



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_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 竹中 将斗

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	准教授	佐藤 信一郎
	副査	助教	岩佐 豪

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、双極子禁制励起などに加えて、近年は、近接場光を利用した単一分子分光・イメージングが実現されている。一方で、近接場分光では通常の変極子近似が成り立たないために、その観測結果を解釈するための理論的な枠組が確立されていない。従って、変極子近似を超えた新たな分光理論に基づいた方法論の開発が必要となる。本論文はこのような現況を鑑み、多重極ハミルトニアンに基づくことで電場の空間構造を考慮し、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を新たに開発して、その応用研究を行っている。

第一章は general introduction で以上のような研究背景と意義を詳細に述べている。

第二章では、本学位論文で開発した計算手法の基となる理論や計算手法について説明し、特に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詳しく解説している。

第三章では、近接場を用いた赤外吸収分光法の計算手法を開発した。多重極ハミルトニアンに基づいて電場の空間構造を考慮した定式化とプログラムの開発を行い、さらに古典電磁場計算を組み込むことで、実在の近接場赤外吸収スペクトルの計算を可能にした。これを用いて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法、および金属ナノ構造の表面に局在した近接場を計算することで、表面増強赤外吸収分光法の実験で観測されている選択則を再現することに成功している。

第四章では、表面増強ラマン分光法における化学的増強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ている。実験では金、銀および金と銀の合金を基板として用い、基板ごとにスペクトルが変化する様子が測定されているが、本研究では、分子が金属二十量体のクラスターに吸着したときのラマンスペクトルを計算し、トランス型で(111)面に吸着する構造が安定であることを示すとともに、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に成功している。さらに、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を示している。

第五章では、近接場を用いたラマン分光法の計算手法として実時間実空間 TDDFT 法へ多重極相互作用を導入した理論手法を開発し、共鳴・非共鳴ラマンスペクトルの両方を効率よく計算できることを特徴として述べている。本手法をベンゼンに適用し、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、共鳴条件ではこれらに加えて遷移双極子モーメントが選択則に強く影響することを示し、さらに振電相互作用による遷移挙動の変化も見いだした。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、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を得ることに成功している。

第六章では、本研究により得られた知見をまとめたうえで、今後の展望・課題について記述している。

これを要するに、著者は、多重極ハミルトニアンを導入することにより、電場の空間構造を反映した近接場振動分光法の理論計算手法の開発に成功しており、変極子近似を超えた分光学分野の開拓に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。