

論文の内容の要旨

氏名：本 多 丈太郎

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Enhancement of Functionality in Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion Emissive Devices Using Metal Nanoparticles（金属ナノ粒子による三重項対消滅型アップコンバージョン発光素子の機能増強）

本論文では、三重項対消滅型アップコンバージョン（TTA-UC）と金属ナノ粒子の光学的相互作用に焦点をあて、TTA-UC の機能増強に関する成果を報告する。具体的には、第 1 に、アップコンバージョン発光増強を指向したプラズモニック金属ナノ粒子との複合化において、最大限増強のためのナノ粒子表面／TTA-UC 薄膜間の最適な距離条件をナノレベルで解析した。第 2 に、2 種の発光分子を含む TTA-UC 薄膜の新規機能として、励起光強度による発光波長スイッチング機能を開拓したと共に、その機能を金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン（LSP）共鳴を利用して増強することに成功した。最後に、安価なアルミニウムで構成された新規金属ナノ粒子を開発し、その LSP 共鳴特性の制御に成功し、新たな展開として光熱治療材料としての可能性を示した。

近年、光学技術は、環境調和・高度医療・利便性社会の実現に向けて、目覚ましい発展を遂げている。例えば、持続可能社会の構築には、太陽光エネルギーの有効活用は欠かせない。医療分野では、光学技術に立脚した非侵襲的な病理診断や治療技術は、テーラーメイド医療をはじめとする先進的医療技術の体現に不可欠になり得る。また、超高速情報処理を可能とする光コンピューターは、情報社会のさらなる進化を担う可能性が高い。これらの技術を高いレベルで実現するには、現在の光学技術をさらに進化させることが必要不可欠となる。フォトン・アップコンバージョンは、低エネルギー長波長光を高エネルギー短波長光に変換する先端光技術の総称である。これを高効率に誘起することは、太陽光デバイスにおける未利用波長光問題、蛍光バイオイメージングにおけるバックグラウンド蛍光との干渉問題など、実用展開が阻まれている次世代光技術における致命的な課題を抜本的に解決できる可能性を秘め、大きく注目を集めている。

本研究では、複数あるフォトン・アップコンバージョン技術の中でも、安価な分子を合目的的に組み合わせることで多様な機能の発現が期待できる一方、その機能の未熟性から未だ基礎研究段階から脱却できていない、分子間三重項対消滅に特徴づけられた TTA-UC 系に注目し、その輝度の向上および多機能化を目的とした。当該目的のために、これまでに様々なアプローチが多くの研究グループによって提案されてきたが、特に本研究では、光を極小ナノ空間に集中させる（増強光電場）ことが可能な LSP 共鳴を発現する金属ナノ粒子との合目的な複合化、という独創的なアプローチを採用する。本研究の成果を述べるうえで必要とされる研究背景と課題は、以下の 3 点に帰する。

まず、TTA-UC 系のアップコンバージョン発光の増強のための、プラズモニック金属ナノ粒子との複合系の合目的性についてである。LSP 共鳴による増強光電場空間内で誘起される光-分子間反応は、通常光と比較して、著しく高い反応効率を示し得ることから、これまでに多大な注目を集めてきた。例えば、金属ナノ粒子／蛍光分子複合系では、分子の光励起効率・蛍光量子収率が格段に高められ、結果、著しい蛍光増強現象が誘起され得る。しかし、当該現象は、近接する金属ナノ粒子との特徴的な光電子的相互作用にも影響されるゆえ、増強効果を抽出するには、金属ナノ粒子表面／分子間距離をナノレベルで精密制御するなど、厳格な複合条件を要する。ゆえに、増強光電場空間内における TTA-UC コンポーネント／光間の反応もまた、金属ナノ粒子による多くの副反応の併発の考慮の下、合目的な複合条件を要し得るが、このような研究は全くない。

次に、TTA-UC 系の新規機能開発とプラズモニック金属ナノ粒子による機能増強についてである。上述したように、増強光電場-分子間相互作用の 1 つの効果として、分子の光励起効率の増幅が挙げられる。TTA-UC 系においても、増感分子における類似現象の誘起が予想され、特に、これまでの研究例では、アップコンバージョン発光の増強因子としてのみ、当該現象が活用されてきた。本研究では TTA-UC の新規機能の開発と共に、当該現象をその機能増強のために活用する。

最後に、プラズモニック金属ナノ粒子の金属種である。TTA-UC 系を含む増強光電場-分子間相互作用

を担う金属ナノ粒子の大半は、高価な金・銀で構成され、これらナノ粒子の複合は、特に TTA-UC 系においては、1つの利点である低コスト性が損なわれる。ゆえに、TTA-UC 系の駆動波長域にて LSP 共鳴を発現する、安価な金属種で構成された新規金属ナノ粒子の開発が要される。

