

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02850

研究課題名（和文）局在表面プラズモンの特有性を最大限利用したフォトンアップコンバージョン機能の改良

研究課題名（英文）Improvement of photon upconversion utilizing characteristics of localized surface plasmon resonance

研究代表者

須川 晃資（SUGAWA, Kosuke）

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：40580204

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：ポリマーをマトリックスとする固相三重項対消滅型アップコンバージョン（TTA-UC）薄膜にて、近赤外光で局在型表面プラズモン（LSP）共鳴によって局所熱を生成するプラズモニックナノ材料を挿入したところ、局所熱によって、分子間三重項エネルギー移動効率が著しく改善され、アップコンバージョン（UC）発光の著しい増強を得た。

銀薄膜/TTA-UC薄膜/銀ナノキューブ複合系において、強磁場発現に伴って、オスミウム錯体（増感分子）のスピントランスポール光学遷移の著しい改善に伴うUC発光の増強を得た。さらに、強光散乱を伴うプラズモニック構造体とTTA-UC薄膜との複合により、遠隔場効果によるUC発光の増強を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アップコンバージョン発光は、低エネルギー光を高エネルギー光に変換する技術であり、特に本研究で着目している三重項対消滅型アップコンバージョンは、原理上、太陽光でも駆動可能な技術である。それゆえ、当該アップコンバージョン素子を高性能化する技術の開発は、広範な太陽光デバイスの高性能化に直結する。すなわち、環境調和社会の実現に必須となる太陽光有効利用技術に大きく貢献可能な技術であり、本申請で得た三重項対消滅型アップコンバージョンの高性能化アプローチは、特に環境調和社会の実現にとって重要なものとなる。

研究成果の概要（英文）：Plasmonic nanomaterials, which generate local heat through localized surface plasmon (LSP) resonance upon near-infrared light excitation, were combined with polymer host-based thin films for triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC). This hybridization resulted in a significant improvement in the energy transfer efficiency between the triplet-excited sensitizer and emitter, leading to enhanced upconversion (UC) emission. Also, we achieved enhancement in UC emission by leveraging strong local magnetic fields using metal/insulator/metal structures composed of silver films, TTA-UC films, and silver nanocubes. This approach significantly improved the spin-flip optical transition of osmium complexes as a sensitizer. Moreover, we observed a remarkable enhancement of UC emission through the far-field effect by combining periodic plasmonic structures that exhibit strong light scattering (far-field effect) with TTA-UC thin films.

研究分野：ナノ材料化学，光化学

キーワード：表面プラズモン共鳴 アップコンバージョン 三重項対消滅 近接場効果 遠隔場効果 局所熱

### 1. 研究開始当初の背景

増感・発光分子間の三重項エネルギー移動反応，分子間三重項対消滅 (TTA) などを含む複雑な多段階光反応素過程を経て駆動する，三重項対消滅型アップコンバージョン (TTA-UC) 発光は，原理上，太陽光のような低光量子束密度光でも駆動しうることから注目を集める．しかし，(I) 発光強度が低い，(II) アンチストークスシフト (励起光と発光間のエネルギー差) が小さい，(III) 増感分子にレアメタル原子を利用しているなどの課題により，実用に至れていない．現在，主に，分子構造改変，および新しい分子集積技術の開発を通してこれら課題に取りくんでいる例が多いが，いずれも革新的な性能向上に至っていない．一方，申請者らは最近，TTA-UC 固相薄膜と局在型表面プラズモン (LSP) 共鳴を発現する金属ナノ粒子を複合させることによって，著しいアップコンバージョン発光 (UC 発光) の増幅に成功した．しかしながら，LSP 共鳴が複雑な TTA-UC システムに及ぼす影響は未だ未解明であり，これらを解き明かすことでより高性能なプラズモニック TTA-UC システムの開発が可能になりうる．

### 2. 研究の目的

本研究では，以下の2点を主な目標として研究に取り組む．

- (1) これまで金属ナノ粒子が分子の光反応素過程に及ぼす影響では，LSP 共鳴に伴う強局在電磁場が主役を担ってきた．しかし，TTA-UC システムのような分子間エネルギー移動を介する光反応では，LSP 共鳴に伴う局所熱効果もまた，その性能に多大な影響を及ぼしうる．すなわち，本申請では，LSP 共鳴の失活過程に伴って生じる多大な局所熱生成によって，TTA-UC 系の分子間エネルギー移動過程を制御すると共に，アンチストークスシフト拡張を実現する．
- (2) 金属ナノ粒子，特に形状・構造が精緻に制御されたプラズモニック金属ナノ構造では，強局在電場効果のみならず，急峻電場勾配，もしくは強磁場生成も見込まれる．これを利用したスピン反転を経る禁制性の高い光学遷移過程の許容化現象を合目的的に活用し，アンチストークスシフトが拡張された高性能プラズモニック TTA-UC システムを開発する．

