

論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 大 月 穰
（副査） 教授 塚 本 新 准教授 須 川 晃 資

太陽光デバイスの高性能化を図るための有力な手段の一つとして、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発光現象の活用が注目されている。中でも、異なる2種の光機能性分子、すなわち光増感分子と発光分子間のデクスターエネルギー移動反応を合目的的に活用する、三重項対消滅型アップコンバージョン発光現象は、原理上、太陽光のような低光子密度光でも駆動しうるゆえ、注目を集めている。しかしながら、当該現象は、特に応用面で望まれる固相中ではその量子収率が低く、性能向上が大きな課題である。近年、このアップコンバージョン発光の機能増幅に向けて、金属ナノ粒子に特有な光学共鳴現象である局在型表面プラズモン共鳴の活用が注目されているが、複雑な分子内光素過程・分子間エネルギー移動過程を含むアップコンバージョンシステムとの相互作用の詳細は未解明であり、これらを紐解くことで、上述課題の解決の糸口が見出されうる。

また、粒子径数十ナノメートルの金ナノ粒子は、紫外から600 nmまでの波長域において、バンド間遷移、および局在型表面プラズモン共鳴に伴う高い光熱変換能を示す。しかし、これ以上の波長域ではその機能が著しく減じ、ゆえに生体の窓に該当する近赤外域における高い光熱変換能を要するナノ治療材料としての性能は低く、さらなる光熱変換能の広帯域化が望まれている。

本論文では、局在型表面プラズモン共鳴を発現する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における相互作用を、各種分光測定を利用して調査した結果が纏められている。特筆すべきは、アップコンバージョン発光の増強・消光の両面に至る局在型表面プラズモン共鳴の機能を明らかにし、増強効果を抽出する方法論を提案したことであり、また、アップコンバージョン発光によって金属ナノ粒子の光熱変換能の広帯域化が実証されたことである。すなわちこれら相互作用は、高性能太陽光デバイス、および高効率ナノ治療技術の進化を促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、三重項対消滅型アップコンバージョン発光現象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共鳴体である異方性銀ナノ粒子の合成技術およびそのプラズモン共鳴特性について記述している。特に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誘起三重項対消滅型アップコンバージョン発光増強に関する研究、および金属ナノ粒子のアップコンバージョン誘起光熱変換現象に関する研究について包括的な説明がなされている。

第2章では、固相アップコンバージョン発光システム／異方性銀ナノ粒子複合薄膜を作製し、そのアップコンバージョン発光を中心とする分光特性を調査した結果が纏められている。まず、種々の共鳴波長を示す異方性銀ナノ粒子が固定されたガラス基板上に、パラジウムを中心金属とするポルフィリン分子（パラジウム(II)テトラフェニルテトラベンゾポルフィリン：Pd-TPTBP）を増感分子、9,10-ビスフェニルエチニルアントラセン（BPEA）を発光分子として含む固相薄膜を修飾し、アップコンバージョン発光特性が解析された。結果、増感分子の光励起過程にプラズモン共鳴が作用することにより、光捕集ナノアンテナ効果に帰属されるアップコンバージョン発光の増強効果が示され、最大増強度は8.0倍に及んだ。この機構は、有限差分時間領域法による異方性銀ナノ粒子の電磁場計算によって担保された。また、発光分子の蛍光放射過程とプラズモン共鳴との相互作用もまたアップコンバージョン発光の増強効果をもたらすことが実証され、その最大増強度は3.7倍であった。その機構は、発光分子の蛍光寿命が2.0 nsから0.75 nsに短寿命化したという事実から、Purcell効果による蛍光放射

速度の加速化に帰属された。一方、増強効果のみならず、アップコンバージョン発光の消光効果をもたらすプラズモンの機能を明確化した。すなわち、励起三重項状態にある増感分子にプラズモン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。増感分子のりん光寿命が 100 μ s から 55 μ s に短寿命化していた事実から、この現象は増感分子の励起三重項状態が不安定化することによる、増感分子から発光分子への三重項-三重項エネルギー移動の抑制に帰属された。以上の結果は、プラズモン共鳴と三重項対消滅型アップコンバージョン発光システム間の相互作用において、複数の過程に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したものであり、増強効果の抽出のためにプラズモン共鳴条件の精密制御を要する、という指針を獲得した点で意義深い。本章の内容は、フォトンクス分野のトップジャーナルである米国化学会 ACS Photonics 誌 (インパクトファクター: 6.894) に掲載された。

第 3 章では、アップコンバージョン発光消光の抑制のための合目的な増感分子の選択のために、プラズモン共鳴と当該アップコンバージョン発光システムに利用される増感分子との相互作用が系統的に調査された。中心金属にパラジウムまたは白金を有する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たアップコンバージョン発光固相薄膜が、異方性銀ナノ粒子が固定されたガラス基板上に修飾された。プラズモン共鳴が両増感分子の三重項励起状態に作用した際、PdOEP ではプラズモン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ほぼ観測されなかった。この違いを明確にするために、パラジウム、白金とそれぞれ似通ったスピン軌道カップリング定数を有するルテニウム、イリジウム金属錯体分子とプラズモン共鳴との相互作用を調査した。結果、前者が明確なりん光増強を示したのに対し、後者では増強を示さなかった。以上の結果より、アップコンバージョン発光の消光因子である、プラズモン共鳴による励起三重項状態の不安定化は、中心金属のスピン軌道カップリング定数に大きく依存することが実験的に証明された。すなわち、大きなスピン軌道カップリング定数を有する増感分子の利用が、アップコンバージョン発光消光の抑制に貢献しうるとの指針を得た。

第 4 章では、三重項対消滅型アップコンバージョン発光システムと金ナノ粒子の複合系における、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結果が纏められている。球形金ナノ粒子は、600 nm 以下の波長域にてのみプラズモン共鳴を示し、それ以上の波長光の照射では光熱変換性能が著しく悪い。しかし、金ナノ粒子が分散したジメチルホルムアミド溶液にアップコンバージョンシステムを組み込むことにより、600 nm 以上の波長域における光熱変換性能の改善が実証された。具体的には、642 nm 波長光を 510 nm 光に変換する、Pd-TPTBP と BPEA から成るアップコンバージョン発光システムを組み込むことにより、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よって約 2.1 倍の温度上昇度の増幅が実証された。

第 5 章では、本論文の総括が行われている。プラズモン共鳴の発現波長を精密に制御し、プラズモンと相互作用する増感分子の中心金属 (すなわちスピン軌道カップリング定数) を最適化することで、三重項対消滅型アップコンバージョン発光の機能を大きく増幅させることが可能であることが示された。また、アップコンバージョン発光による金ナノ粒子のプラズモン共鳴励起によって、プラズモン共鳴励起に基づく光熱変換現象の駆動波長の広帯域化が認められた。この実験事実に基づき、プラズモン-三重項対消滅型アップコンバージョン発光相互作用を利用する新たなデバイス開発に向けた展望が述べられた。

以上のように本論文で纏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、またはその他の高度な専門的業務に従事するために必要な能力およ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 3 年 2 月 18 日