

1P080

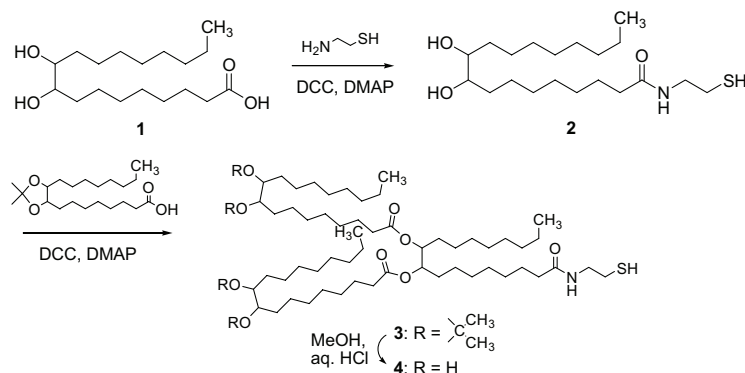
デンドリマーナノ分子空間を利用した金ナノ粒子の サイズ制御とエネルギー移動

(鹿大院理工¹, 九大院工²) ○Kwati Leonard¹, 蔵脇 淳一¹, Myint Thein Tun¹,
秋山 毅², 山田 淳²

【序】金属やポリマーなどさまざまな原料からのナノ粒子の合成が可能になるにつれて、実用的なナノマテリアルの開発が盛んに検討されている。実際、化粧品、医薬品、印刷用トナーなどへの応用も広がりつつある。しかし、これらの物質の実用的な応用を考えると、ナノ粒子の分散・凝集の制御法の確立が大きな問題となる。

一般に、ナノスケールの粒子は容易に凝集してしまうため、ナノ粒子の合成、保存には分散安定化剤の添加が必須である。たとえば金属ナノ粒子の合成の場合、現在よく用いられている方法は、合成の際に界面活性剤を添加してナノ粒子表面を覆ってやる方法である。この方法は、生成したナノ粒子を機能性物質として応用する際、界面活性剤を除去してから金属表面の修飾を行わなければならないため、効率が悪いという欠点がある。そのため、これにかわる安定化剤の開発が活発に行われている。我々は、ジヒドロキシ脂肪酸由来の樹状分子のカルボン酸末端側にチオール基を導入した表面修飾剤が、金ナノ粒子合成の分散・安定化剤として有効であることを見出したので報告する。従来、デンドリマーは巨大な分子であるが故、立体障害が大きく分子間反応には不利と思われがちである。それが、デンドリマーの分子間光化学反応の研究が進展してこなかった原因と思われるが、意外にもある種のデンドリマー型分子において分子間反応が極めてスムーズに進行することを見い出した。

【実験】



Scheme 1

金ナノ粒子を調製する場合、金ナノ粒子を凝集から保護するために界面活性剤が用いられているが、最近 CTAC は粒子表面を二分子膜状に取り囲んでいるという結果も報告されている。本研究では、金のナノ粒子やナノロッド上での光化学に関する研究を行う目的で、 dendritic 型分子が形成する集合体が有する疎水相互作用を利用してナノ粒子近傍にピレン(Py)などを可溶化させ、金ナノ粒子表面上で電子移動やエネルギー移動がどのように起こるかの基礎的分光研究を行った。

【結果と考察】 Fig.1 にピレン(Py)の典型的な蛍光スペクトルを示す。HAuCl₄を添加した際に Py の蛍光が消光されているのがわかる (Fig.1 b)。これは、HAuCl₄ による金の外部重原子効果のために蛍光が消光されると考えられる。さらに、金ナノ粒子が存在する系(Fig.1 c)ではさらに蛍光強度の減少が観測され、電子移動に基づく蛍光消光が金ナノ粒子表面で起こっていることを示唆している。そのことは Fig.2 から明らかなように、金ナノ粒子の生成量に伴い、Py が金ナノ粒子表面近傍に位置する確立が高まるため、蛍光の消光度合いが大きくなることから支持される。さらに、消光剤分子として機能する p-キノンを添加した系では、Fig.3 に示すように p-キノンの濃度が $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 以上になると消光効率が增大する傾向が見られ、p-キノンによる金ナノ粒子による消光効率は Py が金ナノ粒子表面上にどのように吸着配向しているかについては現在 FTIR スペクトルを測定し、考察中である。

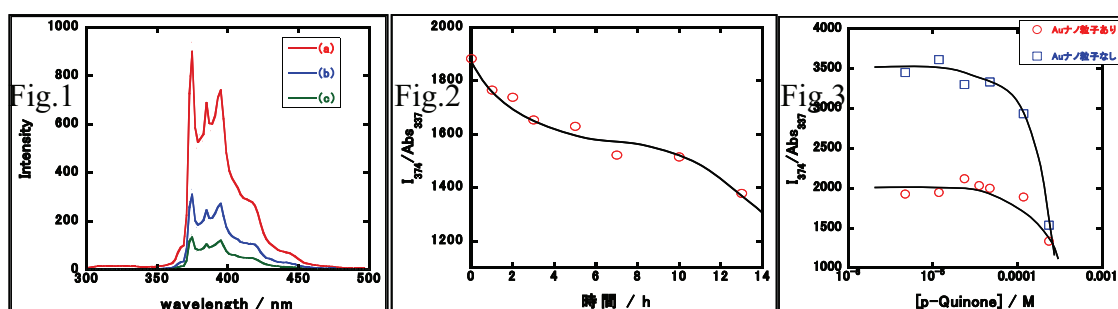


Fig.1 ピレンの蛍光スペクトル

Fig.2 ピレンの蛍光強度の粒子成長時間依存性

Fig.3 金ナノ粒子系でのピレンの p-キノンによる蛍光消光