

近赤外光による上方エネルギー変換とイメージング応用に関する研究

[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：
 川井 秀記 (静岡大学大学院工学研究科)
 竹原 健司 (北九州工業高等専門学校)
 山根 大和 (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)
 河原 麻世 (北九州工業高等専門学校)
 野々村 幸紘 (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(up-conversion: UC)系を開発し、近赤外光を光電変換やイメージングへ応用することを最終目的として研究を行った。

図1に模式的に示すような二分子反応による高効率UC系としてこれまで報告されているのは、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 S) と emitter (発光剤 E) を用いるものである。しかしこれらの有機溶媒は環境面で問題があり、用いない方が望ましい。一つの代案としてそのような化合物をミセルに可溶化した水溶液系が用いられてきたが、濃度消光など課題も多い。そこで本プロジェクトでは図2に模式的に示すように、有機溶媒を用いず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 UC 系の構築に関する研究を展開した。本年度は、DNA 水溶液系での二分子反応による高効率 UC 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 UC 系の構築と飛躍的効率向上をめざし、さらに長波長側の赤色励起による黄色発光も行った。

以下、研究活動状況の概要を記す。

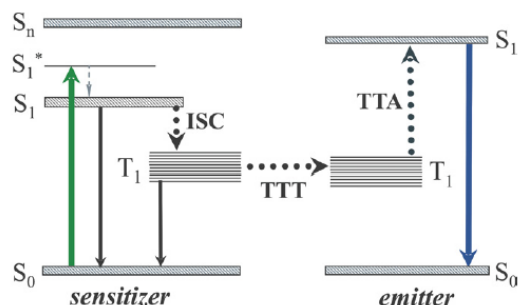


図1 二分子反応による UC の反応スキーム

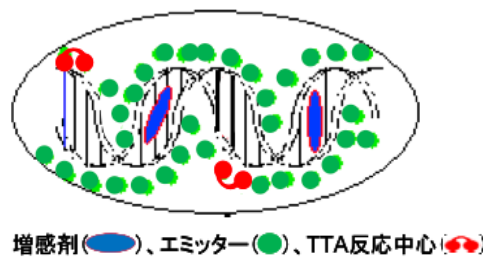


図2 DNA 二重螺旋構造に機能性分子を固定化した新しい水溶液系高効率 UC システム模式図

北九州高専・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。TTA 反応中心化合物はまだ用いていない。これらの化合物を適当な濃度比 (S : E) で、均一水溶液系および 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 UC 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3回行った。さらに北九州高専・山根研究室で実現したフタロシアニン誘導体とルブレンによる赤→黄色の UC の機構解明のため、静岡大学電子工学研究所で赤色レーザー励起の燐光測定を行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を主に得た。

第1に、DNAが存在しない均一水溶液系でUC実験を行った結果を図3に示す。Sの燐光が689 nmに観測され、EのUC発光(432 nm)は1:50の系で弱く観測された。これはSとEがともにカチオン性であるため静電反発によってTTTとTTAの効率が悪いためと思われる。これに対してDNA(0.4 mM)を加えた同様な系での結果を図4に示す。Sの燐光は703 nmに観測され、EのUC発光はピークが436 nmにシフトし1:10の系でも明瞭に観測された。

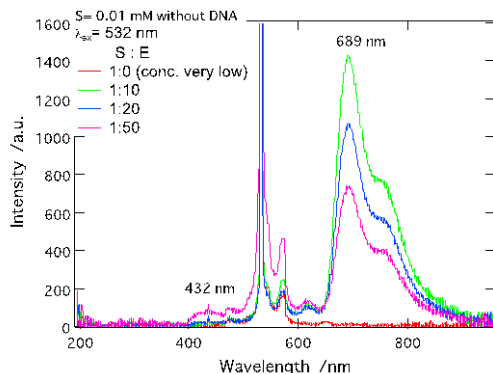


図3 S : E 比の異なる均一水溶液系での 532 nm 励起による発光スペクトル

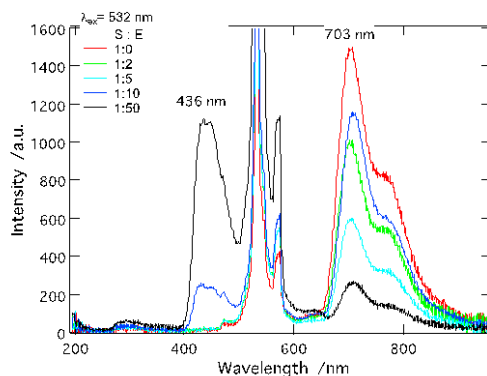


図4 S : E 比の異なる DNA 添加水溶液系での 532 nm 励起による発光スペクトル

DNA 添加系で燐光および UC 発光のピークが長波長側にシフトした結果は、それぞれイオン性である S と E の環境が極性の低い方向に変わり、励起状態がより安定化されたことを示しており、それらが水溶液中から DNA 二重螺旋内やそのごく近傍に移ったことに対応する。さらに、DNA 添加系では、S : E 比が 1:10 でも均一水溶液の 1:50 系に比べて4倍以上も強い UC 発光が観測された。これは S と E が DNA 二重螺旋によって濃縮・組織化された結果、図1に示す TTT と TTA の効率が飛躍的に向上したことを強く示唆している。これらの結果から、図2に模式的に示すような系が構築できたといえる。細部を確認して論文発表を行うため、化合物の追加合成などを含めたさらに詳細な検討を進めている。

第2に、ポルフィリンより長波長側に吸収をもつフタロシアニン誘導体を S、ルブレンを E として均一有機溶液系での赤色レーザーによる黄色 UC 発光を観測した写真を図5に示す。このフタロシアニン誘導体の燐光測定を行い、非常に弱いながら 1040 nm 付近に観測され、ルブレンの三重項レベルよりわずかに高く TTT が可能であることが実証された。

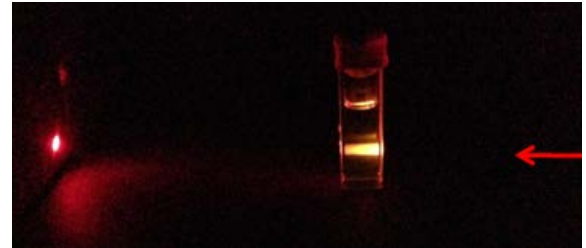


図5 脂溶性フタロシアニン誘導体とルブレンの有機溶液系の 662 nm 励起による UC 発光

(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 に DNA を組み合わせて、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 27 年度科学研究費補助金基盤研究(B)に、「機能分子組織化 DNA 薄膜による分子非拡散型の高効率光アップコンバージョン系の構築」(代表:長村利彦、分担:竹原健司、川井秀記)として申請中である。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、平成 27 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

本プロジェクトに関連した結果を含む広範な内容の書籍を長村と川井の共著で平成 26 年 9 月 30 日に出版した。そのカバー裏表紙に北九州工高専・山根研究室の赤→黄への UC 発光(図5に対応)および静岡大学・川井研究室の疎水化 DNA 系による緑→青への UC 発光の写真を掲載した。

「光化学 基礎から応用まで」、エキスパート応用化学テキストシリーズ、著者:長村利彦、川井秀記; ISBN978-4-06-156803-7、全 311 頁、講談社 (2014)。

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
2014年11月17-19日	分光計測および共同研究の打ち合わせを行った。
2014年12月15-17日	分光計測および共同研究の打ち合わせを行った。
2015年1月12-14日	分光計測および研究結果に関する議論を行った。