

赤外近接場光学顕微鏡によるナノ分光イメージングの最前線

Frontiers of Nano-Spectroscopic Imaging Using Infrared SNOM

熊谷 崇, 西田 純

Takashi Kumagai and Jun Nishida

分子科学研究所

要 旨 物質の量子性に基づく革新的なデバイス開発や生体・医工学の分野において利用が期待されるナノマテリアルの研究が進展する中、ナノスケールで試料を直接観察・分析できる顕微分光技術の需要が一層高まっている。ナノ分光イメージングは、ナノマテリアルの新奇な物性・機能の発見とメカニズム解明に欠かせない実験手法であり、物質の構造、化学分析、電気的・光学的特性の精密な評価をナノスケールの空間分解能で行う。本稿では、そのようなナノ分光イメージング技術の一つである赤外近接場光学顕微鏡 (IR-SNOM) の最新技術と、その応用について筆者のグループで行われた最近の研究を紹介する。IR-SNOM は、化学分析や物性評価に優れた手法である赤外分光を、回折限界を超えた空間分解能で行うことができる。具体的な応用例として、IR-SNOM の高感度化による単一タンパク質の振動分光、二酸化バナジウムナノ粒子の絶縁体-金属相転移の直接観測について解説する。

キーワード：ナノ分光イメージング、赤外近接場光学顕微鏡、ナノマテリアル、単一タンパク質、二酸化バナジウム

1. はじめに

次世代の高機能材料として、ナノマテリアルが注目され、革新的な光・電子デバイスやエネルギー変換技術、さらにはドラッグデリバリーやバイオセンシングなど、様々な分野で研究が進められている。これらの研究において、ナノスケールで試料の構造や物性を直接観察・解析できるナノ分光イメージングは不可欠な実験技術である。従来の光学に基づく顕微鏡では、光の回折限界のために波長の半分程度の空間にまでしか収束させることはできず、それ以下の分解能で試料の分析を行うことは不可能であったが、近接場光学顕微鏡 (SNOM) は、光の波長よりも小さなプローブの先端にナノスケールに局在した光 (近接場) を作り出すことによって、回折限界を超えた空間分解能で試料を観察する超解像顕微鏡の一つとして確立されている。これにより、従来の光学顕微鏡や分光では直接観察することのできなかったナノスケールの構造や物性を可視化することが可能となった。

近接場光学顕微鏡の原理となるアイデアは古くからあり、1928 年に Syngé によって提唱されている¹⁾。彼は、光の波長よりも十分に小さな開口を不透明なスクリーンに作製し、その後方から光を照射すれば、透過光は開口に閉じこめられ、その近接場を試料に十分に近づければ光が回折する前に像を

得ることができるため、これを利用して回折限界を超えたイメージングを実現できると提案した。このアイデアはおおよそ半世紀後に Ash と Nicholls により、マイクロ波領域で実現された²⁾。可視光領域で本格的な研究開発が始まったのは、Binnig と Rohrer によって走査プローブ顕微鏡が開発された 1980 年代であり、Pohl らが現在の近接場光学顕微鏡の原型になる装置を開発している³⁾。特に、Betzig (2014 年ノーベル化学賞：超高解像度の蛍光顕微鏡の開発) は試料と微小開口間の距離制御法として、Shear-Force 法を導入し、波長の 1/40 以下の空間分解能を達成した^{4,5)}。

この近接場光学顕微鏡を赤外分光法と組み合わせることで、従来の赤外顕微分光法では数~数十マイクロメートル程度に限られていた空間分解能を、ナノスケールにまで飛躍的に高めることができる。この赤外近接場光学顕微鏡 (IR-SNOM) は、ナノデバイスの設計に必要な局所的な材料特性の可視化⁶⁾ や、細胞内組織のイメージング⁷⁾ などへの応用が期待されている。

IR-SNOM は、日本では河田らによる先駆的な研究が行われ⁸⁾、池本らは赤外シンクロトン放射光 (Spring-8) と組み合わせた広帯域のナノ赤外顕微分光の開発に取り組んでいる⁹⁾。さらに、より実用的な手法が Keilmann (ドイツ) や Hillenbrand (スペイン) らによって開発されたことで^{10,11)}、市販品として普及するまでに確立された。さらに近年、非線形光学材料を利用した波長変換技術の進展によって、可視・近赤外領域から中赤外領域への変換が可能となり、多様な中赤外レーザーが市販で利用できるようになった。その結果、IR-SNOM の技術も進化し、ナノスケールにおける化学分析

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38 番地
TEL: 0564-55-7410
E-mail: kuma@ims.ac.jp
2024 年 12 月 25 日受付, 2025 年 1 月 23 日受理
doi: 10.11410/kenbikyoku.60.1_25

や物質評価を活かした応用が、物理、化学、生物学などの幅広い分野へ広がっている。中赤外領域では、振動分光を用いた物質の化学組成や構造解析が可能であるだけでなく、低エネルギーの電子励起（例えば、金属内の自由電子の振動）に起因する、光学伝導度を用いた誘電関数の計測による電子状態の解析が可能である。また、過渡赤外分光によって、キャリア、励起子、ポーラロンといった固体物性において重要な準粒子を観測することも可能である。したがって、IR-SNOM は、ナノマテリアルの研究において、今後さらに重要な技術として様々な応用が期待される。

本稿では、IR-SNOM の測定方法について、最新技術である単一タンパク質のナノ振動分光¹²⁾を交えながら解説し、ナノマテリアルへの応用として、強相関酸化物である二酸化バナジウム (VO₂) ナノ粒子の絶縁体－金属相転移を直接観察した例¹³⁾を紹介する。