### 3. 研究の方法

まず，上述の目的遂行のために，局所熱生成，および強磁場生成のための金属ナノ材料を開発した (図 1)．具体的には，優れた光熱変換特性を示すプラズモニックナノ材料として，金ナノプリズム (AuPRs, 辺長: 50-99 nm 内で幅広く分布) および三酸化タングステンナノロッド ( $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$ , 長さ: 約 85 nm) を合成した．これらナノ材料はいずれも，TTA-UC システムにおいて未活用な近赤外光によって LSP 共鳴を発現した．また，急峻電場勾配・強磁場生成を発現可能なプラズモニック構造として，Ag 平滑薄膜/ポリマー薄膜/Ag ナノキューブ (AgNCs) 階層構造 (MIM 構造, AgNCs の透過型電子顕微鏡像は図 1 に示した)，および Ag ハーフシェルアレイを開発した．これらナノ構造に，目的・用途に合わせて種々の高分子をマトリックスとして採用し，これらに増感・発光分子を含ませた TTA-UC 薄膜を合目的的に組み込んだ．なお，これら複合薄膜の作製とその分光測定は須川 (代表者) が担当し，主に短時間分光測定は加藤 (分担者) が，理論計算による LSP 共鳴特性解析は田原 (分担者) が担当した．

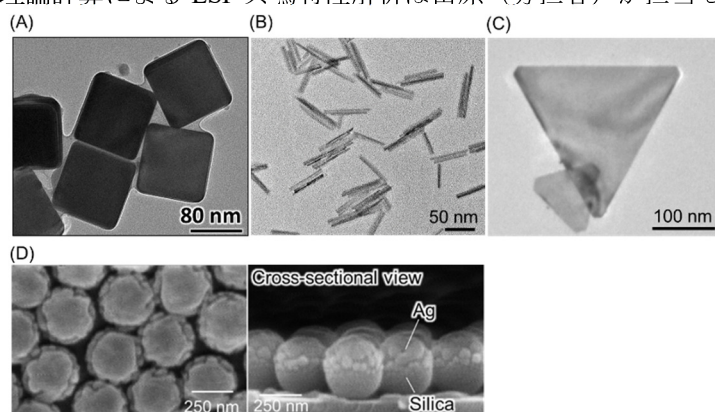


図 1. (A) AgNCs, (B)  $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$ , (C) AuPRs の透過型電子顕微鏡像．(D) Ag ハーフシェルアレイの走査型電子顕微鏡像．

### 4. 研究成果

金属ナノ構造-TTA-UC 系複合構造において，当初目的(1), (2)の成果の他にも，予期しない研究成果も得た．以下に述べる．

#### (1) ポリヘキシルメタクリレートをマトリックスとする TTA-UC 薄膜における局所熱効果の検証

まず，LSP 共鳴の局所熱がポリマーマトリックスを利用した固相 TTA-UC 薄膜の発光特性に

与える影響を調査した。ガラス転移温度が室温以下 ( $T_g \sim -5^\circ\text{C}$ ) であるポリヘキシルメタクリレート (PHMA) をマトリックスとする TTA-UC 薄膜 (膜厚:  $\sim 49 \text{ nm}$ ) を、任意密度で AuPRs を固定した石英基板上に塗布した (図 2(A))。増感分子として PtOEP (濃度:  $25 \mu\text{M}$ )、発光分子として DPA (濃度:  $62.5 \mu\text{M}$ ) で構成される TTA-UC 薄膜のアップコンバージョン (UC) 発光挙動を調査した。まず、AuPRs が修飾された石英基板上に  $1060 \text{ nm}$  レーザー光を照射した際の、LSP 共鳴に伴う局所温度を量子ドットの発光スペクトルから見積もったところ、AuPRs の被覆率の増大と共に局所温度は上昇傾向にあり、最大被覆密度 (37%) では  $102^\circ\text{C}$  にまで上昇された。次に、 $1060 \text{ nm}$  レーザー光、および TTA-UC のための励起光 (励起波長:  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ ) の同時照射下では、 $1060 \text{ nm}$  レーザー非照射時と比して、UC 発光が最大で 49 倍にまで改善された (図 2(B))。UC 発光の改善に伴い、増感分子から発光分子への三重項エネルギー移動効率も大きく改善されたことから、この大きな UC 発光の改善は、局所熱生成に伴う PHMA 薄膜中で誘起される対流に伴う分子拡散運動の改善に帰属され得た。また、PdOEP 濃度:  $25 \mu\text{M}$ 、DPA 濃度:  $1250 \mu\text{M}$  から成る TTA-UC 薄膜では、LSP 共鳴の局所熱効果によって、溶液中と比肩するほどの高い三重項エネルギー移動効率 (PtOEP のりん光消光率: 87%) が得られた (図 2(C))。また、この著しい改善効果は、増感分子に PdTPTBP、発光分子に BPEA を利用した TTA-UC 系でも確認され、特に、AuPRs と異方性銀ナノ粒子の 2 種の金属ナノ粒子を組み込んだ TTA-UC 薄膜では、LSP 共鳴の局所熱効果と近接場効果の相乗効果によって、UC 発光が最大で 210 倍にまで改善されることを突き止めた (図 2(D))。加えて、この  $1060 \text{ nm}$  光照射時の UC 発光改善とりん光消光は高い可逆性を示し、近赤外光スイッチング性能を示した (図 2(E))。以上のように、LSP 共鳴による局所熱効果は、PHMA をマトリックスとする TTA-UC 薄膜の性能を、分子間エネルギー移動の改善を通して著しく改善することを実証した他、オプティカルスイッチング能をも有することを実証した。この成果は目的(1)の成果および、予期しない研究成果に該当する。

