

全反射型-近接場ラマン分光法：超解像化と超高感度化

二又 政之・丸山 芳弘・石川 満

Attenuated Total Reflection-Near-Field Raman Spectroscopy towards Super-Resolution and Sensitivity

Masayuki FUTAMATA*, Yoshihiro MARUYAMA** and Mitsuru ISHIKAWA***

We have studied to establish an ultimate vibrational spectroscopy with single molecule sensitivity and molecular level spatial resolution utilizing surface plasmon polariton and scanning near-field optical microscopy (SNOM). Recent progresses on ATR (attenuated total reflection)-IR spectroscopy applied to electrode/electrolyte interfaces, single molecule Raman spectroscopy using surface enhanced Raman scattering (SERS) on metal nanoparticles and SNOM-Raman spectroscopy are reviewed.

Key words: surface plasmon polariton, scanning near-field optical microscopy, IR and Raman spectroscopy

近年、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope: STM) や原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) をはじめとして表面 X 線散乱法 (surface X-ray scattering: SXS) などの進歩により、固液界面で起こる構造変化を原子・分子レベルでとらえられるようになってきた。しかし、これらの手法では吸着種の同定をはじめとして、配向性や電極表面との相互作用などの情報を直接得ることは困難である¹⁾。この目的に対して、振動分光法は、感度の低さが改善されれば重要な情報を与える (表 1²⁻⁴⁾)。最近、ラマン分光法は、高感度法の開発に加えて、近接場光学顕微鏡との複合により、従来では得られなかった新しい知見を提供することができるようになってきた。

筆者らは、ATR (attenuated total reflection) 法を用いて、金属表面プラズモンを励起し、増強された局所電場を

利用して赤外・ラマン分光法の高感度化・超解像化を図ってきた⁵⁻¹³⁾。ここでは、①主に金属微粒子に局在する表面プラズモン (LSP) のカップリングによる共鳴波長の赤外領域への拡張を利用した高感度 ATR-IR 分光法⁷⁻¹⁵⁾、②表面増強ラマン分光法による単一分子分析法¹⁶⁻²⁵⁾ や ③近接場光学顕微鏡 (scanning near-field optical microscopy, SNOM)²⁶⁾ と赤外・ラマン分光法の複合化など²⁷⁻³⁸⁾ について、他のグループの成果を含めて、最近得られた結果を解説する。

1. ATR-IR 分光法による電極表面現象の解明

金属微粒子に由来する LSP 吸収バンドは、球状粒子では 400 nm 付近に鋭いピークを与えるが、粒子間距離が十分小さくなると、あるいは粒子の形状が押しつぶされた回転楕円体になると、長波長側赤外領域まで大きく

*産業技術総合研究所・界面ナノアーキテクトニクス研究センター (〒305-8562 つくば市東 1-1-1) E-mail: m.futamata@aist.go.jp

**浜松ホトニクス(株)筑波研究所・ナノ機能合成プロジェクト (〒305-8562 つくば市東 1-1-1)

***産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門 (〒305-8562 つくば市東 1-1-1)

†最近いくつかのグループで報告されている非弾性トンネル振動分光²⁻⁴⁾が、大きな注目を集めている。現状では、液体ヘリウム温度などの極低温下、超高真空下での Pd 表面のエチレンなどの 1 分子の振動分光や、そのトンネル電流による反応過程が STM を用いて解析されている。原理的には室温下・固液界面への適用が可能と考えられるが、単一分子スケールでのプローブ位置の安定性 (川合らの実験では位置安定性は 0.1 nm/h³⁾) が問題と考えられる。

表1 振動分光による単一分子検出の可能性.

方法	感度	得られる情報	測定条件
SPM*	1 原子・分子	表面構造, 電子状態 振動スペクトル ²⁻⁴⁾	超高真空, 固液界面 極低温
蛍光	単一分子 10^{-16} cm^2 **	電子状態	固液界面 (<i>in situ</i>)
振動分光	非常に低い		原子間結合
1) IR	10^{-20} cm^2		<i>in situ</i>
2) ラマン	10^{-30} cm^2		<i>in situ</i>
3) EELS***	10^{-16} cm^2		超高真空

*走査型プローブ顕微鏡 (AFM, STM), **1 分子あたりの散乱断面積, ***電子エネルギー損失分光.

シフトしながら広がる^{39,40)}. このため, surface enhanced Raman scattering (SERS)^{41,42)} における電磁気学的な増強 (LSP) メカニズムが赤外分光法でも利用できる⁴³⁾. 実際, 金属表面の吸着種の赤外吸収は, IRAS (infrared reflection absorption) 法に比べて 100 倍以上も大きな増強度を有するとともに, 増強された局所電場の減衰距離はわずか 4 nm と表面選択的である⁷⁻¹⁵⁾. これらの特徴を利用して, 電極表面反応への適用が, 大澤らをはじめとして精力的に進められている⁷⁻¹⁵⁾. これまでのところ, 金属表面に直接吸着した (第 1 層) 化学種の配向性・反応性・脱離挙動の解明に焦点が当てられている. しかし, 特に電極/溶液界面で起こる現象は, 物質拡散・電荷補償などのために第 2 層から外側の溶液相の化学種の存在状態の変化を伴う.

