

近赤外光による上方エネルギー変換とイメージングに関する研究

[1] 組織

代表者：長村 利彦

(北九州工業高等専門学校)

対応者：三村 秀典

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

竹原 健司 (北九州工業高等専門学校)

川井 秀記 (静岡大学大学院工学研究科)

佐野 友美 (北九州工業高等専門学校)

中山 新 (北九州工業高等専門学校)

[2] 研究経過

可視光のすぐ長波長側にある近赤外光(約 700～2500 nm)は、エネルギー変換、光通信、生体の窓を利用した診断・治療などの分野で重要性がますます高まっている。本プロジェクトでは、新しい試みとして水溶液系や高分子系の二分子反応による高効率エネルギー上方変換系を開発し、近赤外光を光電変換やイメージングへの応用を最終目的として研究を行った。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。図1に模式的に示すような二分子反応による高効率エネルギー上方変換には、これまで、ほとんどがトルエンやアニソール(メトキシベンゼン)などの有機溶媒に可溶性脂溶性の sensitizer (増感剤)、emitter

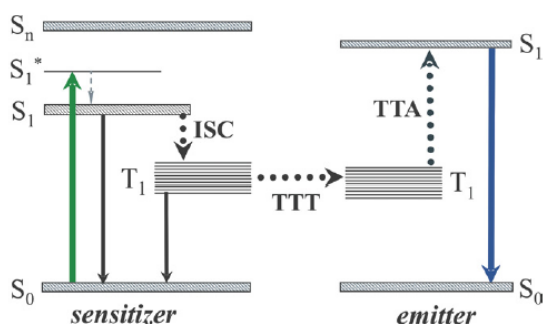


図1 sensitizer と emitter によるエネルギー上方変換模式図

を用いるものである。これらは環境上問題であり、

ごく一部ではそのような化合物をミセルに可溶化した水溶液が用いられて来た。それに対して本プロジェクトでは、そのような有機溶媒を用いない水溶性機能分子と天然高分子 DNA を組み合わせた全く新しいにエネルギー上方変換系の構築に関する研究を展開した。本年度は、水溶液系での二分子反応による高効率エネルギー上方変換の原理実証のため、可視域の緑色励起による青色発光への上方変換系の構築と効率向上をめざした。

以下、研究活動状況の概要を記す。

北九州高専の竹原研究室で sensitizer, としてカチオン性のパラジウムポルフィリン (PdTMPyP) を、emitter としてカチオン性の 9,10-ジフェニルアントラセン誘導体(DAPA)を合成した。これらの化合物を適当な濃度比 (sensitizer : emitter) で、単純水溶液系および DNA 水溶液系のサンプルを調整し、窒素ガスバブリングにより脱気(脱酸素)して、静岡大学電子工学研究所でマルチチャンネル分光器(PMA-11)で定常燐光測定およびデジタルオシロスコープで時間分割燐光測定、緑レーザー励起による青色発光へのエネルギー上方変換実験を行った。このような計測および共同研究に関する打ち合わせを5回行った。さらに、長村が会長をつとめる有機デバイス研究会の第93,94回研究会を静岡大学電子工学研究所と共催で、それぞれ4月と7月に静岡大学浜松キャンパスで開催した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、新たに合成した PdTMPyP と DAPA の吸収、蛍光あるいは燐光スペクトルを測定した。PdTMPyP の燐光は、ピーク波長が DNA 存在下で 701 nm と単純水溶液系での 685 nm に比べ 16 nm レッドシフトし、さらに脱気前の強度が単純水溶液系に比べて著しく増加した。また、DAPA の直接励起による蛍光は図2に示すように、DNA 存在下では 421, 442 nm で、単純水溶液系での 410, 428 nm に比べて 11~14 nm レッドシフトした。それぞれの吸収スペクトルも DNA 存在下では同様にレッドシフトした。このような結果は、カチオン性の化合物が DNA 存

在下では水中より極性の低い環境へすなわち DNA 二重螺旋構造の中（塩基対間、グループ部、あるいは周辺部）に取り込まれ運動性が束縛されたことを示している。DNA 二重螺旋構造中では、図3に模式的に示すように sensitizer と emitter 分子が水溶液中に比べて濃縮され、分子間運動がかなり束縛されて存在していると予想される。エネルギー移動効率も高く、二分子反応による高効率エネルギー上方変換に有利な状況になっていると期待される。なお、今回、TTA 反応中心分子は特に用いていない。