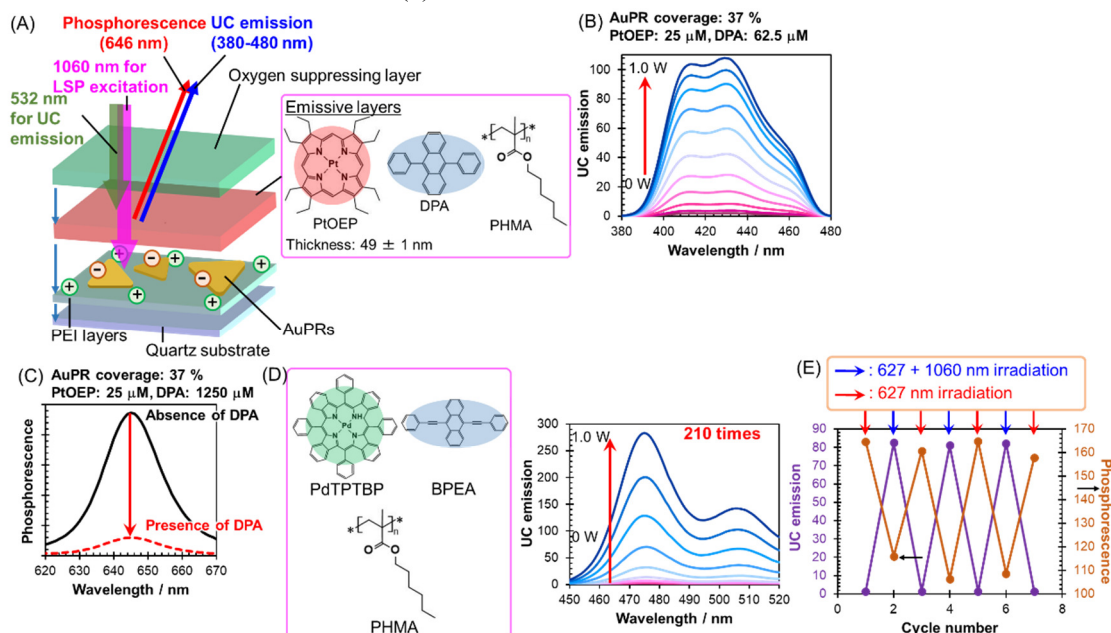


図 2. (A) AuPRs を組み込んだ TTA-UC 発光素子の概観図. (B)  $1060 \text{ nm}$  レーザー光照射時の UC 発光の改善. (C)  $1060 \text{ nm}$  レーザー光照射時の PdOEP のりん光の DPA による消光. (D) AuPRs による局所熱効果, AgPRs による近接場効果の相乗効果による UC 発光の著しい改善. (E)  $1060 \text{ nm}$  レーザー光照射サイクルに伴う UC 発光とりん光変化の可逆性.

## (2) アップヒル型三重項エネルギー移動過程を経る TTA-UC 系の LSP 局所熱増強

TTA-UC 系では多段階の光学遷移を経るゆえ、そのアンチストークスシフトが小さくなりがちである。そこで、増感分子から発光分子への三重項エネルギー移動過程をアップヒル型とすることで、アンチストークスシフトの拡張を図った (通常は  $0.4\sim 0.8 \text{ eV}$  であるのに対して  $1.08 \text{ eV}$  まで拡張される: 図 3(B))。当該過程は吸熱条件下でのみ駆動しうするため、この駆動エネルギーを LSP 共鳴による局所熱によって賄うことを想定した。プラズモニック TTA-UC 薄膜は、PtTPTBP を増感分子、DPA を発光分子、PHMA よりも著しくガラス転移温度の低い ( $T_g \sim -65^\circ\text{C}$ ) ポリマーマトリックスとしてポリラウリルメタクリレート (PLMA) を採用して作製し、この薄膜に光熱変換効率の高い  $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$  を任意の密度で分散させた (図 3(A))。この薄膜の分光スペクトルでは、主に近赤外域にて  $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$  の LSP 共鳴による消失バンドが観察され、その消失成分は吸収成分によって支配されていた (図 3(C))。  $1060 \text{ nm}$  レーザー光非照射下での UC 発光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 635 \text{ nm}$ ) では、微弱な発光のみが観察された一方、 $1060 \text{ nm}$  レーザー照射下では UC 発光の顕著な増幅が確認され、レーザー光パワーの増大に伴うさらなる増幅が確認された。また、 $1 \text{ W}$   $1060 \text{ nm}$  レーザー照射下では、 $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$  の密度増大に伴って UC 発光増強度が高くなる傾向にあった (図 3(D))。さらに、この複合薄膜の  $1060 \text{ nm}$  レーザー ( $1 \text{ W}$ ) 照射下での温度を量子ドットの発光スペクトルから見積もったところ、 $\text{WO}_{3-x}\text{NRs}$  の最大密度では  $114$



°Cにまで上昇されていた。なお、同条件下で作製された通常の TTA-UC 薄膜（すなわち三重項エネルギー過程がダウンヒル過程）では、1060 nm レーザー非照射時でも、その三重項エネルギー移動効率はほぼ 100%であったため、この UC 発光増幅は、分子の拡散衝突確率の増大に起因するものではないことが示唆された。以上の結果より、LSP 共鳴の局所熱によって、アップヒル型エネルギー移動効率を改善することで、拡張アンチストークスシフト TTA-UC 薄膜の性能向上が実証された。この成果は目的(1)の成果に該当する。