2. IR-SNOM の原理

冒頭で述べたように、SNOM はプローブ先端の近接場を利用する手法で、主に 2 種類の方法がある。一つは光ファイバーを通して光を伝送し、その先端の微小な開口から光を照射・検出する「開口型」、もう一つは、先鋭化された金属の針をプローブとする「非開口型」である。開口型は光の透過効率（スループット）を高くすることが難しいため、比較的信号強度が大きい蛍光測定で主に使用されてきた。また、ファイバーの材質によって使うことのできる波長域が制限される。一方で、非開口型は、可視から赤外に亘る広い波長域において、金属探針の先端で近接場の増強効果が得られるため、比較的微弱な信号を計測することに適しており、ラマン分光や赤外分光、さらには THz 分光に応用されてきた。SNOM の空間分解能は一般的にプローブの先端径に依存しており、非開口型は開口型よりも先端径を小さくできるため、より高い空間分解能（通常 20 ～ 30 nm 程度）を実現できる。さらに、探針先端の原子レベルの構造が安定化する超高真空・低温での実験では、原子 (Å) スケールの空間分解能を得ることができ¹⁴⁾、単一分子のラマン・発光イメージングが達成されている^{15～18)}。このような超高分解能ナノ分光は、未踏領域である原子スケールにおける光と物質の相互作用を探究する手法として期待されている。

図 1 は、筆者らのグループで使用している IR-SNOM (neaspec 社製) の模式図を示しており、レーザー、原子間力顕微鏡 (AFM)、フーリエ変換赤外分光計 (FTIR) のユニットから構成されている。レーザーシステムは、高繰返し Yb フェムト秒レーザー (1030 nm, 100 fs, 76 MHz, LightConversion 社製 FLINT)、光パラメトリック発振器 (OPO, APE 社製 Levante)、差周波発生器 (DFG, APE 社製 HarmoniXX) から構成されており、5 ～ 10 μm (2000 ～ 1000 cm^{-1}) 程度の範囲で波長可変となっている。また、バンド幅は半値幅で 150 cm^{-1} 程度あり、後ほど紹介する nano-FTIR の測定が可能となっている。

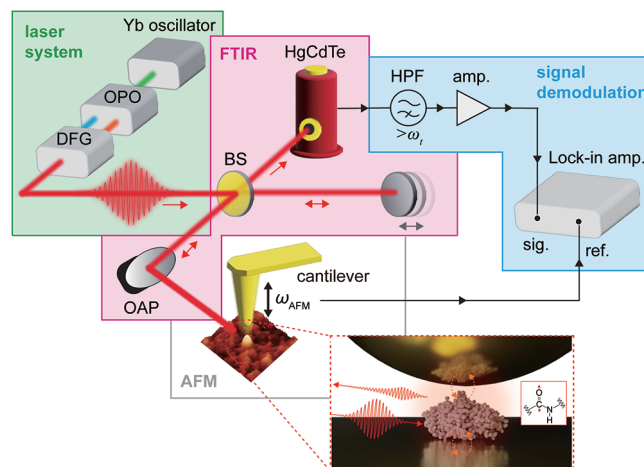


図 1 (color online) IR-SNOM の模式図。Yb oscillator: イッテルビウムフェムト秒レーザー, OPO: 光パラメトリック発振器, DFG: 差周波発生器, BS: ビームスプリッター, OAP: 軸外し放物面鏡, HgCdTe: 赤外検出器, HPF: ハイパスフィルター, amp.: プリアンプ, Lock-in amp.: ロックインアンプ, sig.: 検出信号, ref.: 参照信号, ω_{AFM} : カンチレバーの共振周波数。

DFG によって発生させた中赤外光は、非対称マイケルソン干渉計を経由し、軸外し放物面鏡によって AFM の探針先端へと集光される。この際に、カンチレバーの探針先端に赤外近接場が発生し、試料との近接場相互作用を介してナノスケールの光学応答を観測することができる。探針の材料は、Pt が一般的に用いられているが、我々は近接場信号の増強と探針の安定性を向上させることを目的として、Au によってコーティングしたものを使用している。試料からの近接場信号を含む AFM からの散乱光は、非対称マイケルソン干渉計の参照光と ZnSe のビームスプリッターによって合成され、赤外 (MCT) 検出器へと送られる。これは、一般的な FTIR と同じ計測原理に基づいており、試料が AFM に置き換わっている。しかしながら、MCT で検出される信号は、AFM に集光された数 10 μm 程度の赤外光によって生じる弾性散乱であり、ほとんどが遠隔場の成分となっている。そのため、カンチレバーの探針先端から生じる近接場の成分を抽出する必要がある。これは、ロックインアンプを用いて MCT で検出される信号をカンチレバーの共振周波数 ω_{AFM} で復調することで行う（散乱光に含まれる近接場由来の成分は ω_{AFM} の変調を受けていることを利用している）^{19,20)}。また、参照光を可動鏡によって掃引することによって干渉波形を測定し、それをフーリエ変換することで nano-FTIR のスペクトルを得ることができる。

3. IR-SNOM 信号の高次復調と赤外近接場信号の局在

上述したように、IR-SNOM の信号はロックイン検出によって得られる。図 2 (a) に模式的に示すように、カンチレバーの振幅は時間に対して調和的に振動しており、探針先端と表面 (試料) との距離の変化 (Δz) は正弦波で表すことができる。一方、近接場光は、探針先端に強く局在しているため、

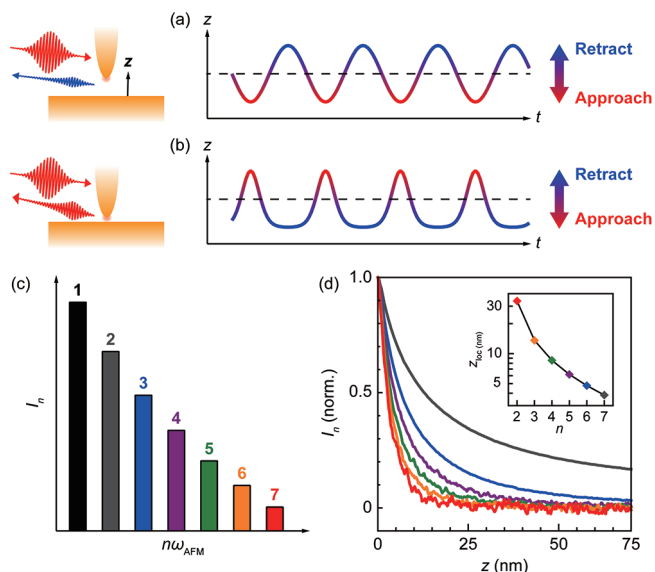


図2 (color online) 近接場信号の高次復調. (a) AFM 探針の変位を時間に対して示した模式図. (b) (a) に示した AFM 探針の変位に伴う近接場強度の変化を示した模式図. (c) (b) をフーリエ変換して得られる信号の模式図. (d) 金表面で計測した近接場強度の復調次数依存性. 挿入図は減衰長の復調次数依存性. 文献¹²⁾より.

