

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13476

研究課題名(和文) プラズモン共鳴の偏光応答を用いた原子核乾板上の微細飛跡の超解像法の開発

研究課題名(英文) Development of super-resolving microscopy method using polarization response of plasmon resonance for fine radiation tracks recorded on nuclear plates

研究代表者

久下 謙一 (Kuge, Ken'ichi)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10125924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ダークマターを高解像度の原子核乾板上に微細飛跡として記録し、その方向性を含めて検出するため、光学顕微鏡でその分解能以下の微細飛跡を検出しうる萌芽的技術の開発を進めた。飛跡を作る金属銀微粒子の示す局在表面プラズモン共鳴により微細な飛跡を光らせる超解像顕微鏡法を適用して、飛跡を検出した。数10 nmの粒子もプラズモン共鳴による輝点の像として解像し、偏光を用いることでさらに検出能は向上した。輝点の色は微粒子の形状・サイズにより変化した。プラズモン共鳴を用いた飛跡検出法は、分解能向上とともに、偏光情報・色情報など多くの情報を与え、今後の放射線飛跡解析への有力な手段となりうる。

研究成果の概要(英文)：Exploratory technique to detect fine radiation-tracks smaller than the resolution of optical microscopes was developed in order to detect the fine tracks formed by dark matter on high-resolution nuclear plates directionally. We detected them with super-resolving microscopy method which made the tracks twinkling by localized surface plasmon resonance at small metal particles. Even particles of several ten nm size were resolved as twinkling points and the resolution increased more by using polarized light. Color of the points changed with shape or size. This technique gives not only increase of resolution but also polarized or color information, and will become a future method to analyze radiation tracks.

研究分野：銀塩写真感光材料の開発と感光機構の解明

キーワード：放射線 飛跡検出 原子核乾板 高分解能 光学顕微鏡 超解像技術 局在プラズモン共鳴 銀塩写真感光材料

1. 研究開始当初の背景

銀塩写真感光材料は高エネルギー荷電粒子にも感度を有し、原子核乾板と呼ばれる優秀な放射線飛跡検出器として利用されてきた。原子核乾板は高い空間分解能と飛跡の3次元検出が可能という特長を持ち、飛跡の精細解析に威力を発揮する。超微粒子乳剤を用いた銀塩写真感光材料は最大 10000 本/mm という高い解像度を持つ。このような超微粒子乳剤を原子核乾板に適用すれば、 μm 以下の極微細な飛跡も3次元方向を含めて検出可能となる。

これまで原子核乾板に記録させた飛跡は通常光学顕微鏡で観察されてきた。光学顕微鏡は操作が容易で比較的安価な検出器である。さらに原子核乾板のネックとされる肉眼での飛跡画像の読み取りも、近年の画像処理技術の進歩で自動飛跡解析技術が構築され、大面積を高速で解析できるようになってきている。

しかしながら、光学顕微鏡のレンズ光学系の分解能には理論的限界があり、超微粒子乳剤を用いた感光材料の解像度に及ばず、そのままでは極微細飛跡を記録し得ても、検出することができない。このようなレンズ系の分解能を超える微細像を検出するために超解像顕微鏡法が種々提案されており、2014年のノーベル化学賞にもなっている。原子核乾板に記録された微細飛跡に対応して解像しうる超解像顕微鏡法が求められている。

2. 研究の目的

原子核乾板のセンサーはハロゲン化銀粒子であり、放射線のエネルギーを受けてハロゲン化銀の分解した銀原子からなる潜像核が形成される。これがその後の現像処理過程においての触媒となり、ハロゲン化銀は還元されて現像銀粒子となり、飛跡はこの銀粒子が光を吸収して生じる白黒明暗像として認識される。

一方、超解像顕微鏡法の原理は、対象を光らせて検出することにある。 nm サイズの金属微粒子は局在表面プラズモン共鳴により強い散乱光を発する。現像銀粒子も微細な金属粒子であるため、プラズモン共鳴により光らせて検出する超解像顕微鏡法に用いることができる。さらに金属微粒子が形状異方性を持つ場合、このプラズモン共鳴は偏光応答性を示すので、偏光角度を変化させることで、方位の異なる金属微粒子を別個に光らせられると期待される。

本研究では高解像度原子核乾板に記録された微細飛跡の検出にプラズモン共鳴を利用し、ここに偏光応答を加えることで、光学顕微鏡を用いた超解像顕微鏡法による微細飛跡の検出法を確立し、放射線飛跡検出に適用することを目指した。

