

## 論文の内容の要旨

氏名：神 翔 太

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Optical Interaction between Plasmonic Metal Nanoparticles and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion Systems

（プラズモニック金属ナノ粒子と三重項対消滅型アップコンバージョンシステム間の光学的相互作用に関する研究）

本研究の目的は、合目的々な金属ナノ粒子／光機能性分子複合体の作製技術の確立を通して、金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン（LSP）共鳴が異種2分子間の光誘起エネルギー移動によって実現される三重項対消滅型フォトンアップコンバージョン（TTA-UC）システムの光素過程に及ぼす影響、およびTTA-UCシステムによって生成する発光分子の高エネルギー励起状態が金属ナノ粒子のLSP共鳴特性に及ぼす影響を明確化し、応用機能を提案するものである。

太陽光デバイスの高効率化を指向した反ストークス過程であるフォトンアップコンバージョン現象は近年注目の的である。特に2種の光機能性分子（光増感分子および発光分子）間の2段階デクスターエネルギー移動反応（光増感分子から発光分子：Triplet-Triplet Energy Transfer; TTET, 発光分子間の三重項対消滅：Triplet-Triplet Annihilation; TTA）を巧みに利用したTTA-UCシステムの注目度が高い。その駆動効率は分子間の拡散速度に大きく依存し、拡散速度が高速な液相系においては高い量子収率が実現されている。一方、応用的観点からは、固相系のTTA-UCシステムの開発が重要視されるが、当該環境中では増感・発光分子の拡散運動の著しい抑制に起因して分子間のエネルギー移動効率が著しく低下し、アップコンバージョン発光の量子収率は著しく低い。最近、この課題の解決のために金属ナノ粒子のLSP共鳴の活用が注目されている。すなわち、外部光とナノ粒子内の自由電子の集団振動に起因した反電場との共鳴現象に伴う、粒子表面の微小空間内にて生成する強い光電場によって強い光／物質間の相互作用が実現され、アップコンバージョン発光の増強が導かれる。しかし、これまでに、複雑なエネルギー移動過程を伴うTTA-UC系において、その増強機構の実証は困難であった。また一方、TTA-UCシステム／LSP共鳴間の相互作用においては、TTA-UCシステムにおける増感・発光分子の光励起状態のエネルギーが、金属ナノ粒子のLSP共鳴特性に影響を及ぼす可能性も考えられる。例えば、LSP共鳴に基づく光熱変換現象は、次世代がん治療技術にも応用されうる重要なエネルギー変換の一つであり、TTA-UCシステムとの相互作用を介した光熱変換能の制御もまた意義深い。

本研究では、LSP共鳴を発現する金属ナノ粒子とTTA-UCシステムにおける相互作用を明確化し、アップコンバージョン発光の極限増強への指針を獲得すること、およびLSP共鳴に基づく光熱変換特性の改質を目指した。アップコンバージョン発光の増強に関しては、任意の波長にてLSP共鳴を強く誘起しうる異方性銀ナノ粒子とTTA-UCシステムとの複合固相薄膜を構築し、各種分光測定を行うことで、アップコンバージョン発光の増強機構を調査した。結果、多段階の光素過程のうち、2つの過程にLSP共鳴が作用し、アップコンバージョン発光が増強した。それぞれは光捕集ナノアンテナ効果、およびPurcell効果による蛍光放射速度の加速に帰属され得た。一方、LSP共鳴による劇的なアップコンバージョン発光の消光効果も新たに見出された。さらにこの効果には、増感分子のスピン軌道カップリング定数が因子として関わることも実証された。

一方、TTA-UC現象によって生じるアップコンバージョン発光が、LSP共鳴励起に寄与することによる光熱変換駆動波長の改質も実証された。具体的には、金ナノ粒子のLSP共鳴を励起不可能な長波長光（642 nm）を、TTA-UCシステムによって励起が可能な短波長光にアップコンバートすることにより、上述が実現された。

本論文は5章より構成されている。

第1章では、本論文の理解を促すために、TTA-UCシステムの駆動原理、局在型表面プラズモン共鳴の基礎、および本研究で利用された異方性銀ナノ粒子の合成技術とそのLSP共鳴特性について記述した。特に、TTA-UCシステムについては、これまでの液相・固相系それぞれにおける研究報告を包括的に紹介し、本研究の位置づけを明確にした。

