

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04610

研究課題名(和文)円偏光蛍光シグナルのプラズモン増強メカニズム解明による高感度検出システムの構築

研究課題名(英文) Plasmon enhancement mechanism for the circularly polarized luminescence and construction of a CPL detecting system with high detection sensitivity

研究代表者

原田 拓典 (Harada, Takunori)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：80581339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属NPs表面に誘起される電場がキラル分子との励起子相互作用からキラリティシグナル増強が生じるメカニズム解明の研究を行い、 g 値が小さい電子許容遷移シグナルの検出感度向上のためのLSPR増強分光分析の基礎概念を構築することを目的とした。得られた知見を以下に示す。電子遷移吸収・蛍光に影響を与える因子は被電場増強分子により異なり、LSPR・NSET・量子収率・分子間エネルギー移動の因子が複雑に協同することが明らかとなった。プラズモニックNPsのスペーサー長や形状異方性を導入したAgNPsとの相互作用から最大で約1.6倍のシグナル増強に成功し、LSPR効果によるキラル光学特性増強の可能性を実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have systematically investigated the detailed mechanism of LSPR-enhanced-absorption, emission and chiroptical signals by tuning of chiroptical properties through changing the size, shape and species of the NP cores etc. We have developed a new method utilizing the phenomenon of plasmon resonance to amplify emission via circularly polarized luminescence. The optical properties of a molecule complexed with silver nanoparticles (AgNPs@SiO₂, etc.) were enhanced by the excited LSPR electric field. This excitation of AgNPs@SiO₂ surface plasmon resulted in $|g_{abs}|$ and $|g_{lum}|$ values that were several times greater than in the unbound AgNPs. This new technique has the potential to be used in many chemical and biological applications that necessitate highly sensitive CPL measurements.

研究分野：キラル分光

キーワード：キラル 円偏光蛍光 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

発光性キラル化学種の中には円偏光発光 (CPL) を示す化合物が存在する。CPL 化合物が、円偏光光源、光記憶材料、セキュリティ色素、バイオセンサなどの高度な光情報ツールとして認識され、CPL 光学特性を巧みに利用したキラル発光材料は、新たな光情報機能分子として期待が寄せられている。有機系 CPL 材料は無機材料に比べて材料の柔軟性、分子設計の自由度、多様な材料加工・操作性および比較的安価であるという利点から注目されている。特に外部刺激(化学刺激¹、光刺激²、キラル溶媒³、攪拌^{4,5}など)により誘起された CPL 強度や波長を変調可能な有機 CPL 材料に関する探索・研究が積極的に行われており、デバイス開発機運が急速に高まっている。有機 CPL 化合物の研究開発に関して、近年多くの注力が注がれているのが発光効率(量子効率： ϕ)と円偏光度(g_{lum} 値)の trade-off の改善である。CPL 強度の定量的な評価の指標である、Kuhn 非対称性因子($g_{lum} = 4|m||\mu|(|m|^2+|\mu|^2)^{-1}\cos\theta$)の定義から、通常、高い ϕ を得ようとする場合、電気双極子(μ)許容遷移を必要とするが、この場合 g_{lum} 値が $<10^{-3}$ 程度の小さい値となる。一方、大きな g_{lum} 値は、磁気双極子(m)許容遷移から 10^{-1} 程度の大きな強度が得られるが、発光強度は減少する。したがって、高い ϕ と高い g_{lum} 値を兼ね備えた材料を実現するために、1) 立体構造と光遷移を加味した複雑な分子設計、2) 化学修飾・超分子構造形成による光学的性質兼具を可能にする試みがなされている。しかしこれらの手法は化合物限定的なものであり、増幅率も数倍程度しか見込めない。そこで研究代表者はこれらに代わる改善法として 3) 金属ナノ粒子(NPs)-有機分子 hybrid によるシグナル増強法を提案している。NPs 表面近傍には入射光エネルギーに共鳴し局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる増強光電場が誘起される。LSPR と隣接する分子の励起子のカップリングにより蛍光寿命・ g_{lum} を共に増強できる。^{6,7} 本課題では、この LSPR-CPL 増強の詳細なメカニズムを明らかとし、高感度 CPL 分析技術の確立を目指す。

References

1. H. Maeda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 9266 (2011).
2. H. Hayasaka, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1243 (2010).
3. Y. Nakano, et al., *Polym. Chem.*, 1, 460 (2010).
4. K. Okano, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 3376 (2011).
5. Z. El-Hachemi, et al., *J. Eur. Chem.* 14, 6438 (2008).
6. I. Lieberman, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 4855 (2008).
7. Li-Q.Chu, et al., *Angew. Chem.* 119, 5032 (2007).

