

カーボンナノチューブの新しい光機能“アップコンバージョン発光”を発見 -生体組織内部の近赤外光イメージング応用に期待-

概要

京都大学エネルギー理工学研究所の 宮内 雄平 (みやうち ゆうへい) 准教授、同 松田 一成 (まつだ かずなり) 教授らの研究グループは、近赤外波長領域の優れた蛍光発光体として知られ、生体組織内部の発光イメージング^{注1)} や生体埋込型光バイオセンサー等への応用が期待されているナノ炭素材料「カーボンナノチューブ」^{注2)} を、従来とは全く異なる新しい方法で光らせることが出来ることを発見しました。

物質に光を照射すると、照射した光とは異なる波長の光 (蛍光) が放出されることがあります。一般的な蛍光物質では、蛍光の波長は、照射した光の波長よりも長いことが「ストークスの法則」と呼ばれる経験則として知られています。今回研究グループは、カーボンナノチューブにおいて、「アップコンバージョン発光」と呼ばれる、ストークスの法則に従わない珍しい蛍光発光現象が生じることを世界で初めて見いだしました。今回の研究では、直径 0.8 ナノメートル^{注3)} 程度のカーボンナノチューブに 1100~1200 ナノメートル程度の波長の近赤外光を照射すると、波長が 100~200 ナノメートル程度短くなった 950~1000 ナノメートル程度の蛍光が得られることが分かりました。研究グループは、ナノチューブに特有のユニークなアップコンバージョン発光メカニズムも突き止めています。

従来、ナノチューブの蛍光を用いた生体内部のイメージングには、直径 1 ナノメートル程度のカーボンナノチューブから放出される波長 1100~1400 ナノメートル程度の通常の (ストークスの法則に従う) 蛍光発光が用いられてきました (照射光の波長は 1000 ナノメートル以下)。波長 1400 ナノメートル程度までの近赤外の波長領域は「生体の窓」^{注4)} と呼ばれ、光が生体組織に遮られにくいため、マウスなどの実験動物体内の血管や臓器等の発光イメージングに最適と考えられています。しかしながら、波長 1100 ナノメートル以上の近赤外光は、広く普及しているシリコン製の CCD カメラでは全く捉える事ができないため、蛍光の検出に高価なレアメタル^{注5)} 化合物半導体材料で作られた特殊なカメラを準備する必要があります。今回の発見は、イメージングに利用する光波長の範囲を「生体の窓」領域内に保ったまま、照射光と蛍光の光波長を「入れ替える」ことを可能にします。すなわち、照射する光として生体透過性の高い波長 1100 ナノメートルの近赤外光を使って、シリコン製の CCD カメラで捉える事ができる 1000 ナノメートル以下の短い波長の領域でナノチューブを光らせることができるというわけです。

上述のように、今回の発見は、カーボンナノチューブの新たな興味深い光物性が明らかになったという基礎科学的な意義に加えて、ナノチューブを用いた生体内部の発光イメージングや生体埋込型光バイオセンサーが、これまでよりも身近に、広く利用できるようになることに繋がるものと期待されます。

本研究成果は、2015年11月16日 (英国時間) に英国電子版科学誌「Nature Communications」に掲載されます。

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 個人型研究 (さきがけ)、及び JSPS 科研費「若手研究 A」の研究課題の一環として行われました。

1. 背景

カーボンナノチューブ (図 1a) は、炭素原子のシート 1 層 (グラフェン) を直径わずか 1 ナノメートル程度 (髪の毛の 10 万分の 1 程度) の円筒状に丸めた細長いナノ材料です。カーボンナノチューブに光を照射すると、照射した光よりも波長の長い (光子のエネルギー^{注6)} が低い) 近赤外の蛍光 (ナノチューブの直径や巻き方に応じて、典型的には波長 800 から 1600 ナノメートル程度) を発する (発光する) こ

