

平成29年6月22日
岡山大学
理化学研究所

赤外分光計測の飛躍的な感度向上に成功

-背景光を除去し、分子からの光信号のみを高いコントラストで検出-

【本研究成果のポイント】

- 光の揺れる方向を表す偏光を制御できる人工光学材料“非対称メタマテリアル”を開発
- 分子の光信号と背景光とを区別して、光信号のみを高いコントラストで赤外分光計測
- 環境や医療・創薬における極微量試料の迅速かつ簡便な分光分析技術に応用可能

岡山大学大学院自然科学研究科（工）の石川篤助教、鶴田健二教授らと、理化学研究所の田中拓男主任研究員（フォトン操作機能研究チームリーダー）の共同研究グループは、“非対称メタマテリアル”と呼ばれる人工光学材料を開発。その表面に吸着した有機分子を、数1,000個レベル（=zepto(10^{-21})モルレベル）の極めて高い感度で赤外分光計測できる技術を新たに開発しました。本研究成果は6月9日、英国の科学雑誌「*Scientific Reports*」に掲載されました。

従来の赤外分光計測では、ノイズの原因となる明るい背景光の中から、試料が光を吸収する際に発生するわずかな光強度の低下を検出していました。そのため、極微量試料からの弱い信号は背景光に埋もれてしまい、本質的に高感度検出が困難でした。研究グループはこれまでに、光の性質を自在に制御できる人工光学材料“メタマテリアル”を用いて邪魔な背景光を抑制することで、赤外分光計測の感度が向上できることを発見し、数100万个（=atto(10^{-18})モルレベル）の有機分子の高感度検出を実証してきました。

今回、研究グループが新たに開発した高感度化技術は、光の揺れる方向を表す偏光という性質を“非対称メタマテリアル”によって上手く制御し、分子からの光信号と背景光とを区別することで、光信号のみを高いコントラストで検出する技術です。偏光を使って光の明暗を精密に制御する同様の技術は、液晶テレビなどにも広く使われていますが、研究グループは今回これを赤外分光計測に応用することで、従来法に比べ3桁もの飛躍的な感度向上に成功しました。今後、メタマテリアル構造を最適化して背景光をさらに抑えることで、検出できる分子の数が10~100個（=サブzepto($<10^{-21}$)モルレベル）といった超高感度化も期待されます。

現在、赤外分光計測技術は、温室効果ガスや有害ガスを計測する環境モニタリングや呼気中のガス成分を分析し特定疾患との因果関係を調べる呼気診断に応用が進んでいます。本研究成果によって、これらの分光分析技術の感度向上が見込まれ、環境モニタリングや呼気診断技術に貢献することが期待されます。

PRESS RELEASE

<背景>

赤外光^[1]の領域には、有機化合物や生体分子固有の情報を含んだ吸収スペクトルが存在します。物質の指紋スペクトルとも呼ばれる赤外光領域で吸収スペクトルを調べれば、どこにどんな物質が、どのような環境にあるかを同定することができます。このため、赤外吸収スペクトルを高精度に調べる分光計測技術は、物質科学、環境計測、医療・創薬への応用展開が期待されています。赤外分光法^[2]は、この指紋スペクトルを簡便な装置で取得できる優れた分光手法として広く使われていますが、赤外光領域には熱に起因するノイズも多く、従来の手法では信号の弱い極微量試料の測定が困難でした。赤外分光法の感度を向上させる工夫として、ナノ(10^{-9})メートルオーダーの凹凸構造を持つ金属表面に、検出対象となる分子を吸着させてからスペクトルを計測する「表面増強赤外吸収分光法」が提案されています。この方法では、金属ナノ構造の近くに発生する強い光電場によって、分子からの光信号を数桁程度増強でき、数兆～数10億個(=ピコ(10^{-12})～フェムト(10^{-15})モルレベル)の分子検出が報告されています。しかし、この方法は、そもそもノイズの原因となる明るい背景光の中から、分子の光吸収に起因するわずかな光強度の低下を検出する手法であるため、大きな信号増強効果を得ても、その高感度化には限界がありました。