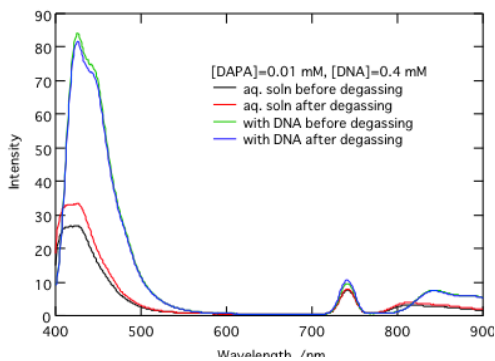
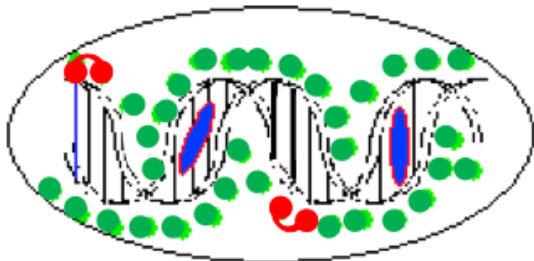


図2 DAPA の水溶液および DNA 共存系での蛍光スペクトル (700 nm 以上のピークは励起光の散乱と蛍光の二次光)



増感剤(●)、エミッター(●)、TTA反応中心(●●)

図3 DNA 二重螺旋構造とエネルギー上方変換機能分子の模式図

第2に、脱気の効果を検討した。PdTMPyP の燐光強度は、脱気により DNA 存在下では約2倍、単純水溶液系では約3倍増加した。これは、溶液中の酸素によって燐光が消光されていたことを示す。以下の実験はすべて脱気した系でおこなった。

第3に、PdTMPyP (=0.01 mM): DAPA = 1 : 0 ~ 1 : 50 の単純水溶液系および DNA (=0.4 mM) 共存系を 532 nm レーザーで励起し、PdTMPyP の燐光およびエネルギー上方変換による DAPA の青色発光の

計測を行った。単純水溶液系では 1 : 50 の系でも青色発光は非常に弱かった。一方、DNA 共存系では、1 : 10 の系でも明瞭な青色発光が観測され、1 : 50 の系では PdTMPyP の燐光ピーク強度の4倍以上になった。すなわち、水溶性の sensitizer と emitter を用いて、ミセルなどを用いない水溶液系で初めて二分子反応による高効率エネルギー上方変換が実現された。これらの結果を学術論文等で発表するために、さらに詳細な検討を進めている。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトにより、静岡大学電子工学研究所と学外研究者との交流が飛躍的に活性化し、水溶性の sensitizer と emitter を用いて、ミセルなどを用いない水溶液系で初めて二分子反応による高効率エネルギー上方変換が世界に先駆けて実現された。本プロジェクトに密接に関連した内容で平成 26 年度科学研究費補助金基盤研究に申請中である。また、本プロジェクトで明らかになった水溶液系での二分子反応による高効率エネルギー上方変換という成果は、近赤外光によるイメージングや太陽電池の飛躍的効率化という新しい研究領域の開拓に結びつき、今後の発展が期待されている。近赤外光の上方エネルギー変換による太陽電池の効率化に関しては、26 年度科学研究費補助金挑戦的萌芽研究に申請している。今後、本プロジェクトを中心に、企業の研究者とも密接に連携して、さらに発展させる体制を構築している。

[4] 成果資料

本プロジェクトで研究された研究成果を、さらに詳細な検討をすすめ、学会発表および論文投稿にむけて準備中である。

出張報告

氏 名：長村 利彦
所 属：北九州工業高等専門学校
期 間：下記の通り
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：下記の通り
主たる対応者：三村秀典教授

期間	用務内容
4月18-20日	第93回有機デバイス研究会を開催した。
6月14-16日	共同研究の打ち合わせを行った。
7月18-20日	第94回有機デバイス研究会を開催した。
8月22-24日	共同研究の打ち合わせと計測を行った。
9月16-18日	共同研究の打ち合わせと計測を行った。
11月7-9日	共同研究の打ち合わせと計測を行った。
1月 6-7日	共同研究の打ち合わせと計測を行った。