その散乱強度 (I_{NF}) は Δz に強く依存する. その結果, I_{NF} は図 2 (b) に示すように, 時間に対して非調和に振動することになる. この時間領域の信号をフーリエ変換し, 周波数領域で見ると, 図 2 (c) に示すように, 高次成分が現れる. 高次成分は, I_{NF} の変化がより急峻な領域での信号に相当するため, 空間的により局在した近接場信号を抽出することが可能となる. 通常の IR-SNOM では, $n = 2, 3$ が用いられている. 我々の装置では, プリアンプで増幅された MCT 検出器からの出力の DC および $n = 1$ の成分をハイパスフィルターによって除き, それを後段の電圧アンプでさらに増幅した出力をロックイン検出することによって高い SN 比で $n \geq 4$ の高次復調信号も高い感度で取得できるように工夫している.

図 2 (d) は, $I_{NF}\Delta z$ を異なる次数 (n) で計測したもの (近接場信号のアプローチカーブ) を示しており, n が高くなるにつれて, I_{NF} の減衰長が短くなっている (信号の局在が強くなっている) ことがわかる. 図 2 (d) の挿入図は, アプローチカーブのフィッティングから得られた減衰定数の n 依存性を示しており, $n \geq 5$ では 5 nm 以下の値となっている. これは, 高次復調によってより局在した赤外近接場信号の検出が可能であることを示しており, IR-SNOM の高分解能化につながる技術になると考えている.

4. 単一タンパク質の nano-FTIR 測定

次に, IR-SNOM の高次復調を用いて, 金表面に固定化した単一タンパク質を測定した例を紹介する. この実験では, できるだけ微小なタンパク質を測定するため, F_1 -ATPase とよばれるタンパク質複合体から β サブユニットとよばれる単一タ

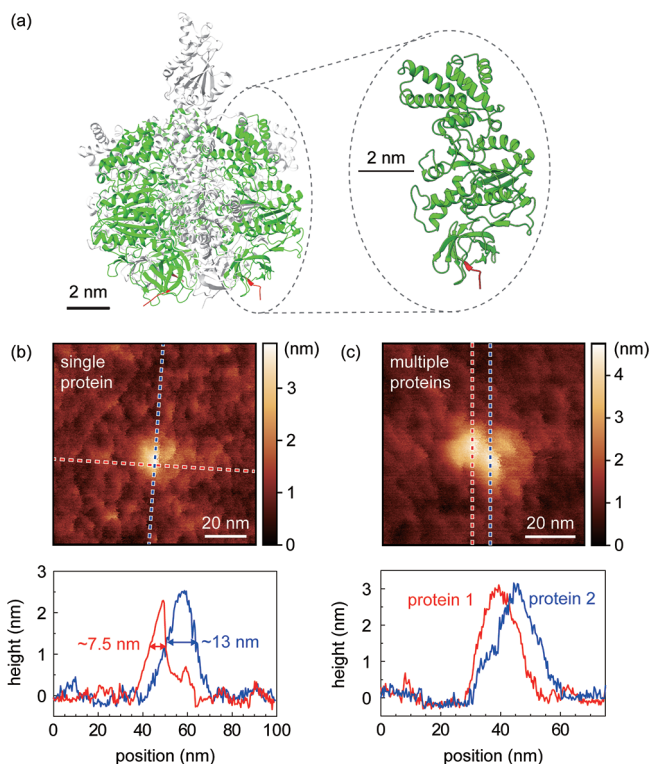


図3 (color online) 測定に用いた単一タンパク質. (a) F_1 -ATPase と β サブユニットの構造. 赤く示した箇所をチオール基で置換している. (b) and (c) ピークフォースタッピングモードによる β サブユニットの高分解能 AFM 像とラインプロファイル. 文献¹²⁾より.

ンパク質の部位を取り出し, 測定試料とした (図 3a). β サブユニットは, およそ 500 のアミノ残基をもち, α -helix と β -sheet が混ざった構造をしている. また, 金表面へ安定に固定化するため, 金と化学結合を形成するチオール ($-SH$) 基を導入した. タンパク質複合体の nano-FTIR 測定は, 以前に Hillenbrand らによって行われており, 彼らは Ferritin (4000 アミノ残基) に対して, $n = 3$ の赤外近接場信号でスペクトルを取得している²¹⁾. しかしながら, 上述した高次復調によって, より局在した赤外近接場信号を用いて nano-FTIR を測定し, それを定量的に解析する研究は報告されていなかった.

図 3(a) は, 先端半径がおよそ 4 nm の SiN 探針を用い, ピークフォースタッピングモードで測定した単一 β サブユニットの高分解能 AFM 像で, β サブユニットの構造から推測されるサイズが高さ像で観察される. また, 図 3 (b) に示すように, 数個の β サブユニットが会合した状態も観察された. なお, IR-SNOM による nano-FTIR の測定は金コートされた Si 探針で行っており, この場合の探針の先端半径はおよそ 40 nm である. そのため, IR-SNOM では, β サブユニットが実際のサイズよりも大きく観察される (図 4 (a)). また, カンチレバーの ω_{AFM} は ~ 60 kHz, Q 値は ~ 200 , ばね定数は ~ 3 N/m で, タッピング振幅は ~ 45 nm で行った.