3. 研究の方法

プラズモン共鳴現象の観察のための、異なる

サイズ・形状の現像銀を抑制現像法により得た。これは現像速度を抑制して、ハロゲン化銀粒子がすべて現像銀になる前に現像を止めて、微粒子の現像銀を得る手法である。抑制剤となる四級アンモニウム塩を添加する方法、現像液を希釈する方法などを試した。現像後の感光材料から現像銀粒子を持つハロゲン化銀粒子を取り出し、ゼラチンゲルカプセル法によりハロゲン化銀の抜けた空洞を持つ薄いゼラチン膜中に分布する現像銀粒子を得て、これを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

上記の電子顕微鏡検鏡試料上でマーカを元に粒子の位置を特定することで、光学顕微鏡による同一粒子の観察を行った。光学顕微鏡観察においては通常の透過像観察と、さらに金属超微粒子が示すプラズモン共鳴の散乱光像の観察用の落射光学系を組み立てた。これより光学顕微鏡の透過像とプラズモン共鳴像、TEM像の3つを得て、その解像度を比較した。

放射線医学総合研究所の加速器 HIMAC で、高エネルギーのヘリウムや炭素イオンなどの重粒子線を原子核乾板の膜面に水平に打ち込み、飛跡を記録した。現像後の飛跡像を光学顕微鏡で観察し、飛跡像の透過像とプラズモン共鳴像を比較した。

プラズモン共鳴観察用の光学顕微鏡に偏光板の挿入口を試料の光源側とカメラ側の2箇所の光路上に設け、偏光角度を調整できるように組み立てた。2箇所の偏光板の角度をそれぞれ変えたときの、プラズモン共鳴による散乱光像の解像度を比較し、見え方の違いを調べた。

4. 研究成果

微細現像銀粒子を作製する方法を種々試した結果、D72写真現像液を希釈したものが感度低下が少なく、良好な現像銀粒子を作製できた。この現像液を200倍に希釈したもので、現像時間を変えて現像した時の粒子の電子顕微鏡写真を図1に示す。白い影はハロゲン化銀粒子の抜けた跡であり、黒い点が現像銀粒子である。現像銀粒子は最初球形の粒子であるが、時間が延びるに従い粒径が大きくなると同時に楕円形になり、さらに細長く伸びてフィラメント状になった。ただ長時間の現像でも小さな粒子が存在しており、これは途中から現像が開始されて形成された粒子と思われる。

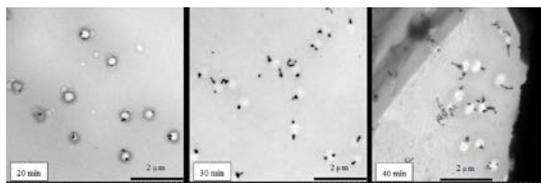


図 1

200倍に希釈したD72現像液で現像した、異なる現像時間での現像銀粒子の電子顕微鏡写真

同じ現像銀粒子をそれぞれ TEM と光学顕微鏡の透過像で観察したものを図 2 に示す. TEM では球形で 40~60 nm, 楕円形では長径で最大 100 nm ほどの粒子が明瞭に解像して観察される. 一方, 光学顕微鏡の透過像では粒子の集団がぼんやりとした淡い影になっているだけで, 個々の粒子はまったく解像していない.