筆者らは, シリコンプリズムをフッ化水素酸および王水で表面処理したうえで金を蒸着することにより, 十分な増強度をもつ金薄膜とシリコンプリズムの密着性を著しく改善した. それにより吸着第 1 層だけではなくその外側に存在する溶媒や電解質イオンなどの存在状態を, バルク溶液種からの妨害を抑えたうえで観測することが可能になった⁷⁻¹³⁾. 最近この金薄膜を用いて, 自己組織化単分子膜のエタノール溶液中での膜形成過程, 気相からの水分子の多層吸着過程, 末端カルボキシル基の電位低下によるプロトン解離, それに伴う水分子のバンド強度増大, 疎水性 SAM 膜/水溶液界面に存在する水素結合していない水分子などの検出に成功した.

このようなデータの積み重ねにより, 固液界面で起こる現象のより詳細な解明・制御が期待できる. また, 近接場光学と IR 分光の複合により, 回折限界 (波長のおよそ 2 分の 1) を超えた超解像での赤外吸収スペクトル測定の試みも行われている. これは, 波長よりずっと小さな開口 (あるいは構造) に光を集光するとき, 微小開口近傍に局在

する (伝搬しない) エバネセント波が同程度のサイズのプローブの近接により伝搬光に変換されることにもとづいている²⁶⁾. この方法により, 約 350 nm (波長の 10 分の 1) の空間分解能でポリスチレンなどの IR 吸収スペクトルが得られている³⁵⁻³⁸⁾. 今のところ, 自由電子レーザーや波長可変赤外レーザーなどのコヒーレントかつ強度の大きな光源を利用して, AFM チップ³⁷⁾ や金コートした Si カンチレバー³⁵⁾ や先鋭化した光ファイバプローブ³⁶⁾ に高密度の入射光を照射し, 近接する試料からの増強された散乱光 (赤外吸収) を大型楕円面鏡等で効率的に検出する手法が中心である. 一方で, 汎用性の点からグローブ光源と FT-IR 分光計を, ここで示した高感度 ATR-IR および近接場プローブと組み合わせる手法も十分検討の余地がある³⁸⁾.

2. ラマン分光法による単一分子検出

いくつかのグループにより, 金属微粒子の SERS を利用した単一分子検出が報告されている (表 2)¹⁶⁻²⁵⁾. およそ 30 年前から金属表面に吸着した化学種のラマン散乱 (および赤外吸収) 強度が $10^4 \sim 10^5$ 倍増強することが知られているが, 最近の高感度検出器・分光器の進歩や 1 個 1 個の金属粒子の微視的な構造解析・操作法の開発により, 単一粒子・単一分子からのラマン散乱検出が可能になった. 単一分子分光として先行する蛍光分光法に比べて, 振動分光法では, 分子構造・配向性・基板や共吸着種との相互作用などについて, はるかに詳しい情報が得られる.

SERS による単一分子検出で観測された特徴として, 金属 1 粒子あたり吸着分子数が数 $10 \sim 100$ 分子以下で, 強いラマン散乱光を与える hot な粒子とそうでない粒子が出現し, さらに 1 分子以下になると, 離散的な強度分布 (ポアソン分布) の出現¹⁸⁾ や信号強度が時間とともに強弱を繰り返す blinking (点滅)¹⁶⁻²⁵⁾ が, 色素や生体系分子で観測されている. 多数の分子が同時に動いたり, 構造変化すると

** SERS と同様 IR 領域でも, もうひとつのメカニズムである化学増強効果の存在が実験的に確かめられている⁴³⁾.

表2 単一分子ラマン分光研究の現状.

グループ	測定系	得られた結果・特徴
S. Nie ^{16,17)}	R6G/Ag, Au 空气中	偏光特性(ロッド状粒子の長手方向に特異的増強), 波長に依存した最適サイズ(Ag: 488 nm 励起のとき直径 70 nm), 孤立粒子で blinking
K. Kneipp ¹⁸⁾	R6G*, CV**, アデニン/Ag, Au 溶液中	共焦点顕微分光(試料体積 30 pl), 近赤外励起(830 nm), 離散的強度分布, 凝集体で blinking
L. Brus ^{20,21)}	R6G/Ag 空气中	共鳴レイリー-SERS から LSP と増強度の相関なし, 凝集体で blinking
M. Käll ^{19,25)}	ヘモグロビン, チロシン	生体分子でも blinking, 局所電場計算, 凝集体
筆者 ²²⁻²⁴⁾	R6G, アデニン, 他 DNA 塩基	凝集体で blinking, 低温測定, LSP 吸収-ラマン-AFM 相関, SNOM-ラマンによる粒子内局所測定, 表面電場計算

*ローダミン 6G, **クリスタルバイオレット(ともにカチオン性色素).