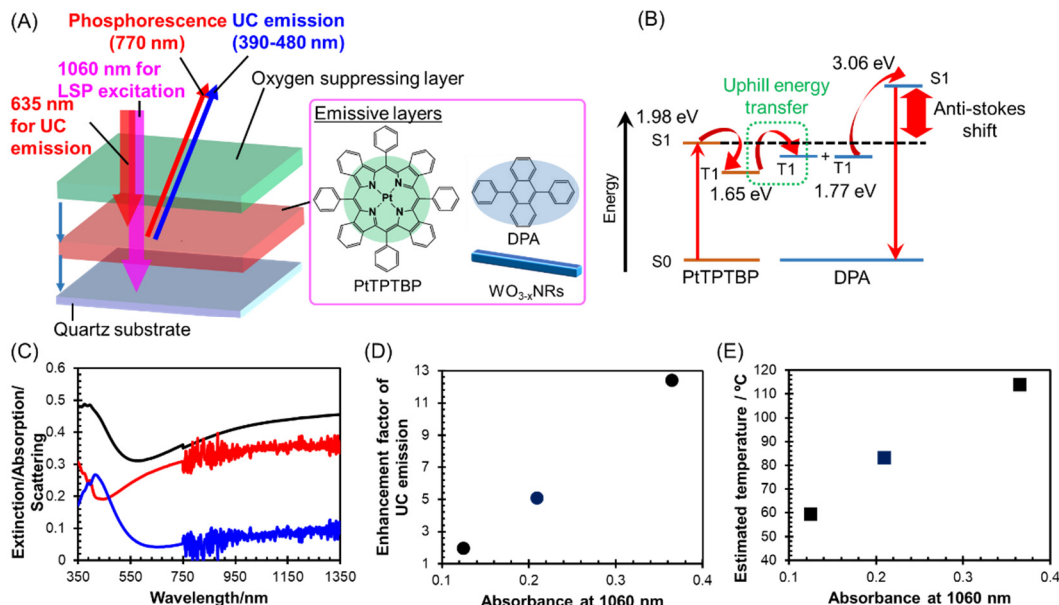


図 3. (A)  $WO_{3-x}NRs$  を複合したプラズモニック TTA-UC 薄膜の概観図. (B) 当該系の想定エネルギーダイアグラム. (C) プラズモニック TTA-UC 薄膜の消滅・散乱・吸収スペクトル. (D) 1060 nm レーザー (1 W) の照射による UC 発光の増強度の 1060 nm での吸光度依存性 (吸光度は  $WO_{3-x}NRs$  の密度に比例する). (E) (D)条件下において見積もられた TTA-UC 薄膜の温度.

### (3) MIM 構造を利用する Os 錯体増感 TTA-UC の性能向上

Os 錯体分子（本研究では Os-diphen）は、一重項基底状態から三重項励起状態への直接遷移 ( $S_0 \rightarrow T_1$  遷移) を可能とする稀有な増感分子である。すなわち、図 4(B)に示すように、通常の TTA-UC 系と比して、光学遷移過程を 1 つ (項間交差) 省略可能であり、結果としてアンチストークスシフトの拡張が見込める。しかし、 $S_0 \rightarrow T_1$  遷移過程における吸光係数は著しく低いため外部光の有効活用が困難である。本研究では、Ag 平滑薄膜/ポリマー薄膜/AgNCs 階層構造 (MIM 構造) 中の、ナノスケール空間にて生成する強磁場を利用し、 $S_0 \rightarrow T_1$  遷移の著しい改善を図った。Os-diphen を増感分子、TIPS-Anth を発光分子として含むエピクロルヒドリンゴム薄膜 (TTA-UC 薄膜、膜厚: ~14 nm) を Ag ナノキューブと Ag 平滑薄膜間に挿入した (MIM-TTA-UC, 図 4(A))。これら構造の吸収スペクトルでは、600-800 nm 波長範囲にて、Ag 平滑薄膜/AgNCs 間で生成する強磁場発現に由来する LSP 共鳴バンドを示した (図 4(C))。LSP 共鳴バンドに重複する 635 nm 光を励起源として得た Os-diphen のりん光は、参照とした石英基板上に作製された TTA-UC 薄膜のりん光よりも約 210 倍にも増強された。 $S_0 \rightarrow T_1$  遷移が LSP 共鳴の強電場と強磁場の相乗効果によって著しく強められたと同時に、 $T_1 \rightarrow S_0$  遷移をも高めた可能性が高い。さらに、この MIM-TTA-UC 系から生成した UC 発光は、参照サンプル基板と比して、約 10 倍に増強された。 $S_0 \rightarrow T_1$  遷移過程を含む TTA-UC 系のプラズモン発光増強は初の例であり、MIM 構造との複合の有用性が実証された。この研究成果は目的(2)の成果に該当する。

