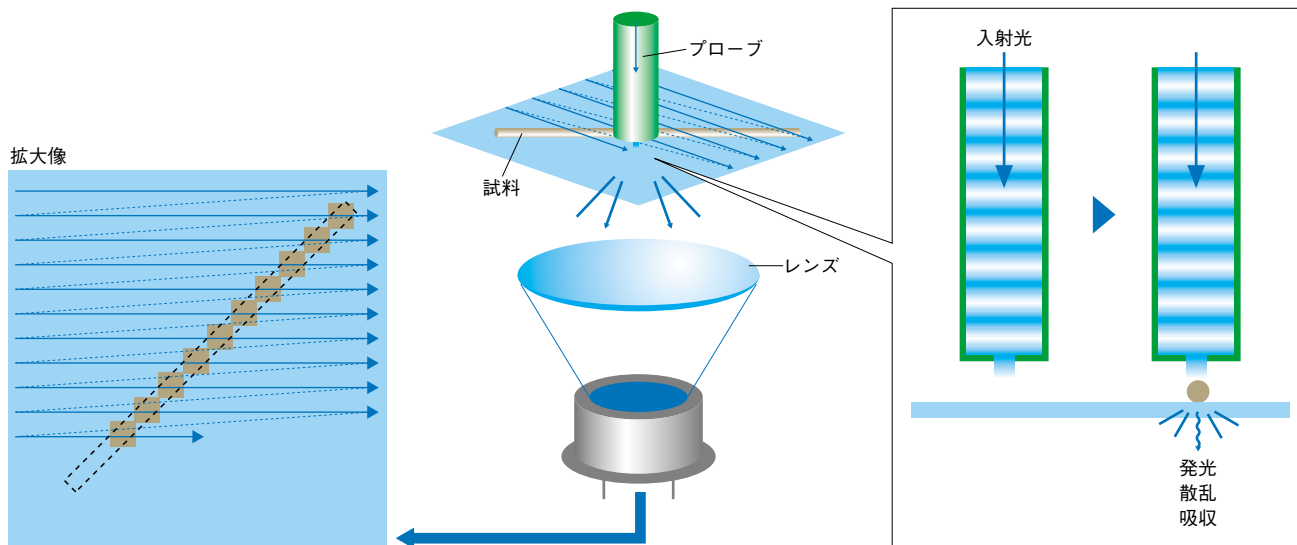


図2 近接場光学顕微鏡 (SNOM) の構成。実際のSNOMでは、光ファイバーの先端に微小な孔のあいた金属膜をつくり、これをプローブとして用いる。プローブを試料表面に近づけて掃引すると、目的物の近くにプローブが来たときに、発光や光の散乱、吸収が起こる。発光や散乱、吸収の強さを試料表面上の位置に対して記録すれば、試料の拡大像が観察できる。

1mm程度であれば、そこにあてた光は孔を通して直進するが、孔が光の波長よりも小さくなると、光は孔を通して伝わるができず、孔の周辺のみにも局在するようになる (図1)。鉄筋コンクリートの建物の中では、ラジオが窓の近くでないとうまく受信できないことがあるが、これと同じ原理である (ラジオの電波は光と同じ電磁波で、波長が数mから数百mと長い)。このように孔の近所に局在した、空間を伝わらない光を「近接場」と呼ぶ。

この「近接場」を使って、次のような方法で光の波長よりも小さいものの観察ができる。例として、蛍光色素でできた試料に孔を近づけていく場合を考えてみる。孔が色素試料から遠いときには、光が色素に到達しないので何も起こらないが、孔が色素試料のすぐ近くに来ると、光は色素に吸収され、色素は蛍光を出す。蛍光を測定しながら孔を動かし、試料表面を細かくなぞっていけば、試料の拡大像が得られる (図2)。蛍光を出さない試料でも、散乱光や、孔からわずかに出て試料を透過してくる光を測定することで、同様な観察が可能になる。