図 4 (a) は, IR-SNOM で測定した β サブユニットの AFM 像を示しており, nano-FTIR の測定を赤丸と青丸の位

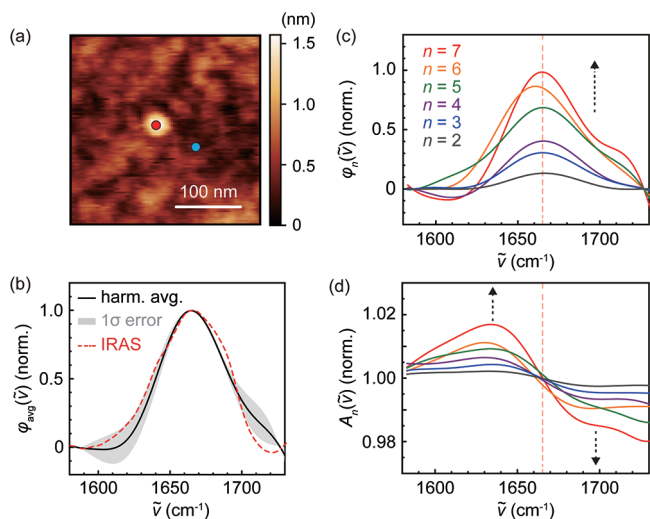


図 4 (color online) 単一タンパク質の nano-FTIR. (a) IR-SNOM で計測した単一 β サブユニットの AFM 像. (b) $n = 1 \sim 7$ の復調信号を平均化した近接場信号から得られた nano-FTIR の位相スペクトル. 赤い点線は金表面に吸着した F_1 -ATPase に対して行った遠距離場の赤外吸収スペクトル. (c) and (d) 位相と振幅スペクトルの復調次数依存性. 文献¹²⁾ より.

置で行った. それぞれの位置で測定した nano-FTIR の干渉信号をフーリエ変換し, 振幅と位相のスペクトル, $S_n(\tilde{\nu}) = A_n(\tilde{\nu})\exp[i\phi_n(\tilde{\nu})]$, とし, 金表面 (青丸) の信号によって規格化することで, β サブユニット由来の信号を抽出した. 図 4 (b) は, $n = 2 \sim 7$ の信号を平均化した位相スペクトルで, アミド基に含まれる $C = O$ 伸縮振動に由来する共鳴が 1660 cm^{-1} のピーク (amide-I) として観測されている. 図 4 (c) と 4 (d) は, それぞれ異なる n で測定した位相と振幅のスペクトルを示しており, 高次復調において振動による共鳴の応答が強くなっていることがわかる. これは, 高次の近接場信号がより空間的に局在した近接場相互作用により生じており, 近接場に対する試料 (単一タンパク質) の有効体積比が大きくなっていることに対応する. これは, 図 2 (d) の結果とも整合しており, 高次復調による赤外近接場信号の検出が IR-SNOM の高感度化と高分解能化において本質的なアプローチであることを示している.

なお, β サブユニットが会合した状態では, その数に応じて nano-FTIR の信号強度が大きくなる. また, DFG の中心波長を調整することで, 他の振動共鳴 (例えば, amide-II) を観察することも可能である.

5. 高次復調における近接場相互作用の理論

IR-SNOM の高次復調信号の測定において, ①探針の先端半径 ($\sim 40 \text{ nm}$) 以下に局在した赤外近接場成分が得られること, ② nano-FTIR の振幅および位相スペクトルにおける振動共鳴が高次復調において増強されること, は近接場相互作用の観点から興味深い (自明ではない) 結果である. これについて考察を深めるため, 我々は比較的単純なモデルに基

づいた解析的なアプローチによって実験結果を再現する計算を行った.

IR-SNOM の観測量は, 測定系からの光の弾性散乱であり, 我々の実験では, 赤外光が照射されたときに金探針, 単一タンパク質, 金表面を含む系全体の分極を考える必要がある. 系は, 赤外光の波長に比べて十分小さいため, 準静電近似を仮定することができる. 最も単純なモデルは点双極子モデルとよばれ²²⁾, 金属探針の先端をナノスケールの球とみなし, その分極は球の中心にある点双極子によって記述される. これは, 実験結果を定性的に理解する上で重要な情報を得ることができる (非常に単純なモデルにも関わらず, 実験結果をある程度再現できることが知られている). しかし, 実際の金属探針は球ではなく, 誘起される分極も点ではないため, 点双極子モデルによる弾性散乱の記述には限界がある. 特に, 探針先端径以下の近接場相互作用を完全に捉えられないこと, 及び探針の縦長の形状の効果を含まないことが問題である. 以上を踏まえ, 図 5 (a) に模式的に示すこれらの異なる理論モデルについて解析を行った. 詳細は我々の論文¹²⁾に譲るが, それぞれのモデルに基づいて振幅・位相スペクトルを異なる復調次数で計算した. なお, 単一タンパク質 (β サブユニット) は, 1660 cm^{-1} に共鳴を持つ半径 2.5 nm の誘電体球として扱った.

図 5 (b) は, それぞれのモデルに対して計算した赤外近接場信号の位相スペクトルで, 実験でも観測された振動共鳴由来の吸収型の応答が再現されている. また, 実験と同様に, 高次復調でより強い応答を示すことがわかる. 図 5 (c) は, 計算で得られた近接場の局在長を n に対してプロットした

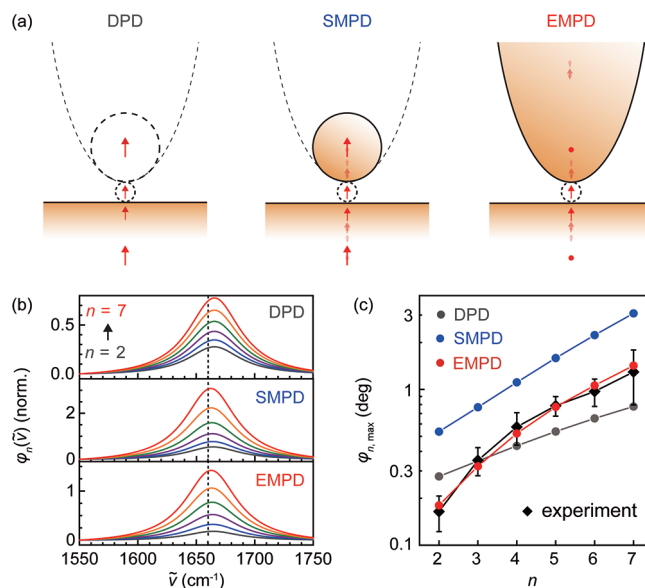


図 5 (color online) 赤外近接場相互作用の理論計算. (a) 計算に用いた理論モデル. DPD: double-point dipole モデル, SMPD: spherical mirror and point dipole モデル, EMPD: ellipsoidal mirror and point dipole モデル. (b) and (c) それぞれの理論モデルで計算した位相スペクトルとピーク値の復調次数依存性. 文献¹²⁾ より.