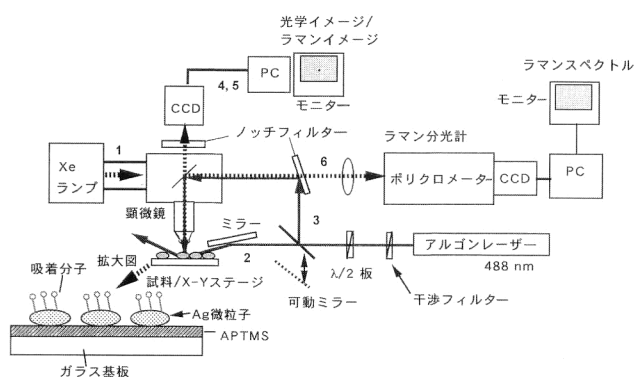


図1 単一分子ラマン分光用光学系. 白色光による光学(散乱光)イメージ(光路:1+4), ラマンイメージ(2+5), ラマンスペクトル(3+6)を行うことができる. ガラス基板には HF により, グリッド状(40 μm×40 μm)のマーカが描かれており, AFM 測定により, 個々の Ag 微粒子の形状-SERS 活性-LSP 散乱光イメージを関連づけて解析できる.

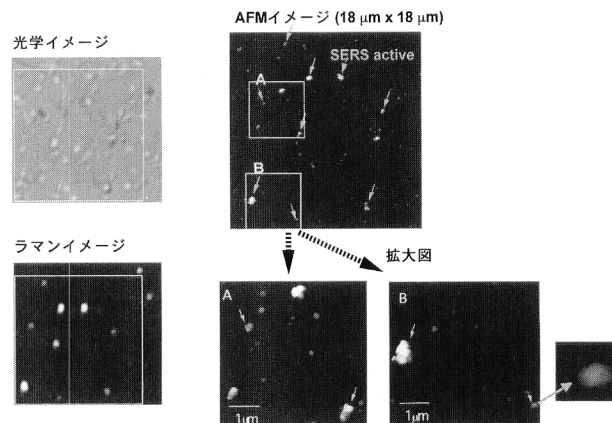


図2 R6G/Ag 微粒子の hot particle とその AFM イメージ. 矢印で示すように, 多くの Ag 微粒子のうちのごく一部が大きな増強をもつ hot particle (すべて凝集体) である.

は考えにくいので, blinking は吸着種の金属微粒子表面での熱拡散などの単一分子現象によるとみなされている. ただし, 銀表面に吸着したアモルファス炭素の反応過程を局所的にみると, 非常にシャープなラマンバンドが時間とともに波数と強度の変化を示すことも知られており⁴⁴⁾, blinking の原因を明確にする必要がある. このほか巨大増強度の偏光依存性^{16,17)} や粒子サイズ依存性^{16,17)} などが報告されているが, 理論計算の結果と一致しないなど不明瞭である. また, 金属微粒子の接合部での巨大電場の存在など, 実験的に確認すべき重要な点が残されている.

すなわち, 金属ナノ粒子表面に吸着した分子の SERS 増強度は, 粒子形状, サイズや凝集状態などの微視的な構造に依存すると考えられているが, 詳細は明らかになっていない. そこで, 筆者らは顕微ラマン分光と AFM, 散乱スペクトル測定を複合して, サイズや形状を特定した銀粒子に吸着した色素分子の SERS を測定し, 局在プラズモン(LSP) を最大限利用する手法を見いだすために図1に示す装置を構築した²²⁻²⁴⁾. 硝酸銀をクエン酸ナトリウムで還元して生成した銀コロイド溶液にローダミン 6G (10⁻⁷~

10⁻¹⁰ M : R6G), NaCl (10 mM, Ag 表面のクエン酸イオンを置換し, 色素分子を吸着しやすくする働きがある) を添加し, シランカップリング剤を用いてガラス基板上に固定した銀微粒子を試料とし, 空气中で測定を行った. 銀粒子の中には, R6G 分子の著しく大きな SERS 活性を示すもの (hot particle) が存在し, その数は添加する分子数の低下とともに減少し, 銀 1 粒子あたりの色素分子数が 1 個程度では全体の 1% 未満であった. ラマンイメージと AFM イメージの相関をとると, 観測された hot particle はすべてサイズ 1 μm 以下の凝集体であり, その結合方向に平行な偏光で励起したときにより大きな活性を示した(図2). そのとき, R6G のラマン散乱光強度は時間とともに強弱を繰り返す (blinking) とともに, ±10 cm⁻¹ 程度のピーク波数のゆらぎや高被覆率時に比べて約 2 分の 1 の狭いピーク幅が観測された (図3).