2. 研究の目的

本課題では、金属 NPs 表面に誘起されるプラズモン電場がキラル分子との励起子相互作用から CPL シグナル増強が生じるメカニズム解明の系統的な研究を行い、CPL 増幅率向上を図る。最終的に低量子収率や g_{lum} 値が小さい電子許容遷移シグナルの検出感度向上のための LSPR-CPL 分光分析の基礎概念を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) LSPR 増強メカニズムの基本となる NPs とキラル分子の相互作用の研究を行い、CPL 増幅率向上の検討を行う。先行研究より、有機色素キラル J 凝集体と単一粒子径 NPs (10 nm) が近接して配置された系を構築し、そのキラル分光特性から低量子収率の蛍光シグナルおよび g_{lum} 値が 5 ~ 10 倍の飛躍的増強が得られた。¹ 発光に寄与する吸収は LSPR と励起子が結合した吸収が関与していることが励起スペクトルの測定から示唆された。この増強的相互作用を示す系は、効率的な円偏光発光システムになる可能性を秘めており、NPs 構造をより精密に制御することにより、キラル光学機能特性の増強作用効率の向上を検証していく。被電場増強分子・NPs 複合ナノ粒子の光学的性質は、NPs と被電場増強分子の空間的配置が変化するようなサイズ、形状、媒質の誘電率および集合体形態に強く依存する。² つまりはナノ粒子形状による発光強度および励起子キラリティのマニピュレーションが可能であることを示唆されている。NPs の粒子形状と LSPR-CPL 増強のメカニズムを明らかにし、励起子と LSPR との相互作用の増強を図る。

LSPR 波長や光電場増強度は形状に大きく影響され、ロッド状ナノ粒子など、形状異方向性が大きいほど LSPR 波長が長波長シフトする傾向にあるが、より強い増強電場を作るという観点では、尖鋭な部分を持つ形状が望ましい。そこで、Jana らの Seed Mediated Method 法³ や Ye らの Seedless 法を用い、球状 NPs や、三角形ナノ粒子、ロッド状ナノ粒子を形成させる。また表面改質剤 (TEOS) により生成するシリカで被覆された球状銀ナノ粒子 (AgNPs@SiO₂)⁵ を調整する。被電場増強分子と相互作用させ量子収率、 g_{lum} 値などの光機能増強を球形ナノ粒子と比較する。NPs やキラル NPs 複合体の光学的物性・形態は動的散乱や円二色性および CPL スペクトルより観測する。また詳細な構造や複合体形成の有無の知見を得るため走査型プローブ顕微鏡測定で直接観測する。すでに球状 NPs キラル複合体のモフォロジー観察は、研究分担者の東京理科大学梅村和夫教授と共同で行っており (*Chem. Commun.*, 2014)、本課題でも同様に行う。

(2) 分光計測のトレンドはもっぱら高速化と高感度化の二極化に収斂されつつある。そこで本課題では高感度化をプラズモン型エバ

ネッセント励起法からアプローチし、円偏光蛍光分光計測プラットフォームの基礎理論を構築する。課題(1)で得られたLSPR円偏光蛍光増強メカニズムの光学物性に関する知見を基礎とし、高感度キラリティ分光測定法の創製を試みる。すでに構築した垂直型CPL分光計を用いLSPR円偏光蛍光増強メカニズムの評価を行う。石英板に金属ナノ粒子の2次元シートを担持させる方法はWangらの溶媒分散法⁴もしくは玉田らのLangmuir Blodgett膜作成法⁵を用いて作成する。分散法では分散溶液としてクロロホルムを金属ナノ粒子に溶媒親和性部位とNPs吸着可能な官能基を併せ持つ合成した分散安定剤で被覆し、溶媒が蒸発する際に均一に2次元に並ぶように工夫する。導波路上の金属ナノ粒子2次元シートのLSPR特性は金属によってかなり異なる(誘電率に由来していて、貴金属表面またはその近傍の屈折率、モフォロジー、波長、角度パラメータで決まる)ことが知られている。LSPRを示す代表的な金属である銀、金、アルミの光学特性は、銀はディップ(共鳴バンド幅)がシャープでシフト範囲も広く、金・銀のディップは中庸でシフト幅は狭い、アルミはディップが非常にブロードで広く、又共鳴のディップの深さも浅い特徴を持つ。本課題ではディップは中庸で化学的にも安定な金・銀を2次元シートとして導波路に固定し、LSPR励起法装置の増強効果を既存の透過励起法に基づくCPL分光計と比較検討を行い、蛍光キラル有機分子のCPL測定から増強最適化条件の絞り込みを行う。測定試料は g_{lum} 値が小さい電子許容遷移や比較的 g_{lum} 値が大きい電子禁制遷移のLSPR効果を検証する。上述Kuhn非対称性因子の定義により、電子許容遷移は g_{lum} 値が小さく一般にCPL検出は難しい。そこでこれまで測定が困難であった試料のキラリティ測定が可能となれば、本開発技術の汎用性につながる。

