

# 金属ナノ粒子による上方エネルギー変換蛍光の効率向上と長寿命蛍光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)  
松田 直樹 (産業技術総合研究所)  
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)  
野々村 幸紘 (北九州工業高等専門学校)  
谷口 竜也 (北九州工業高等専門学校)  
福岡 彩夏 (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エネルギー上方変換(up-conversion: UC)系を開発し、金ナノ粒子薄膜の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による電場増強を利用して UC 変換効率を向上させ、通常の蛍光より3桁以上も寿命の長い UC 蛍光を高分子の分子鎖運動性評価やバイオ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。

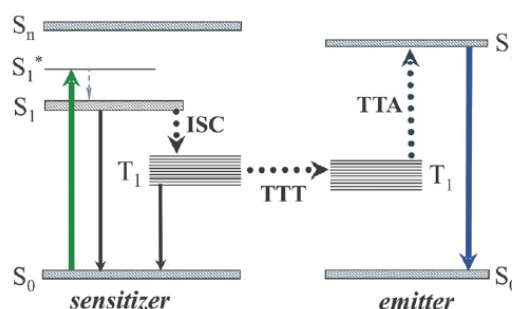


図1 二分子反応による光 UC の反応スキーム

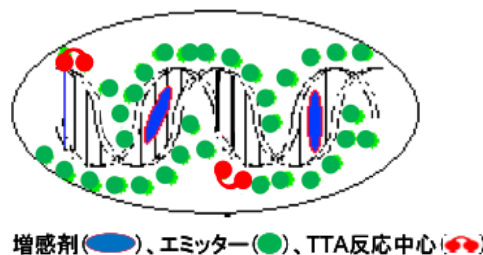


図2 DNA 二重螺旋構造に機能性分子を固定化した水溶液系の新しい高効率 UC システム模式図

昨年度まで増感剤(S)としてカチオン性のパラジウムポルフィリン(PdTMPyP)を、発光剤(E)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)を用いてきたが、北九州高専・竹原研究室で蛍光エネルギーが少し高い 9,10-anthracene-dimethanaminium,  $N^9, N^9, N^9, M^0, M^0, M^0$ -hexaethyl-(DTEA)を新たに合成した。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においてマルチチャンネル分光器(PMA-11)で定常燐光測定、緑レーザー励起による青色発光へのUC蛍光測定を行った。このような計測および共同研究に関する打ち合わせを計4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。赤→黄色のUC変換効率に及ぼすフタロシアニン誘導体エーテル結合とチオエーテル結合の効果を調べた。また、金属ナノ粒子薄膜の局在表面プラズモン共鳴効果については、次年度の展開に向けて製膜条件の検討と関連文献の調査を主に行った。

### [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、水溶液系で増感剤として PdTMPyP を、燐光剤として DAPA を用いて UC 蛍光と燐光を、DNA が存在しない系および DNA=0.4 mM 加えた系で調べた。その結果を図3に示す。DNA を添加すると S の燐光は 691, 754 nm から 711, 770 nm にシフトし、E の UC 発光はピークが 439 が 454 nm にシフトした。DNA 系では、UC 発光効率が向上し、また二重らせんに色素が取り込まれることに起因する淡色効果が特に PdTMPyP の燐光スペクトルでみられた。

