

光エネルギー上方変換機能をもつ DNA 系の局在表面プラズモンによる増強

[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：

- 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)
- 川井 秀記 (静岡大学大学院工学領域)
- 福崎 綾夏 (北九州工業高等専門学校)
- 森田 博也 (北九州工業高等専門学校)
- 浦田 恭聖 (北九州工業高等専門学校)
- 堀 直人 (北九州工業高等専門学校)

[2] 研究経過

最近、機能の異なる 2 種類の分子を用いエネルギー移動および励起三重項状態の二分子反応に基づいて太陽光などの弱い通常光でも可能な光エネルギー上方変換（長波長の光を吸収して短波長の光を発すること、TTA-UC と略称）が太陽電池の効率向上やバイオイメージング分野などで注目を集めている。本プロジェクトでは、代表者らが先駆的に進めている水溶性増感剤と発光剤を DNA に組織化した水溶液中での効率的な光エネルギー上方変換の実現と機構解明、さらにそれらによる薄膜形成と、水中プラズマ放電で作成し添加剤なしで安定な金ナノ粒子分散水溶液から基板上に容易に形成できる薄膜を組み合わせる局在表面プラズモン共鳴による飛躍的効率向上をはかることを目的とした。研究組織に示しているように、機能性分子の設計・合成、DNA への組織化と薄膜形成、可視～近赤外の高感度発光計測、金ナノ粒子薄膜形成と複合化、機能性多分岐高分子の合成・製膜などを役割分担し、密接な連携の基に研究を進めた。

図 1 に模式的に示す三重項エネルギー移動および三重項-三重項衝突（消滅）に関与する増感剤と発光剤としてこれまで用いられているほとんど全てはトルエンなどの有機溶媒にのみ溶ける疎水性分子であ

る。環境負荷やバイオ系への応用を考えると、水溶性分子で水溶液系での TTA-UC が必要であるが、ミセルやベシクルに疎水性分子を可溶化した系あるいは両親媒性発光剤とアニオン性増感剤を組み合わせただけのものしか報告されていない。

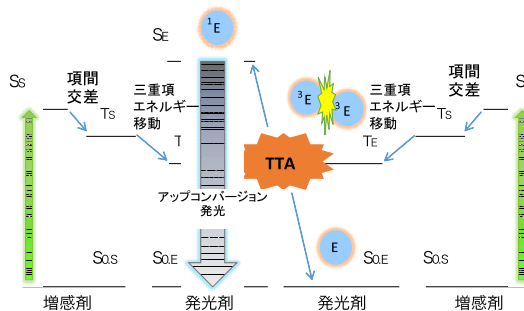
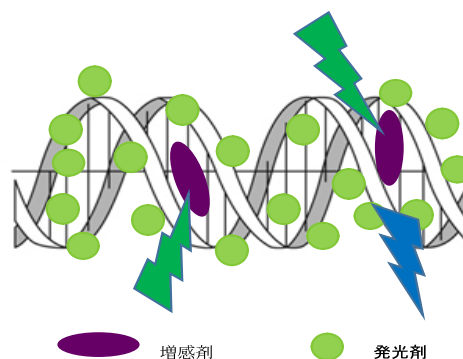


図 1 増感剤、発光剤による TTA-UC の反応スキーム

本共同研究において高水溶性のカチオン性増感剤と発光剤を用い、天然のアニオン性高分子で二重らせんを形成する DNA と組み合わせ、水溶液中での効率的な TTA-UC を初めて実現し、時間分割測定



などにより図 2 に模式的に示す DNA 効果を解明した。

図 2 DNA に濃縮固定化された系の TTA-UC 模式図

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、主として以下に示す研究成果を得た。

まず第 1 に、励起パワー密度依存性を DNA 有(a)

と無(b)の水溶液系で測定し、図3に示すようにDNAがあると同一パワーでのTTA-UC強度が5-10倍強いこと、発光剤励起三重項の失活過程の律速段階が一次反応から二次反応に変わることに対応してパワー依存性の傾きが2から1へ変するパワー密度(閾値)が半分以下になることを明らかにした。

