

Title	金属プローブを用いた散乱型近接場顕微鏡測定におけるラマンスペクトルの近接場効果
Author(s)	渡邊, 裕幸
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45850">https://hdl.handle.net/11094/45850</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	わた なべ ひろ ゆき 渡 邊 裕 幸
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 19472 号
学位授与年月日	平成 17 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	金属プローブを用いた散乱型近接場顕微鏡測定におけるラマンスペクトルの近接場効果
論文審査委員	(主査) 教授 河田 聡 (副査) 教授 増原 宏 教授 八木 厚志 助教授 吉信 達夫 助教授 橋本 守 助教授 井上 康志

### 論 文 内 容 の 要 旨

非開口型金属プローブを用いた散乱型近接場ラマン (TERS) 分光顕微鏡で得られるラマン振動線の振動モードを帰属し、金属プローブとナノ材料間の相互作用を解析するための方法論を構築した。これをもとに、金属プローブよってもたらされる近接場効果のメカニズムを解明した。

第 1、2 章では、TERS 分光計測と解釈に必要な、近接場光学、ラマンの増強メカニズム、および理論振動計算について、それぞれの原理をまとめた。

第 3 章では、特異的なラマン散乱の増強が観測されている有機色素ローダミン 6G (R6G) について、TERS スペクトルの振動計算による解析を行った。密度汎関数 (DFT) 法を用いた理論振動計算より、特異的な増強を示す振動線の多くは、R6G 分子の特定部位に由来し、金属プローブと R6G 間で、表面増強ラマン (SERS) 類似の電荷移動 (CT) 機構、あるいは近接場による局所的な電場増強によって、ラマン散乱が増強していることがわかった。

第 4 章では、DNA 塩基の一つであるアデニン・ナノ結晶の TERS スペクトル測定と、得られたスペクトルの振動計算による解析を行った。アデニン分子による 30 ナノメートルの空間分解能での近接場ラマンイメージングに成功し、ラマン散乱の増強に加え、特定振動線の大きな波数シフトが観測された。アデニンが金属 (銀) プローブ先端へ吸着した状態を部分構造として切り出したアデニン-銀錯体モデルについて、DFT 法による理論振動計算を行い、特定振動線の波数シフトは、金属プローブの力学的効果によるもので、ナノ結晶表面のアデニン分子を変形させることで波数シフトが生じると推定した。

第 5 章では、前章で見出した金属プローブと試料間の化学吸着や力学的効果について、アデニン-銀クラスター錯体モデルを提案し、ラマン振動線に及ぼす効果を定量的に見積もった。金属銀 4 量体とアデニンからなる銀クラスター錯体を用いた理論振動計算より、金属プローブ押し込みの力学的な圧力と釣り合う斥力を与える銀クラスター錯体の変形構造を用いて、実測の SERS や TERS スペクトルにおけるラマン振動線の波数シフトを定量的に算出することができた。

第 6 章では、TERS 分光に及ぼす金属プローブの作用として、電磁気学的効果、化学的効果、および本論文にて新たに見出した力学的効果の 3 つの近接場効果について、そのメカニズムと作用する距離の観点から考察した。

## 論文審査の結果の要旨

非開口型金属プローブを用いた散乱型近接場ラマン (TERS) 分光顕微鏡は、金属プローブ先端径と同程度の数 10 ナノメートルの空間分解能で、分子種によるイメージングを可能にしている。しかし、得られる近接場ラマンスペクトルは、マクロラマンスペクトルとは異なる場合が多く、スペクトルにおよぼす金属プローブ先端と試料間の相互作用 (近接場効果) のメカニズムを理解することが、更に高い空間分解能の実現や、試料の配向・会合などの高次構造計測に向けた課題となっている。本論文では、いくつかの異なった物理現象に由来するこの近接場効果のメカニズムについて、系統的に解明している。以下に、本論文に研究成果をまとめる。

ローダミン 6G (R6G) について量子化学に基づいた理論振動計算を行い、TERS スペクトルの実験値との対応を見ている。金属プローブと R6G 間で、表面増強ラマン類似の電荷移動機構がみられること、および近接場による局所的な増強場と平行なラマンモードが増強されることを明らかにしている。また、DNA 塩基の一つであるアデニン・ナノ結晶の TERS スペクトル測定と、得られたスペクトルの理論振動計算による解析を行っている。アデニンが金属 (銀) プローブ先端へ吸着した状態を部分構造として切り出した、金属銀あるいは金属銀クラスターとアデニン分子からなる錯体モデルについて理論振動計算を行い、金属プローブ押し込みの圧力と釣り合う斥力を与える錯体の変形構造を用いて、実測の表面増強ラマンや TERS スペクトルにおけるラマン振動線の波数シフトを定量的に算出している。TERS 分光に及ぼす金属プローブの作用として、電磁気学的効果、化学的効果、および本論文にて新たに見出した力学的効果の 3 つの近接場効果について、そのメカニズムと作用する距離の観点から論じている。

以上のように本論文は、近接場ラマン散乱における金属プローブによる近接場効果の、電磁気学的、化学的、および力学的効果による解釈を提案し、実際にその有効性を示しており、応用物理学、特に近接場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。