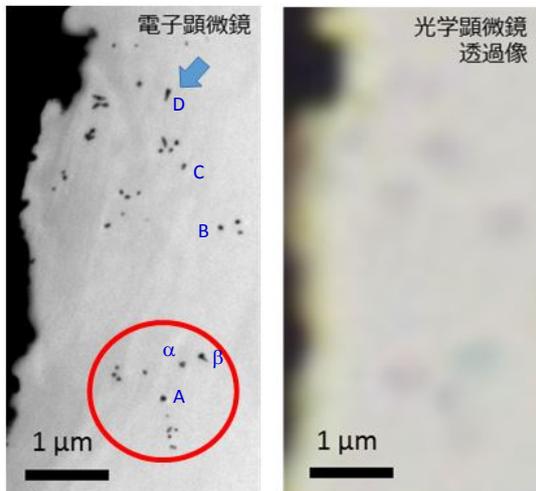


図 2
左：現像銀粒子の電子顕微鏡写真, 右：現像銀粒子の透過法で見た光学顕微鏡写真

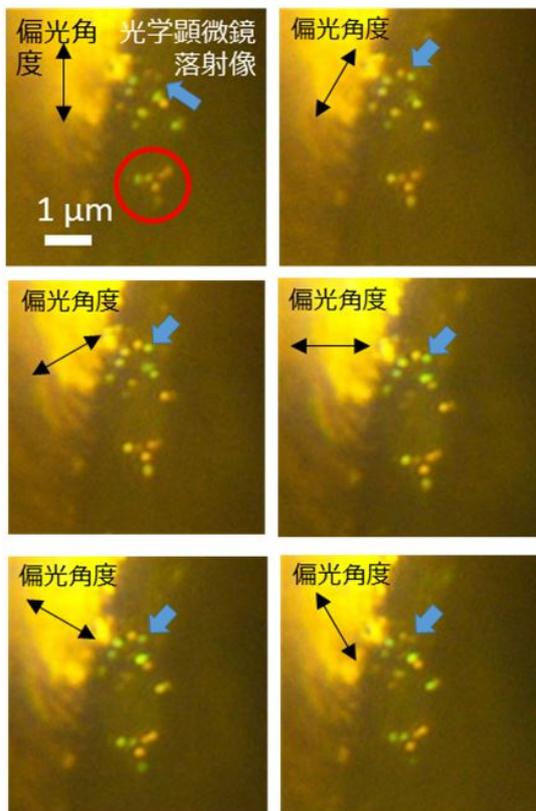


図 3
異なる角度の偏光で励起したプラズモン共鳴法により観察した現像銀粒子の落射光学顕微鏡像

この同じ場所を落射光学系で観察したと

きのプラズモン共鳴散乱光像を図 3 に示す. 光路側に偏光板を挿入して観察しており, 赤丸と青矢印は図 2 の TEM 像と同じ位置を示し, また両矢印は偏光角度を示す. 透過像ではぼんやりした影であったものが, 輝点の集団として認識されている. 他の粒子との間隔の広い独立したものは, 40 nm 程度の大きさの粒子でも輝点としてその存在位置をはっきりと検知できる. 接近した粒子は集団で 1 個の輝点となっているが, これは間隔が約 200 nm 以下では複数の粒子が合わさって共鳴が起こったため, 1 個の輝点として認識されたと考えられる. 単一の粒子からなり単一の輝点として観察された図 2 中の A~D の粒子について, それぞれ近接している粒子との間隔をとると, A 点: 280, 290, 340, 410 nm, B 点: 170, 200 nm, C 点: 210 nm, D 点: 310 nm である. 最小 170 nm 離れていれば, 別個の輝点として認識される.

図 2 の電子顕微鏡写真の α と β の粒子は間隔が 190 nm ほどであるが, 図 3 のプラズモン共鳴像では細長い 1 つの輝点として観察され, 単一の粒子であるか, 2 個の粒子の合わさったものかはそのままでは判断としない. しかし偏光角度が変わるとこの輝点の左右の明るさが変わり, 異方性を持った 2 つの現像銀粒子の輝点が合わさった像であることがそこから見て取れる. 偏光で観察することで, 1 個の粒子か, 接近した 2 個の粒子かを判別することができる.



図 4
原子核乾板に水平に記録された高エネルギーヘリウムイオンの飛跡の光学顕微鏡写真, 最上段: 透過像, それ以外: 異なる角度の偏光で励起したプラズモン共鳴像

プラズモン共鳴による現像銀粒子の色は図 3 に示すように緑~橙~黄の色変化を示す. これは現像銀粒子のサイズと形状に依存すると考えられるが, 粒子の形状に異方性がある場合, 偏光の照射により上述のように色変化と輝度変化を生じる. ヘリウムイオンによる飛跡の光学顕微鏡による透過像と, 偏光板の角度を段階的に変えたときのプラズモン

共鳴像を図4に示す。透過像では飛跡は認識できないが、プラズモン共鳴像では明瞭な輝点として飛跡が認識される。ここでも偏光角度の変化により、同じ粒子でも輝度の強弱と緑～黄の色変化を生じている。図2と図3の比較から偏光角度と異方性の方位との関係を求めることができるので、解析を進めているが、まだ系統的な結果は得られていない。その理由の一つとして、光学顕微鏡像をデジタルカメラで取り込んでいるが、バックの明るさや色が異なるとカメラ内での画像処理で色バランスが調整され、オリジナルの色がそのまま表示されていないことがある。個々の輝点の分光吸収をとるか、カメラのローデータを直接解析することが必要であるが、まだその解析にまで進んでいない。この色データの解析システムを構築することにより、より深い知見が得られるものと期待される。