Ag 微粒子表面に吸着種と異なる相互作用・異なる局所電場を有するサイトが多数存在し, blinking はそれらのサイト間での分子の熱拡散によるものと考えられる. 実際, 予備的な結果であるが, 液体窒素温度では予想通り blinking が抑制されるという結果が得られた. このほかの三重

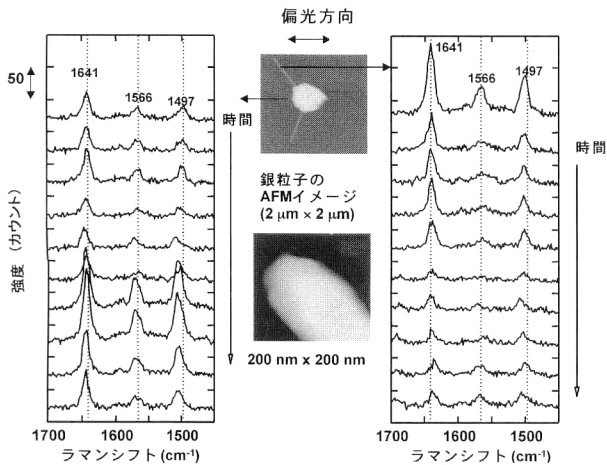


図3 R6G/Ag 粒子のラマンスペクトルの時間依存性. 吸着量=平均3.3分子/Ag 粒子, 励起波長=488 nm, 入射光強度=70 μ W (試料位置). 測定時間1秒ごとでも blinking に対応した強度変化とともに, 高被覆率のときに比べて約2分の1と狭いバンド幅とピーク波数の揺動が観測された.

項状態を経た緩和, 分子の束縛回転などの可能性は, 以下の可視領域に共鳴をもたないDNA 塩基でも blinking が観測されること, CW レーザーによる測定であるので分子運動は平均化されて観測されるはずであることから否定される.

DNA 塩基の場合, 十分な出現頻度を得るためには, Ag 粒子1個あたり, 約3000個のアデニン分子の添加が必要であった. この理由としては, ①カチオン性R6Gと異なり中性分子であるアデニンは, 負電荷を帯びたAg 粒子表面への吸着力が弱いから, あるいは②アデニンが励起光(488 nm)に共鳴しないために, 色素の場合より大きな増強度をもったサイトが必要で, そのようなサイトの存在割合が小さいためなどが考えられる. ラマン散乱光の点滅は単一分子現象によるものと考えられるので, アデニンについての測定結果は, SERSにより核酸塩基を単一分子レベルで検出・識別できる可能性を示唆している(蛍光分光では, 4種のDNA 塩基の蛍光スペクトルが類似しているために, SERS測定よりもずっと時間のかかる緩和時間測定が必要である).

以上のように, 色素分子だけでなく可視部に吸収をもたない分子についても, 銀凝集体でのみ非常に大きな増強度および単一分子現象である blinking が観測された. この原因を明らかにするために, FDTD (finite difference time domain) 法を用いて種々の形状・サイズの銀微粒子表面の局所的な電場強度を計算した²³⁾. その結果, 孤立粒子系では, 円柱, 楕円柱とともに, 最大電場強度(振幅)はサイズや軸比に依存せず, 380~390 nmに入射光の10~20倍のピークを与える(図4(a)~(c)). これに対して, 2粒子接

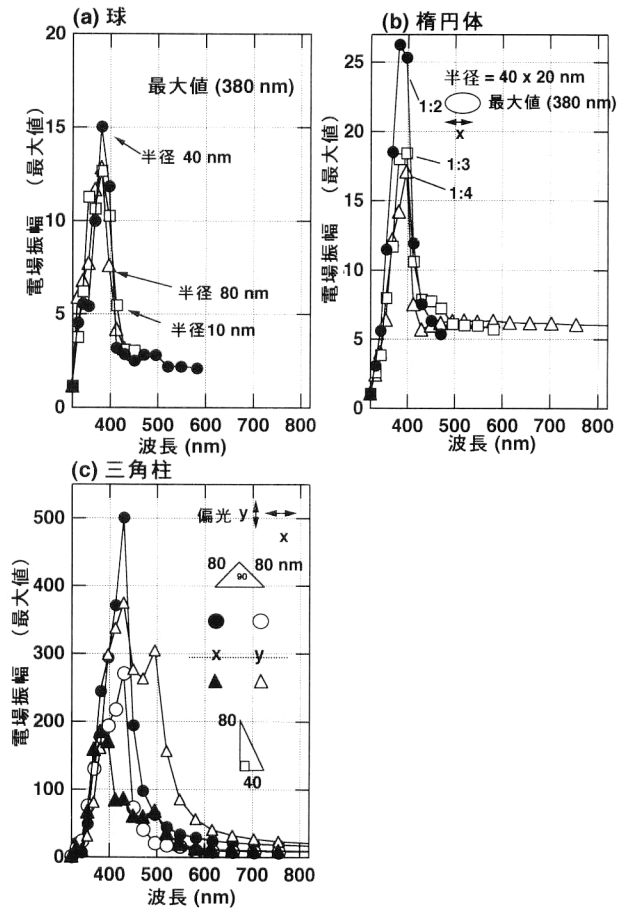


図4 FDTD法による孤立Ag 粒子の表面電場(振幅)の最大値の励起波長依存性. (a)球(半径 $r=10, 40, 80$ nm), (b)楕円体(軸比1:2, 1:3, 1:4), (c)直角三角柱. (c)の三角柱のエッジでのみ非常に大きな増強度.