とが知られています。特に、約 1000~1400 ナノメートル程度の波長の近赤外光領域は、生体の大部分を構成する水による光の吸収が小さく、生体組織による光の散乱も少ないため、この波長領域で発光する直径 1 ナノメートル程度のナノチューブを、マウスなどの実験動物内部の血管・臓器の発光イメージングや生体埋込型光バイオセンサーとして応用する研究が近年大きな注目を集めています。しかしながら、1000 ナノメートル以上の近赤外光は、一般的に普及しているシリコン製のカメラでは殆ど捉えることができないため、カーボンナノチューブを利用した生体組織内部の発光イメージングを行うためには、高価なレアメタル化合物半導体材料で作られた特殊なカメラが必要でした。

2. 研究手法・成果

今回研究グループは、直径 0.8 ナノメートル程度の細めのカーボンナノチューブに、約 1100~1200 ナノメートル程度の長波長（低エネルギー）の光を照射することで、シリコン製のカメラで検出可能な 1000 ナノメートル以下の短波長（高エネルギー）の「アップコンバージョン発光」が得られることを発見しました。図 1b に、シリコン製の高感度 CCD カメラで撮影したカーボンナノチューブ分散液のアップコンバージョン発光の様子を示します。照射している光の波長（1100 ナノメートル）が観測している光波長（950~1000 ナノメートル）より長いにも関わらず、1000 ナノメートル以下の蛍光発光が明確に観測されていることが分かります。図 1c に、カーボンナノチューブの通常の蛍光発光のスペクトル（波長 570 ナノメートルの光照射下）と、アップコンバージョン発光（波長 1100 ナノメートルの光照射下）のスペクトルを比較して示します（比較のため、縦軸は規格化しています）。どちらも、発光のピークが同じ波長に見られることから、同じ種類のカーボンナノチューブからの発光であると考えられます。

図 2 に、ストークスの法則に従う通常の蛍光発光とアップコンバージョン発光の違いを模式的に示します。通常の蛍光発光過程では、物質内の電子が、照射した短波長の光子のエネルギーを吸収して高いエネルギー状態に打ち上げられたあと、熱を放出してエネルギーを失い、照射した光子よりも低いエネルギー（長波長）の光子を放出します。一方、長波長（低エネルギー）の光照射によって短波長（高エネルギー）の蛍光が得られるアップコンバージョン発光は、いわば建物の 1 階から 2 階にボールを投げ入れたら、なぜか 3 階から戻ってくるようなもので、大変特異な現象です。このような発光現象は、一部のナノ粒子や有機色素などの限られた物質でのみ比較的効率よく生じることが知られています。アップコンバージョン発光が得られるということは、以下の①から③の過程を可能にする特別なメカニズムが物質に内在していることを意味します。

- ① 物質内で低いエネルギー状態にある電子が、照射した光子のエネルギーを吸収して、あるエネルギー状態に打ち上げられる（上記の例え話では、低いエネルギー状態⇔1階、あるエネルギー状態⇔2階、電子⇔ボールに対応）
- ② 何らかのメカニズムにより、電子がさらに高いエネルギー状態に打ち上げられる（2階にあったボールが何らかの事情で3階（⇔さらに高いエネルギー状態）に運ばれる）
- ③ 高いエネルギー状態（⇔3階）に打ち上げられた電子が、光としてエネルギーを放出し（アップコンバージョン発光）、元の低いエネルギー状態に戻る（⇔ボールが3階から1階に戻ってくる）

温度を変えながら行った実験の結果から、上記②の過程は、カーボンナノチューブを構成している炭素原子の熱振動のエネルギーを電子が受け取って高いエネルギー状態に打ち上げられることで実現していることが分かりました。また、蛍光の波長が照射光の波長よりも 100~200 ナノメートルも短くなるような大幅なアップコンバージョン発光が、室温条件下では通常あり得ないほど高い効率で生じるナノチューブ特有のメカニズムも突き止めています（詳しくは、論文（オープンアクセス：どなたでも無料で読む事