### (4) 金属ハーフシェルアレイ構造の遠隔場効果を利用する TTA-UC の性能向上

これまでに報告されてきたプラズモニック TTA-UC 系では、主に金属ナノ構造周囲の局所空間内で生成する近接場効果によって UC 発光が増幅されてきた。それゆえ、広範な空間に渡る UC 発光増強効果は見込めなかった。金属ハーフシェルアレイとは、シリカ微粒子の 2 次元規則構造上に金属薄膜を修飾することによって作製される周期性プラズモニック構造体であり、粒子間の微小間隙にて LSP 共鳴による著しい強電磁場を発現可能である。さらにその LSP 共鳴に伴って、著しい強光散乱 (遠隔場効果) を示しうる。本研究では、著しい遠隔場効果を示す Ag ハーフシェルアレイ構造、および低コスト金属種として Al から成るハーフシェルアレイ構造を利用し、TTA-UC 系の遠隔場効果による性能向上を図った。複合構造の概観図は図 5(A)に示した。ガラス基板上に作製した Ag ハーフシェルアレイ構造上に、増感分子として PdTPTBP、発光分子として BPEA を含むポリウレタン系高分子薄膜 (膜厚: ~3  $\mu m$ ) を塗布し、ガラス基板でシールドした。幾何パラメータを調整することにより、ハーフシェルアレイ構造の LSP 共鳴波長を PdTPTBP の光励起波長 (627 nm) に重複させた (図 5(B))。この複合構造からの UC 発光は、ガラス基板上に作製した TTA-UC 薄膜 (参照系) と比較して、約 6.3 倍に増幅され、その増強発光

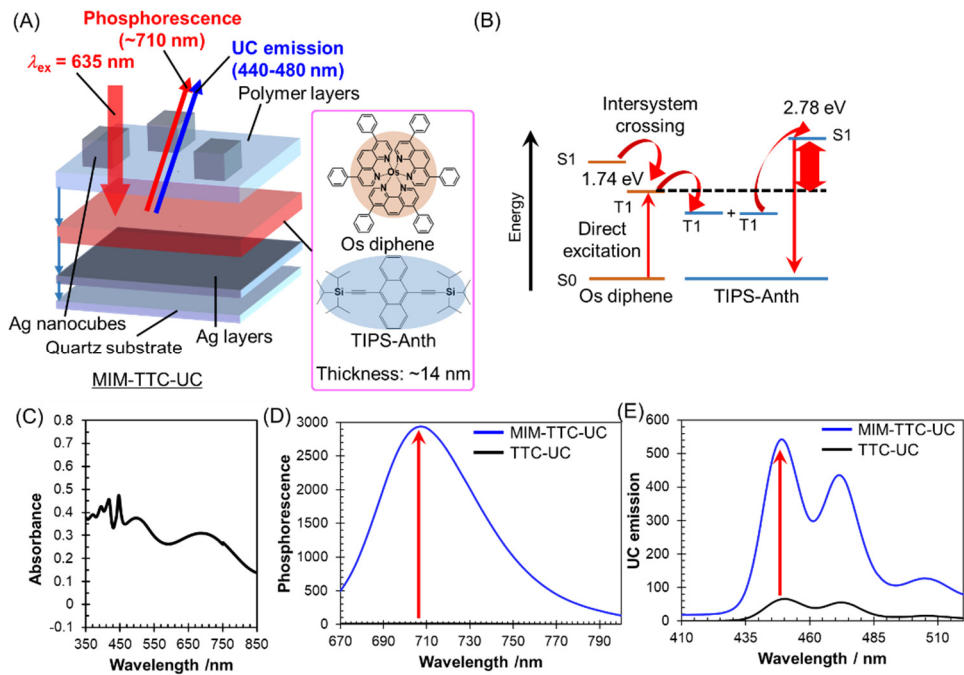


図 4. (A) MIM-TTA-UC 構造の概観図. (B) Os-diphenyl を増感分子とする TTA-UC 系のエネルギーダイアグラム. (C) 作製した MIM-TTA-UC 構造の吸収スペクトル. (D) MIM-TTA-UC 系と参照とした TTA-UC (石英基板上に作製) のりん光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 635 \text{ nm}$ ). (E) (D)と同様のサンプル基板からの UC 発光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 635 \text{ nm}$ ).

は視認できるほど強いものであった (図 5(C)). 高分子薄膜の膜厚が近接場空間をゆうに超えること、および Ag ハーフシェルアレイ/TTA-UC 薄膜間の距離を近接場空間以上に制御してもこの増強効果は維持されたことから、遠隔場効果による増強現象が強く支持された. さらにこの複合構造では、TTA-UC 系の性能指数の 1 つである、数居励起光強度 (UC 発光量子収率が飽和する励起光強度) が参照系よりも著しく減衰 (77%) された (図 5(D)). 遠隔場効果, 本研究では LSP 共鳴による強励起光散乱によって、PdTPBP の光励起効率が著しく高められ、これに伴って、発光分子の三重項励起密度が増幅された結果と考えられた. さらに、Al ハーフシェルアレイを利用した複合構造においても、約 3.5 倍の UC 発光増強を得たことから、低コスト金属種の LSP 共鳴の遠隔場効果もまた、TTA-UC 系の性能向上に有用であることが実証された. この研究成果は予期しない研究成果に該当する.

