

論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 須 川 晃 資

（副査） 教授 高 瀬 浩 一 特任教授 鈴 木 薫

低エネルギー光を高エネルギー光に変換するフォトン・アップコンバージョン現象は、バイオイメージング技術のさらなる進化を促すことが期待される他、種々の太陽光デバイスの未利用波長光問題の解決策になりうるなど、高度医療技術の開発から次世代の持続可能社会の発展まで、幅広い分野において多大なるインパクトを与える、重要な先端光技術である。特に近年、その機能の多彩さ、構成材料の安価性、これまででない低励起光強度による駆動の可能性から、増感分子と発光分子から成る、分子間エネルギー移動（三重項対消滅）を巧みに利用する、三重項対消滅型フォトン・アップコンバージョン（TTA-UC）技術に注目が集まっている。一方、金属ナノ粒子は、その特異な電子特性に起因して、紫外～近赤外域の光と強く共鳴（局在型表面プラズモン（LSP）共鳴）し、これに伴って、ナノ粒子近傍のナノスケール空間内にて、増強電磁場を発現しうる。この局所電磁場空間内での分子の光反応が種々の効果によって促進されることが期待され、最近の先端光学分野のメインピックの1つである。

以上の学術的背景より、本論文は、TTA-UC システム薄膜と金属ナノ粒子との合目的な複合体の構築を通して、その機能の増強、およびその機構の解明を主題としている。具体的には、以下の3つの研究項目を述べている。

1. TTA-UC を構成する光機能性分子と LSP 共鳴（および金属ナノ粒子）との光・電子相互作用の一端を解明し、合目的な複合構造の設計の見通しを見出した他、TTA-UC システムの機能の改善を図った。
2. 2種の発光分子で構成される TTA-UC システムの新たな機能性を見出すと共に、その機能が LSP 共鳴によって増幅されることを実証した。
3. TTA-UC システムの安価性を保証するために、安価な金属ナノ粒子として形状が非対称なアルミニウム（Al）ナノ粒子を開発し、その LSP 共鳴特性について調査した。

論文は5章で構成され、これら研究項目の動機を包括する研究背景、および研究の総括をそれぞれ第1章、第5章で述べられた他、主な研究内容は、第2～第4章に渡って述べられた。第2章では、TTA-UC 機能を効果的に増幅するための、TTA-UC 薄膜と金属ナノ粒子との物理的な距離の最適化を行った。その距離は約 13 nm 程度であることが実験的に見出され、その主な起源は、発光分子が金属ナノ粒子と過度に近接した際に誘起される、三重項励起、および一重項励起発光分子の著しい消光に帰属された。特に三重項励起発光分子のプラズモニック金属ナノ粒子による消光は約 10 nm の距離でも誘起されることからエネルギー移動消光に帰属されており、その特異な消光機構の発見は、今後のプラズモニック TTA-UC システムの性能発展、および三重項励起分子を利用する種々の光素子の開発において、有用な知見になり得る。

第3章では、2種の発光分子を含む TTA-UC 薄膜を開発することで、励起光強度に依存してその発光分子種が変異する、アップコンバージョン発光波長のスイッチング機能の発見を述べている。さらに、そのスイッチング機能の機構をアップコンバージョン発光寿命解析などによって明らかにした他、LSP 共鳴による増感分子の光励起増幅によってそのスイッチング誘起励起光強度を 16,000 mW cm⁻² から 2,800 mW cm⁻² まで低強度化することに成功した。

第4章では、安価な金属種として Al を利用し、形状の対称性が崩れた新しいナノ粒子（Al オープンシェル型ナノ粒子）を開発し、本来紫外域にて発現する Al の LSP 共鳴の可視～近赤外域への制御を述べている。当初 TTA-UC システムへの応用を目的としていたが、近赤外域の Al に特徴的なバンド間遷移とのカップリングによって高い光熱変換現象が誘起されることを見出し、新しいがんの光熱治療材料としての性能の優位性について評価した、極めて高い新規性ある応用を提案した。

以上のことから、本論文の提出者が得た研究成果は、学術的に高い新規性と高い発展性を伴ったものであると判断される。

11月30日に行われた専攻内説明会では、提出者によるプレゼンテーションの後、TTA-UC薄膜と金属ナノ粒子との複合体の作製手法の実験的妥当性、バイオイメージングへの適用性、金属ナノ粒子のTTA-UC機構への影響に関する理論的な新規性、複合素子の耐久性などについて質疑があった。提出者は、理路整然とした、妥当性のある回答を行い、質問者全員の納得を得た。また、主査・副査で構成された審査委員会からの博士論文に対するコメント・質疑に対しても、適宜論文の修正を行ないながら、適切に回答した。次いで、1月9日に行われた博士論文発表会では、30分のプレゼンテーションの後に20分に渡って質疑討論が行われた。複合する金属ナノ粒子の性質、TTA-UC性能の増強機構、発光量子収率、スイッチング機構に関する質疑があった他、AIナノ粒子の研究に関するさらなる説明を求められたが、提出者は適宜、質問者が納得する適切な回答を行った。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、かつ、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6年2月15日