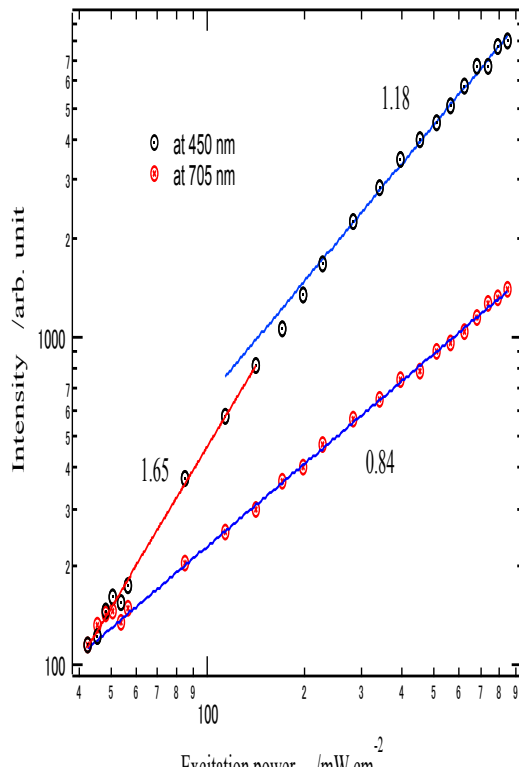


図3 TTA-UC 蛍光強度、燐光強度のパワー依存性

第2に、そのようなDNAの添加効果を明らかにするために、532 nmパルスレーザーで励起して、増感剤の燐光およびTTA-UCによる発光剤の蛍光の時間依存性を計測した。その結果、図4に示すようにDNAが存在する(a)と、無い場合(b)に比べてTTA-UC蛍光寿命が大幅に伸びることを明らかにした。本実験のような低励起パワー条件すなわち発光剤の失活が二次反応で律速される条件下では、発光剤三重項寿命はTTA-UC蛍光寿命の2倍になるので、発光剤三重項寿命がDNAの存在により5-25倍ものびていることが明らかになったこれは、DNAが存在すると増感剤と発光剤の吸収スペクトルの長波長シフトおよび明確な誘起円偏光二色性発現、増感剤の燐光強度増加が観測されることと良く対応していて、図2に模式的に示すようにDNA二重らせんに濃縮・固定化された発光剤間にエネルギーマイグレーションがおきているためと考えられる。

(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・学術院工学領域と北九州工業高等専門学校および国立

研究開発法人産業技術総合研究所の研究者との交流が飛躍的に活性化している。さらに、これまでの静岡大学電子工学研究所との共同研究実績などに基づいて本プロジェクトに密接に関連した内容で申請した「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」が平成28-30年度の基盤研究(B)(代表者:長村利彦、分担者:松田直樹、竹原健司、川井秀記)として採択された。さらに、平成29-30年度挑戦的研究(萌芽)に「金属ナノ薄膜と多分岐高分子薄膜による多波長同時上方エネルギー変換素子の開発と応用」を申請している。

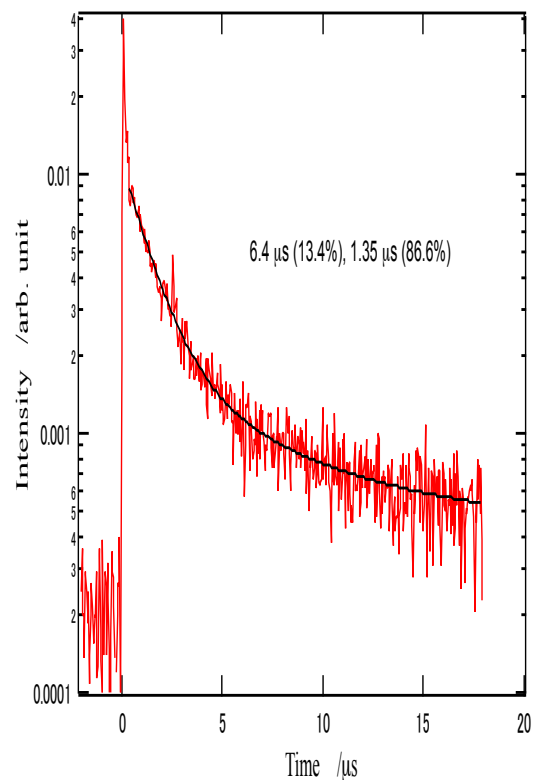


図4 DNA有,無系でのTTA-UC蛍光の時間依存性

[4] 外部発表資料

本プロジェクトに関連した成果を含む本年度の主な発表は下記の通りである。

「カチオン性アントラセン系色素の合成とアップコンバージョン発光へのDNA活用」福崎綾夏、長村利彦、大川原徹、川井秀記、竹原健司、2016光化学討論会、1P049、東京(2016.9)

“Efficient upconversion by highly water-soluble cationic sensitizer and emitter in aqueous solutions with DNA”, Ayaka Fukuzaki Hideki Kawai, Tomomi Sano, Kenji Takehara, Toshihiko Nagamura, submitted to Chemical Communications (2017.3)

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

2016年10月20日～22日

分光計測および共同研究の打ち合わせを行った。

2016年12月15日～17日

時間分割計測および研究結果に関する議論を行った。