

### 3P024 金ナノクラスターの発光特性と電場効果

( 北大院環境・北大電子研 )

大島瑠利子・浜田辰夫・飯森俊文・中林孝和・太田信廣

#### [序論]

一般にナノスケールの物質では、電子の波としての性質、即ち量子力学的な効果が顕在化し、そのサイズを変えることで、量子サイズ効果が現れる。現在、発光測定に利用されているナノ粒子は、CdS や CdSe などといった半導体ナノ粒子が主流であり、金属ナノ粒子は蛍光収率が極めて低いため、あまり用いられていない。しかし、金ナノクラスターは、より少ない原子数 ( 8 個もしくは 13 個 ) において青および緑に発光し、高い量子収率を有する。本研究では量子サイズ効果を有する金ナノクラスターを合成し、各サイズ of 金ナノクラスターの蛍光、蛍光励起、蛍光減衰といった光学特性を調べた。光学スペクトルに対する電場効果はシュタルク効果として知られているが、シュタルク効果を解析することにより光励起に伴う電気双極子モーメントや分子分極率の変化量が求められる。これらの物理量は光機能材料の特性と密接に関係しているため、今回合成した金ナノクラスターについて吸収スペクトル、および蛍光スペクトルの電場効果を測定することは将来の光学材料の可能性を探るため大変有用であり、かかる電場効果は電場変調分光法を用いて測定することができる。

#### [実験方法]

- 1) PAMAM デンドリマー  $5.0 \times 10^{-5}$   $\mu\text{mol}$  を 10 ml の蒸留水 ( 18 M ) に溶解した。この水溶液に  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $1.52 \times 10^{-5}$  mol (  $\text{Au}_8$  ) もしくは  $3.04 \times 10^{-5}$   $\mu\text{mol}$  (  $\text{Au}_{13}$  ) を 10 ml の蒸留水 ( 18 M ) に溶解することによって、得られた水溶液を加えた。
- 2)  $7.5 \times 10^{-3}$  M ( $\text{Au}_8$ ) もしくは  $1.5 \times 10^{-2}$  M ( $\text{Au}_{13}$ ) の  $\text{NaBH}_4$  水溶液 1 ml を攪拌しながら 1 ml/h の速度で加えた。
- 3) 得られた溶液を 2 日間攪拌した後、遠心分離 ( 13000 g , 293 K , 60 min ) で精製した。

#### [測定方法]

金ナノクラスター溶液を ITO 基板上にスピンコートし、ポリマー膜を作成した。各サイズの金ナノクラスターについて、溶液中およびポリマー中で、蛍光、蛍光励起、蛍光寿命といった光学特性を調査した。蛍光減衰は半導体レーザー励起の  $\text{Ti}^{3+}$  Sapphire レーザーを励起光源として時間相関単一光子計数法を用いて測定した。

#### [結果]

合成された金ナノクラスターの蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルを図 1 に示す。 $\text{Au}_8$  のナノクラスターでは 463 nm に、 $\text{Au}_{13}$  のナノクラスターでは 520 nm に蛍光ピークが観測された。また、 $\text{Au}_8$  のナノクラスターでは 385 nm に、 $\text{Au}_{13}$  のナノクラスターでは 433 nm に発光励起 ( 吸収 ) ピークが観測された。蛍光および、吸収スペクトルのピーク的位置から  $\text{Au}_8$  および、 $\text{Au}_{13}$  を主成分とする金ナノクラスターが確かに出来ていることが確認された。ポリマー中の金ナノクラスターについても同様に蛍光および蛍光励起スペクトルの測定を行ったところ、溶液中で測定した場合とスペクトルの形に相違は見られなかった。金ナノクラスターの水溶液中での発光の様子を図 2 に示す。図 2 から分かるように  $\text{Au}_8$  を主成分とする溶液では励起波長 385 nm にて青い発光が強く現れ、 $\text{Au}_{13}$  を主成分とする溶液では励起波長 433 nm