この方法では、見ることのできるものの小ささ (つまり倍率) は波長によらず、用いる孔の直径で決まるため、小さな孔さえつくれば、従来の顕微鏡を超える性

能を実現することができる。また、光を使った顕微鏡であるため、カラー写真を撮ることができるという、電子顕微鏡などにはない特長をあわせもっている。実際に、SNOMが考案されて以来、このような特長を生かして、ナノ構造の観察や特性の研究に、さまざまな場面で利用されるようになってきている。

ナノ構造物質の近接場イメージ

SNOMによる研究の例として、最近われわれの研究グループの井村孝平博士 (助手) が中心となって永原哲彦博士、ジョンク・リム氏らと行った、ナノ構造物質の波動関数の観察について紹介する。研究対象として観察したのは、貴金属の一つである金のナノロッドである。金ナノロッドは直径が20nm前後、長さが数百nmのまっすぐな棒状の微粒子で、水溶液中で化学合成によって単結晶として作製できる。

その金ナノロッドをSNOMで観察した結果、図3のようなイメージが得られた。観察する波長によって、近接場光学像は異なる形になり (図3B、C)、特に波長780nmの光 (可視光より少し波長の長い近赤外域の光) では、ひょうたんのような風変わりな形が観察されている。SNOMの装置では、近接場光学像と同時に試料表

面の形 (トポグラフと呼ぶ) も得られる。トポグラフ像ではナノロッドがまっすぐな棒であることがわかるが (図3A)、近接場による観察では違った形の像が得られたということである。

また、もっと長いナノロッドでは、さらに明暗の数が増え、縞模様が現れている (図3D)。われわれがふだん目にする金属製の棒では、縞模様が見えるなどということは絶対ないが、ナノの世界ではこのような不思議な見え方になるのである。この縞の数はナノロッドが長いほど多くなり、また観察する波長が短いほど縞の間隔が狭くなることもわかった。こんなナノロッドの見え方は、光を使った方法によって初めて明らかになったことで、電子顕微鏡などでは決してわからなかったことである。

物質の波動関数

われわれのグループで、このようなひょうたん形や縞模様のイメージが見える原因を探った結果、これが物質の波動関数のイメージであるということがわかった。

われわれの世界の物質は電子などの素粒子からできており、それらの動きは量子力学の法則によって支配されている。量子力学の世界では電子の状態は波動関

数によって表され（波動関数の2乗は電子の存在確率を表す）、電子の波動関数のようすを知ることで、電気の伝わり方など物質のさまざまな性質を理解できる。このように波動関数は量子論で最も基本的で重要な概念で、波動関数の形と時間変化を知ることが、物質の性質を議論する上で重要な意味をもつ。

通常われわれが手にすることができる物質に関する波動関数は、おおむねピコメートル*2からナノメートル程度の単位で変化する関数で、それを観察するにはナノメートル以下の小さな空間を観察できる方法が必要となる。先に触れた走査トンネル顕微鏡では、電子の波動関数（正確には存在確率）が観察されることが知られている。

金属の中にはたくさんの自由電子があるが、それらは集団として一定の規則性をもって振動する（この自由電子の集団振動のことをプラズモンと呼ぶ）。金属のナノ微粒子では、光を照射すると、その光が吸収されて、プラズモンの電子振動が引き起こされる。その電子の振動の大きさはナノ

ロッド上の位置によって異なり、その振幅を位置の関数として表したものが波動関数になる。（量子論的には、プラズモンは一種の粒子のように考えることができ、プラズモンの波動関数はその存在確率の振幅を表すものになる。）

光の散乱や吸収の大きさは電子の振動の振幅に密接に関係しており、大まかに言えば、電子の振幅が大きいと光の吸収・散乱が強くなる。われわれが観察した縞模様は、電子の振幅が位置によって異なり、暗く見える場所（光の吸収・散乱の強い場所）では電子の振幅が大きく、明るい場所では振幅が小さいことを意味する。上述のようにプラズモンの波動関数は電子の振幅を表すことから、われわれが見た縞模様はまさにその波動関数に対応していると考えられる。実際に、われわれが得ているさまざまな実験結果は、縞模様が波動関数に由来するという仮定で矛盾なく説明でき、縞の間隔などは理論的な予測ともよく一致することがわかってきた。