図5
高エネルギーヘリウムイオンの飛跡の光学顕微鏡写真，上：透過像，上中：プラズモン共鳴像，下中：視野絞りで照射射部を観察領域に絞り込んだプラズモン共鳴像，下：さらに光源側とカメラ側に偏光板を直交するように配置したときのプラズモン共鳴像

プラズモン共鳴による観察では落射光学系を用いているため、基板も一般的な反射光を発する。反射光が強いと全体が光るため、プラズモン共鳴による輝点はその中に埋没してしまう。反射光の強さは基板の屈折率と関係しており、基板として用いられるガラス板、PETフィルム、TACフィルムのうち、ガラス板は反射が少なく、良好なプラズモン共鳴による輝点像が観察されたが、PETやTACフィルムでは基板の反射が強く、観察が困難であった。ここで光源側とカメラ側にそれぞれに直交するように2枚の偏光板を挿入したときの輝点像を図5に示す。上から透過像、偏光をかけていないプラズモン共鳴像、視野絞りにより観察域のみ照明した場合、さらに2枚の偏光板を直交するように入れた場合の

像である。偏光板挿入によりプラズモン共鳴による輝きも弱くなるが、それ以上に基板の反射が弱まるため、プラズモン共鳴による輝点像が明瞭に識別できるようになった。このように光学系などの装置の改良の余地も大きく、この方法は微細飛跡を光学顕微鏡で観察するにあたっての有力な方法へと発展させることができると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計19件)

- ① 谷忠昭, 中童大, 「検出量子効率に基づく暗黒物質検出用原子核乳剤の設計指針の提案と検討」日本写真学会誌, 査読有り, **81**, 53-64 (2018) DOI:登録待ち.
- ② K. Katsuragawa, A. Umamoto, M. Yoshimoto, T. Naka, T. Asada, “New readout system for submicron tracks with nuclear emulsion” Journal of Instruments, 査読有り, **12** (2017) T04002, DOI: 10.1088/1748-0221/12/04/T04002.
- ③ T. Asada, T. Naka, K. Kuwabara, M. Yoshimoto, “The development of super fine-grained nuclear emulsion” Progress of Theoretical and Experimental Physics, 査読有り, (2017) 063H01, DOI: 10.1093/ptep/ptx076.
- ④ 中童大, 「超微粒子原子核乾板における局在表面プラズモン共鳴を応用した超解像飛跡解析技術」日本写真学会誌, 査読無し, **80**, 311-317 (2017) DOI:登録待ち.
- ⑤ S. Yamashita, N. Oshima, S. Takada, K. Kuge, “Structural study of the ionic conductivity in double-structured grains of silver iodobromide” Bull. Soc. Photogr. Imag. Japan, 査読有り, **27**, 19-25 (2017) URL: http://www.spstj.org/item/pdf/15132592_04_tayori_pdf.pdf.
- ⑥ K. Kuge, K. Morimoto, “Sensitization of ultra-fine-grain photographic emulsions (II) : Combination of chemical sensitization and halogen acceptors” Bull. Soc. Photogr. Imag. Japan, 査読有り, **27**, 1-6 (2017) URL: http://www.spstj.org/item/pdf/14991248_17_tayori_pdf.pdf.
- ⑦ Jamsranjav Erdenetogtokh, K. Kuge, A. Ito, Y. Kinjo, T. Shiina, “Evaluation of noise limits to improve image processing in soft X-ray projection microscopy” J. X-Ray Sci. Tech., 査読有り, **25**, 653-665 (2017) DOI: 10.3233/XST-16201.
- ⑧ J. B. R. Battat, I. G. Irastorza, K. Kuge, T. Naka, NEWS collaboration (89 members), “Readout technologies for directional WIMP Dark Matter detection” Physics Reports, 査読有り, **662**, 1-46 (2016)

DOI:10.1016/j.physrep.2016.10.001.

- ⑨ 久下謙一, 稲葉俊喜, 鈴木秀祐, 小平 聡, 「銀塩写真感光材料の感度調節による放射線飛跡の弁別検出」日本写真学会誌, 査読有り, **79**, 376-381 (2016), DOI.org/10.11454/photogrst.79.376.
- ⑩ 久下謙一, 水口剛太郎, 伊瀬谷夏輝, 宮川信一, 「銀塩写真感光材料に記録された放射線飛跡の蛍光標識化法による検出(2): ヨウ化銀に吸着した色素混合系での蛍光発光の増強」日本写真学会誌, 査読有り, **78**, 169-173 (2015) DOI.org/10.11454/photogrst.78.169.