が出来ます) をご覧ください)。

3. 波及効果

今回の発見は、カーボンナノチューブの近赤外発光を利用する際に、照射する光と観察する蛍光の波長の長短を「入れ替える」ことを可能にします。これまで、ナノチューブを用いた生体組織内部の発光イメージングには、波長 1000 ナノメートル以下の照射光と、直径 1 ナノメートル程度のカーボンナノチューブからの波長 1100~1400 ナノメートル程度の蛍光が用いられていました。しかしながら、1100~1400 ナノメートルの近赤外光を捉えるには、上述のように高価なレアメタル化合物半導体材料で作られた特殊なカメラを準備する必要がありました。今回の発見により、直径 0.8 ナノメートル程度の細めのカーボンナノチューブに 1100 ナノメートル程度の光を照射することで、広く普及しているシリコン製の高感度 CCD カメラで十分捉えることができる 1000 ナノメートル以下の蛍光（アップコンバージョン発光）が得られることが分かりました。この場合も、照射光と蛍光の波長は、両方とも生体内部の発光イメージングに適した「生体の窓」領域内にあります。さらに、アップコンバージョン発光を用いたイメージングでは、カーボンナノチューブ以外の物質は光を生じないため、自家蛍光^{注7)}に邪魔される事のない、クリアな発光イメージが得られるという利点があります（図3参照）。したがって、今回の発見は、カーボンナノチューブの新たな興味深い光物性の発見という基礎科学的な意義に加えて、カーボンナノチューブを用いた生体発光イメージングや生体埋込型光バイオセンサーが、これまでよりも身近に、多くの場面で広く利用できるようになることに繋がるものと期待されます。

4. 今後の予定

今回得られた研究成果を基礎として、カーボンナノチューブのアップコンバージョン発光をより高効率に生じさせる方法の検討、ナノチューブのアップコンバージョン発光を実際の生体組織内部の発光イメージングに適用する研究等を進めていく予定です。また、発光イメージングへの応用にとどまらず、アップコンバージョン発光を可能にするナノチューブ内での熱・電子エネルギー変換メカニズムの詳細な検討を進めることで、今回の発見を新しい近赤外光エレクトロニクスデバイスや、熱エネルギーの有効利用技術にも繋げていきたいと考えています。

