HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Extending Plasmon Dephasing Time toward Nonlinear Photochemical Reaction Fields
Author(s)	武内, 浩輝
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16864号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16864
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99709
Type	doctoral thesis
File Information	TAKEUCHI_Hiroki_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　武内　浩輝

学 位 論 文 題 名

Extending Plasmon Dephasing Time toward Nonlinear Photochemical Reaction Fields
（非線形光化学反応場の実現に向けたプラズモン位相緩和時間の延長）

光化学反応は、溶液および凝縮相における分子系の反応制御に広く利用されているものの、入射光子のごく一部しか反応に寄与しないという光子利用効率の根本的制約を抱えている。特に二光子吸収のような非線形光化学過程では、局所的な光電場の強度とその持続時間（位相緩和時間）が反応効率を支配するため、回折限界を超えて空間的・時間的に閉じ込められた電磁場を創出する設計指針の確立が重要な課題となる。本学位論文では、金属ナノ構造および励起子－プラズモン強結合系を対象とし、これらの系における位相緩和時間を能動的に制御することで光電場増強を高効率化することを主題とする。そして、そのように設計された長寿命電磁場を非線形光化学反応へ応用することで、ナノスケールの光場が光化学反応効率に及ぼす影響を体系的に明らかにすることを目的とした。

一般に、局在表面プラズモン共鳴を示す金属ナノ構造は、ナノ粒子やナノギャップにおいて顕著な光電場増強を示すものの、強い放射損失に起因する短い位相緩和時間が光エネルギー利用の観点から制約となる。したがって、ナノスケールで高い電場強度を維持しつつ、位相緩和時間をいかに制御するかが、光化学反応の高度化に向けた重要な課題となる。本研究では、この課題に対する新たなアプローチとして、プラズモンが他の光学モードあるいは分子励起子と結合することでハイブリッド化し、放射特性および位相緩和時間を能動的に変調できる結合系プラズモニックナノ構造に着目した。そのために本研究では、まず金属ナノ構造における放射損失が位相緩和時間や光電場増強に与える影響を定量的に把握することを目的として、金属／誘電体／金属ナノ構造を用いた近接場励起スペクトル測定および位相緩和時間の時間分解計測を行うための実験系を構築した。さらに、プラズモン共鳴に比べて長い位相緩和時間を有する励起子との強い双極子相互作用（強結合）を導入し、ハイブリッドモードの位相緩和特性を制御するための方法論を確立することを試みた。さらに、得られた励起子－プラズモンハイブリッド構造を新たな光反応場として位置づけ、非線形光化学過程、とくに二光子誘起異性化反応への応用可能性を探究した。本研究全体を通じて、結合系プラズモニック構造が提供する電磁場環境を精緻に評価し、長寿命位相緩和を基盤とした光反応制御の新しい枠組みを提示することを目指した。

本学位論文は全 5 章から構成される。第 1 章では、光化学反応における根本的課題であるフォトンフラックス問題を起点として、プラズモン誘起反応場や結合系プラズモニックナノ構造、さらに励起子－プラズモン強結合系を用いた光電場制御に関する近年の研究動向を概説したうえで、本研究が位置づけられる学術的背景と、その目的を体系的に整理した。

第 2 章では、プラズモン共鳴の位相緩和時間の延長が光電場増強にどのように寄与するかを解明することを目的とし、結合系プラズモニックナノ構造の中で最も基本的な金属／誘電体／金属ナノ構造を対象として、近接場励起スペクトル特性および位相緩和ダイナミクスを詳細に検討した。金フィルム上の誘電体層（Al_2O_3）の厚みを 5 nm から 25 nm へと変化させることで、誘電体層の上に配置した金ナノブロック構造の位相緩和時間が系統的に長寿命化することを検証した。時間領域差分法による電磁界シミュレーション解析から、上部金ナノブロック構造の双極子と下部金フィルム中のイメージ双極子が逆位相で結合し、放射損失が抑制されることで位相緩和時間が延長されることがわかった。