合体では接合部の電場が著しく増強され, 楕円柱, 三角柱と同様に, 円柱(半径40 nm)では370 nm以外に長波長側に何本かのピークが現れる(430, 480, 510, 700 nm, 図5, 図6(a)~(d)). 接合方向に平行な偏光で大きな電場増強(480 nmのとき, $G=500$)が生じ, 粒子サイズの増大とともに長波長側にシフトする. 垂直な偏光では, 450 nm($G=ca. 280$), 700 nm($G=ca. 150$)に, より小さなピークが現れる. 粒子間隔を広げると, 隣り合う粒子のLSP相互作用の低下のために, 散乱断面積と同様に電場強度は指数関数的に低下する.

以上のように, ナノ粒子の接合部で単一分子感度に相当する 10^{10} 以上(振幅増強度として330以上)の巨大な増強電場が形成されること, およびその増強度・共鳴波長は偏光方向に依存することが明らかになった²³⁾. これは, 先にまとめた実験結果とよく対応する. 今後, SNOM分光により銀微粒子からの散乱光の局所的な強度分布を観測し, 接合部やエッジでのLSP電場の大きさを明らかにすることで単一分子ラマン分光法の確立が期待される.

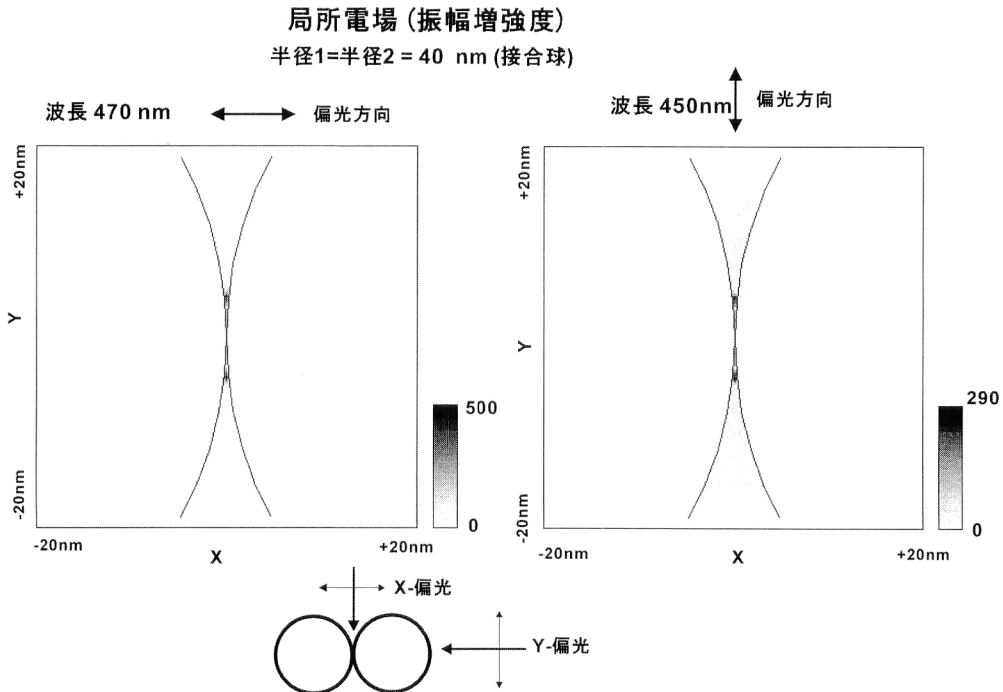


図5 FDTD法によるAg球状2粒子系の表面電場(振幅)。(左)接合軸に平行,および(右)垂直な偏光。球の直径80nm,接合部付近を拡大して表示。

3. SNOM とラマン分光の複合化

すでに述べたように,化学種の吸着サイトの同定と同時に振動スペクトル測定を行うことができれば,SERSメカニズムの解明とその幅広い適用を図ることが可能となる。そのためには,SNOM²⁶⁾と振動分光の複合化が有効である。この場合,単分子層吸着種からのラマンスペクトル測定に比べて,さらに狭い領域からの信号光を検出しなければならないので,何らかの方法による信号光の増強が必要である。