以上の背景より、本研究における TTA-UC 系の機能増強のための具体的な目的は以下の3点に帰する。

① TTA-UC 系アップコンバージョン発光の最大限増強のための合目的な複合化条件の探索：

TTA-UC 系の光励起波長にて LSP 共鳴を発現する異方性銀ナノプリズムを固相 TTA-UC 薄膜と複合化し、特に、アップコンバージョン発光増幅のための物理的に最適な金属ナノ粒子/TTA-UC 薄膜間距離を実験的に調査する。

② TTA-UC 系の新規機能開拓と LSP 共鳴による機能増強：

通常1種である発光分子を2種用いた TTA-UC 薄膜を開発し、励起光強度に依存した発光波長スイッチング機能の発現を見出す。さらにそのスイッチング機構を解明し、LSP 共鳴との相互作用を調査する。

③ TTA-UC 系との相互作用のための新規安価金属ナノ粒子の開発：

その機能が未だ明らかではない安価なプラズモニック金属種としてアルミニウム (Al) を採用し、可視～近赤外域で LSP 共鳴を発現する新規 Al ナノ粒子を開発する。

これら目的の下で進められた本論文は、以下の5章で構成される。

第1章では本論文の立ち位置を示すべく、まず、TTA-UC 系の基礎、及び最近の TTA-UC 系の研究例と方向性を包括的に紹介した。さらに、当該系の高機能化による TTA-UC の応用例の拡大についての理解を促した。次に、本論文のもう1つのキー現象である LSP 共鳴の基礎知識について紹介し、本研究のモチベーションになった蛍光増強現象の機構について解説した。これらの紹介と共に、LSP 共鳴が TTA-UC 系に及ぼす光学的影響に関するイメージを持たせ、2章以降の理解を促すことに注力した。またこれまでに僅かながら報告されている、LSP 共鳴を用いた TTA-UC 系の性能増幅例についても紹介し、これらとの対比を通して、本研究の意義を明確にした。最後にプラズモニック金属ナノ粒子を利用する光熱治療の基礎知識を紹介し、4章の治療材料の開発工程への理解を促した。

第2章では、TTA-UC 薄膜のアップコンバージョン発光の最大限増強のための、金属ナノ粒子との合目的な複合条件について検討した。具体的には、TTA-UC 薄膜と銀ナノプリズム間の距離をナノメートルオーダーで制御し、アップコンバージョン発光の増強に関する最適な距離条件の探索を行った結果について記した。これまでに報告されてきた蛍光増強のための最適距離 (~2 nm) と比較して、アップコンバージョン発光の最適距離は約 13 nm と長いことが見出された。さらに、この主要因が、三重項励起発光分子に、金属ナノ粒子による消光が強く作用したためであることが見出された。

第3章では、2種の発光分子を含む TTA-UC 薄膜における新規機能開拓がなされた。具体的には、励起光強度に応答して発光波長のスイッチング能の発現を見出した。さらに、このスイッチングの機構を種々の分光学的測定を通して解明した。さらに、この薄膜に金属ナノ粒子を複合化することによって、LSP 共鳴の作用の結果、スイッチングに要する励起光密度の減衰 (省エネルギー化) を見出した。

第4章ではアルミニウムをプラズモニック材料とした新規金属ナノ粒子を開発した。通常、アルミニウムは、深紫外域にて LSP 共鳴を発現するが、単一粒子内での多段階プラズモンカップリングを実現する構造形態にすることで、TTA-UC の光励起波長に類する可視～近赤外域にて LSP 共鳴の発現に成功した。当該ナノ粒子は、生体透過波長域にて高い光熱変換効率が見出され、当初の TTA-UC 系への応用より寧ろ、光熱がん治療材料としての有用性を実証するに至った。具体的には、当該ナノ粒子にシリカ薄膜被覆することで、水中での高い化学的安定性の獲得に成功し、また HeLa 細胞を利用した細胞試験結果を示し、生体条件下で安定かつ高い治療効果を示す材料の構築に成功したことを結論付けた。

第5章では本研究の総括を行った。金属ナノ粒子による TTA-UC の増強における最適な条件を調査した結果から、今後のプラズモニック TTA-UC システムの設計における重要な指針を提示した。励起光強度に応答してスペクトルが変化する TTA-UC システムに対する金属ナノ粒子の機能増強効果についてまとめた。TTA-UC の用途に応じた LSP 共鳴による高機能化を目指した結果を踏まえて、今後のプラズモニック TTA-UC システムの開発の展望を述べた。