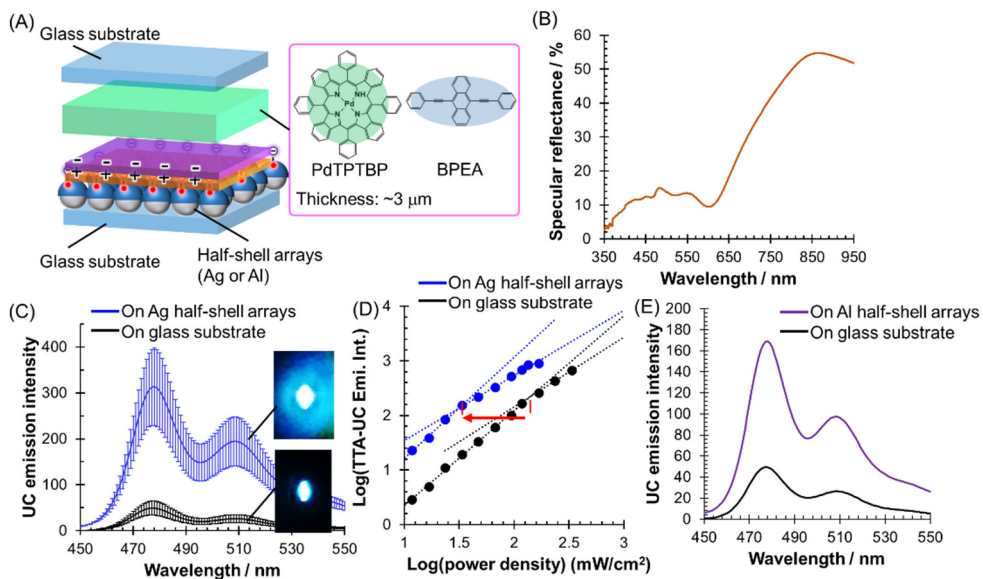


図 5. (A) ハーフシェルアレイ/TTA-UC 薄膜複合構造の概観図. (B) Ag ハーフシェルアレイ/TTA-UC 薄膜複合構造における正反射スペクトル(ディップ波長域が LSP 共鳴励起に該当する). (C) Ag ハーフシェルアレイ/TTA-UC 薄膜複合構造, および参照系の UC 発光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 627 \text{ nm}$ ). (D) これらサンプルの励起光密度-UC 発光強度の両対数プロット (それぞれのサンプルについて交点が数居励起光強度に該当する). (E) Al ハーフシェルアレイ/TTA-UC 薄膜複合構造, および参照系の UC 発光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 627 \text{ nm}$ ).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 T. Akiyama, K. Aiba, T. Otsuki, N. Koyama, T. Oku, K. Sugawa, S. Yamada	4. 巻 104
2. 論文標題 Dye fluorescence enhancement by plasmonic nanostructured gold-titania film composites obtained by the combination of electrodeposition and surface sol-gel process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 666-672
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10971-022-05828-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Honda, K. Sugawa, H. Tahara, J. Otsuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Plasmonic Metal Nanostructures Meet Triplet-Triplet Annihilation-Based Photon Upconversion Systems: Performance Improvements and Application Trends	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1559
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano13091559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Y. Hayakawa, M. Furuya, H. Tahara, Y. Kosuge, T. Kimura, K. Sugawa, J. Otsuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Modulation Technique of Localized Surface Plasmon Resonance of Palladium Nanospheres by Coating with Titanium Dioxide Shell for Application to Photothermal Therapy Agent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 60
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s11671-022-03697-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 K. Sugawa, Y. Hayakawa, Y. Aida, Y. Kajino, K. Tamada	4. 巻 14
2. 論文標題 Two-dimensional assembled PVP-modified silver nanoprisms guided by butanol for surface-enhanced Raman scattering-based invisible printing platforms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9278-9285
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NR01725C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 K. Sugawa, S. Yoshinari, S. Watanabe, K. Ishida, S. Jin, N. Takeshima, T. Fukasawa, M. Fukushima, R. Katoh, K. Takase, H. Tahara, J. Otsuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Performance Improvement of Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion Solid Films through Plasmon-Induced Backward Scattering of Periodic Arrays of Ag and Al	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 11508-11519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01770	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Joe Otsuki, Kosuke Sugawa, Shota Jin	4. 巻 2
2. 論文標題 Plasmonic triangular nanoprism sensors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 32-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ma00644k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shota jin, Kosuke Sugawa, Naoto Takeshima, Shuto Igari, Wataru Inoue, Jotaro Honda, Satoshi Yoshinari, Shiryu Watanabe, Daisuke Kanai, Kotomi Kanakubo, Joe Otsuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Upconverted emission-driven photothermal conversion with gold nanospheres based on triplet-triplet annihilation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18257-18260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp02365e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計53件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Kosuke Sugawa
2. 発表標題 Development of surface plasmon-based molecular photoenergy conversion devices
3. 学会等名 Vebleo - Scientific Conferences & Webinars (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akira Yamada, Riku Watanabe, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki
2. 発表標題 Enhancement of uphill triplet energy transfer-based upconverted emission by photothermal conversion of plasmonic gold nanorods
3. 学会等名 The 7th International Conference on Materials Engineering and Nanotechnology (ICMEN 2023) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikuya Kawai, Kosuke Sugawa, HironobuTahara, Joe,Otsuki
2. 発表標題 Improved upconverted emission from triplet-triplet annihilation-based upconversion systems incorporated in polymer solid matrix using photothermal effect of gold nanoprisms
3. 学会等名 The 7th International Conference on Materials Engineering and Nanotechnology (ICMEN 2023) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須川 晃資
2. 発表標題 Development of High-Performance Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion Films Using Localized Surface Plasmon Resonance
3. 学会等名 ナノ学会合同部会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢暮大空, 須川晃資, 大月 穰
2. 発表標題 光熱治療ナノ材料を指向した対称性崩壊アルミニウムナノ材料のプラズモン波長制御と, 光熱変換特性
3. 学会等名 2022年度 材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 森 瑛美, 須川晃資, 大月 穰
2. 発表標題 光共鳴特性を発現する二酸化チタン微結晶の合成
3. 学会等名 2022年度 材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間浩輝, 須川晃資, 大月 穰
2. 発表標題 発光分子薄膜 / 増感分子 MOFs ヘテロ構造からの三重項対消滅型アップコンバージョン発光の生成
3. 学会等名 2022年度 材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福村晟也, 須川晃資, 松井匠秀, 加藤隆二, 田原弘宣, 大月穰
2. 発表標題 C70フラレーンを増感剤とした三重項-三重項対消滅型アップコンバージョンにおける局在型表面プラズモン共鳴の増強・消光機構
3. 学会等名 第41回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺理玖, 山田憲, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 プラズモニック半導体ナノ結晶のフォトサーマル効果を利用したアップヒル型エネルギー移動を含む固相三重項対消滅型アップコンバージョン系の実現
3. 学会等名 第41回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木悠, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光分子(4CzIPN)と局在型表面プラズモン共鳴との光学相互作用の調査および三重項対消滅アップコンバージョン応用への試み
3. 学会等名 第41回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本多丈太郎, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 プラズモニック三重項対消滅型アップコンバージョン薄膜の創製: 金属/薄膜間距離依存性
3. 学会等名 第41回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木 悠, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光分子である4CzIPNを用いる三重項対消滅型アップコンバージョンとプラズモン共鳴との相互作用
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福村 晟也, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 C70フラレン(C70)を増感剤とした三重項 三重項対消滅型アップコンバージョンにおける局在型表面プラズモン共鳴の増強・消光効果
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間 浩輝, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 エピタキシャル成長によるポルフィリンMOFs薄膜を用いた三重項対消滅型アップコンバージョンシステムの確立