たとえば,吸着分子の電子状態への遷移が入射光により励起される時,共鳴ラマン効果により信号強度を増強することで^{30,31)},超解像でのラマンスペクトル測定が実現されている。しかし,共鳴効果は任意の化学種に適用できるわけではなく,色素など特定の分子に限られる。これに対して,金属の表面プラズモンを利用した振動分光法の高感度化では,増強度は振動モード・化学種に依存する場合があるものの,幅広い化学種への適用が可能である。実際に,河田²⁷⁾,Deckart^{28,29)},Pettinger⁴⁵⁾のグループは,金属コートしたAFMチップや先鋭化した金属チップのLSPと試料分子が吸着する金属薄膜表面のLSPの両方を用いることで,tip-enhancedラマン散乱により,約50nmの空間分解能での超解像ラマンイメージ測定を実現している²⁷⁻²⁹⁾。

筆者らは,この目的で,ATR配置によりSNOMとラマ

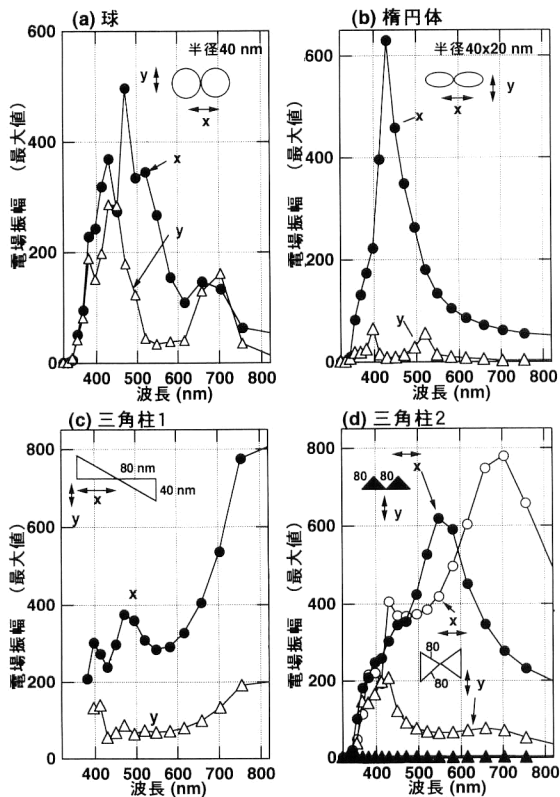


図6 FDTD法によるAg2粒子系の表面電場(振幅)の最大値の励起波長依存性。(a)球,(b)楕円体,(c)直角三角柱,(d)直角二等辺三角柱(異なる接合状態)。

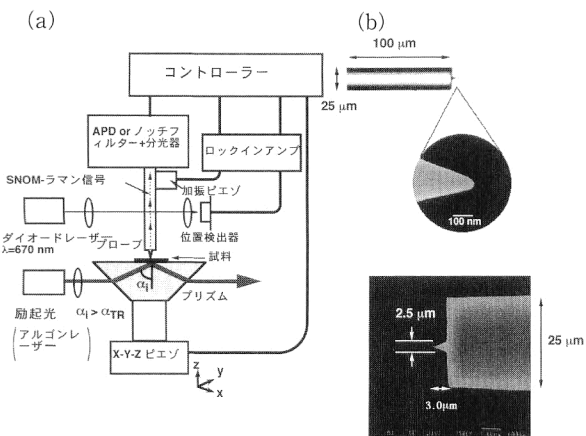


図7 ATR-SNOM-ラマン測定装置. (a) 装置構成と (b) ファイバー先端形状.

分光法の複合化を行っている^{32-34,46}). 図7(a) に示すように、プリズム側面から入射された励起光によりプリズム上面に滲み出したエバネセント波は、試料により摂動(ラマン散乱を含む)を受ける。あらかじめ化学エッチングにより数十 nm に先鋭化した光ファイバプローブ(図7(b))をシアーフォースモードで距離を制御しながら、上方から試料に約 10 nm まで近づけたとき、エバネセント波が伝搬光に変換され、ファイバーに取り込まれる。この SNOM 信号光を、アバランシェフォトダイオード (APD) あるいは収差補正した分光器⁴⁷⁾を通して CCD により検出する。この ATR-SNOM-ラマン装置の特徴をまとめると、①ファイバーから光を照射する方式に比べて、ファイバー自身の蛍光やラマン光が妨害とならない、②メタルコートが必要としないのでより強い励起光を用いることが可能である、③単結晶を含む金属の表面プラズモンによるラマンバンドの増強を利用できる、などの利点がある。

最初に、ファイバーからの SNOM 信号光を直接検出する方式で、金薄膜のシアーフォースによるトポ像と SNOM イメージを数十 nm の空間分解能で、同時に測定できることを確かめた。次に、SNOM-ファイバー端を分光器に接続して、プリズム表面に直接蒸着した CuPc 薄膜のラマンスペクトルを、何の共鳴効果も用いずに測定することができた(測定時間 600 秒)³²⁾。そこで、プリズム表面にあらかじめ銀の島状膜を蒸着して、その上に CuPc を蒸着することで LSP-SERS による約 300 倍の増強を得た(図8(a), (b))。これにより、約 1 秒での SNOM-ラマンスペクトル測定^{33,34)}、およびトポ像と超解像ラマンイメージの同時測定が可能になった(図9(a), (b))。

