



Title	Nonlocal Response Theory for Tip-Enhanced Linear and Nonlinear Raman Scattering — Electronic Resonance and Multipolar Effects in Single Molecules —
Author(s)	五十川, 弘行
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105543
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (五十川 弘 行)	
論文題名	Nonlocal Response Theory for Tip-Enhanced Linear and Nonlinear Raman Scattering - Electronic Resonance and Multipolar Effects in Single Molecules - (先端増強線形・非線形ラマン散乱における非局所応答理論-単一分子の電子共鳴と多重極効果-)
論文内容の要旨	
ラマン散乱は物質内の原子核振動とエネルギーを交換する光の非弾性散乱であり、その散乱光から物質の性質を豊富に知ることができる。しかしナノ物質に対するラマン測定では、散乱強度の微弱さや回折限界による空間分解能の制限といった問題がある。その問題を克服する技術に先端増強ラマン散乱 (TERS) があり、非常に鋭利な先端を持つ金属探針が、入射光照射下にてその先端に作り出す局在近接場を利用し、散乱強度を増強しつつ超高解像度で対象試料のラマン測定を実施できる。近年ではTERSによって単一分子の構造や基準振動ごとの空間的な特徴を捉える測定も報告されている。しかし、局在近接場の空間勾配に誘起される電子禁制遷移由来のラマン散乱や、非線形ラマン散乱による分子像が既知の分子像とどのような違いがあり、観測技術の発展にいかなる恩恵をもたらすのかはこれまで議論されてこなかった。本博士論文では、これらの散乱に焦点をあて、基礎的な理論構築の面から取り組み、分子像の性質を適切に評価した上で、新規の単一分子ラマン測定の提案を目的とする。 第一章ではTERSや先端増強コヒーレント反ストークスラマン散乱 (TECARS) についての実験・理論に関する研究史と近年の取り組み・課題について概説する。第二章では非局所応答理論に基づき近接場の空間勾配効果を考慮して、電子禁制遷移に由来するTERSを評価するための理論の構築について示す。第三章では、前章で構築した理論を用いた計算結果を示し、先行研究の結果との対応関係や、計算で無視されていた成分の寄与について述べる。そして、電子許容遷移を介したTERSでは酷似した分子像を示す二つの振動について、電子禁制遷移からのTERSでは互いに区別できる形で観測できることを示した。第四章ではTECARSに対する非局所応答理論の構築と、その計算結果について述べる。そしてTECARSの分子像とTERSの分子像と比較することで、TECARSがTERSを超える空間分解能を発揮し、振動による節構造を強調して分子を観察できることを示す。 本博士論文での提案は、電子禁制由来のTERSやTECARSが従来のTERSでは達成できない単一分子測定を実現する可能性があることを示し、次世代のナノラマン測定の先駆けとなるものである。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (五 十 川 弘 行)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	芦 田 昌 明
	副 査	教 授	茅 田 博 一
	副 査	教 授	草 本 哲 郎
	副 査	教 授	石 原 一 (立命館大学 総合科学技術研究機構)

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノ物質ラマン計測における散乱強度の微弱さと回折限界による空間分解能の制約を、先端増強ラマン散乱 (TERS) および先端増強コヒーレント反ストークスラマン散乱 (TECARS) により克服するため、単一分子の電子共鳴・多重極効果・近接場空間勾配を統一的に扱う非局所応答理論を構築し、分子像の起源と観測指針を与えたものである。申請者はまず、Franck-Condon (FC) 項とHerzberg-Teller (HT) 項からなる遷移双極子密度が空間的に不均一な近接場と相互作用する枠組みを整備し、勾配場に誘起される電子禁制遷移を含む共鳴TERS強度を評価可能とした。さらに欠陥ペンタセン等の具体系で計算し、先行実験・理論との対応を検証するとともに、従来無視されがちであった成分の寄与を明確化した。その結果、電子許容遷移経路では酷似して区別困難な二つの振動モードが、禁制遷移経路では対称性制約の違いとして像に現れ、振動選択的に識別できることを示した。次に、非局所非線形分極を導出してTECARSの理論体系を確立し、分子分極と電場を自己無撞着に解くことでTERSと同一条件下の直接比較を可能にした。また、TERS/TECARSの研究史と未解決課題を整理した上で、線形・非線形の双方を同一概念で記述できる点を示し、像解釈に必要な支配項の周波数依存性・位置依存性を丁寧に議論している。これにより測定条件の設計自由度を与えた。比較の結果、TECARSはTERSより像が局在化して高分解能となり、TERSでは不明瞭となる振動の節構造も、FC項とHT項の干渉効果を通じて明瞭に抽出できることを示した。

以上の成果は、電子禁制由来TERSや単一分子TECARSの実験実現に向けた理論的基盤と設計指針を与え、次世代ナノラマン計測の発展に大きく貢献する。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として価値があると認められる。