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺 理玖, 山田 憲, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 プラズモニック半導体ナノ結晶の光熱効果を利用したアップヒル型エネルギー移動を含む三重項対消滅型アップコンバージョン系の実現
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢葺 大空, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 光熱治療ナノ材料を指向した対称性崩壊アルミニウムナノ材料のプラズモン波長制御と光熱変換特性
3. 学会等名 第73回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須川 晃資, 早川 祐太郎, 相田 裕輝子, 梶野 祐人, 玉田 薫
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン保護異方性銀ナノプリズムの気/水界面自己集積とSERSイメージングプラットフォームとしての応用
3. 学会等名 第73回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間 浩輝, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 増感分子として光機能性金属有機構造を用いた界面での三重項対消滅型アップコンバージョン発光の実現
3. 学会等名 第73回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本多 丈太郎, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 プラズモニック三重項対消滅型フォトンアップコンバージョンシステムにおける金属ナノ粒子/システム間の特異な距離依存性
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福村 晟也, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 プラズモニック三重項対消滅型アップコンバージョンにおける増感分子の重原子効果の影響
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川合 育椰, 須川 晃資, 田原 弘宣, 大月 穰
2. 発表標題 ポリマーマトリックスを利用する固相系三重項対消滅型アップコンバージョン系におけるプラズモニック金属ナノ粒子の光熱変換効果
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺 理玖, 山田 憲, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 アップヒル型エネルギー移動を含む固相三重項対消滅型アップコンバージョン系の駆動に向けたプラズモニック半導体ナノ結晶の三次元配置
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木 悠, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光性 4CzIPN を増感分子とした三重項対消滅アップコンバージョンシステムにおける局在型表面プラズモン共鳴の影響
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 憲, 渡邊 理玖, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 アップヒルエネルギー移動型三重項対消滅型アップコンバージョンにおける異方性金ナノ粒子による熱活性化
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 里玖, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 スピン反転光学遷移を含む Os(II)錯体ベース三重項対消滅型アップコンバージョン発光系におけるプラズモンの影響
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 Masato Furuya, Kosuke Sugawa, and Joe Otsuki
2. 発表標題 Refractive Index Susceptibility of Mie Resonance-Based Extinction Band of PbS nanocrystals
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutaro Hayakawa, Kosuke Sugawa, and Joe Otsuki
2. 発表標題 Development of Pd Nanospheres(Core)/TiO2(Shell) Nanospheres Showing Surface Plasmon Resonance in a Near-Infrared Region for Photothermal Therapy
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 早川祐太郎, 須川晃資, 大月穰, 加藤隆二
2. 発表標題 金属ナノ粒子 - りん光性ポルフィリン分子強結合反応による発光特性制御
3. 学会等名 第72回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川合育椰, 須川晃資, 田原弘宣, 大月穰
2. 発表標題 フォトサーマル/集光ナノアンテナ効果による三重項対消滅型アップコンバージョン発光の相乗的増強
3. 学会等名 第40回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井匠秀, 須川晃資, 大月穰, 加藤隆二
2. 発表標題 フラーレン (C70) を増感剤とする三重項対消滅型アップコンバージョン系における表面プラズモン共鳴の影響
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須川晃資, 神翔太, 田原弘宣, 大月穰
2. 発表標題 プラズモニック三重項対消滅型アップコンバージョンにおける最適な増感分子の選択
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須川晃資
2. 発表標題 色素増感型太陽電池の作製と評価
3. 学会等名 第27回高校課題研究フォーラム「高校でできるセラミックス実験」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢暮大空, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 光熱治療ナノ材料を指向したプラズモニックアルミニウムナノキャップのプラズモン波長制御と光熱変換特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間浩輝, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 異方性銀ナノ粒子のプラズモンによるポルフィリンMOFの光学特性変化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江原主真, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 ビステトラゾリルピリジンを配位子とする新規Ru錯体の合成と電気化学特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福村晟也, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 プラズモン増強三重項対消滅型アップコンバージョン系における増感分子種の選択
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺理玖, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 プラズモン光熱効果による上方エネルギー移動含有アップコンバージョン発光の増幅
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 細谷遥佑, 金城はなか, 松田大聖, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から得られる三核銅錯体の構造の違い
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横森龍成, 浅野健太郎, 渡辺雄一, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 ビビリジンおよびテルピリジンを含む新規ポルフィリン誘導体の合成と超分子形成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田憲, 渡邊理玖, 須川晃資, 大月穰
2. 発表標題 三重項対消滅型アップコンバージョン系における増感 / 発光分子間エネルギー移動のプラズモン熱活性化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須川晃資, 早川祐太郎, 古谷雅人, 大月穰, 玉田 薫
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン保護異方性銀ナノプレートの気/水界面自己集積特性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 早川 祐太郎, 鈴木 愛里砂, 段野 美侑, 須川 晃資, 木村 剛
2. 発表標題 異方性 Ag/高屈折率半導体 コア/シェル型ナノ粒子の光学特性に基づく光熱治療材料の開発
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷 雅人, 段野 美侑, 木村 剛, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 PbS/ZnS (コア/シェル) ナノ結晶の光共鳴特性に基づく第二の生体の窓における光熱治療応用への検討
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田 渉平, 横山 潤, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 近赤外光駆動型半導体性カーボンナノチューブ光電変換素子におけるプラズモンの効果
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井 匠秀, 吉成 聡士, 神 翔太, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 C70フラレーンを増感剤とする三重項対消滅型アップコンバージョン発光のプラズモン増強
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 梁 文梟, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 Mie共鳴フラーレン半導体ナノ結晶の合成及び光物理特性変化評価
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早川 祐太郎, 須川 晃資, 木村 剛, 大月 穰
2. 発表標題 異方性Agナノ粒子/高屈折率半導体(コア/シェル)型ナノ粒子の光学特性解析とバイオアプリケーションに向けた最適化
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷 雅人, 木村 剛, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 PbS/ZnS(コア/シェル)ナノ結晶の光共鳴特性と光熱がん治療材料としての性能評価
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井 匠秀, 神 翔太, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 C70フラーレンを増感剤とする三重項対消滅型アップコンバージョン系におけるプラズモンの影響
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷 雅人, 須川 晃資, 大月 穰, 木村 剛
2. 発表標題 PbS/ZnS (コア/シェル) ナノ結晶の近赤外域光共鳴特性と光熱治療材料としての性能評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井 匠秀, 神 翔太, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 C70フラレンの光学特性に基づく三重項対消滅型アップコンバージョンにおけるプラズモンの影響
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田 渉平, 横山 潤, 須川 晃資, 大月 穰
2. 発表標題 半導体性カーボンナノチューブ/異方性Agナノ粒子複合系における近赤外域での光電変換特性の調査
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020 日本化学会秋季事業
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須川 晃資
2. 発表標題 プラズモンによる三重項対消滅型アップコンバージョン発光の極限的増強に向けた試み
3. 学会等名 2020年度 プラズモニク化学研究会「次世代プラズモニク化学への挑戦」
4. 発表年 2021年