さらに、ファーフィールドとは異なり、プリズム表面に直接蒸着した CuPc 膜は膜厚の低下とともに強度が低下するが、銀島状膜表面では CuPc 膜厚 (<3 nm) の低下と

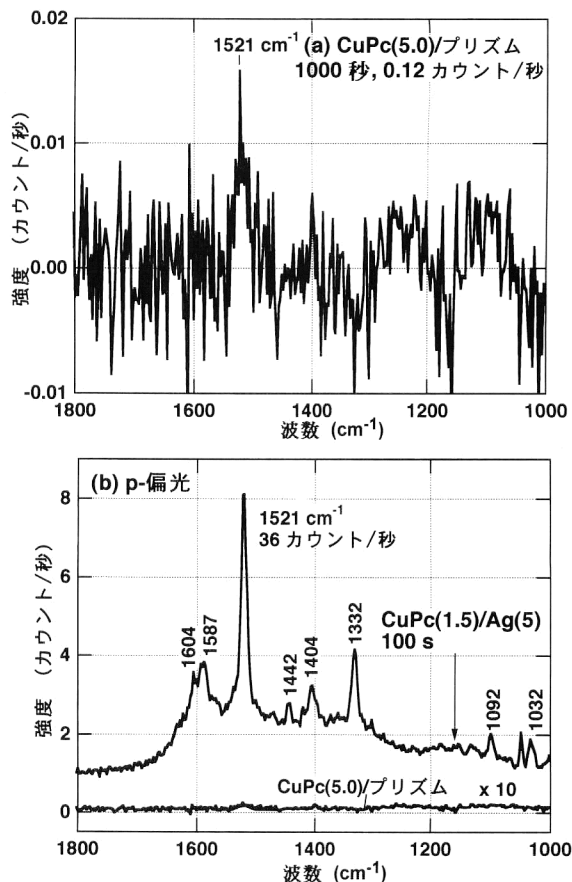


図8 CuPc の ATR-SNOM-ラマンスペクトル. (a) Ag 膜なし、(b) Ag 島状膜 (5 nm) の LSP によるラマン散乱増強.

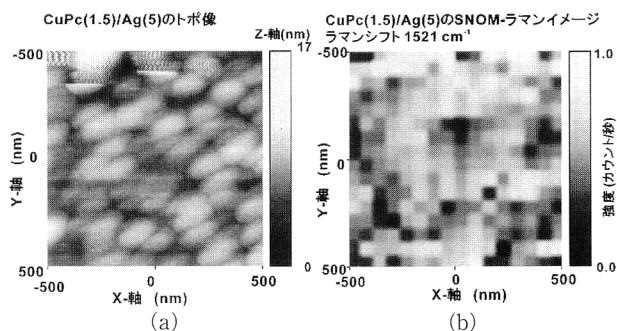


図9 CuPc/Ag 島状膜の (a) トポグラフィと (b) ATR-SNOM-ラマンイメージ. x, y 方向に 256×256 ピクセル ($2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$) でトポ像を測定しながら、10 秒ごとにラマンスペクトルを連続測定し、二次元スキャン後再構成.

もにラマンバンド強度が増大する現象が観測された^{33,34)}。局所的な構造と増強度の関係を明らかにしたうえで、電子ビームリソグラフィ等により最適形状を調製し、目的分子を固定することで、単一分子ラマン分光の実現が期待される。将来的に、もし SNOM の空間分解能を分子レベルまで上げることができれば金属表面の異なるサイトあるいはドメインに吸着した化学種 1 個ごとの振動スペクトルを直接観測することで電気化学反応のそれぞれのサイトでの

反応素過程がより詳細に解明され、制御されるであろう。

ここで報告した内容は、高橋賢、増田聡、Andreas Bruckbauer, Nikolay Goutev 諸氏との共同にもとづくものである。この研究は CREST-科学技術振興事業団により支援された。