<業績・研究方法>

研究グループはこれまでに、メタマテリアルと呼ばれる人工光学材料を用いて、邪魔な背景光を抑制することで赤外分光計測の感度が向上できることを発見し、数100万個(=アト(10^{-18})モルレベル)の有機分子の高感度検出を実証^[3]してきました。メタマテリアルは、光の波長よりも小さな光共振器^[4]を大量に集積化した人工光学材料です。自然界に存在する物質の光に対する応答が原子や分子によって決まっているのに対して、メタマテリアルでは光共振器の特性をうまく設計することで、天然物質では実現できないような光応答を人工的に作り出すことができます。今回、研究グループは、偏光と呼ばれる光の性質を制御できる“非対称メタマテリアル”を開発し、その表面に吸着した有機分子を従来法に比べ3桁高い、数1,000個レベル(=zepto(10^{-21})モルレベル)の極めて高い感度で赤外分光計測できる技術を開発しました。光は、電場と磁場とが互いに揺れながら進む横波であり、その電場の揺れる方向を表すパラメータを偏光と呼びます。例えば、横方向の偏光だけを通すような偏光フィルターを使うことで、色々な偏光が混ざった光から横偏光の光だけを区別して取り出すことができます。この原理を応用すると、高いコントラストをもつ光の明暗を作り出すことができます。これは液晶テレビなどにも広く使われている手法です。

研究グループはまず、光を照射すると、その偏光が90度回転して出てくるような非対称メタマテリアルを開発しました。図1は、作製したメタマテリアルの模式図と表面の電子顕微鏡像です。金ナノ構造を構成する縦棒の一端から伸びた横棒によって構造全体の対称性が崩れ、例えば、縦偏光(y軸方向)の光を照射すると、偏光が90度回転して、横偏光(x軸方向)の光が出てくる仕組みです。このメタマテリアルの作製には、電子ビーム露

PRESS RELEASE

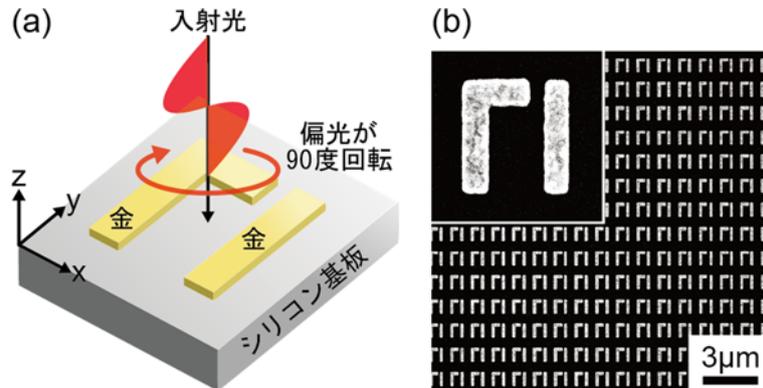


図 1. (a)非対称メタ材料の模式図と(b)表面の電子顕微鏡像

光^[5]と抵抗加熱蒸着法^[6]を用い、シリコン基板上の 100 マイクロ(10^{-6})メートル四方に金ナノ構造が 2 次元配列したメタ材料を実現しました。光共振器である表面の金ナノ構造は、有機化合物や生体分子に多く含まれる炭素-酸素二重結合 (CO 結合^[7]) の赤外スペクトルを高感度検出できるように設計しました。

次に、メタ材料表面に、検出対象の有機分子として CO 結合を含むポリメタクリル酸メチルをナノサイズの厚みで成膜し、フーリエ変換型赤外分光光度計および赤外偏光顕微鏡を用いて分光計測を行いました。この時、図 2(a)に示すように、試料の前に縦偏光、後ろに横偏光だけを通すような 2 個の偏光フィルター (y および x 偏光子) を配置することで、非対称メタ材料によって偏光が 90 度回転した光、すなわち、横偏光 (x 軸方向) の光のみを検出することができます。以上のように、今回開発した手法では、金ナノ構造の表面増強効果により増強された分子からの光信号のみを、背景光とは区別して、高いコントラストで検出することができます。図 2(b)には、本手法によって得られたポリメタクリル酸メチルの赤外スペクトルを示します。非対称メタ材料が 90 度の偏光回転特性を示す周波数 1730 cm^{-1} を中心に信号強度のピークが得られ、その中央に CO 結合に起因する吸収線が明瞭に現れています。邪魔となる背景光を除去し、分子からの光信号のみを検出しているため、全信号強度に対する光信号の割合が非常に高く、高いコントラストが得られていることがわかります。メタ材料表面に吸着している有機分子の個数

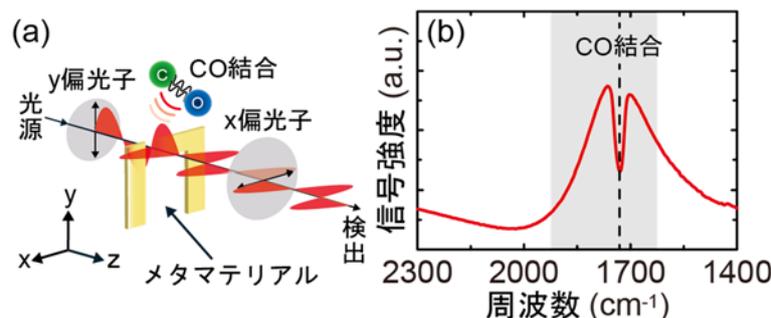


図 2. (a)偏光制御により分子からの光信号と背景光とを区別できる様子と(b)ポリメタクリル酸メチルの赤外スペクトル。

PRESS RELEASE

をもとに検出感度を見積もったところ、100 マイクロ(10^{-6})メートル四方あたり、数 1,000 個 (=zepto(10^{-21})モルレベル) の有機分子の高感度検出ができていたことがわかりました。今後、メタマテリアル構造を最適化して背景光をさらに抑えることで、検出できる分子の数が 10~100 個 (サブzepto($< 10^{-21}$) モルレベルといった超高感度化も期待されます。