グラフで、実験結果と比較すると、点双極子モデルでは高次の局在を再現できておらず、金属楕円球中の鏡像電荷・鏡像分極を取り入れたモデルでは一致がよいことがわかる。これらの結果から、金属探針先端の構造とグローバル構造の双方が nano-FTIR スペクトルにおける振動強度、及びその局在に影響を与え、探針先端を金属楕円球として扱うことでこれらの挙動を再現できることを示すことができた。

6. 今後の展開について

赤外分光は、タンパク質の高次構造の解析に用いられており、nano-FTIR でも観測されたアミド基由来の C=O 伸縮振動は敏感なプローブとなる²³⁾。したがって、nano-FTIR は生体試料における不均一性の化学分析をナノスケールの空間分解能で行うことができると考えられる。まだ発展途上の技術ではあるが、生体試料の nano-FTIR を液中で行う手法も開発されている^{24,25)}。液中測定は、不均一触媒や電気化学においても重要であり、高分解能の液中 AFM 測定²⁶⁾ を nano-FTIR を組み合わせることは、固液界面における複雑な化学反応を解明する新しい手法として期待される。

7. 二酸化バナジウムナノ粒子の絶縁体-金属相転移

次に、赤外ナノイメージングによって、強相関酸化物である二酸化バナジウム (VO_2) のナノ粒子の絶縁体-金属相転移を調べた研究を紹介する。 VO_2 は、およそ 68°C で絶縁体から金属への相転移が起こる²⁷⁾。この転移は、電子相関と結晶構造の変化 (単斜晶からルチル型) の両方が関与する複雑な現象であり^{28,29)}、その微視的機構については現在においても活発な議論が続いている。相転移に伴い電気抵抗が 4 桁程度変化することを利用して、光誘起デバイスやスマートガラスなどの応用が期待されている³⁰⁾。また、ナノデバイス応用の観点から、 VO_2 のナノ構造制御も行われている³¹⁾。ナノ構造では、相転移における結晶歪みや格子欠陥の影響が強くなると考えられる。我々は、 SiO_2/Si 基板上に形成した VO_2 ナノ粒子を調べた。

赤外領域における VO_2 の誘電関数は、相転移によって大きく影響を受け、金属相では Drude 型の光学応答を示す。そのため、相転移によって光学伝導度が大きく変化する。IR-SNOM は VO_2 の相転移現象を局所的に調べるための手法として用いられてきた^{32,33)}。相転移は、局所的な欠陥や結晶格子の歪みに起因する核生成が律速となることが知られており、ナノスケールの観測技術が、その物理的機構を解明する上で重要となる。過去の研究では、 VO_2 薄膜やロッド上のマイクロ結晶で IR-SNOM の測定が行われているが、ナノ粒子への応用は報告されていなかった。

8. VO_2 ナノ粒子の相転移挙動

図 6 (a) は、熱酸化法によって SiO_2/Si 基板上に作製した VO_2 ナノ粒子³⁴⁾ の AFM 像で、数十から数百 nm の粒子が形成されている (平均半径: ~ 87 nm, 平均高さ: ~ 74 nm)。

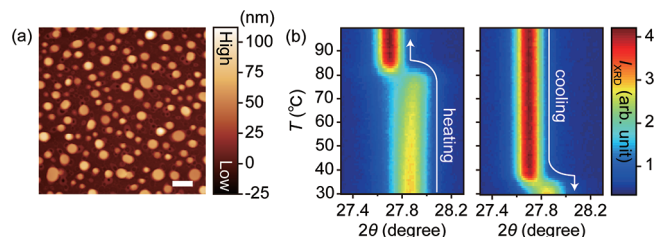


図 6 (color online) VO_2 ナノ粒子. (a) AFM 像. スケールバーは 500 nm. (b) XRD の温度依存性. 昇温・降温過程を測定している. 文献¹³⁾より.

VO_2 ナノ粒子の相転移は、バルクに比べて大きなヒステリシスを示す³⁴⁾。図 6 (b) の XRD 測定の温度依存性からわかるように、昇温時はおよそ 65°C から金属へと転移し始めるが、降温時ではおよそ 35°C から絶縁体への転移が始まる。また、相転移が完了する温度に $\sim 10^\circ\text{C}$ の広がりがある。これはバルクの $\sim 2^\circ\text{C}$ と比べて大きくなっており、相転移における不均一性が強いことを示唆している。なお、XRD では結晶構造の変化に伴い、回折パターンが $2\theta = 27.85^\circ$ (単斜晶) から 27.7° (ルチル型) へと変化する様子をモニターしている。この相転移挙動は、ラマン分光でも確認しており、XRD と一致する結果が得られている。また、V-O のフォノンモードが、バルクの値と比べてわずかに青方偏移してうることから、ナノ粒子には小さな歪みがかかっていると推測される (詳細については文献¹³⁾を参照)。

9. IR-SNOM による VO_2 ナノ粒子の相転移の観察

図 7 (a) は、実験の模式図と相転移前後の VO_2 ナノ粒子の IR-SNOM 像 ($n = 4$ の復調信号) を示しており、絶縁体相は「暗く」、金属相は「明るく」観測される。これは、上述したように、IR-SNOM 像は局所的な誘電関数 (光学伝導度) を反映しており、金属相のナノ粒子は中赤外領域において Drude 応答を示すためである。絶縁層のナノ粒子が、基板と

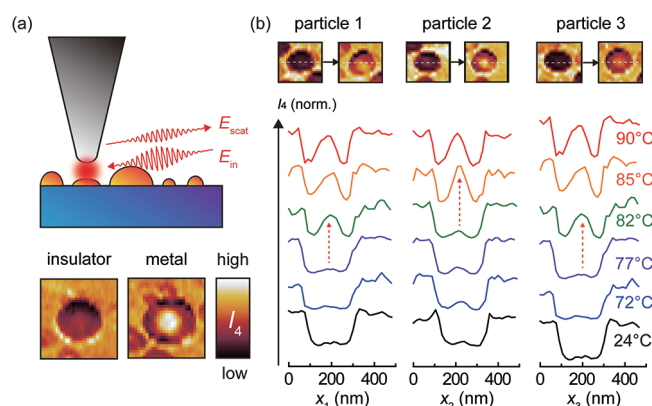


図 7 (color online) VO_2 ナノ粒子の相転移. (a) 実験の模式図と絶縁体および金属状態の IR-SNOM 像. (b) 3 つの異なる VO_2 ナノ粒子の相転移と IR-SNOM 像のコントラスト変化. 文献¹³⁾より.