## 〔図書〕 計3件

1. 著者名 米澤 徹, 有村 英俊, 中村 貴宏, 中川 政俊, 安田 啓司, 熊木 大介, 横山 俊, 時任 静士, 宮川 雅矢, 武田 真一, 田中 秀樹, 永田 達己, 浜本 真央, 大洞 康嗣, 柳生 裕聖, 棚橋 一郎, 小川 智之, 高橋 幸奈, 清長 友和, 新森 英之, 森 康貴, 須川 晃資, 蟹江 澄志, 金子 真大, 塩見 昌平, 他13名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー社	5. 総ページ数 500
3. 書名 金属ナノ粒子の合成・設計・制御と応用技術～種々の合成法、サイズ・形状の制御と評価、分散・配合技術、応用展開～	

1. 著者名 佐藤正秀, 小寺喬之, 富樫貴成, 宮川雅矢, 田中秀樹, 荻原隆, 辻剛志, 真下茂, 興津健二, 佃諭志, 保倉明子, 中村圭太郎, 岡田芳樹, 冢永隆史, 武田真一, 熊木大介, 中村考志, 和田仁, 椎木弘, 須川晃資, 他37名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 558
3. 書名 金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術	

1. 著者名 Kosuke Sugawa (分担執筆)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 World Scientific Pub Co Inc	5. 総ページ数 2328
3. 書名 World Scientific Reference on Plasmonic Nanomaterials Principles, Design and Bio-applications	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

<p>超分子化学研究室 須川G  <a href="https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/">https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/</a>          学術論文・総説  <a href="https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/paper.html">https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/paper.html</a>          超分子化学研究室 須川G  <a href="https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/index.html">https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/index.html</a>          学術論文・総説  <a href="https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/paper.html">https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/paper.html</a>          学会発表  <a href="https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/presentation.html">https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/presentation.html</a></p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	加藤 隆二  (KATOH Ryuzi)  (60204509)	日本大学・工学部・教授    (32665)	
研究分担者	田原 弘宣  (TAHARA Hironobu)  (80631407)	長崎大学・工学研究科・助教    (17301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関