われわれがSNOMで見た金ナノロッドの縞模様は、こうしてプラズモンの波

動関数であることがわかった。このような観察は、光を用いた高倍率の観察方法である、近接場光学顕微鏡によって初めて可能になったものである。今後、SNOMが分子レベルに近い小さなものまで見えるようになり、その他のいろいろな意味でも性能が向上していけば、さらにさまざまな波動関数が観察できるようになると期待される。

上に述べたように、波動関数はこの世界の物質の性質をつかさどる最も基本的なものである。これを実験的に「観る」ことができると、例えば、さまざまなナノ構造の中をどのようにして電子の振動が伝わるのか、ナノ構造中の電子の波を使った高速な情報伝達ができないかなど、物質の性質の機構を解明し、新たな応用を開拓していくための基礎研究が格段に進むと考えられる。このように、波動関数の観察には大きな意義と発展性があると考えている。

*1 1 nm (ナノメートル) = 10^{-9} m (10億分の1 m)

*2 1 pm (ピコメートル) = 10^{-12} m (1兆分の1 m)

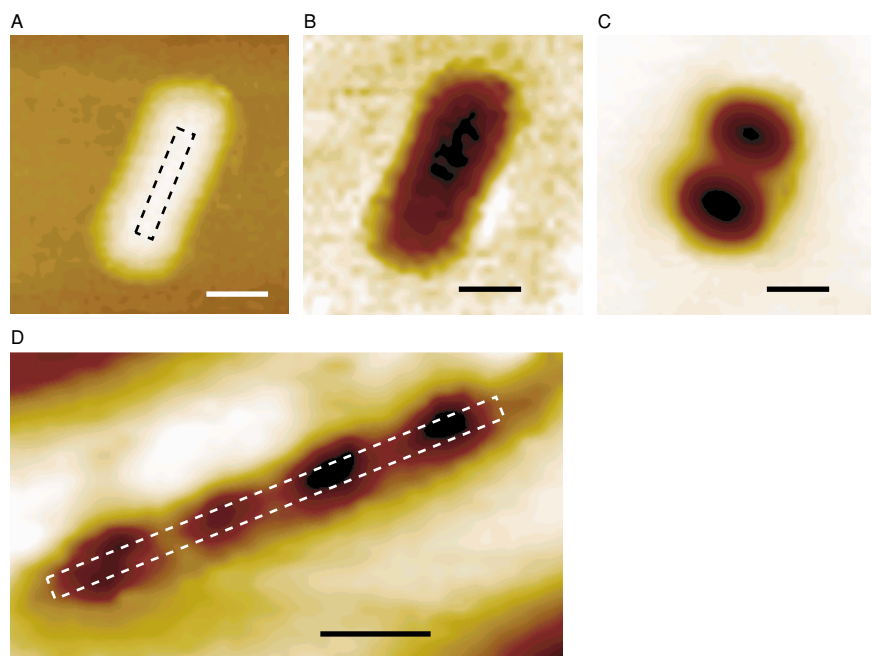


図3 金のナノロッドの近接場光学顕微鏡によるイメージ。(A) 約180nmの長さのナノロッドの形状（トポグラフィ）像。装置の性能の限界のため、実際の寸法よりも広がった像として観察されているが、実際のナノロッドはおおむね点線で示した大きさである。(B) 同じナノロッドの波長530nmの光を使った近接場光学像。(C) 同じく780nmの光を使った近接場光学像。ひょうたんのような特徴的な形が観察される。(D) 約440nmの長さのナノロッドの、780nmの光を使った近接場光学像。縞の数が(C)よりも増えている。実際のナノロッドの大きさの概略を点線で示してある。図中のスケールバーはそれぞれ100nmを表す。(Reproduced with permission from *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, No. 42, p. 16345. ©2004 American Chemical Society)



岡本裕巳（おかもと・ひろみ）

高校生のときに、光で化学が研究できることを知って驚き、数年後に分光学を専門とすることになった。専門のキャリアを積んでいたときに、光でナノメートルの世界が見えることを知って驚き、数年後に異動したのを機にそれを手段として研究することになった。周期からすると、知的遊び心を持ち続けていられれば、もう1回何かがあるかもしれない。写真提供：岡本裕巳