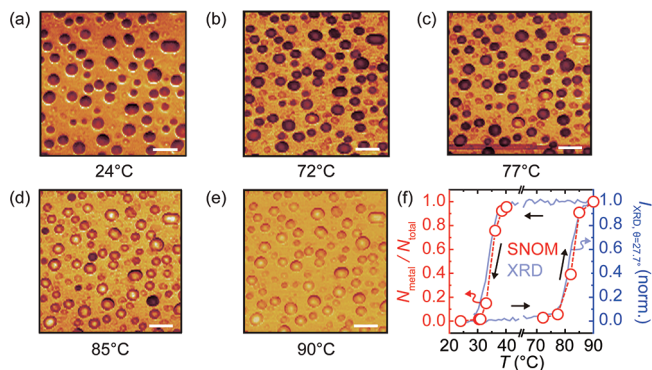


図 8 (color online) IR-SNOM で観察した VO₂ ナノ粒子の相転移. (a) – (e) IR-SNOM の温度依存性. (f) 転移した粒子の割合を温度に対してプロットしたグラフ. 青線は図 6 (b) の XRD から得られた相転移の割合を示している. 文献¹³⁾ より.

比べて暗く観察されるのは、SiO₂ のフォノンモードが寄与しているためと考えられる. 金属相の IR-SNOM 像では、粒子の周囲が暗くなっているが、これは edge darkening とよばれる計測のアーティファクトであり³⁵⁾、粒子全体が転移していると考えられる. 比較的大きな粒子 (≥ 100 nm) であれば、IR-SNOM の空間分解能 (~ 30 nm) で粒子内における相転移の不均一性を観測できると考えられるが、そのような振舞いは観察されなかった. 図 7 (b) は、3つの異なるナノ粒子の IR-SNOM 像における、コントラスト変化の温度依存性を示している. それぞれの粒子において、相転移に伴い VO₂ が明るくなり、その後の温度変化に対してはコントラストがほとんど変化していないことがわかる. これは、各粒子の相転移はある温度において瞬間的に起きていることがわかる.

図 8 は、多数のナノ粒子を捉えた IR-SNOM 像の温度依存性を示しており、温度が上昇するにつれて金属相のナノ粒子が増えていることがわかる. 上述したように、各粒子の相転移は特定の温度において瞬間的に起きているが、転移温度にバラつきがあることがわかる. 図 8 (f) は、XRD における金属相のピーク強度と SNOM において観測される金属粒子個数の割合の温度依存性を重ねてプロットしたグラフであるが、相転移挙動が一致していることが確かめられる. したがって、各ナノ粒子の相転移温度のバラつきが、XRD で観測される相転移温度の広がりになっていることが結論付けられる.

10. 相転移のナノ粒子サイズ依存性

IR-SNOM では、各ナノ粒子の相転移挙動を直接観察することができるため、XRD のような空間的に平均化された測定では解析できない現象を議論することが可能となる. 図 9 は、相転移温度の粒子径に対する依存性を調べた結果を示している. 解析の結果 (図 9 (a)), 大きな粒子の方がより低温で絶縁体から金属へと相転移していることがわかった. AFM と IR-SNOM の解析 (図 9 (b)) から、比較的小さな粒子 ($\leq 2 \times 10^6$ nm³) では 82°C 以上、それよりも大きな粒子は 80°C 以下で絶縁体–金属転移を示す傾向が見出された.

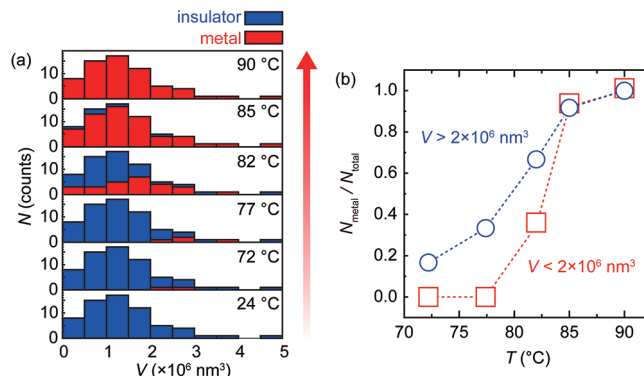


図 9 (color online) 相転移温度の粒子サイズ依存性. (a) IR-SNOM で観測した相転移の粒子サイズ依存性をヒストグラムで示したグラフ. (b) 金属ナノ粒子の割合の温度依存性を体積が大きい粒子 ($V > 2 \times 10^6$ nm³; 青点) と小さい粒子 ($V < 2 \times 10^6$ nm³; 赤点) についてそれぞれプロットしたグラフ. 文献¹³⁾ より.

これは、相転移が核生成律速で起きていると考えることができる. この場合、相転移が起こる確率は、ナノ粒子に含まれる欠陥の絶対数に依存することになり、大きな粒子では相対的に欠陥の数が多くなるために相転移しやすくなっていると解釈している.

11. 臨界温度付近における相転移の確率的性質

図 10 は、昇温と降温を繰り返したときの相転移挙動

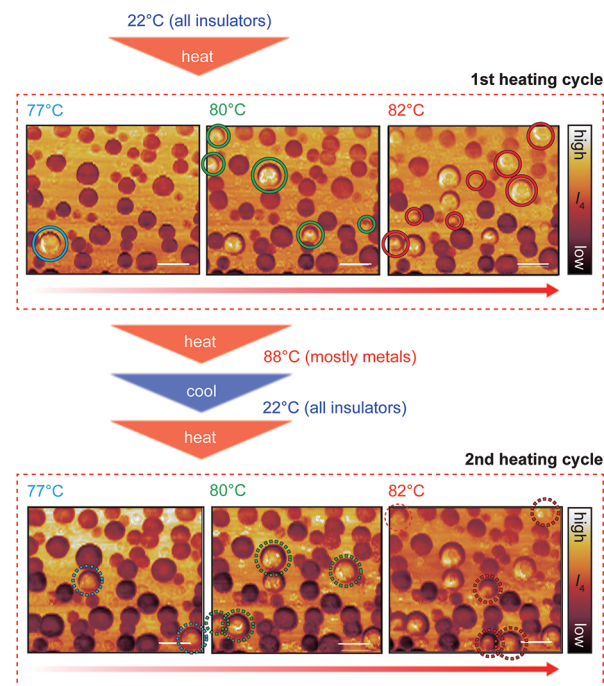


図 10 (color online) VO₂ ナノ粒子の相転移における確率性. IR-SNOM の温度依存性測定を室温まで冷却した後の 2つの連続した加熱サイクルで行った結果. (a) 一回目の昇温サイクル. (b) 2回目の昇温サイクル. 各温度で相転移した粒子を丸で示している. スケールバーは 500 nm. 文献¹³⁾ より.