References

1. T. Harada, et al., *Chem. Commun.*, 50, 11173 (2014).
2. M. Kanehara, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17736 (2009).
3. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, 13, 1389 (2001).
4. X. Ye, C. Zheng, J. Gao, C. Murray, *Nano. Lett.*, 13, 765 (2013).
5. F. Tang, F. He, H. Cheng, L. Li, *Langmuir*, 26, 11774 (2010).

4. 研究成果

初年度では、LSPR増強メカニズムの基本となるNPsとキラル分子の相互作用の研究を行い、キラルシグナル増幅率向上の検討を目的とした。

有機色素キラルJ凝集体と単一粒子径NPs(10 nm)が近接して配置された系を構築し、そのキラル分光特性から低量子収率の蛍光

シグナルおよび g_{lum} 値が5~10倍の飛躍的増強が得られた。発光に寄与する吸収はLSPRと励起子が結合した吸収が関与していることが励起スペクトルの測定から示唆された。この増強的相互作用を示す系は、効率的な円偏光発光システムになる可能性を秘めており、NPs構造をより精密に制御することで、キラル光学機能特性の増強効率の向上が得られると考え検証した。NPsの電場増強効果は、NPsと対象物質との空間的配置が変化するようなサイズ、形状、媒質の誘電率および集合体形態に強く依存する。そこでアスペクト比の異なる貴金属NPsとキラル分子と相互作用させ量子収率、 g_{lum} 値などの光機能増強を球形NPsと比較した。アスペクト比の異なる貴金属NPsはSeedless法により調製した。詳細な構造や複合体形成の有無の知見を得るため走査型プローブ顕微鏡測定で直接観測し確認を行った。被増強電場分子と貴金属NPsの濃度依存性がLSPR共鳴波長と被電場増強分子の蛍光波長のオーバーラップによる再吸収、FRETによるエネルギー損失およびLSPR増強効果の比率を変化させることが示唆された。また量子収率が低く、比較的吸光係数の小さい条件を持つ蛍光分子は、NPs表面エネルギー移動(NSET)を抑制できることが明らかとなった。本課題で最もLSPRによるシグナル増強効果が得られた系はシリカスペーサー長が4 nmのAgNPs@SiO₂と複合させた被増強電場分子においてであった。

最終年は、固定化NPsを作成し、バルク中とのLSPR増強率の比較を行った。NPsの固定化は石英基板を0.1 M KOH処理後、シランカップリング剤5% (v/v) (3-aminopropyl) triethoxysilane/EtOHによるシラン化処理を行い、この前処理石英基板に貴金属NPsの自己組織化単分子膜(SAM)を形成した。球状NPs及び直立型AuNRs二次元シート化には成功したが、吸着量や部分配向など均一なシートが得られなかった。課題として、NPsの単分散度・濃度・製膜時間・キャッピング剤の導入を検討する必要がある。

今後の課題は、これまでに得られたLSPR円偏光蛍光増強メカニズムの光学物性に関する知見を基礎とし、最も増強率が高いNPsを分光測定セル基板上製膜したSAMにより固定化NPsのLSPR増強率の比較検討し、高感度円偏光蛍光分光計測プラットフォームを構築する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 15件)

T. Harada: Application of a polarized modulation technique in supramolecular science: Chiroptical measurements for optically anisotropic systems, *Polym. J.*, 査読有, 2018, in

press.

. H. Ueno, R. Arakane, Y. Matsumoto, T. Tsumura, A. Kitazaki, T. Takahashi, S. Hirao, Y. Ohga and T. Harada*: Long-time Relaxation of Stress-induced Birefringence of Microcrystalline Alkali Halide Crystals, *Molecules*, 査読有, 23, 757, 2018.

