

1P022 一光子励起発光を示す金ナノクラスターの蛍光スペクトルへの外部電場効果

(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物性が変化するいわゆる量子サイズ効果が観測される。通常では一光子では光らないとされている金も、少数の原子からなるクラスターでは 1 光子励起発光を示すことが知られており、8 個あるいは 13 個の原子数からなる金ナノクラスターは高い量子収率を有する青および緑の発光を示す。本研究では 8 個および 13 個の原子数からなる金ナノクラスターを dendrimer を用いて合成し、各サイズの金ナノクラスターの蛍光、蛍光励起スペクトル、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子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物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る。我々は合成した金ナノクラスターについて蛍光スペクトルへの外部電場効果(電場蛍光スペクトル)を電場変調分光法を用いて調べた。

[実験]

合成は以下の手順で行った。

- 1) PAMAM dendrimer $5.0 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$ を 10 ml の蒸留水 (18 M Ω) に溶解した。この水溶液に $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1.52 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (Au_8) もしくは $3.04 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$ (Au_{13}) を 10 ml の蒸留水 (18 M Ω) に溶解することによって、得られた水溶液を加えた。
- 2) $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}(\text{Au}_8)$ もしくは $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}(\text{Au}_{13})$ の NaBH_4 水溶液 1 ml を攪拌しながら 1 ml h^{-1} 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) で精製した。

光学スペクトルおよび蛍光寿命の測定は以下の手順で行った。

金ナノクラスターを PVA 水溶液に分散させた溶液を 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。蛍光減衰は時間相関単一光子計数法を用いて測定した。また、 Au_8 の金ナノクラスターについては蛍光スペクトルの外部電場効果(電場蛍光スペクトル)を電場変調分光法を用いて調べた。

[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。 Au_8 のナノクラスターでは 463 nm に、 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、 Au_8 のナノクラスターでは 385 nm に、 Au_{13} のナノクラスターでは 410 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 Au_8 および、 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。Au₈ および Au₁₃ の金ナノクラスターの発光の様子を図 2 に示す。水溶液中およびポリマー中で、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測定した結果、蛍光減衰曲線は非指数関数で表された。平均蛍光寿命は、Au₈ は水溶液中においてはおよそ 5.6 ns であった。ポリマー中では Au₈ の蛍光寿命はおよそ 6.7 ns に増加したが、長波長側の蛍光領域 (550 nm) において 3.5 ns と極端に減少した。550 nm での寿命が 2 倍近く短くなっているのは、ポリマーを作成する際、包括状態などが若干変化した成分が存在したためであると考えられる。Au₁₃ は水溶液中ではおよそ 1.4 ns であり、ポリマー中ではおよそ 1.5 ns であった。Au₈ のような顕著な傾向波長依存性は観測されなかった。Au₈ のナノクラスターに比べて Au₁₃ のナノクラスター蛍光寿命は 4 倍程度速くなくなり、サイズが大きくなることによって発光状態からの無輻射緩和過程が増加することがわかった。

298 K の温度条件下で Au₈ ナノクラスター薄膜に 0.7 MV cm⁻¹ の電場を印加した際の電場蛍光スペクトルを蛍光スペクトルの零次、一次、および二次微分とともに図 3 に示す。得られた電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの零次微分、一次微分および二次微分の組み合わせで再現することができ、一次微分の寄与から、分子分極率の変化量を得た。その変化量は 295 K で 9.9⁻³、150 K で 16.73⁻³、65 K および 45 K で 27.8⁻³ であった。また、ゼロ次の項は電場によって蛍光が消光することを示しており、蛍光状態からの無輻射緩和速度が電場によって速くなることがわかった。

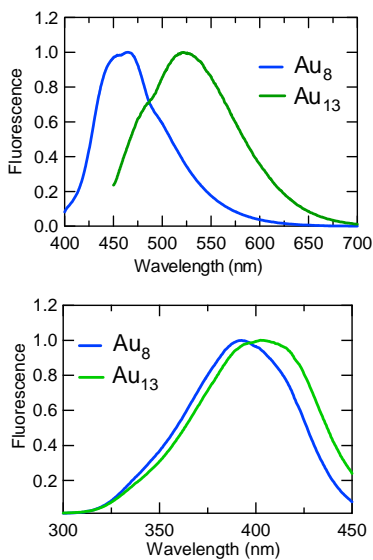


図1 Au₈ および Au₁₃ ナノクラスターの
(a) 蛍光スペクトル
(励起波長 Au₈: 385 nm, Au₁₃: 433 nm)
(b) 蛍光励起スペクトル
(励起波長 Au₈: 463 nm, Au₁₃: 520 nm)

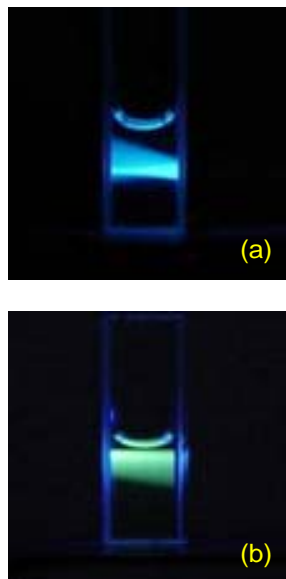


図 2 ナノクラスターの発光
(a) Au₈ (励起波長 : 385 nm)
(b) Au₁₃ (励起波長 : 433 nm)

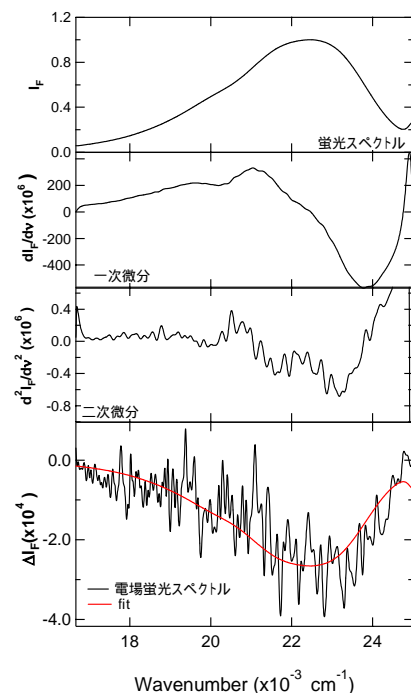


図 3 Au₈ ナノクラスターの
電場蛍光スペクトルと、蛍光スペクトルおよびその微分形