

4P067

金ナノクラスターの顕微分光研究

(早大院¹・JST さきがけ²) 大瀬戸彬¹, 井村考平^{1, 2}

Near-field optical spectroscopy of gold nanoclusters

(¹Waseda Univ, ²JST PRESTO) Akira Oseto,¹ Kohei Imura^{1, 2}

【序】 一般に 2 nm 以下の微粒子は、ナノクラスターと呼ばれ、構成原子の減少にともないエネルギー準位が離散化し、磁性やプラズモン共鳴の消失、また蛍光収率の増大など、バルク固体とは異なる電子物性を示す。例えば半導体クラスターは、離散化したバンド間の光学遷移に由来したスペクトル幅の狭いシャープな発光を示す。一方、金ナノクラスターは、サイズにより比較的バンド幅の広い発光スペクトルを示す。金ナノクラスターは化学的に安定性が高く、生体内イメージングなど多様な発光色素としての応用が期待されている。近年、化学合成技術の進展により、サイズを規定したチオラート配位ナノクラスターの合成と、その物性評価が可能となってきた。フェニルエタンチオールが配位した金 38 量体クラスターは、可視域から近赤外域にブロードな発光スペクトルを示し、発光スペクトル形状の温度依存性から、発光メカニズムが検討されている。しかし、その解釈には不明な点があり、さらなる研究が必要である。本研究では、金ナノクラスターの発光メカニズムの解明を目的として、開口型近接場光学顕微鏡を用いて単粒子レベルでクラスターの発光計測を行なった。

【実験】金イオンの 2 段階還元に基づいた Brust 法¹により、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 金ナノクラスターを合成した。クラスターのサイズおよび組成は、吸収分光測定、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析により決定した。クラスターの発光特性は、蛍光分光光度計を用いて評価した。次に、クラスターを含む溶液と 1% ポリビニルアルコールの混合溶液をガラス基盤上にスピコートし、近接場光学顕微鏡の測定試料とした。近接場測定では、近接場プローブ開口部より試料を光照射し、試料からの発光を対物レンズで集光後、分光検出した。蛍光の励起には、CW レーザー (波長 532 nm) を用いた。

【結果と考察】図 1 に、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ クラスターのトルエン溶液の蛍光スペクトルの測定結果を示す。蛍光スペクトルはブロードであり、そのスペクトル特性は既報のスペクトル形状と概ね一致する。図 2 に、励起波長 532 nm で測定した $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ クラスターの近接場蛍光励起イメージを示す。図 2 の観測波長は、(a) 840~850 nm, (b) 1020~1030 nm である。図 2 (a, b) の比較から、観測波長によりコントラストの違いが見られる点が複数存在する。例えば、図中の点 I では、短波長側で弱い発光が検出される一方、長波長側では強い発光が見られる。逆に II では、短波長側で強い発光が検出され、長波長側で弱い発光が見られる。図 3 (a, b) に、それぞれ図 2 中の点 I, II における近接場蛍光スペクトルの測定結果を示す。図 3 (a, b) とともに、波長 900 nm 近傍に強いピークが観測される。図 3a では主ピークに加えて、波長 1000 nm 付近に、図 3b では 800 nm 付近に別のスペクトル成分が認められる。各スペクトル

ル成分をガウス関数で近似しスペクトル分解した結果を緑線で示す。蛍光励起イメージ観測されるコントラストの違いは、これらのスペクトル成分の寄与の違いを反映している。単一のクラスターにおいて、このように複数の蛍光成分が観測される理由として、クラスターをガラス基板表面に分散したことで周囲の環境が不均一になること、試料中に複数の発光種が混在している可能性の2つが考えられる。ピーク波長の位置が測定点の位置によらず、ほぼ一定であることから、前者の可能性は低いと考えられる。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ナノクラスターは、密度汎関数法による電子状態計算から、複数の構造異性体の存在が示唆されている²。サイズの大きいクラスターでは、構造異性体が電子顕微鏡により実際に確認されていることから、図2で観測された複数のスペクトル成分は、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ナノクラスターの構造異性体に起因することが示唆される。