. Y. Wang, T. Harada, et al. (以下 7 名): Isolation and phototransformation of enantiomerically pure iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N, C²]picolinate, *RSC Adv.*, 査読有, 7, 29550-29553, 2017.

. Y. D. I. Siregar, K. Mishima, R. Kawakami, S. Ito, Y. Inoue, T. Hirota, T. Sharmin, T. Kato, T. Harada, et al. (以下 12 名): Extraction of Isovitegin from Melinjo (*Gnetum Gnemon* L.) Leaves Using Mixtures of Liquid Carbon Dioxide and Ethanol, *International Journal of Biomass&Renewables*, 査読有, 5, 23-30, 2016.

. M. Misumi, K. Mishima, H. Orii, T. Sharmin, S. Tokunaga, M. Haraguchi, M. Nakamura, T. Harada et al. (以下 4 名): Effect of Simple Calculation Exercise on Cerebral Blood Oxygenation during a Verbal Memory Task Measured by fNIRS, *JIAE*, 査読有, 4, 199-205, 2016.

. T. Sato, N. Tajima, H. Ueno, T. Harada, et al. (以下 2 名): Binaphthyl luminophores with triphenylsilyl groups: Sign inversion of circularly polarized luminescence and circular dichroism, *Tetrahedron*, 査読有, 72, 7032-7038, 2016.

. H. Kawamura, K. Mishima, T. Sharmina, S. Ito, R. Kawakami, T. Kato, M. Misumi, T. Suetsugu, H. Orii, H. Kawano, K. Irie, K. Sano, K. Mishima, T. Harada, et al., (以下 6 名): Ultrasonically enhanced extraction of luteolin and apigenin from the leaves of *Perilla frutescens* (L.) Britt. Using Liquid carbon dioxide and ethanol, *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有, 29, 19-26, 2016.

. T. Harada, H. Hayakawa, M. Watanabe and M. Takamoto: Solid-state circularly polarized luminescence spectroscopy: development and application, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, 87, 075102, 2016.

. M. Okazaki, T. Mizusawa, K. Nakabayashi, M. Yamashita, N. Tajima, T. Harada, et al. (以下 2 名): Solvent-controlled Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescent Binaphthylacetic Acid Derivative, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 査読有, 331, 115-119, 2016.

. K. Mishima, H. Kawamura, R. Kawakami, S. Ito, Y. Inoue, T. Hirota, T. Harada, et al. (以下 12 名): Extraction of Apigenin and Luteolin from Leaves of Alfalfa (*Medicago sativa* L.) Using Mixtures of Liquid Carbon Dioxide and Ethanol, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, 22, 177-186, 2015.

. K. Mishima, M. Honjo, T. Sharmin, S. Ito, R. Kawakami, T. Kato, M. Misumi, T. Suetsugu, H. Orii, H. Kawano, K. Irie, K. Sano, K. Mishima, T. Harada, et al. (以下 1 名): Gas-saturated solution process to obtain microcomposite particles of alpha lipoic acid/hydrogenated colza oil in supercritical carbon dioxide, *Pharmaceutical Development and Technology*, 査読有, 21, 737-748, 2015.

. K. Mishima, H. Kawamura, S. Ito, Y. Inoue, T. Hirota, T. Kato, T. Sharmin, R. Kawakami, M. Misumi, T. Suetsugu, K. Irie, K. Mishima, T. Harada, et al. (以下 5 名): Liquid Carbon Dioxide Extraction of Xanthones from the Pericarps of *Garcinia Mangostana* Linn. Enhanced by Ultrasonic Irradiation, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, 22, 187-199, 2015.

. T. Amako, K. Nakabayashi, N. Suzuki, S. Guo, N. A. A. Rahim, T. Harada, et al. (以下 2 名): Pyrene Magic: Chiroptical Enciphering and Deciphering 1,3-Dioxolane Bearing Two Wirepullings to Drive Two Remote Pyrenes, *Chem. Commun.*, 査読有, 51, 8237-8240, 2015.

. N. Taniguchi, K. Nakabayashi, T. Harada, et al. (以下 4 名): Circularly polarized luminescence of chiral binaphthyl with achiral terthiophene fluorophores, *Chem Lett.*, 査読有, 44, 598-600, 2015.

