

Title	Coherent anti-Stokes Raman scattering for nano-imaging of molecular vibration by local plasmon polariton excitation
Author(s)	市村, 垂生
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44882">https://hdl.handle.net/11094/44882</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	いちむらたろうう 市村垂生
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18678 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 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	Coherent anti-Stokes Raman scattering for nano-imaging of molecular vibration by local plasmon polariton excitation (局在プラズモン増強効果を利用したコヒーレントアンチストークスラマン・ナノイメージング)
論文審査委員	(主査) 教授 河田 聡  (副査) 教授 伊東 一良 教授 石井 博昭 助教授 朝日 剛 助教授 山本 吉孝 助教授 井上 康志

### 論文内容の要旨

本論文では、近接場光学顕微鏡技術を非線形ラマン散乱であるコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) 分光法に応用して、ナノスケールの空間分解能を有する振動分光顕微鏡を提案し実験的に実現している。提案する手法では、レーザー照射された金属チップ先端に生じるプラズモン増強電場により、先端周辺の局所領域の分子の CARS 分極を誘起することで、ナノスケールの空間分解能での振動分光イメージングを達成できる。

第 1 章では、CARS 分光法の理論的背景と特徴について述べ、近年の分光学・顕微鏡学での応用について説明している。

第 2 章では、金属微小構造における局在プラズモン励起の理論を述べ、金属チップを用いた近接場顕微鏡技術について説明している。また、従来の分光顕微鏡応用について述べている。

第 3 章では、本研究で提案する手法、すなわち金属チップによる CARS の局所増強における空間分解能と信号強度の特徴について述べている。とくに、CARS 過程の非線形性による空間分解能と信号増強効果の向上について説明している。

第 4 章では、前章までの考えに基づいて試作した近接場 CARS 顕微鏡について説明している。効率的な CARS の励起及び検出を実現するための種々の技術的工夫について述べている。

第 5 章では、金属ナノ微粒子による CARS の局所増強を実験的に検証している。DNA 分子の 1 つであるアデニンの CARS を金ナノ微粒子によって局所増強した結果、最大で 6000 倍の CARS 信号の増強を確認している。

第 6 章では、単層カーボンナノチューブ (SWNT) と DNA 分子の近接場 CARS イメージングについて説明している。SWNT のイメージングでは、回折限界以下の空間分解能で可視化に成功している。さらにその実験結果に基づいて、入射光の偏光方向と SWNT の配向の関係について議論している。DNA 分子のイメージングではアデニンに特有の振動数 ( $\sim 1337 \text{ cm}^{-1}$ ) で 15 nm の空間分解能の CARS イメージングに成功している。これらにより、本研究で提案する手法の高感度・高空間分解能を実験的に実現している。

第 7 章では、マルチプレックス CARS 法によるスペクトル瞬時取得と、時間分解 CARS 法による背景光の除去を

提案し、その理論と実験方法について述べている。

総括では、本論文で得られた結果をまとめて考察し、本論文の結論および今後の展望について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノメートルオーダーの空間分解能を有する振動分光顕微鏡技術の確立を目的とし、これを実現するために用いた近接場光学と CARS 分光法などの要素技術と、近接場 CARS 顕微鏡の開発、および顕微イメージング実験に関する一連の研究成果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次の通りである。

(1) 本論文では、金属チップ先端での局在プラズモン増強電場を用いることによって、ナノメートルオーダーの局所的な領域からの CARS 信号を検出できることを初めて提案している。CARS の 3 次の非線形性により物質に誘起された分極がチップ先端の局所領域に閉じ込められることを、理論的に示している。

(2) 金属ナノ微粒子による CARS 光の局所増強を実験的に確認し、局所増強 CARS スペクトルを測定している。DNA 分子のアデニンを金ナノ微粒子とともに基板上に吸着させ、パルスレーザーを照射して CARS 光を顕微観察して、微粒子近傍からの CARS 光が周囲からのそれに比べ  $10^3$  倍以上に増強されることを確認している。

(3) 金属チップを用いた CARS 顕微鏡を試作し、DNA 分子と SWNT の CARS イメージングを行い、光の回折限界を超える空間分解能での分子振動イメージングに成功している。とくに、DNA ネットワークの CARS イメージングにおいて、アデニン分子に特有の振動数 ( $\sim 1337 \text{ cm}^{-1}$ ) で選択的分子振動イメージングした結果、15 nm 程度の空間分解能を達成している。これは、従来の線形ラマン散乱を用いた方法に比べ優れており、CARS の非線形性により、フォトンの実効的な空間閉じ込めの効果がより高くなるためであると結論づけている。

以上のように、本論文では近接場光学と非線形光学を融合して用いることにより、高空間分解能での分子振動イメージングが可能であることを提案し、これを実験的に実現している。本手法は、10 数ナノメートルの空間分解能での分子振動イメージングを可能とすることに加え、ナノ領域に特有の光物性を解明する技術であり、応用物理学、とくにナノ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。