



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Plasmon-induced Photoexcitation Processes of Molecules on Metal Surfaces [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	長澤, 文嘉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11472号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55729
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Fumika_Nagasawa_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 長澤 文嘉

審査担当者	主査	教授	石森 浩一郎
	副査	教授	喜多村 昇
	副査	教授	西井 準治
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	教授	稲辺 保
	副査	教授	村越 敬

学 位 論 文 題 名

Studies on Plasmon-induced Photoexcitation Processes of Molecules on Metal Surfaces
(金属表面上における分子のプラズモン誘起光励起過程に関する研究)

近年、光エネルギー変換、デバイス応用、高感度分析といった分野にて物質の光励起過程の制御に関する研究が盛んに行われている。しかし、光と物質間の相互作用は、物質固有の電子状態によって規定されるため、その構造最適化による限界はすでに明らかとなっている。一方、光を金属の自由電子の集団振動である局在表面プラズモンに変換することによって、高度に局在化した異方的な光電場が金属表面に形成され、近傍の物質系に対して選択的に作用させることが可能となる。しかしこれまでこのようなプラズモンを利用した光励起については、電場局在による電場強度の増大のみが議論され、金属構造と分子の相互作用による影響を加味した検討は非常に限られていた。本論文は、このような現況にあるプラズモンを利用した光励起過程について、表面増強ラマン散乱 (SERS) 計測をプローブとして局在電場内にある物質特有の光励起プロセスを探索し、制御因子を明らかとすることを目的に検討を行った。

本論文は、全 7 章から成る。

第 1 章は序論であり、光励起の現状を概要すると共に、プラズモン共鳴の原理と、プラズモニクスを利用した光励起過程の観測に関して概説し、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、SERS を利用した物質の光励起の特徴を明らかとするために、金属二量体構造を構築し、その構造体のナノギャップに局在プラズモンを局所的に誘起し、構造体に吸着した 4,4'-bipyridine 分子の振動情報と比較を行っている。SERS における光子の偏光解消挙動を計測することによって、従来報告されている金属構造体の方位に規定される局在電場のみでは説明できない、新たな分子の電子分極が寄与していることを見出した。

第 3 章では、単一分子環境ならびに単一金属構造体環境を構築し、金属構造への吸着構造に起因する光励起挙動の検討を目的としている。4,4'-bipyridine 単分子が架橋した構造を構築し、振動分光と伝導度の同時計測を試みている。これによって電気伝導度から、間隙に存在する分子数と分子と電極の結合強度を決定している。この計測によって、局在プラズモンによって分子と金属界面に局在する電子状態が共鳴的に励起され、局在電場方位と異なる方位に、分子の分極が形成されることを明らかにしている。

また、第 4 章では、異方分極によって形成される励起状態の特徴を明らかとするために、電子構造が幾何構造によって明確に規定される単層カーボンナノチューブ (SWNT) について、電気化学電位制御下において偏光 SERS 測定を行っている。この測定より、電気化学電位に依存した、偏光解消度の変化が観測され、局在化した異方分極によって特定の電子準位が選択的に励起されることを示している。

第 5 章、第 6 章では、より積極的な励起状態の変調と制御を行うために、局在プラズモンと色素の励起子間の相互作用を利用したエネルギーの混成が生じる（強結合）系の構築を行っている。局在プラズモンの共鳴エネルギーや、色素の量に依存した相互作用の変調から、系が強結合領域に到達していることを確認している。局在プラズモンの共鳴エネルギーが電気化学電位によって調節可能であることから、本結合系にも適用し、実験を行っている。これより光励起状態の変調が電気化学電位によって制御可能となることを示した。

以上、プラズモンによる物質の光励起過程に関してその増強偏光方位や、励起エネルギーについてこれまで見出されていなかった新し特徴を明らかとするとともに、光と物質が強く相互作用している状態で励起エネルギーが自在に制御可能となる新しい手法を確立した。これらの成果は、物理化学分野における新領域を拓くものである。よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。