<参考図>

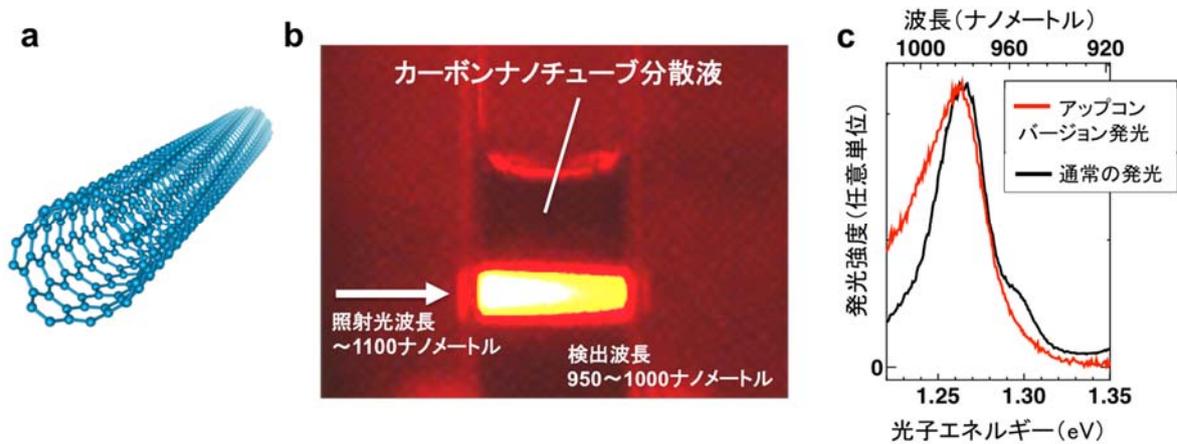


図 1. (a)カーボンナノチューブの模式図。(b)石英のガラスセルに入れられたカーボンナノチューブの分散溶液に、波長約 1100 ナノメートルの近赤外光を照射した場合に観測された 950～1000 ナノメートルの近赤外画像。左側から照射されている波長約 1100 ナノメートルの光の通り道に沿って、950～1000 ナノメートルの波長領域の光が発生している。(c)カーボンナノチューブの通常（ストークスの法則に従う）の蛍光発光スペクトル（黒線、波長 570 ナノメートルの光照射による）と、アップコンバージョン発光（赤線、波長 1100 ナノメートルの光照射による）スペクトルの比較。どちらも、同じ波長に発光強度のピークが見られる。発光スペクトルは、光子エネルギー（単位：電子ボルト (eV)）の関数として示した。下横軸の光子エネルギーに対応する波長（単位：ナノメートル）は、上横軸に示した。

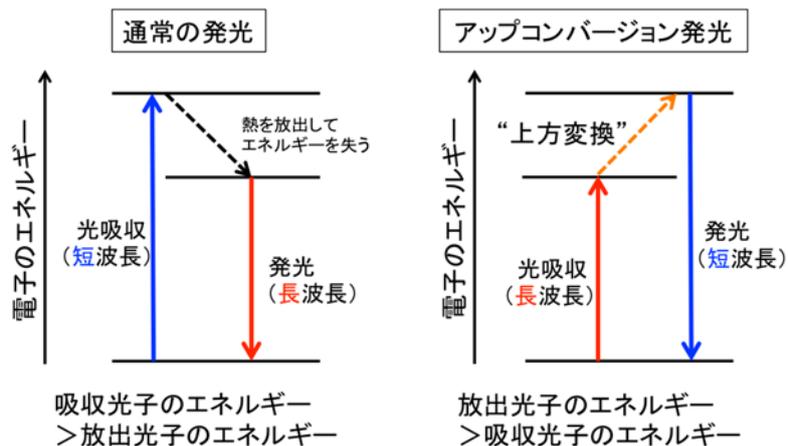


図 2. 通常の蛍光発光過程（吸収する光の波長（エネルギー）が発光の波長（エネルギー）よりも短い（高い））と、アップコンバージョン発光過程（吸収する光の波長（エネルギー）が発光の波長（エネルギー）よりも長い（低い））の比較。アップコンバージョン発光が生じるには、物質に内在する何らかの機構により、電子エネルギーの“上方変換 (=アップコンバージョン)”が生じる必要がある。

