

フルオレセイン分散チタニア薄膜の蛍光特性

新里 光矢, 錦織 広昌

信州大学大学院理工学系研究科環境機能工学専攻 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Fluorescence Properties of Fluorescein-Dispersing Titania Thin Films

Mitsuya SHINZATO and Hiromasa NISHIKIORI

Department of Environmental Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.,
4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553

Abstract: Titania, silica, and titania-silica sols containing fluorescein were prepared from titanium and silicon alkoxides. The fluorescence intensity of fluorescein was enhanced in the sols containing the titania nanoparticles due to the near field effect of the titania nanoparticles. The relative fluorescence quantum efficiency of the titania films containing fluorescein was also enhanced due to a strong interaction between the titania and fluorescein.

Key Words: Fluorescence, Fluorescein, Titania, Steam Treatment

1. はじめに

蛍光を増強する方法としては、金属ナノ粒子を用いるという手法が一般的である。金属ナノ粒子の近くに蛍光物質を配置する方法で、これは金属ナノ粒子に光を照射すると、粒子内の自由電子を振動・共鳴させることで発生したプラズモンにより蛍光を増強するというものである¹⁻³⁾。この現象を局在表面プラズモン共鳴といい、昔から教会のステンドグラスなどに利用されている。しかし、金属ナノ粒子として貴金属を利用するためコストが高いという難点がある。

一方、近年、非金属からなる蛍光増強の研究も盛んに行われ始め、GaP, Si, グラフェン, ZnOなどで蛍光増強効果が報告されている^{4,5)}。金属微粒子を使った場合とは違い、屈折率の高い物質の微粒子に光を照射するとその微粒子内部で光が全反射し、表面に電磁波が浸透して近接場を形成する。その電場領域での蛍光強度が増強される。

本研究では、金属酸化物であるチタニアを用いて蛍光色素であるフルオレセインの蛍光強度の増強を試みた。チタニアナノ粒子をゾルーゲル法で生成し、また比較のためにシリカ粒子も作製した。

2. 実験

フルオレセイン, エタノール, 硝酸, チタンテトライソプロポキシド(TTIP), テトラエチルオルトシリケート(TEOS)をそのまま用いた。

ゾル中のナノ粒子による蛍光増強効果を検証するためにゾルーゲル溶液を調製した。フルオレ

セインのエタノール溶液(2.0×10^{-3} mol L⁻¹, 1.0 mL)にエタノール(38.0 mL)に窒素中で TTIP 及び TEOS を加え十分に攪拌した。この際、TEOS と TTIP の体積比を 100:0~95:5 まで変化させ、その合計量を 1.0 mL にした。

また、薄膜を作製するためにディップコーティング用のゾルーゲル溶液を調製した。エタノール(23.3 mL)と硝酸(2.1 mL)を混合し、窒素中で TTIP (5.0 mL)を滴下し十分に攪拌した。その後、フルオレセイン(0.10 g)を加え攪拌し、色素分散チタニアゾルを作製した。

調製したゾルーゲル溶液に、ガラス基板を浸漬し、引き上げる操作を 10 回繰り返して、ゲル薄膜を作製した。コーティングの度に 10 分以上室温で乾燥させた。引き上げ速度は $160 \mu\text{m s}^{-1}$ で行った。作製した薄膜について、約 100°C, 100 kPa の条件で、30 分間または 60 分間水蒸気処理を行った。

これらの試料について、UV-Vis 吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定を行った。

3. 結果と考察

各ゾルの UV-Vis 吸収スペクトルを Fig. 1 に、蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。吸収スペクトルでは、460 nm 付近にアニオン型、490 nm 付近にジアニオン型フルオレセインのピークが確認された。TTIP 量の増加に伴い、吸光度は増加したが、ピークのシフトは見られなかった。この結果、ゾルの組成によりフルオレセインの構造に変化がないことが考えられる。

蛍光スペクトルでは、TEOS のみの試料では主

にジアニオン型に帰属される 520nm 付近のピークが観測された。これに比べ、TTIP を 1%含む試料では蛍光強度が著しく増強された。これは、チタニアナノ粒子の近接場効果によるものと考えられる。さらに TTIP の割合が増加すると吸光度が大幅に上昇したために蛍光は自己消光し、見かけ上では蛍光波長のシフトが観測された。

