

Title	Tip-Enhanced Near-Field Raman Spectroscopy
Author(s)	早澤, 紀彦
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42314">https://hdl.handle.net/11094/42314</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	早 澤 のり ひに 彦		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学位記番号	第 1 6 2 0 4 号		
学位授与年月日	平成13年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻		
学位論文名	Tip-Enhanced Near-Field Raman Spectroscopy (チップ増強近接場ラマン分光法)		
論文審査委員	(主査) 教授 河田 聡		
	(副査) 教授 増原 宏      助教授 朝日 剛      助教授 播磨 弘 助教授 セカッツヘア      助教授 木村 吉秀      講師 山本 吉孝		

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属プローブ先端での局所的な電場増強効果を利用した近接場光学顕微鏡 (NSOM) と、それを用いた近接場ラマン分光法の理論と装置の開発及び実験を行った結果をまとめたものである。本論6章、及び総括から構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的、及び論文内容についての概略を述べている。

第2章では、金属プローブ先端での局所的電場増強効果を有限差分時間領域法 (FDTD) により計算し、波長488 nmの光を先端径40nmの銀プローブに入射した場合、電場強度にして40倍に増強された場が先端に局在していることを示している。

第3章では、金属プローブ先端において局所的に増強された電場を微小励起光源として用いた近接場ラマン分光法の原理について説明している。微小金属プローブ先端を分子に接触させた状態で測定を行うことから、表面増強ラマン散乱の効果が期待され、そのメカニズムとして、電磁気学的増強及び化学的増強について説明を行っている。

第4章では、FDTDによる計算をふまえて、高開口数の対物レンズによる全反射照明法を提案している。本照明法では、NAが1.4の対物レンズのNAが1以上の成分だけを照明に使い、全反射光成分であるエバネッセント場のみで試料を照明している。本照明法を用いて、実際に蛍光強度のプローブ-試料間距離依存性を測定し、バックグラウンド光の低減と信号対雑音比の向上に有効であることを示している。

第5章では、金属プローブを用いた局所電場増強近接場ラマン分光法の装置構成を試作し、ローダミン6Gの近接場ラマンスペクトルを露光時間1秒で測定することに成功した実験結果を示している。また、膜厚が2 nm程度の薄い試料を用いることにより、化学的増強と電磁気学的増強効果が識別され、特に化学的増強によるものと考えられる特有な新しいラマンピークの測定に成功している。さらに、2種の異なる分子の固有な分子振動モードに注目することによって、物質分布のマッピングを行うことに成功し、かつ30nmの空間分解能での近接場ラマンイメージングを達成している。

第6章では、銀フィルム上にSiO<sub>2</sub>薄膜をスパッタすることにより、銀フィルムの酸化やレーザーによる試料のダメージを防ぐことができることを実験的に示している。

総括では、本研究で得られた成果を総括し、本論文の結論を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

分子の振動状態を測定できるラマン分光法は、様々な分子振動状態に対する知見が直接的に得られるため、蛍光標識することなく、タンパク質、DNAなどの生体試料を、直接観察することが可能である。しかし一方で、ラマン散乱はその散乱断面積が非常に小さく、非効率的な過程であるので、これまで近接場光学顕微鏡（NSOM）によって計測されることはなかった。本論文は、NSOMのプロープとして金属プロープを用い、その先端での局所的な強電場をラマン励起ナノ光源として利用することによって、ラマン散乱の散乱断面積を拡大し、かつ回折限界を超えた分解能を有する近接場顕微ラマン分光法を提案し、実験的実証及び検討を行っている。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1)銀プロープ先端にレーザー光を照射した場合、そのプロープ先端に形成される局所的な増強電場分布を、有限差分時間領域法（FDTD）により計算し、この強電場をNSOMにおける微小励起光源として用いることを提案している。
- (2)上記計算結果をもとにして、高開口数の対物レンズを用いて、NAが1以上の成分のみで試料をエバネッセント場照明する手法を提案し、本照明法がバックグラウンド光の低減および信号対雑音比の向上に有効であることを実験結果によって確認し、蛍光強度のプロープ-試料間距離依存性を示している。
- (3)エバネッセント場の集光スポット内に金属プロープ先端を導入することで、局所的プラズモンを励起することによってプロープ先端近傍の電場を増強させ、それによって励起されたラマンスペクトルの測定に成功している。露光時間は約1秒であり、これはファイバプロープで報告されている60秒以上に対し極めて短いものであり、増強効果の有用性が示されている。
- (4)表面増強ラマン散乱（SERS）の化学的増強効果に特有なラマンスペクトルの測定に成功している。これは、微小金属プロープ先端を直接測定分子に接触させ、金属-分子間の電荷移動を伴うことによって引き起こされるものと考えられる。
- (5)2種の異なる分子の固有な分子振動モードに注目することによって異なる分子の局所マッピングに成功し、かつ30nmの空間分解能で近接場増強ラマンイメージングに成功している。

以上のように、本論文では、近接場ラマン分光の微小励起光源として、金属プロープ先端での局所的電場増強効果を用いる手法について提案し、理論的・実験的にその有効性を示している。本研究で得られた成果は、回折限界を超えた分解能での局所的な分子振動状態の知見を与えるもので、高いピークパワーをもつパルスレーザーとの組み合わせにより、コヒーレントアンチストークスラマン分光法（CARS）や和周波発生（SFG）などの新たな分光手法との組み合わせも可能であることより、その応用範囲は広く、応用物理学において特に、ナノ光学・ナノ分光学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。