



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Near-field Vibrational Spectroscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	竹中, 将斗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14459号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81479
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TAKENAKA_Masato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 竹中 将斗

学 位 論 文 題 名

Theoretical Near-field Vibrational Spectroscopy
(理論近接場振動分光学)

近接場光は物質の表面に局在した光であり、その局在性を利用した局所分光やイメージング手法が進展してきている。振動分光法においては、赤外吸収分光法とラマン分光法が知られており、どちらに対しても近接場を用いた手法が開発されている。特に、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴により生じる近接場を用いたプラズモン増強分光法は、ラマンスペクトルにおいて単分子の観測が可能になるほど高感度での測定が可能であり、ナノ物質の構造解析や表面反応の解析、生体分子の解析など、分子科学の分野において広く応用されている重要な手法である。また、プラズモンによって生じる近接場は分子スケールで向きと強度が一樣でないことが知られており、双極子禁制の電気四極子励起が引き起こされる。また、通常のラマンスペクトルでは電場勾配の効果でピークの選択則が破れ、ラマン禁制のモードが観測されることが報告されている。近年では、走査型トンネル顕微鏡の金属探針を用いた単分子のチップ増強ラマン分光 (STM-TERS) において分子スケールでの空間分解能が実現され、分子の振動モードごとに得られるピーク強度の空間分布が異なることが明らかになっており、ナノスケールでの分光のためには、近接場の局在性が引き起こす伝搬光には見られない新しい事象の理解が重要である。そのため、このような実験の理論解析のためには電場の空間構造を考慮した理論計算が必要になるが、そのような計算は汎用的な量子化学計算プログラムでは行うことができない。通常、分子と電場の相互作用の計算には分子を点双極子とみなす双極子近似が用いられているが、近接場との相互作用を取り扱うためにはこの近似を超えた計算手法が必要となる。本論文では、近接場を用いた赤外吸収分光法とラマン分光法のための計算手法の開発とその応用を行った。

本論文は5章で構成される。1章では、研究の背景と意義について述べた。

2章では、本論文で開発した計算手法の基となっている理論や計算手法について述べた。分子の振動を扱う上で必要になる Born-Oppenheimer 近似や調和近似、密度汎関数法に基づいた電子状態計算、量子化学計算における赤外吸収分光法とラマン分光法の理論や計算手法について述べた。また、本論文の計算手法に用いている、任意の空間構造を持つ電場と分子の相互作用を取り扱うことができる多重極ハミルトニアンについても述べた。

3章では、近接場を用いた赤外吸収分光法の計算手法の開発を行った。平坦な金属表面の垂直方向に生じる電場を用いる赤外反射吸収分光法 (IRRAS) や金属ナノ構造の表面に局在した近接場を用いる表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) では電場の構造が重要である。そこで、古典的な電磁場計算と分子の DFT 計算を組み合わせることで、近接場の空間構造を考慮した赤外吸収スペクトルが計算できる手法を開発した。モデル計算として、パラ、メタ-ニトロ安息香酸に対して IRRAS、SEIRAS のスペクトルを計算した。SEIRAS のモデルとして、銀ナノ粒子の周りにできる電場を、電磁場計算プログラムを用いて計算した。計算結果から電場の向きと振動の向きが一致するモードが選択的にピー

クとして現れ、実験で想定されている選択則を再現することができた。

4 章では、表面増強ラマン分光法における分子と合金表面の間の化学的な相互作用の効果が選択則に及ぼす効果を調べるために、2,2'-ビピリジンのラマンスペクトルの計算を行った。実験では金、銀、金と銀の合金を基板として用いており、基盤ごとにスペクトルが変化している。本研究では二十量体の金属クラスターに吸着した 2,2'-ビピリジンのラマンスペクトルを計算し、解析を行った。クラスターはピラミッド型の構造を持ち、表面が全て (111) 面となっている。計算結果から、2,2'-ビピリジンはトランス型で (111) 面に吸着する構造が安定であることがわかり、分散力を考慮した計算により実験のピークを再現することができた。また、合金表面は分子吸着により崩れ、吸着構造ごとにピーク強度の分布が大きく変化することがわかった。

5 章では、近接場を用いたラマン分光法の計算手法の開発を行った。実時間実空間 TDDFT 計算を使った計算手法であり、共鳴、非共鳴ラマンスペクトルを効率よく計算することができる。開発した手法を用いて STM-TERS の実験を模したラマンスペクトルの計算をベンゼンに対して行った。計算結果から、非共鳴条件では分子の振動モードの対称性と電場の空間構造を反映したスペクトルが得られた。また、共鳴条件では、非共鳴条件の選択則に加え遷移双極子モーメントがピーク強度に強く影響することがわかり、平衡構造では電場の対称性から禁制な励起状態が、分子振動による構造の歪みにより遷移が起きる振電相互作用も見られた。また、ベンゼン環上でのラマンスペクトル強度の二次元マッピングを計算した結果、これまでの実験や計算から報告されていた振動モード依存のマッピングが得られた。

6 章では、本研究によって得られた知見をまとめ、今後の展望・課題について述べた。

以上のように、本論文では電場の空間構造を考慮した振動分光法の計算手法の開発を行った。本手法により、近接場を用いた振動分光法について、電場の空間構造を反映したスペクトルの選択則を明らかにした。通常の振動分光計算と比べ、本手法の多重極ハミルトニアンを導入によって増えた計算コストは無視できるほど小さく、汎用的に用いることができる手法である。本研究で開発した手法は、近接場光の電場成分と分子の相互作用を精密に取り扱うことができる。一方で、近接場光は外場として導入しており、近接場励起された分子が光源に影響を及ぼすことは無視した。また、近接場光の磁場の効果についても本手法では考慮していない。その理由として、本研究で対象とした実験においては、これらの効果は明確ではなかったことが上げられる。しかしながら、近接場光を自在に制御することができれば、このような磁場の効果なども考慮した新たな光励起や分光法の開拓も可能になると期待される。このような状況を理論的に先導するための将来的な挑戦課題として、金属と分子の間の電場を介した自己無撞着な相互作用や磁場との相互作用などを考慮した、包括的な理論手法の開発が強く望まれる。