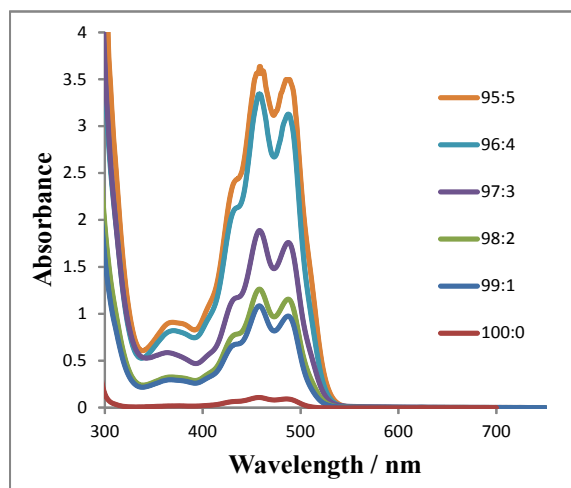


Fig. 1. UV-Vis absorption spectra of the fluorescein-containing sols prepared from TEOS and TTIP (TEOS:TTIP = 100:0, 99:1, 98:2, 97:3, 96:4, and 95:5).

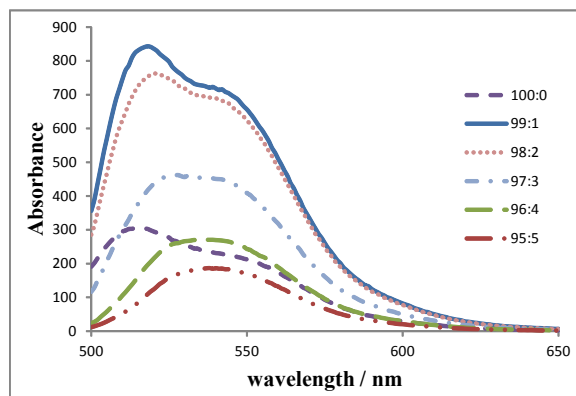


Fig. 2. Fluorescence spectra of the fluorescein-containing sols prepared from TEOS and TTIP (TEOS:TTIP = 100:0, 99:1, 98:2, 97:3, 96:4, and 95:5).

次に、フルオレセイン分散ゲル薄膜の励起波長 470 nm における相対的な蛍光量子収率の値を Table 1 に示す。これは、励起波長 470 nm の蛍光スペクトルを積分計算し、その値を 470 nm の吸光度の値で割ったものである。結果として、水蒸気処理前では、シリカのみを試料で最も相対蛍光

量子収率が大きく、TTIP の添加量の増加に伴って減少した。これは、フルオレセインからチタニアへの光誘起電子移動により、蛍光消光がおこったためと考えられる。各試料に水蒸気処理を施すと、相対蛍光量子収率は増加した。60 分間の水蒸気処理では、チタニアのみの試料が最も相対蛍光量子収率が高かった。水蒸気処理をすることでチタニア微粒子が成長するとともに、フルオレセインとチタニアとの相互作用が大きくなる。よって、フルオレセインのアニオン型からジアニオン型への変化やチタニアとの錯体形成が相対蛍光量子収率増加の原因として考えられる。

Table 1 Relative fluorescence quantum yields of the fluorescein-dispersing gel films prepared from TEOS and TTIP (TEOS:TTIP = 5:0, 1:4, 2:3, and 0:5) by the steam treatment for 0, 30, and 60 min.

TEOS:TTIP	0 min	30 min	60 min
5:0	247,000	379,000	176,000
1:4	83,700	124,000	144,000
2:3	87,200	158,000	167,000
0:5	47,400	176,000	246,000

4. 結論

チタニアを含むゾル中のフルオレセインは、シリカゾル中に比べて吸光度、蛍光強度ともに著しく増大した。また、ディップコーティングにより作製した薄膜は水蒸気処理を施すことで、励起波長 470 nm による相対的な蛍光量子収率が増大した。

ゾル中では、チタニアナノ粒子により、フルオレセインの吸収および蛍光強度が一時的に増強されるということがわかった。これは、屈折率の大きいチタニアナノ粒子による近接場効果と考えられる。一方、薄膜中では、フルオレセインのアニオン型からジアニオン型への変化やチタニアとの錯体形成により、相対蛍光量子収率が増加したと考えられる。

参考文献

- 1) J.R. Lakowicz: Anal. Biochem. **337** (2005) 171.
- 2) O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev: Nano Lett. **2** (2002) 1449.
- 3) K. Ray, R. Badugu, J.R. Lakowicz: Langmuir **22** (2006) 8374.
- 4) K. Saitow, H. Suemori, H. Tamamitsu: Chem. Commun. **50** (2014) 1137.
- 5) H. Sun, S. Miyazaki, H. Tamamitsu, K. Saitow: Chem. Commun. **49** (2013) 10302.