第2章では、固相系 TTA-UC システムにおける LSP 共鳴の影響の一端、すなわち相反する増強機構と消光機構の存在の実証について述べた。ガラス基板上に作製されたパラジウムテトラフェニルテトラベンゾポルフィリン (Pd-TPTBP, 増感分子), ビスフェニルエチニルアントラセン (BPEA, 発光分子) を含む固相薄膜に、種々の共鳴波長を示す異方性銀ナノ粒子を挿入し、アップコンバージョン発光特性を解析した。結果、増感分子の光励起過程に LSP 共鳴が作用することにより、最大で 8.0 倍のアップコンバージョン発光の増強が認められた。その機構は、有限差分時間領域法によるナノ粒子の光電場計算によって、光捕集ナノアンテナ効果に帰属され得た。また、発光分子の蛍光過程に LSP 共鳴が作用することにより、最大で 3.7 倍のアップコンバージョン発光の増強が得られた。蛍光寿命が 2.0 ns から 0.75 ns に短寿命化したことから、その機構は Purcell 効果による蛍光放射速度の加速化に帰属された。一方、励起三重項状態の増感分子に LSP 共鳴が作用することにより、最大 85% もの著しいアップコンバージョン発光の消光が認められた。りん光寿命が 100  $\mu$ s から 55  $\mu$ s に短寿命化していた事実から、りん光放射速度の加速化に伴う TTET 効率の減衰によるものと帰属された。これら結果から、LSP 共鳴と TTA-UC の相互作用において、増強を導く正の効果と消光を導く負の効果が共存することを明らかにすると共に、系の最適化に向けた極限増強のための指針を得ることに成功した。

第3章では、アップコンバージョン発光消光の抑制を目指し、LSP 共鳴と種々の増感分子の相互作用について調査した。中心金属に Pd(II) または Pt(II) をもつオクタエチルポルフィリン (PdOEP, PtOEP) を増感分子として採用し、2章同様の複合薄膜を作製した。結果、PdOEP では LSP 共鳴によって著しいりん光増強とアップコンバージョン消光が導かれた一方で、PtOEP ではりん光増強、およびアップコンバージョン発光消光も観測されなかった。さらに、Pd(II), Pt(II) とそれぞれ同様のスピン軌道カップリング定数を有する Ru, Ir 金属錯体分子と LSP 共鳴との相互作用では、前者は明確なりん光増強を示したのに対し、後者では増強しなかったことより、励起三重項状態の金属錯体分子と LSP 共鳴との相互作用、およびこれに伴うりん光放射速度の増幅の程度は、スピン軌道カップリング定数によって大きく支配されることが示された。すなわち、スピン軌道カップリング定数の大きな金属錯体分子を採用することにより、アップコンバージョン発光消光の抑制が図られることが実証された。

第4章では、TTA-UC システム/LSP 共鳴間相互作用による、金ナノ粒子の光熱変換駆動波長の拡張について調査した。すなわち、600 nm 以下の波長域にて LSP 共鳴を示す金ナノ粒子は、この波長以上の波長域ではほとんど光熱変換現象を示さない。しかし、金ナノ粒子分散 DMF 溶液に、PdTPTBP (増感分子), BPEA (発光分子) から成る TTA-UC システムに組み込むことにより、642 nm 波長の光を 510 nm の光に変換するアップコンバージョン現象によって LSP 共鳴が励起され、結果、当該波長光照射によって 2.1 倍の温度上昇度の改善が図られた。その機構は、アップコンバージョン発光の金ナノ粒子による再吸収に支配されることを明らかにした。

第5章では、本研究の総括を行った。LSP 共鳴の発現波長位置を精密に制御することで TTA-UC のプラズモン増強には増強を導く正の効果と消光を導く負の効果が共存することを明らかにした。プラズモンを利用した TTA-UC 増強を目指す場合、増感分子の選定指標の1つとして、スピン軌道カップリング定数は重要な役割を担うことを発見した。TTA-UC 系の導入によって、金ナノ粒子の光熱変換波長の広帯域化に成功した。以上より、光機能性分子とプラズモンの相互作用について定量的に調査することで、光エネルギー変換素子の高効率化に向けて、その可能性の一端を示した。