[学会発表] (計59件)

- ① 福澤佑哉, 中童大, 久下謙一, 他 NEWSdm コラボレーション, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWSdm(3): 次期地下実験に向けた検出器の光学応答理解と改善」日本物理学会 第73回年次大会, 野田, 2018/3/22-25.
- ② 梅本篤宏, 中童大, 福澤佑哉, 中村光廣, 「超高分解能飛跡検出器への局在表面プラズモン共鳴の応用」第15回プラズモニクスシンポジウム, 大分, 2018/2/2.
- ③ 安達考洋, 久下謙一, 梅本篤宏, 中童大, 小平聡, 「銀塩感光材料の潜像核分散とプラズモン共鳴発光による放射線飛跡の検出II; エネルギーロスの違いと現像銀のサイズ・形状による効果」画像関連学会連合会第4回秋季大会, 京都, 2017/12/1-2.
- ④ 福澤佑哉, 中童大, 梅本篤宏, 白石卓也, 「局在表面プラズモン共鳴を用いた超微粒子原子核乾板(NIT)における光学応答の評価と改善」画像関連学会連合会第4回秋季大会, 京都, 2017/12/1-2.
- ⑤ 中童大, 久下謙一, 他 NEWSdm コラボレーション, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWSdm(2)~全体報告~」日本物理学会2017年秋季大会, 宇都宮, 2017/9/12-15.
- ⑥ 中童大, 「超微粒子原子核乾板における局在表面プラズモン共鳴を応用した超解像飛跡解析技術」第14回日本写真学会光機能性材料セミナー, 東京, 2017/8/30.
- ⑦ T.Naka, “NEWSdm experiment - Direction sensitive dark matter search with super-high resolution nuclear emulsions” 13th Rencontres du Vietnam - Exploring the Dark Universe, Quy Nhon, Vietnam 2017/7/24-29.
- ⑧ 多田智美, 中童大, 久下謙一, 「dE/dxの異なる放射線による潜像の酸化還元電位の測定」, 2017年度日本写真学会年次大会, 千葉, 2017/6/20-21.
- ⑨ 安達考洋, 久下謙一, 梅本篤宏, 中童大, 小平聡, 「銀塩感光材料の潜像核分散とプラズモン共鳴発光による放射線飛跡の検出」2017年度日本写真学会年次大会, 千葉, 2017/6/20-21.
- ⑩ 久下謙一, 安達考洋, 梅本篤宏, 中童大,

小平聡, 「原子核乾板とプラズモン共鳴発光を用いた放射線飛跡のエネルギーロス測定」, 第31回固体飛跡検出器研究会, 木津, 2017/3/9-10.

- ⑪ T.Naka, “Direction sensitive direct dark matter search with super-high resolution nuclear emulsions”, The 3rd International Symposium on “Quest for the Origin of Particles and the Universe”(KMI2017), Nagoya (Japan), 2017/1/5-7.
- ⑫ 久下謙一, 水口剛太郎, 伊瀬谷夏輝, 田代弘生, 「銀塩写真感光材料に記録された放射線飛跡の蛍光標識化法による検出(7): 色素混合系での蛍光発光増強の基板依存性」, 画像関連学会連合会第3回秋季大会, 京都, 2016/11/17-18.
- ⑬ 浅田貴志, 中童大, 久下謙一, 他 NEWS collaboration, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWS(1)~検出器応答を含む方向感度シミュレーション~」, 日本物理学会秋季大会, 宮崎, 2016/9/21-24.
- ⑭ 梅本篤宏, 中童大, 久下謙一, 他 NEWS collaboration, 「エマルジョン暗黒物質探索実験 NEWS(1) プラズモニクスを用いた飛跡検出性能の評価」, 日本物理学会年次大会, 仙台, 2016/3/19-22.
- ⑮ N.Iseya, K.Kuge, M.Miyagawa, G.Mizuguchi, “Detection of radiation tracks recorded on silver-salt photographic materials by fluorescence-labeling method (IV).; fluorescence enhancement by mixed-dye system adsorbed on silver iodide” The 1st International Conference on Advanced Imaging (ICAI), Tokyo, Japan, 2015/6/17-19.
- ⑯ Asada T., Naka T., et al., (他18名), “The performance and status of directional dark matter search with the nuclear emulsion”, CYGNUS2015 5th Workshop on Directional Detection of Dark Matter, Los Angeles, USA, 2015/6/2-4.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久下 謙一 (KUGE Ken'ichi)
千葉大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10125924

(2) 研究分担者

中童大 (NAKA Tatsuhiko)
名古屋大学・現像解析研究センター・特任助教
研究者番号: 00608888