を調べた結果を示している。図 10 (a) は、1 回目の昇温過程における IR-SNOM 像で、各温度において相転移したナノ粒子にマーカーを付けている。図 10 (b) は、試料を一旦 88°C まで昇温し、ほぼすべての粒子が金属相に転移した後、22°C まで降温し、すべての粒子を絶縁体に戻した後、再び昇温したときの IR-SNOM 像である。興味深いことに、それぞれのナノ粒子において、相転移する「順番」が異なっていることがわかる。この結果は、相転移に確率的性質が含まれていることを示しており、VO₂ ナノ粒子は臨界温度付近において準安定状態 (superheating state) になっていることを示唆している。

12. 今後の展開について

ナノ赤外イメージングによって、従来の空間平均された計測法では観察することのできない VO₂ ナノ粒子に特有の相転移現象を調べ、粒子サイズの依存性や臨界温度付近における相転移の確率性など、準安定状態における核形成という相転移現象の本質的な物理的機構についての手がかりを得られることを示した。相転移現象は局所的な構造 (格子欠陥や歪み) によって強く影響を受けるため、ナノスケールの観測技術が特に有用なアプローチとなる。熱だけでなく、光誘起の相転移現象においても励起強度依存性や孵化時間の観測など、局所的なドメイン形成を伴う協奏的過程を示唆する結果が示されており、時間分解ナノ赤外イメージングを用いた研究への展開が期待される。

13. まとめと展望

本稿では、まず IR-SNOM の測定方法について、最新技術である単一タンパク質のナノ振動分光を中心に解説した。特に、近接場信号の高次復調によって、シングルナノメートルの空間にまで局在した赤外応答を検出できることを示した。これは、IR-SNOM によるナノ振動分光イメージングの高分解能化につながる技術であり、多数の (不均一な) 構造が関与する複雑な生体現象の研究などへの応用が期待される。また、ナノマテリアルの研究例として、強相関酸化物である VO₂ ナノ粒子の絶縁体-金属相転移をナノ分光イメージングで直接観察した成果を紹介した。これは、強相関物質の相転移現象の理解に重要な知見を与え、IR-SNOM が、空間平均に埋もれてしまうナノスケール物性を評価するための重要なアプローチとなることを示した。

さらに我々は、IR-SNOM と超高速分光を組み合わせた時間分解ナノ分光イメージングにも取り組んでおり、低次半導体 (原子層物質) の光誘起ダイナミクスをフェムト秒、ナノメートルスケールの時・空間分解能で可視化する研究を行っている³⁶⁾。この手法では、半導体や誘電体の電氣的・光学的特性に深く関わるキャリア、励起子、ポーラロンなどの準粒子の振舞いについて調べることができる。詳細は最近報告した我々の論文に譲るが、図 11 は超高速 IR-SNOM によって、原子層物質 (WS₂) の光誘起ダイナミクスを観察した結果を

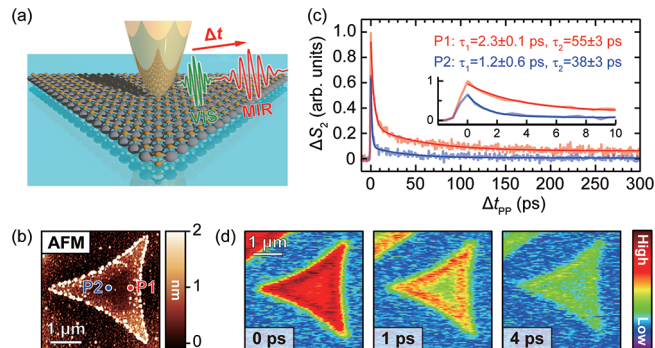


図 11 (color online) 超高速 IR-SNOM. (a) 実験の模式図. (b) 測定した単層 WS₂ の AFM 像. (c) (b) で示した位置 (P1 および P2) で測定した時間分解信号. 515 nm の可視ポンプで励起し、8.8 μ m の中赤外プローブしている. (d) 超高速 IR-SNOM イメージング. 局所的な過渡応答を介して光キャリアダイナミクスの時間・空間発展を観察している. 文献³⁶⁾より.

示している。可視ポンプ (515 nm) によって励起された光キャリアが時間的・空間的にどのように発展するのかを直接捉えており、原子層物質の端に近いところではより強い赤外過渡応答を示していることがわかる。このように、試料のナノ構造を観察しながら、従来の方法では空間平均に埋もれてしまい、直接調べることはできなかった現象を捉えることができる。比較的新しいナノ分光イメージングである IR-SNOM をナノ物質科学の様々な分野へと応用することを目指し、新しい装置開発を進めていきたいと考えている。

