

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

論文題目

貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性と近接場効果

Spatial Characteristics and Near-Field Interactions of Plasmons Excited  
in Noble Metal Nanostructures

申請者

長谷川 誠樹

Seiju HASEGAWA

化学・生命化学専攻 光物理化学研究

2022年2月

本報告書は、申請者（長谷川誠樹）の博士論文に対して審査員（井村考平（主査）、古川行夫（副査）、中井浩巳（副査）、清野淳司（副査））が行った審査の報告である。

博士論文審査は、2021年10月28日開催の博士学位論文予備審査会（以下、予備審査会）より開始した。予備審査会では、博士論文の概要に関する発表が約35分、審査員らとの質疑応答が約30分行われた。博士論文受理申請の可否を協議した結果、博士論文は博士（理学）の学位を申請するに十分な内容を含むと判断された。また、論文タイトルの変更を指示した。

2021年11月18日開催の化学・生命化学専攻教室会議（以下、教室会議）において、申請者が提出した博士論文概要書をもとに指導教授の井村から内容の説明がなされた。博士論文の題目は「貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性と近接場効果」であり、全6章でまとめる方針が述べられた。また、主要な研究業績は、査読付き学術論文5報（未発表論文2報を含む）とすることが示された。教室会議の審議を経て、受理申請が承認された。また、同時に博士論文の上記審査員が選出された。2021年12月16日開催の先進理工学研究科運営委員会において、博士論文受理申請が承認された。

博士論文の草稿は、2021年12月7日に申請者から主査に提出され、主査による指導に対して2021年12月23日までに修正がなされた。その後、2021年12月24日に申請者から審査員全員に提出され、約1ヶ月間審査が行われた。博士論文に関する審査意見が2022年1月9日に返却され、主要な点については2022年1月21日に、軽微な点については2022年1月22日に回答がなされた。博士論文公聴会（以下、公聴会）は2022年1月24日に開催された。公聴会では、博士論文の内容に関する発表が約40分、審査員との質疑応答が約40分行われ、論文内容と質疑応答を踏まえて、申請者は博士学位を授与されるに十分な学識を持つと判断された。審査過程での主要な議論と申請者による修正を次にまとめる。

博士論文の第二章において、ポテンシャル井戸に閉じ込められた粒子の固有関数を用いてプラズモンの空間特性が説明できる物理的根拠を明確にすべきという指摘がなされた。プラズモンの帰属方法についての質問に対し、空間特性だけでなく固有エネルギーも考慮して帰属させることが説明された。低次プラズモンの可視化は可能かという質問に対し、一辺が100から200 nmのプレートを用いることで可能であることが説明された。プラズモンの光学選択則の導出過程に不適切な部分があるという指摘に対し、Lippmann-Schwinger方程式を用いて、Green関数と入射場の対称性から選択則を導出する記述に変更したことが説明された。固有関数計算に用いた粒子の質量についての質問に対し、固有エネルギーを規格化する過程で粒子の質量が相殺されるため、同一質量を用いて計算したことが説明された。本章で述べられたプラズモンの解析手法は厚みがある貴金属ナノ構造体に対しても適用可能かという質問に対して、適用できる可能性はあるものの実

験的裏付けがないことが述べられた。

第三章において、規格化した蛍光スペクトルのピークの起源について質問がなされた。これに対し、プラズモンの Purcell 効果による蛍光変調であることが説明された。双極子の緩和が何を示すのかという質問に対し、双極子の励起状態から基底状態への輻射と無輻射の緩和を示していることが説明された。ロッドから距離 5 nm では輻射・無輻射緩和速度に大きな差がないにも関わらず、博士論文に無輻射緩和速度が支配的になると書かれていることが指摘された。これに対し、ロッド長軸に平行な双極子では無輻射緩和速度が輻射緩和速度よりも 2 倍以上大きいこと、ロッド短軸に平行な双極子では 10 倍以上大きいことから、無輻射緩和速度が支配的であると記述したことが説明された。博士論文で述べられたプラズモンの効率的な利用のための詳細な知見が具体的に何を示すのかという質問に対して、プラズモンを用いた蛍光増強を例に、ナノ構造体と分子間距離、分子の配向、ナノ構造体の位置、用いる分子のスペクトル特性などの最適化に必要な知見であることが説明された。

審査過程において、各章の位置付けを明確にするために、博士論文全体を総括する記述を追加するよう指示した。全般的な修正として、インデントや改行、また書式、語句を統一するよう指示した。これらの指導に対して、2022年1月25日までに適切な修正がなされ、審査員全員によりこれが承認された。その後、主査による iThenticate を用いた剽窃・盗用の点検が行われ、適切に博士論文が執筆されたことが確認された。博士論文の最終稿は、2022年1月26日に化学・生命化学科連絡事務室に提出された。最終稿における主要な研究業績は、査読付き論文4報となった。

博士論文は、全6章から構成され、第1章では、序論として研究背景、目的、意義、博士論文の構成が説明されていた。第2章では、近接場光学顕微鏡を用いて可視化される貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモンの空間特性が、ポテンシャル井戸に閉じ込められた粒子の固有関数を用いて解析可能であることが述べられていた。また、この解析手法を用いることで、光学選択則の導出が可能であることが説明されていた。第3章では、金ナノロッド近傍の分子からの蛍光特性について述べられていた。蛍光のスペクトル特性がプラズモンによる蛍光変調と金ナノロッドへのエネルギー移動に由来することが示されていた。第4章では、金ナノプレート近傍におけるプラズモン蛍光増強場の可視化について述べられていた。励起過程と放射過程の増強場の空間特性が異なることが示されていた。第5章では、プラズモンとエキシトンの強結合系の光学特性について述べられていた。近接場光学顕微鏡を用いることで強結合状態を直接観察できることが示されていた。また、強結合系からの発光が新たに生成する電子状態に由来することが説明されていた。第6章では、総括が述べられていた。

本博士論文において、形状やサイズによらず貴金属ナノ構造体に励起されるプ

ラズモンの空間特性の解析を可能にした。また、プラズモンと分子の近接場相互作用における距離依存性や空間特性、また光学特性を解明した。これらにより、プラズモンとその近接場効果の本質的理解に貢献した。以上の成果は、今後、物理化学における新しい学問分野の基礎となることが期待される。

よって、本博士論文を博士（理学）の学位論文に値すると認める。

2022年2月

審査員

主査 早稲田大学教授 博士（理学）大阪大学 井村 考平  
(署名)

---

早稲田大学教授 理学博士 東京大学 古川 行夫  
(署名)

---

早稲田大学教授 博士（工学）京都大学 中井 浩巳  
(署名)

---

早稲田大学准教授 博士（理学）首都大学東京 清野 淳司  
(署名)

---