

論文の内容の要旨

氏名：武 島 尚 人

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Control of photophysical properties of porphyrin derivatives by localized surface plasmon resonance of metal nanoparticles

（金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によるポルフィリン誘導体の光物理特性制御）

本研究では、合目的な金属ナノ粒子／ポルフィリン分子複合体の作製技術の確立と種々の分光学的評価を通して、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴がポルフィリン分子の光素過程に及ぼす影響を明確にすることを目的とする。

環境調和型社会の実現に向けて、太陽光／電気エネルギー変換素子の高性能化は喫緊の課題である。特に、光エネルギー変換素子の性能を改善するためには、根本的な駆動を担う光と物質間の相互作用を極限まで向上させることが望ましく、盛んに研究が行われている。

光／物質間の相互作用の劇的な向上のための有望な解の一つとして、金属ナノ粒子に特徴的な光学現象である、局在表面プラズモン共鳴の利用がある。これは、外部光とナノ粒子内の自由電子の集団振動に起因する反電場との共鳴現象であり、粒子表面の十数ナノメートルの微小空間内にて、外部光と比して著しく強められた光エネルギーが集束する。この強い光電場空間内に配置された物質の光物理特性が様々に変化することが見出されつつあることから、光／物質間の相互作用を強力に高める反応場と位置付けられ、機能性材料の光物理特性の根本的かつ劇的な改善、および制御が試みられている。これまでに、色素分子の光励起効率の増幅現象や、発光物質の発光輻射速度の増幅が見出され、また、著しく強い相互作用は、強結合状態という新しい状態を生み出すことも分かってきた。しかし一方、項間交差過程などの複雑な光素過程を経る分子の光物理特性に及ぼすプラズモンの影響が不明である他、これら相互作用を実用的な素子に応用するための試みもほとんど進んでいないのが実情である。

本研究では、局在表面プラズモン共鳴を強く誘起しうる異方性銀ナノ粒子の合目的な合成技術を確認し、機能性分子として採用したりん光性ポルフィリン誘導体との複合薄膜の構築を通して、誘導体の光物理特性を、種々の分光学的測定によって調査した。結果、本来りん光放射が支配的なポルフィリン誘導体分子から、著しい蛍光発光が誘起されることを見出し、その機構の一端を明らかにした。また、プラズモン／分子相互作用を利用した実用的な素子に向けた第一歩として、可視域における多波長にてプラズモン／分子相互作用を示す異方性銀ナノ粒子／ポルフィリン誘導体複合薄膜の構築を試みた。その性能を発光増強現象から評価した結果、可視域の幅広い波長域にてプラズモン／分子間の相互作用によって光吸収増強が誘起されていることを明らかにした。

本論文は4章より構成されている。

第1章では、本論文の内容の理解を促すために、ポルフィリン誘導体の基礎的光素過程、および本研究で利用した異方性銀ナノ粒子の合成技術に関する現状を述べる。さらに、これまでに明らかにされてきたプラズモン／物質間の相互作用に伴う光物理特性変化とその機構について包括的に紹介し、本研究の位置づけを示した。

第2章では、りん光性パラジウムポルフィリン誘導体と、異方性銀ナノ粒子との複合薄膜を構築し、誘導体の光物理特性変化を調査した。項間交差収率がほぼ1であるりん光放射性誘導体であるにも関わらず、複合するナノ粒子のプラズモン発現波長を蛍光波長と重複させた結果、最大で18.2倍の位置汁良い蛍光発光強度の増加と、1.7倍のりん光発光強度の僅かな増加が認められた。また、発光寿命測定より、ナノ粒子を有さない参照系では、15 ps という超高速な蛍光寿命が、プラズモン共鳴により5 ps と、更なる短寿命化が誘起していることが確認された。この結果より、 $\sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ の速度定数を示す項間交差過程に競合して、蛍光放射速度がプラズモンによって著しく高められたためであることが明らかにされた。また、ナノ粒子／分子間距離をカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーから成る、交互積層膜により2 nm オーダーで制御した結果、分子間距離が最も離れた際、18.2倍の蛍光の増強度は、8.2倍まで減少した。一方、1.7倍のりん光の増強度は2.4倍と、更なる増強を示した。これら光学特性変化が、プラズモン発現波長のみならず、ナノレベルのナノ粒子／分子間距離に大きく依存するこ

とを実験的かつ理論的に見出した。

第 3 章では、プラズモン波長が数十 nm レベルで規定された 6 種類の異方性銀ナノ粒子と、テトラフェニルポルフィリンの複合薄膜を構築し、その光学特性を調査した。ポルフィリンの幅広い可視波長域(500 – 700 nm)に跨る光吸収バンド全てにおいて、プラズモン/分子間の相互作用に基づく光吸収増幅現象を発現させることに成功した。さらに、複合薄膜の蛍光増強現象を調査した結果、プラズモン/分子間の相互作用が生じた波長全域の蛍光強度の平均値が、7.4 倍増加していることを明らかにした。この結果より、光吸収増幅能を定量的に見積もることに成功した。

第 4 章では、本研究の総括を行った。項間交差を含む複雑な光素過程にプラズモンは強く影響することが見出され、新たなバイオセンシング、発光素子の開発に繋がりうることを示した。また、幅広い波長域におけるプラズモン/分子間相互作用に基づく光吸収増幅を実証し、太陽光エネルギー変換素子の開発に向けて、その可能性の一端を示した。