本研究は、分子科学研究所の友大章裕助教 (現京都大学助教)、飯野亮太教授 (単一タンパク質試料の提供)、豊田工業大学の西川和孝博士、渡邊佳英教授 (VO₂ ナノ粒子試料の提供)、物質・材料研究機構の佐久間芳樹博士、東京都立大学の宮田耕充准教授 (単層 WS₂ 試料の提供) との共同研究です。また、本稿で紹介した IR-SNOM 装置は、分子科学研究所の装置開発室の協力を得て開発した。この場を借りてお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Synge, E.H.: *Philos. Mag.*, **6**, 356–362 (1928)
- 2) Ash, E.A. and Nicholls, G.: *Nature*, **237**, 510–512 (1972)
- 3) Pohl, D.W., Denk, W. and Lanz, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651–653 (1984)
- 4) Betzig, E., Trautman, J.K., Harris, T.D., Weiner, J.S. and Kostelak, R.L.: *Science*, **251**, 1468–1470 (1991)
- 5) Betig, E. and Trautman, J.K.: *Science*, **257**, 189 (1992)
- 6) Huber, A., Keilmann, F., Wittborn, J., Aizpurua, J. and Hillenbrand, R.: *Nano Lett.*, **8**, 3766–3770 (2008)
- 7) Kanevche, K., Burr, D.J., Nürnberg, D.J., Hass, P.K., Elsaesser, A. and Heberle, J.: *Commun. Biol.*, **4**, 1341 (2021)
- 8) 河田 聡, 井上康志: レーザー研究, **31**, 829–834 (2003)
- 9) 池本夕佳, 佐々木孝彦, 檜垣勇次: ぶんせき, **3**, 97 (2019)
- 10) Brehm, M., Schliesser, A. and Keilmann, F.: *Opt. Exp.*, **14**, 11222–11233 (2006)
- 11) Huth, F., Schnell, M., Wittborn, J., Ocelic, N. and Hillenbrand, R.:

- Nat. Mater.*, 10, 352–356 (2011)
- 12) Nishida, J., Otomo, A., Koitaya, T., Shiotari, A., Minato, T., Iino, R. and Kumagai, T.: *Nano Lett.*, 24, 836–843 (2024)
 - 13) Nishikawa, K., Nishida, J., Yoshimura, M., Nakamoto, K. and Kumagai, T.: *J. Phys. Chem.*, C 127, 16485–16495 (2023)
 - 14) Liu, S., Bonafe, F.P., Appel, H., Rubio, A., Wolf, M., Kumagai, T.: *ACS Nano*, 17, 10172–10180 (2023)
 - 15) Lee, J., Crampton, K., Tallarida, N. and Apkarian, V.A.: *Nature*, 568, 78–82 (2019)
 - 16) Zhang, Y., Yang, B., Ghafoor, A., Zhang, Y., Zhang, Y.-F., Wang, R.-P., Yang, J.-L., Luo, Y., Dong, Z.-C. and Hou, J.G.: *Natl. Sci. Rev.*, 6, 1169–1175 (2019)
 - 17) Yang, B., Chen, G., Ghafoor, A., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., Luo, Y., Yang, J., Sandoghdar, V., Aizpurua, J., Dong, Z.-C. and Hou, J.G.: *Nat. Photon.*, 14, 693–699 (2020)
 - 18) Imada, H., Imai-Imada, M., Miwa, K., Yamane, H., Iwasa, T., Tanaka, Y., Toriumi, N., Kimura, K., Yokoshi, N., Muranaka, A., Uchiyama, M., Taketsugu, T., Kato, Y.K., Ishihara, H. and Kim, Y.: *Science*, 373, 95–98 (2021)
 - 19) Labardi, M., Patanè, S. and Allegrini, M.: *Appl. Phys. Lett.*, 77, 621–623 (2000)
 - 20) Hillenbrand, R. and Keilmann, F.: *Phys. Rev. Lett.*, 85, 3029–3032 (2000)
 - 21) Amenabar, I., Poly, S., Nuansing, W., Hubrich, E.H., Govyadinov, A.A., Huth, F., Krutokhvostov, R., Zhang, L., Knez, M., Heberle, J., Bittner, A.M. and Hillenbrand, R.: *Nat. Commun.*, 4, 2890 (2013)
 - 22) Hillenbrand, R., Knoll, B. and Keilmann, F.: *J. Microscopy*, 202, 77–83 (2001)
 - 23) Dousseau, F. and Pézolet, M.: *Biochemistry*, 29, 8771–8779 (1990)
 - 24) Kaltenecker, K.J., Gözl, T., Bau, E. and Keilmann, F.: *Sci. Rep.*, 11, 21860 (2021)
 - 25) O’Callahan, B.T., Park, K.-D., Novikova, I.V., Jian, T., Chen, C.-L., Muller, E.A., El-Khoury, P.Z., Raschke, M.B. and Lea, A.S.: *Nano Lett.*, 20, 4497–4504 (2020)
 - 26) Munz, M., Poon, J., Frandsen, W., Roldan Cuenya, B. and Kley, C.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 5242–5251 (2023)
 - 27) Morin, E.J.: *Phys. Rev. Lett.*, 3, 34–36 (1959)
 - 28) Wentzcovitch, R.M., Schulz, W.W. and Allen, P.B.: *Phys. Rev. Lett.*, 72, 3389–3392 (1994)
 - 29) Rice, T.M., Launois, H. and Pouget, J.P.: *Phys. Rev. Lett.*, 73, 3042–3042 (1994)
 - 30) Shi, R., Shen, N., Wang, J., Wang, W., Amini, A., Wang, N. and Cheng, C.: *Appl. Phys. Rev.*, 6, 011312 (2019)
 - 31) Liu, K., Lee, S., Yang, S., Delaire, O. and Wu, J.Q.: *Mater. Today*, 21, 875–896 (2018)
 - 32) Qazilbash, M.M., Brehm, M., Chae, B.-G., Ho, P.-C., Andreev, G.O., Kim, B.-J., Yun, S.J., Balatsky, A.V., Maple, M.B., Keilmann, F., Kim, H.-T. and Basov, D.N.: *Science*, 318, 1750–1753 (2007)
 - 33) Jones, A.C., Berweger, S., Wei, J., Cobden, D. and Raschke, M.B.: *Nano Lett.*, 10, 1574–1581 (2010)
 - 34) Nishikawa, K., Takakura, S., Nakatake, M., Yoshimura, M. and Watanabe, Y.: *J. Appl. Phys.*, 133, 045305 (2023)
 - 35) Taubner, T., Hillenbrand, R. and Keilmann, F.J.: *Microscopy*, 210, 311–314 (2003)
 - 36) Wang, Y., Nishida, J., Nakamoto, K., Yang, X., Sakuma, Y., Zhang, W., Endo, T., Miyata, Y. and Kumagai, T.: *ACS Photonics*, doi.org/10.1021/acsp Photonics.4c01545