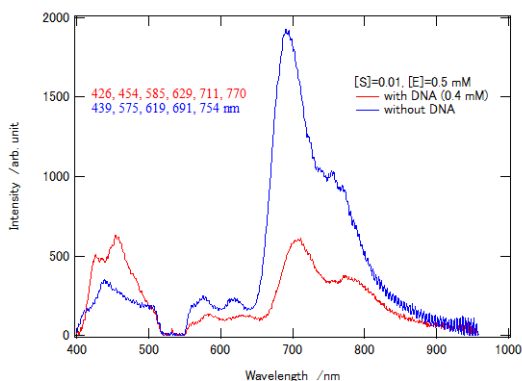


図3 S : E(=DAPA) =1:50 の水溶液 (青) および DNA 添加水溶液系(赤)での 532 nm 励起による発光スペクトル

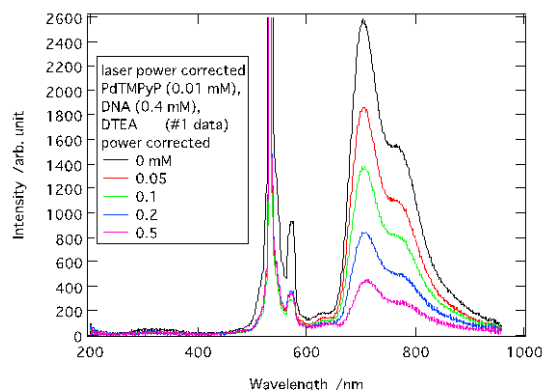


図4 S : E(=DTEA)比の異なる DNA 添加水溶液系での 532 nm 励起による発光スペクトル

次に蛍光エネルギーの高い DTEA を燐光剤として

用い、DNA 添加および無添加系で燐光および UC 発光を測定した。これらの系では、図4に DNA 添加系の結果を示すように、S から E への三重項エネルギー移動(TTT)による燐光の系統的かつ効果的な消光はみられたが、DNA の有無にかかわらず UC 蛍光は観測できなかった。DTEA に対応するアントラセンでは有機溶液系で UC が観測されており、TTT が見られたことから三重項および一重項エネルギー準位は問題ないと考えられる。他の可能性として三重項寿命が考えられ、過渡吸収測定を本共同研究の延長の一環として、浜松医科大学メディカルフォトリクス研究センター応用光医学研究部門医学分光応用研究室の岡崎茂俊教授に依頼している。

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 発光を観測している。このフタロシアニン誘導体にアルキル置換基を導入するのにエーテル結合およびチオエーテル結合の二つの方法がある。黄色 UC 発光効率はチオエーテル結合をもつフタロシアニン誘導体が多いことが北九州高専・山根研究室で確認されている。その理由を明らかにするため静岡大学電子工学研究所で 670nm レーザー励起の近赤外燐光測定を行った。チオエーテル結合のフタロシアニン誘導体では図5に示すようにルブレンの三重項レベルよりわずかに高い 1040 nm 付近にフタロシアニン誘導体の燐光が観測された。その強度はルブレン濃度の増加に伴って低下した。これに対してエーテル結合のフタロシアニン誘導体での同じ波長域の燐光は非常に弱くほぼノイズレベルであった。これはチオエーテル結合のフタロシアニン誘導体三重項の寿命がエーテル結合のフタロシアニン誘導体のそれと比べてかなり長いことを示しており、UC 発光効率の支配因子としてエネルギー準位ばかりでなく寿命

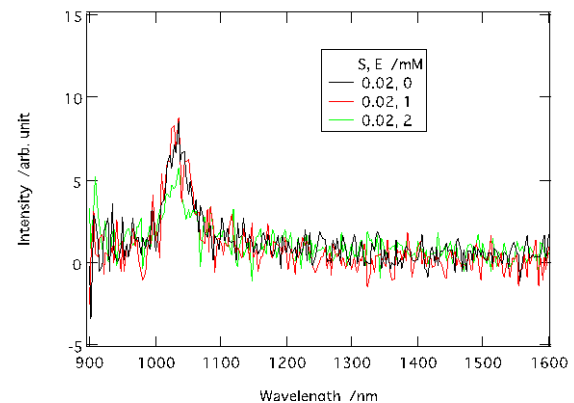


図5 チオエーテル結合をもつフタロシアニン誘導体とルブレン (モル比= 1:0, 1:50, 1:100) のトルエン溶液系の 670 nm 励起による燐光スペクトル

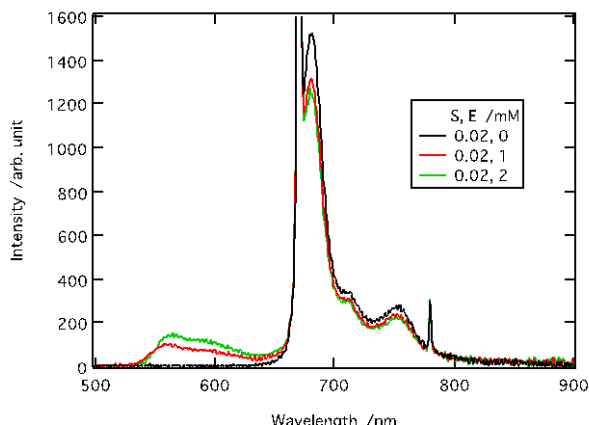


図 6 チオエーテル結合をもつフタロシアニン誘導体とルブレイン（モル比= 1:0, 1:50, 1:100）を含むトルエン溶液の 670 nm 励起による発光スペクトル