. K. Mishima, Y. D. I. Siregar, H. Kawamura, R. Kawakami, S. Ito, Y. Inoue, T. Hirota, T. Harada, et al. (以下 10 名): Extraction of Resveratrol from Melinjo (*Gnetum gnemon* L.) Seeds Using Mixtures of Liquid Carbon Dioxide and Ethanol, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, 22, 69-77, 2015.

〔学会発表〕(計 17 件)

. 守山雅也、多久和望、金山侑樹、原田拓典、“スチルベンおよびピフェニルコアを有するビスシクロヘキシルエチルアミド化合物の分子集合挙動とキロオプティカル特性”, 液晶化学研究会シンポジウム 2018, May 12 2018, お茶の水大学(東京都文京区)

. 原田拓典、早川広志、渡辺正行、平尾翔太郎、大賀恭、高橋徹、“固体円偏光蛍光分光計の開発とその応用”, 日本化学会年会 2018, March 20-23 2018, 日大船橋(千葉県船橋市)

. T. Harada, “非溶液状態におけるキラル科学 - 分光学的手法によるアプローチ”, July 8 2017, 第 21 回液晶化学研究会シンポジウム、ホルトホール(大分県大分市), 招待講演

. T. Harada, H. Hayakawa, M. Watanabe, “Comprehensive chiroptical spectrophotometer: development and application, Chirality 2017, June 9-12 2017, Waseda Univ.(東京都新宿区)

. 多久和望、原田拓典、守山雅也, “キラ

ル超分子ゲル化剤が形成する自己集合ファイバーのスペクトル特性”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 松崎啓, 高橋徹, 平尾翔太郎, 原田拓典, 大賀恭, 津村朋樹, 荒金遼河, 松本佳久, “ハイブリッドアップコンバージョンナノ粒子の創製とその物性”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 小松壺成, 梶山直樹, 高橋徹, 平尾翔太郎, 原田拓典, 大賀恭, “プラズモニックナノ粒子のキラル光学特性への影響”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 後藤翔太, 高橋徹, 平尾翔太郎, 原田拓典, 大賀恭, 西口宏泰, “異方性貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴効果による蛍光増強”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 塩地美穂, 信岡かおる, 原田拓典, 鈴木絢子, 石川雄一, “らせん状キラル二分子膜が生み出すICDスペクトルへの再考察-CPLマトリックスへの開発”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 世知原慧介, 鈴木絢子, 信岡かおる, 原田拓典, 石川雄一, “脂質プローブ型の遅延蛍光(TADF)分子の合成とキラル二分子膜による円偏光発光(CPL)”, 第 54 回化学関連支部合同九州大会, July 1 2017, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 多久和望, 兼子美有紀, 瀬川浩平, 原田拓典, 守山雅也, “シクロヘキシルエチルアミド化合物が形成するキラル超分子ゲルの光機能”, 高分子化学討論会, Sep. 14-16, 2016, 神奈川大学(神奈川県横浜市)

・ 塩地美穂, 信岡かおる, 原田拓典, 石川雄一, “円偏光発光特性を示す固定化キラル二分膜フィルムの開発”, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, July 2 2016, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 鐘ヶ江涉, 信岡かおる, 原田拓典, 石川雄一, “らせん二分子膜から導出するアキラル蛍光体の円偏光発光特性”, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, July 2 2016, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 上野博毅, 高橋徹, 平尾翔太郎, 原田拓典, 大賀恭, 松本佳久, 荒金遼河, “応力誘起複屈折の長周期動的緩和メカニズム解明”, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, July 2 2016, 北九州国際展示場

(福岡県北九州市)

・ 小松壺成, 大賀恭, 原田拓典, 平尾翔太郎, 高橋徹, “プラズモニックナノ粒子のキラル光学特性への影響”, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, July 2 2016, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ 後藤翔太, 大賀恭, 原田拓典, 平尾翔太郎, 高橋徹, 西口宏泰, 梅村和夫, “貴金属ナノ粒子局在表面プラズモンによる円偏光蛍光増強”, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, July 2 2016, 北九州国際展示場(福岡県北九州市)

・ M. Watanabe, E. Castiglioni, T. Harada, T. Nehira, “Chirality Measurement Systems for Excited State Molecule”, Chirality 2015, June 28-July 1 2015, Boston (USA).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 拓典 (HARADA Takunori)
大分大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80581339

(2) 研究分担者

梅村 和夫 (UMEMURA Kazuo)
東京理科大学・理学部第二部物理学科・教授
研究者番号: 60281664