にて緑の発光が強く現れた。これらの溶液に波長の異なる励起光を照射した時の発光の様子を図3に示す。図3にて励起光の波長が長波長になるにつれ、見える発光の色が青から、緑、黄色へと変化している。これは、この溶液中に異なるサイズの金ナノクラスターが混在しており、励起光が長波長になると、より大きな金ナノクラスターを励起するためである。それぞれのサイズの金ナノクラスターの蛍光減衰曲線を図4に示す。蛍光減衰曲線は非指数関数で表され、その平均蛍光寿命はAu<sub>8</sub>では観測波長425 nmにて6.6 ns、450 nmおよび500 nmにて6.8 ns、550 nmにて350 nsであった。また、Au<sub>13</sub>では観測波長480 nmにて1.3 ns、510 nmにて1.5 ns、560 nmおよび610 nmにて1.8 nsであった。現在、溶液中およびポリマー中での金ナノクラスターの蛍光量子収率、また、蛍光寿命を測定中であり、光学スペクトルの電場効果を調べている。

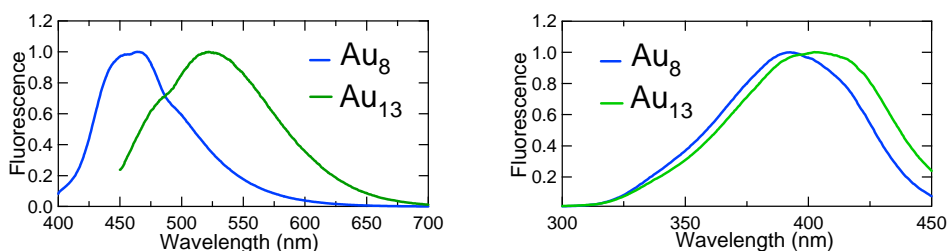


図1 Au<sub>8</sub> および Au<sub>13</sub> ナノクラスターの (a) 蛍光スペクトル (b) 蛍光励起スペクトル

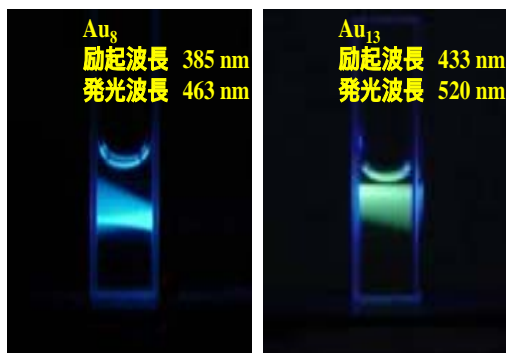


図2 Au<sub>8</sub> および Au<sub>13</sub> ナノクラスターの発光

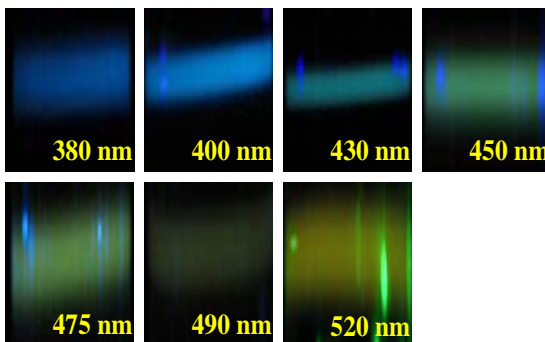


図3 Au<sub>8</sub> および Au<sub>13</sub> ナノクラスターの種々の波長での発光

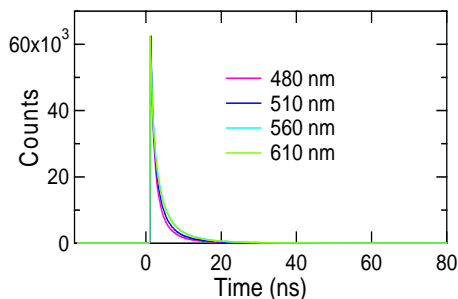
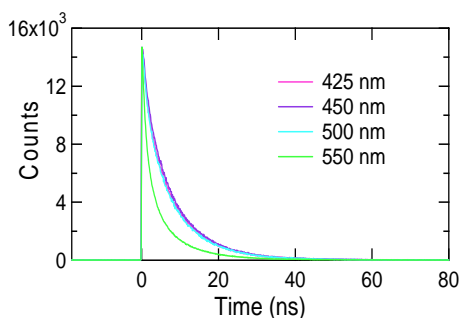


図4 Au<sub>8</sub> (a) および Au<sub>13</sub> (b) ナノクラスターの蛍光減衰曲線