特に、誘電体層が 5 から 10 nm と薄い場合には空間的制限により逆位相電場の形成が不十分となり、位相緩和時間の延長も小さくとどまるのに対し、誘電体層を厚くすることでこの逆位相結合が効果的に働くことが明らかとなった。さらに、近接場励起スペクトルの発光強度解析から、位相緩和時間の増大が光電場増強に直接的に寄与することが明らかとなった。

第 3 章では、分子励起子とプラズモンとの強結合によって得られるハイブリッドモードの位相緩和時間の延長が光電場増強にどのように寄与するかを明らかにすることを目的とし、ハイブリッド構造の構築と評価を行った。特に、分子励起子としてプラズモン共鳴に比べて位相緩和時間の長いポルフィリン系分子の J 会合体、プラズモン媒質として金ナノブロック構造を組み合わせた励起子 – プラズモン強結合系を構築し、その光学応答と位相緩和時間を系統的に検討した。まず、J 会合体とプラズモン共鳴の両者が共鳴条件を満たすようにハイブリッド構造を設計・作製した。消光スペクトル測定では、上下枝ポラリトンの反交差とラビ分裂エネルギーを明確に観測し、さらに励起スペクトル解析によってハイブリッド準位が形成されていることを確認した。また、位相緩和ダイナミクスを検討したところ、ハイブリッドモードの位相緩和時間が延長されていることが示された。さらに、電磁界シミュレーションおよび発光増強の評価を通じて光電場増強効果を検証したところ、ハイブリッド準位の波長領域において、光電場強度が顕著に増大することが明らかとなった。

第 4 章では、励起子 – プラズモン強結合による位相緩和時間の延長と光電場増強が、非線形光化学反応場として実際に機能し得るのかを解明することを目的とし、スピロピラン／メロシアニン光異性化反応を用いて検討を行った。本章では、ポラリトンが反応分子と直接的に強結合せず、光電場増強場としてのみ作用する条件を精密に設計した。まず、メロシアニン分子の吸収帯とハイブリッド準位が重ならないように設計するため、適切な吸収波長を持つ励起子分子を合成し、さらに金ナノブロック構造のサイズおよび誘電体層の厚さを調整することで、励起子 – プラズモン強結合を維持しながらメロシアニンが強結合に影響しない光学条件を構築した。反応を解析したところ、メロシアニンの二光子誘起光異性化反応が効率的に進行し、バルクフィルムと比較して約 270 倍、さらに同一励起波長に共鳴を有する金ナノ構造との比較でも約 4 倍の反応速度の増大が確認された。さらに、励起子 – プラズモン強結合条件における離調度合いを系統的に変化させて反応速度を評価したところ、離調度合いに依存して反応速度が明確に変化することが明らかとなった。これは、位相緩和時間の延長に伴って光電場増強が増大し、その結果としてメロシアニンの二光子誘起フォトクロミック反応が促進されたことが示唆された。さらに、反応の進行領域を空間的に評価したところ、通常の金ナノブロック構造上の反応領域とは異なり、反応領域の拡大が観測された。この反応領域の拡大は、励起子分子の Soret 帯からメロシアニンへのエネルギー移動を介した反応機構に起因するものであることが明らかとなった。この結果は、励起子 – プラズモン強結合系が、単なる局所的な光電場増強場ではなく、分子間エネルギー移動機構と結びついた空間的に拡張された光反応場を形成し得ることを示している。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までの研究結果を総括し、位相緩和時間の制御の延長と光電場増強による非線形光化学反応場としての本研究の意義と今後の展望を述べた。

以上の結果から、結合系プラズモニック構造を利用することにより、光電場増強と位相緩和時間の双方を能動的に制御できることを示し、高効率な非線形光化学反応場を構築するための構造設計指針が得られた。本研究の成果は、プラズモニック光触媒や光反応場における新たな光エネルギー利用の高度化に寄与することが期待される。