文 献

- 1) A. A. Gewirth and H. Siegenthaler eds.: *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface* (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- 2) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: *Science*, **279** (1998) 1907-1909.
- 3) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson and H. Ueba: *Science*, **295** (2002) 2055-2058.
- 4) J. I. Pascual, J. I. Jackiw, Z. Song, P. S. Weiss, H. Conrad and H. -P. Rust: *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1050-1053.
- 5) 二又政之: *分光研究*, **46** (1997) 91-103.
- 6) M. Futamata: *Int. J. Vibrational Spectrosc.*, **4** (2000) 9-30.
- 7) M. Futamata: *Surf. Sci.*, **427/428** (1999) 179-183.
- 8) M. Futamata: *Vibrational Spectrosc.*, **19** (1999) 187-192.
- 9) M. Futamata: *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 304-309.
- 10) M. Futamata: *Chem. Phys. Lett.*, **332** (2000) 421-427.
- 11) M. Futamata: *Chem. Phys. Lett.*, **333** (2001) 337-343.
- 12) M. Futamata: *J. Phys. Chem.*, **B105** (2001) 6933-6942.
- 13) M. Futamata: C. Nishihara and N. Goutev: *Surf. Sci.*, **514** (2002) 241.
- 14) M. Osawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 2861-2880.
- 15) M. Osawa: "Surface enhanced vibrational spectroscopy," *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, eds. M. Chalmers and P. R. Griffiths (John Wiley & Sons, Chichester, 2002) pp. 785-815.
- 16) J. T. Krug, G. D. Wang, S. R. Emory and S. Nie: *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 9208-9214.
- 17) S. Nie and S. R. Emory: *Science*, **275** (1997) 1102-1105.
- 18) K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itakan, R. R. Dasari and M. S. Feld: *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2957-2975.
- 19) H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll and P. Apell: *Phys. Rev.*, **E62** (2000) 4318-4324.
- 20) M. Michaels, M. Nirmal and L. E. Brus: *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 9932-9939.
- 21) M. Michaels, M. Nirmal and L. E. Brus: *J. Phys. Chem.*, **B104** (2000) 11965-11971.
- 22) M. Futamata, Y. Maruyama and M. Ishikawa: *Surf. Sci. Catal.*, **132** (2001) 263-266.
- 23) M. Futamata, Y. Maruyama and M. Ishikawa: *Vibrational Spectrosc.*, **926** (2002) in press.
- 24) Y. Maruyama, M. Ishikawa and M. Futamata: *Chem. Lett.* (2001) 834-835.
- 25) E. J. Bjerneld, P. Johansson and M. Käll: *Single Mol.*, **1** (2000) 239-248.
- 26) 大津元一, 河田 聡編: *近接場ナノフォトニクスハンドブック* (オプトロニクス社, 1997).
- 27) N. Hayazawa, Y. Inoue, Z. Sekkat and S. Kawata: *Chem. Phys. Lett.*, **335** (2001) 369-374.
- 28) B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckart, R. Zenobi and O. J. F. Martin: *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 7761-7774.
- 29) R. M. Stoeckle, Y. D. Suh, V. Deckart and R. Zenobi: *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000) 131-136.
- 30) D. A. Smith, S. Webster, M. Ayad, S. D. Evans, D. Forgherty and D. Batchelder: *Ultramicroscopy*, **61** (1995) 247-252.
- 31) Y. Narita, T. Tadokoro, T. Ikeda, T. Saiki, S. Mononobe and M. Ohtsu: *Appl. Spectrosc.*, **52** (1998) 1141-1144.
- 32) S. Takahashi, M. Futamata and I. Kojima: *J. Microsc.*, **194** (1999) 519-522.
- 33) M. Futamata and A. Bruckbauer: *Chem. Phys. Lett.*, **341** (2001) 425-430.
- 34) M. Futamata and A. Bruckbauer: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 4423-4429.
- 35) B. Knoll, and F. Keilmann: *Nature*, **399** (1999) 134-137.
- 36) C. A. Michaels, S. J. Stranick, L. J. Richter and R. R. Cavanagh: *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 4832-4839.
- 37) 井上康志, 真崎竜弘, 後藤和也, 小野篤史, 河田 聡, 色川勝巳, 能丸圭司, 黒田晴雄: *日本分光学会平成14年度春季シンポジウム講演要旨集* (2002) p. 98.
- 38) 成田貴人: *日本分光学会平成14年度春季シンポジウム講演要旨集* (2002) p. 24.
- 39) T. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. A. Lazarides, G. C. Schatz and R. P. van Duyne: *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 9846-9853.
- 40) Z. -Q. Xian and B. Ren eds.: *Proc. Int. Symp. Surf. Raman Spectrosc.* (Xiamen Univ., 2000).
- 41) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akemann: *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 1143-1212.
- 42) M. Kerker ed.: *Surface Enhanced Raman Scattering* (SPIE, Washington, 1990).
- 43) M. Sinther, A. Pucci, A. Otto, A. Preibe, S. Diez and G. Fahsold: *Phys. Stat. Sol.(a)*, **188** (2001) 1471-1476.
- 44) A. Kudelski and B. Pettinger: *Chem. Phys. Lett.*, **321** (2000) 356-362.
- 45) B. Pettinger, G. Picard, R. Schuster and G. Ertl: *Electrochemistry*, **68** (2000) 942-949.
- 46) 高橋 賢, 二又政之, 小島勇夫: *分析化学*, **47**(1998) 1055-1060.
- 47) M. Futamata, T. Takenouchi and K. Katayama: *Appl. Opt.*, **41** (2002) 4655-4665.

(2002年5月31日受理)