

論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 大 月 穰

（副査） 教授 清 水 繁 准教授 芦 澤 好 人

特任教授 西 宮 伸 幸

理想的な環境調和社会の実現には、無尽蔵かつ恒常的供給が可能な太陽光エネルギーの有効利用が必須である。これまでに、太陽電池、光触媒反応による水の分解、海洋温度差発電を始めとする直接的、間接的な太陽光エネルギーの利用技術が開発されてきたが、近未来に向けてこれらデバイスの性能をさらに向上させることが重要となる。

太陽光デバイスの性能向上のためには、光と光機能分子との相互作用のさらなる深化が要されるが、最近、これを実現するための比較的新しい方法論として金属ナノ粒子に特徴的な光学現象である局在型表面プラズモン共鳴がある。すなわち、ある種の金属ナノ粒子は可視光と共鳴することによって外部光と比して数十～数万倍にもおよぶ著しく強められた光電磁場をナノサイズの微小空間に発現する。この現象の合目的的活用は、“光エネルギーの制御技術”そのものであり、これまでに開発されてきた高光機能分子とプラズモンとの相互作用によって、光-光機能分子相互作用の著しい深化が実現される。

本論文では、モデルとなる光機能（光増感）分子として、色素増感型太陽電池や人工光合成研究において利用されてきたポルフィリン分子を採用し、金属ナノ粒子と分子との複合薄膜の作製を通して、プラズモンとの相互作用を各種分光測定によって調査した結果が纏められている。特筆すべきは、異方性銀ナノ粒子の強力な光電磁場の影響により、りん光性パラジウムポルフィリン誘導体の光素過程が大きく変位し、強い蛍光を発することを発見し、その機構まで解明したことである。これは、分子内で誘起される超高速な遷移過程がプラズモンによって変位されることを示しており、現在隆盛を究めつつあるプラズモン-分子間相互作用研究の潮流に大きく影響しうる点で非常に意義深い。

第1章では、まず、本論の主題となる分子の分光特性の基礎について概説され、また、本研究におけるプラズモン励起のために利用された異方性銀ナノ粒子の合成技術について、確立されてきた技術について説明している。そして、本論文の主題の新規性、独自性を浮き彫りにするために、これまでのプラズモン-分子間相互作用研究について包括的に説明がなされている。

第2章では、項間交差収率が極めて高い（ほぼ1）パラジウム原子を中心金属として持つ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作製し、その分光特性を調査した結果が纏められている。まず、可視～近赤外域におけるポルフィリンの光励起・蛍光・りん光波長位置にてプラズモンを励起する、複数のサイズの異なる異方性銀ナノプリズムを独自の手法によって開発し、これを修飾したガラス基板に、数ナノメートルの膜厚のパラジウムポルフィリン薄膜を塗布することによって複合薄膜とした。結果、パラジウムポルフィリンのりん光は、特にりん光波長位置でプラズモンを励起することによって大きく増幅された。プラズモン放射モデルを用いると、三重項励起状態にあるパラジウムポルフィリンの励起エネルギーが銀ナノプリズムのプラズモンに移動し、プラズモンの失活特性に従った結果、多大な放射失活が誘起されたものと考えられた。一方、蛍光波長位置でプラズモンを励起した際、本来ほとんど観測できなかったパラジウムポルフィリンの蛍光が強く放出されることが認められた。やはり、一重項励起状態における励起エネルギーがプラズモンに移動し、放射失活した結果であると考えられた。さらにこれら考察は、発光寿命測定によってサポートされた。すなわち、本来のパラジウムポルフィリンのりん光、蛍光寿命（150 μ s, 15 ps）がプラズモン励起下においては、それぞれ 55 μ s, 5 ps と明確に短寿命化していた。特に蛍光発光の結果については、分子内の高速（ $\sim 10^{11}$

s⁻¹) な項間交差過程に競合する形で分子からプラズモンへのエネルギー移動が誘起されたことを示しており、プラズモンによる分子の光素過程への新しい影響を見出した点で意義深い。

また、これら分子の発光の分子/ナノプリズム間の距離依存性を調査したところ、りん光では距離を 1-11 nm まで乖離すると共に、その強度は増していった一方、蛍光では、距離の増加と共にその強度は減少傾向にあった。りん光の距離依存性はこれまでのプラズモン研究で報告された傾向と同じであった一方、蛍光はその逆の傾向を示したことになる。この実験事実は、パラジウムポルフィリン本来の蛍光量子収率が著しく低いことに起因することを理論考察から示唆した。本章の内容は、ナノテクノロジー分野のトップジャーナルである米国化学会 ACS Nano 誌 (インパクトファクター: 13.903) に掲載された。

第 3 章では、銀ナノプリズムとテトラフェニルポルフィリンとの複合薄膜において、可視域、特に分子の Q 帯に該当する広い波長域 (500-700 nm) にて、プラズモンによる効果的な吸収増強を誘起する合目的的な複合薄膜設計を行った。Q 帯波長域にてプラズモン消失バンドの最大消失波長を示す 6 種の銀ナノプリズムを独自の手法によって開発し、これをガラス基板上に化学的に固定した後、テトラフェニルポルフィリン薄膜が塗布された。積分球を利用した吸収・散乱分光測定から、散乱スペクトルでは、Q 帯の光励起波長にてプラズモンの電磁場エネルギーの分子への移動に帰属される明確なスペクトルディップが観察されたのに対し、吸収スペクトルではこのようなディップが認められなかった。これは、プラズモンから分子に移動した電磁場エネルギーによって、分子の電子遷移が増幅された (すなわち光吸収増強が誘起された) ことを示唆している。さらに、3 種のプリズムを同時にガラス基板に固定することにより作製された複合薄膜において、Q 帯全域に渡る 4 つの光励起波長全てにおいて明確な吸収増強現象を実現した。さらに蛍光励起スペクトルにより、この増強現象を定量的に評価した結果、ポルフィリンの光吸収は、4 つの波長の平均値にして 7.4 倍増幅されていたことを検証した。

第 4 章では本論文の総括が行われている。すなわち、異方性銀ナノプリズムのプラズモン発現波長の精密制御技術の確立を基にした、銀ナノプリズムとポルフィリン誘導体との合目的な複合設計により、ポルフィリンの光吸収能の著しい増幅の他、りん光放射過程におけるプラズモンへのエネルギー移動を介した発光増強、および、高効率な項間交差過程にプラズモンへのエネルギー移動過程が競合することによって強い蛍光発光の放射が認められた。この実験事実に基づき、プラズモン-分子間相互作用を利用する新たなデバイスの開発に向けた展望が述べられた。

以上、本論文でまとめられている内容は、本論文の提出者が主体となって行った研究である。このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士 (工学) の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和 2 年 2 月 20 日