<見込まれる成果>

今後、多種多様な分子を検出できるマルチチャンネル化を含め、高付加価値・使い捨て赤外分光センサチップとして開発が進めば、温室効果ガスや有害ガスを計測する環境モニタリングや特定疾患と因果関係がある呼気中のガス成分を分析する呼気診断などに貢献することが期待されます。また、本研究成果は、巧みな偏光制御を分光計測技術の高感度化に応用したことも特筆すべき点であり、光の性質を自在に制御するメタマテリアル研究の今後の発展に重要なマイルストーンになるものと期待されます。

本研究は、JSPS 科研費 (No.15KK0237) および島津科学技術振興財団研究開発助成の助成を受けて実施しました。

<論文情報等>

論文題目 : “Cross-Polarized Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy by Fano-Resonant Asymmetric Metamaterials”

「ファノ共鳴非対称メタマテリアルを用いた直交偏光表面増強赤外吸収分光法」

掲載誌 : *Scientific Reports* Vol.7, Article Number 3205, 2017.

著 者 : Atsushi Ishikawa, Shuhei Hara, Takuo Tanaka, Yasuhiko Hayashi, and Kenji Tsuruta

D O I : 10.1038/s41598-017-03545-8

論文 URL : <http://www.nature.com/articles/s41598-017-03545-8>

<お問い合わせ>

岡山大学大学院自然科学研究科 (工)

助教 石川 篤 (いしかわ あつし)

(電話番号) 086-251-8140

理化学研究所 田中メタマテリアル研究室

理化学研究所 光量子工学研究領域 フォトン操作機能研究チーム

主任研究員 田中 拓男 (たなか たくお)

PRESS RELEASE

<補足・用語説明>

[1]赤外光

可視光の赤色光より波長が長く、電波のミリ波より波長の短い電磁波のことで、肉眼では感知することができない。本研究成果では特に、波長が約 2.5 から 10 ミクロンに分布する中赤外光のことを指す。この波長領域では、物質毎に異なる特徴的な吸収スペクトルが現れるため、赤外分光法を用いた物質同定に利用される。

[2]赤外分光法

物質に赤外光を照射し、その透過または反射光を分光し吸収スペクトルを取得することで、物質を構成する分子の化学構造やその状態を計測できる。赤外分光装置には、フーリエ変換型赤外分光光度計が一般的に用いられる。

[3]論文情報

論文題目：“Metamaterial Absorbers for Infrared Detection of Molecular Self-Assembled Monolayers”

「光吸収メタマテリアルを用いた自己組織化単分子膜の赤外検出」

掲載誌：*Scientific Reports* Vol.5, Article Number 12570, 2015.

著者：Atsushi Ishikawa and Takuo Tanaka

D O I：10.1038/srep12570

論文 URL：<http://www.nature.com/articles/srep12570>

[4]光共振器

光素子の一種で、光を一定の空間内に一定の時間内だけ閉じ込めるもの。例えば、レーザー装置において、光をレーザー媒質中で何度も往復させることで、強いレーザー光を得るために利用されている。

[5]電子ビーム露光

電子ビームが当たると反応する感光性樹脂を塗布した基板の上に、光よりも波長の短い電子ビームを使ってナノサイズの微細パターンを描画する手法。感光性樹脂を写真の現像のように処理し、できたパターンに従って基板を化学処理するなどして、最終的にナノ構造を形成する。

[6]抵抗加熱蒸着法

真空中において、蒸着したい物質が入った容器に電流を流すことでジュール熱を発生させ、その熱によって物質を加熱・蒸着させて、基板表面にその物質の薄膜を付着させる薄膜作製技術の一つ。

PRESS RELEASE

[7]CO 結合

原子間の結合は、赤外光からエネルギーを吸収し振動する柔らかいバネで繋がれたようなモデルで表される。有機化合物や生体分子を構成する CO 結合は、炭素原子 (C) と酸素原子 (O) が 2 本のバネで繋がれた構造をしており、その振動エネルギーに応じた周波数 1730 cm^{-1} 付近に吸収線が現れる。