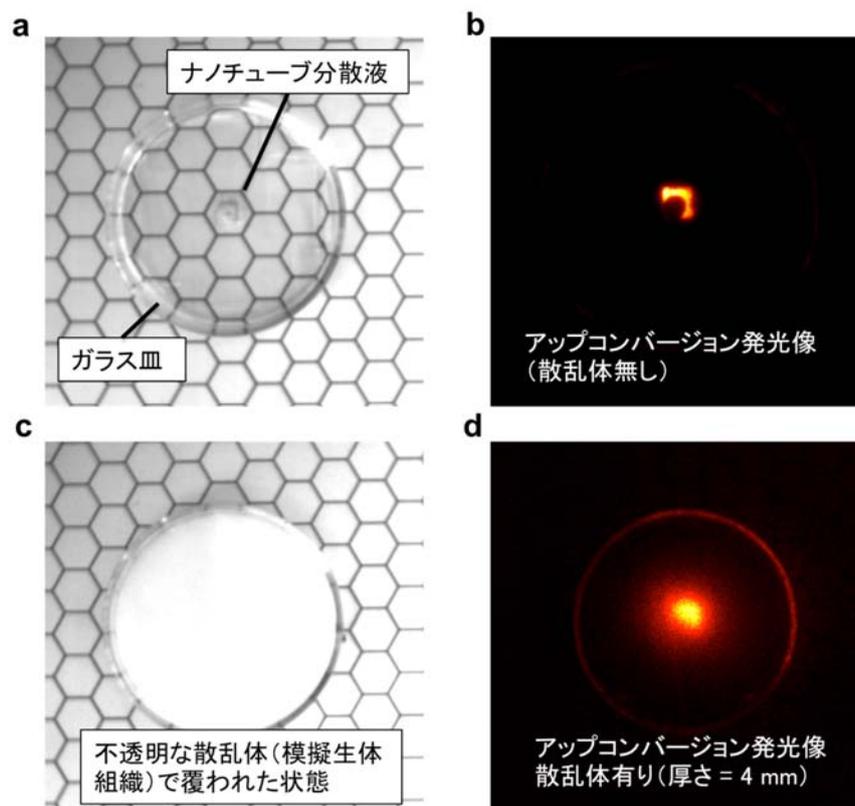


図3. (a)透明なガラス皿の底に敷き詰めた樹脂中に、封じ込めて配置されたカーボンナノチューブ分散溶液（ガラス皿中心部）の写真。比較のため、黒い蜂の巣模様が印刷された紙の上に乗せて撮影。(b)同じ試料のアップコンバージョン発光画像。カーボンナノチューブの発光だけがクリアに観測されている。背景の紙や、蜂の巣模様に印刷されたインクからの発光は観測されない。(c)生体組織を模した光散乱体で覆われたガラス皿の写真。光散乱体は可視光領域では完全に不透明であり、背景の模様も見えなくなっている。(d)光散乱体（厚さ 4mm）の後ろに置かれたカーボンナノチューブ分散液のアップコンバージョン発光画像。近赤外光の高い透過性により、散乱体があっても、カーボンナノチューブからの発光が鮮明に観測できる。(b)と(d)における照射光の波長は 1064nm, 光強度は約 6mW/cm². シリコン製の電子増倍型冷却 CCD カメラを用いて撮影。

<用語解説>

注1) 発光イメージング

例えば、マウスなどの実験動物の血管に発光体を注入することで、生体内部の血管網や臓器からの発光の画像を取得すること。

注2) カーボンナノチューブ

炭素の六員環（亀の子格子）からなるグラフェンシート1層から数層を、直径1から数ナノメートル^{注3)}程度の円筒状に丸めた構造を持つナノ材料。特に、グラフェンシート1層からなるものを単層カーボンナノチューブと呼ぶ。ナノサイズの直径に比べて、その長さは数ミクロンから数ミリメートル程度のものを合成することが可能であり、人類が作り得る最も理想に近い擬1次元ナノ構造の一つと考えられている。

グラフェンシートの巻き方によって、金属にも半導体にもなるという特異な性質を持つ。今回の研究では直径約 0.8 ナノメートルの半導体型の単層カーボンナノチューブを用いた。

注3) ナノメートル

長さの単位。「ナノ」は10億分の1の意味。1000 ナノメートルは、1 マイクロメートル（1 ミクロン）に等しい。カーボンナノチューブの太さは1 ナノメートル程度。700 ナノメートル（0.7 マイクロメートル）から 2500 ナノメートル（2.5 マイクロメートル）程度の波長の光を、近赤外線と呼ぶ。

注4) 生体の窓

波長約 650～1350 ナノメートル程度の近赤外光波長領域のこと。この波長領域では、生体を構成する水による光吸収が小さく、光を生体内部の奥深くまで届かせることができる。生体内部で生じた発光も外部に取り出しやすい。波長が長いほど、生体組織による光散乱も最小化することが出来る。

注5) レアメタル

ガリウムやインジウムなどの流通量や産出量が少なく希少で高価な金属のこと。

注6) 光子のエネルギー

光は波であると同時に、1つ1つ数えることが出来る光子（フォトン）と呼ばれるエネルギーの粒（つぶ）の集まりである。光子の持つエネルギーは波長に反比例するため、波長の短い光子は、波長の長い光子よりも高いエネルギーを持つ。

注7) 自家蛍光

通常の蛍光イメージングでは、照射光波長と観測する発光波長が十分に離れていないと、試料中に元々含まれる様々な物質が発する蛍光（これを自家蛍光と呼びます）が邪魔してクリアな発光画像を得る事ができない場合がある。アップコンバージョン発光によるイメージングでは、アップコンバージョン発光体（ここではカーボンナノチューブ）以外からは光がほとんど生じないため、一般的にクリアな発光画像を得る事ができる。