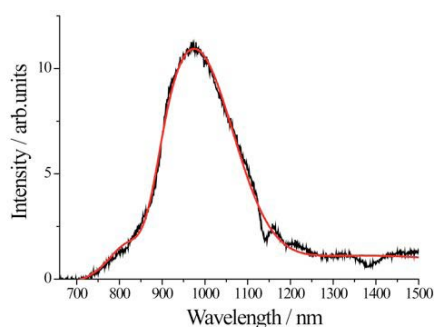


図 1. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ クラスターのトルエン溶液の蛍光スペクトル。励起波長: 532 nm。

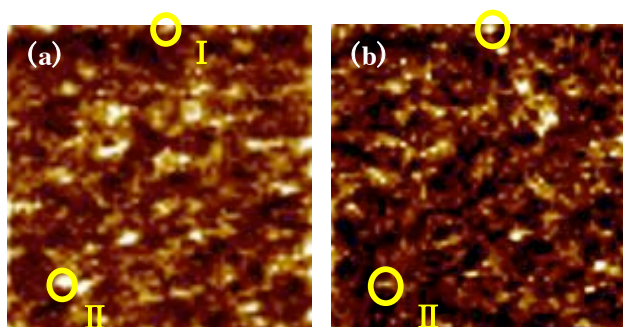


図 2. 励起波長 532 nm で測定した $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ クラスターの蛍光励起イメージ。イメージサイズ: $8.5 \mu\text{m} \times 8.5 \mu\text{m}$ 。検出波長: (a) 840~850 nm, (b) 1020~1030 nm。

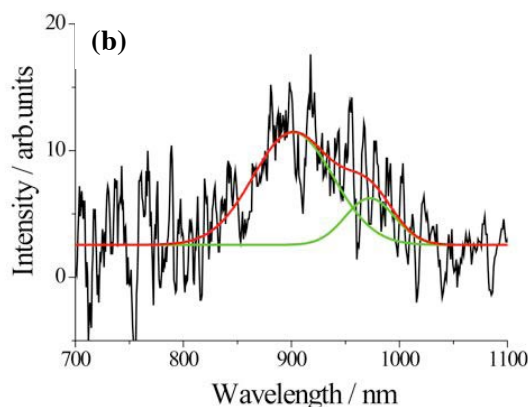
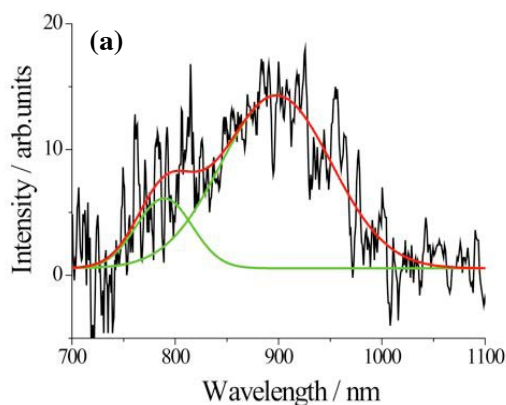


図 3. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ クラスターの近接場蛍光スペクトルの測定結果。測定位置(a): 図2中の点I, (b): 図2中の点II。緑線は、スペクトル分解して得られるスペクトル成分。赤線はスペクトル成分の和。

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_5\text{Ph})_{25}$, $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$ クラスターを合成し、それらの蛍光スペクトル分析を進めている。サイズの異なるクラスターの蛍光解析から、金ナノクラスターの発光メカニズムの詳細を検討する計画である。

参考文献

1. H. Qian, Y. Zhu, R. Jin, *ASC Nano* **2009**, 3, 3795. .
2. L. A. Olga, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Hakkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8210.