も重要であることがわかった。図 6 に 670nm レーザー励起によるルブレインを含むチオエーテル結合のフタロシアニン誘導体系（モル比= 1:0, 1:50, 1:100）の発光スペクトルを示す。フタロシアニン誘導体の蛍光（約 700~800 nm）と 550 nm 付近にピークをもつルブレインの UC 蛍光が観測された。ルブレインのモル比加に伴って UC 蛍光強度が増大していることがわかる。

金ナノ粒子による UC 蛍光増強は、試料の準備などに時間がかかり本年度は実現に至らなかったが、その実現に向け製膜条件等の詳細な検討を進めている。水中プラズマ放電で得た金ナノ粒子分散水溶液をガラス基板に滴下して得た薄膜の写真を図 7 に示す。これを用いて有機分子のこれまでにない高性能な表面増強ラマン散乱スペクトルが産総研の松田らによって既に観測されており、UC 蛍光増強も可能性が高いと考えられる。金属ナノ粒子やナノギャップによる 532nm 励起 UC 蛍光増強に関する論文が、以前の 2 報に加えて 2015 年に 2 報発表され、本研究の展開が急務になっている。

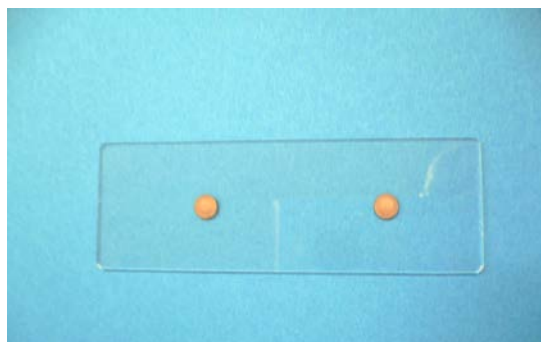


図 7 水中プラズマ放電で得た金ナノ粒子分散水溶液をガラス基板に滴下して得た薄膜

### (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・大学院工学研究科と学外三機関（北九州高専、産総研、浜松医科大）の研究者との交流が飛躍的に活性化している。今後さらに、生体の窓を通過できる近赤外光による超寿命 UC 蛍光のナノ金属膜による効率向上をはかり、イメージング応用ができれば大きな波及効果が期待される。

本プロジェクトに密接に関連した内容で平成 28 年度科学研究費補助金基盤研究(B)に、「機能分子組織化 DNA・金ナノ粒子複合薄膜による革新的高効率光アップコンバージョン」(代表:長村利彦、分担:松田直樹、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の他にも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くと期待されている。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 28 年度科学研究費補助金挑戦的萌芽研究「上方エネルギー変換機能をもつ多岐高分子による二層複合型有機薄膜太陽電池の開発」に申請している。また、国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業マッチングプランナープログラム「探索試験」平成 27 年度第 1 回公募に対して、「色素系アップコンバージョンに基づく近赤外から可視光への高効率波長変換素子の研究開発」という課題で 7 月に申請したが、残念ながら不採択であった。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、外部資金獲得へ発展させる体制の具体的構築を現在、進めている。

### [4] 外部発表資料

本プロジェクトに関連した内容を含む発表は下記の通りである。

「通常光による上方エネルギー変換と表面プラズモン共鳴」、長村利彦、竹原健司、山根大和、川井秀記、松田直樹、電子情報通信学会、招待講演、大濱信泉記念館、石垣市 (2015).

“Photochemical up-conversion by non-coherent light and utilization of surface plasmon resonance”, Toshihiko Nagamura, Kenji Takehara, Hirokazu Yamane, Hideki Kawai, Naoki Matsuda, *IEICE Technical Report*, SDM2015-6, OME2015-6, 21-24 (2015).

## 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
2015年8月31日～9月1日	分光計測および共同研究の打ち合わせを行った。
2015年11月16-18日	分光計測および共同研究の打ち合わせを行った。
2015年12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。
2016年2月21-23日	分光計測および研究結果に関する議論を行った。