【14】

氏　　　　　　名	パロンポン　アルマール　フロティルディス Palonpon, Almar Flotildes
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２４７３　号
学位授与年月日	平成 20 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当
	工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学　位　論　文　名	Chemical Enhancement Effects in Surface-Enhanced Hyper-Raman Scattering （表面増強ハイパーラマン散乱の化学的増強）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　河田　　聡 （副査） 教　授　萩行　正憲　　准教授　朝日　　剛 基礎工学研究科准教授　橋本　　守 生命機能研究科准教授　Verma, Prabhat

論　文　内　容　の　要　旨

Hyper-Raman scattering (HRS) is a nonlinear Raman effect in which a molecule scatters light that is Raman-shifted relative to twice the frequency of the excitation light. The frequency shift corresponds to a change in vibrational energy of the molecule. Therefore, HRS spectroscopy promises to be a powerful tool that combines the advantages of two-photon excitation with the chemical specificity of vibrational spectroscopy. Although, HRS is an attractive technique, its main drawback is the extremely small scattering cross-section. In surface-enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS), molecules are adsorbed on metallic nanostructures to boost the HRS signal. Most research in SEHRS has focused on the electromagnetic effects and only little has been investigated about chemical effects. In this work, a new approach has been proposed to directly examine the chemical effect in SEHRS. Our approach involves immobilizing spatially isolated single silver nanoaggregates and observing the SEHRS spectra in the presence and absence of halide ions. This technique allowed us to distinguish the chemical effect from the EM effect. Various SEHRS-active samples were studied. We show the first direct evidence of halide-ion-assisted chemical enhancement effect in SEHRS. We investigated the various properties of this chemical effect and explain our observations using a charge transfer mechanism. Understanding both chemical and electromagnetic enhancement effects opens the doors for SEHRS as a potentially useful spectroscopic tool for biosensing and analytical applications.

論文審査の結果の要旨

本論文では、ハイパーラマン散乱(Hyper Raman Scattering; HRS)分光法の高感度化を目的として、金属ナノ構造体による増強効果を利用した表面増強ハイパーラマン散乱(Surface Enhanced Hyper Raman Scattering; SEHRS)およびそれに包含された化学的増強効果の理論背景、ハロゲン化物イオンによる SEHRS 信号増強の実験的検証、化学的増強効果観察のための時間分解計測および電荷移動共鳴メカニズムの解明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、SEHRS におけるハロゲン化物イオン（塩化物イオンおよび臭化物イオン）を用いた化学的増強効果の向上を初めて提案している。そのメカニズムを、金属表面と吸着分子間の電荷移動(Charge Transfer; CT)モデルを利用して理論的に示している。

(2) ハロゲン化物イオンによる化学的増強効果の向上を実験的に確認している。３種類の色素分子（malachite green、crystal violet、rhodamine 6G）を銀ナノ粒子の凝集体に吸着させ、それぞれの分子においてハロゲン化物イオンによる信号強度の増強を観測している。実験結果よりそれぞれの分子の化学的増強効果が、ハロゲン化物イオンによって数倍ー100 倍に増強されることを検証している。また、電磁気学的増強等を含めたすべての増強効果により、元来極めて微弱な HRS 信号が実用的な信号レベルまで増強されることを示している。

(3) SEHRS を観察しながら試料溶液中にハロゲン化物イオンを添加し、添加後の SEHRS 強度の増強を確認している。この実験結果は、ハロゲン化物イオンによる化学的増強効果を初めて直接的に示したものであると結論づけている。

(4) 励起フォトンエネルギーと電荷移動(CT)共鳴エネルギーとの関係について、実験と理論から議論している。近赤外光励起の SEHRS、SERS および可視光励起の SERS における化学増強度を実験結果から導き出し、CT 準位におけるフォトンの共鳴プロセスを３種類の色素原子について議論し、CT 共鳴の寄与が分子種により異なることを示している。

以上のように、本論文では SEHRS 分光法にハロゲン化物イオンを利用することにより、化学的増強効果を向上することを提案・実証し、その増強度およびメカニズムについて議論している。本手法は、本来極めて微弱な HRS 信号を実用的な信号レベルまで増強できる技術であり、HRS 分光がナノ領域の分子振動分光技術として確立できる可能性を見出している。本研究は、SEHRS 分光法が、SERS 分光法と相補的なナノ分光技術として発展するための重要な１ステップであり、応用物理学、とくに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。