

液中レーザーアブレーションによるフラーレンナノ粒子コロイドの生成と分光特性

(愛媛大院理工) ○朝日 剛、有西未耶、石橋千英

Spectroscopic properties of fullerene nanoparticle colloids prepared by laser ablation in water

(Ehime Univ.) Tsuyoshi Asahi, Miya Arinishi, Yukihide Ishibashi

【はじめに】フラーレン (C₆₀) は通常水に難溶であるが、ナノメートルサイズの微粒子として水中に安定に分散するという興味深い性質をもつ。そのため、水に可溶な炭素材料として、C₆₀ は光線力学的療法やドラッグデリバリーなどの生医学への応用あるいは環境負荷や毒性といった観点から注目を集めている。我々はこれまでに、水中レーザーアブレーション法により界面活性剤等の添加剤を用いることなく水中で安定に分散する C₆₀ ナノ粒子コロイドを作製できることを報告している。本発表では、作製したナノ粒子コロイドの吸収・蛍光スペクトルの特徴ならびに時間分解蛍光分光による励起状態緩和ダイナミクスについて、微結晶や溶液と比較検討した結果を報告する。

【実験】蒸留水に C₆₀ 粉末を懸濁させ (0.1 wt%)、マグネチックスターラーで攪拌しながら Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波 (波長 532 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し 10 Hz、強度 100mJ/cm²) を 60 分間照射した。作製した C₆₀ ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルは分光光度計で、蛍光スペクトルは励起波長を 460 nm とし窒素冷却の CCD 発光器を用いてそれぞれ測定した。また、蛍光の時間変化はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (波長 390nm、繰り返し 80MHz) を励起光源とし、時間相関単一光子計数法により測定した。

【結果と考察】図 1 に作製した C₆₀ ナノコロイドの光学写真、吸収スペクトル、およびナノ粒子の SEM 像を示す。SEM 像からナノ粒子の平均粒径は約 44 nm であると見積もられた。コロイドの吸収スペクトルは 400nm から 500nm にかけて固体状態特有のブロードな吸収バンドが観測され、スペクトル形状は蒸着膜のものとよく一致した。また、作製したコロイドは非常に安定で、1 か月以上たっても吸収スペクトルに変化は観測されなかった。

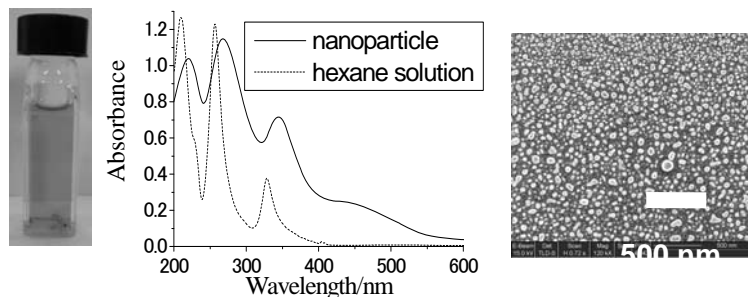


図 1 : C₆₀ ナノ粒子コロイドの写真 (左)、吸収スペクトル、ナノ粒子の SEM 像

図 2 にナノ粒子、微結晶、ヘキサン溶液の蛍光スペクトルを示す。ナノ粒子は微結晶 (サイズ 10 μm) と同様の波長 760nm にピークを持つブロードな蛍光スペク

トルを示し、ナノ粒子の蛍光状態の電子状態が微結晶中と類似していることがわかる。これに対して、蛍光減衰挙動はナノ粒子と微結晶で大きく異なった (図 3)。ナノ粒子の蛍光減衰曲線は 3 成分指数関数で近似的に再現することができ、ナノ粒子では微結晶では観測されない寿命 32 ps の速い減衰成分が全蛍光の約 60% を占めることが分かった。さらに興味深い結果として、この短寿命成分がコロイド溶液の pH に依存して変化した。図 4 に異なる pH 条件での蛍光減衰曲線を、表 1 に蛍光寿命の解析結果を示す。pH が高くなると、短寿命成分の寿命が短くなりその成分比が大きくなった。これらの結果から、ナノ粒子で観測された短寿命蛍光寿命成分は、粒子表面 (水界面) において高効率の蛍光消光が起こっているためであると考えられる。実際、ナノ粒子 (サイズ 50 nm) の比表面積 (73 m²/g) は微結晶 (サイズ 10 μm) の場合 (0.37 m²/g) に比べ約 200 大きく、この大きな比表面積のため、界面での蛍光消光が顕著に観測されたものと考えられる。一方、ナノ粒子の ζ-電位の測定から、ζ-電位が pH 依存して変化し、粒子表面に pH に依存して状態の変わる官能基 (例えば OH 基や OOH 基) が存在することが示唆された。界面での蛍光消光のメカニズムは現在のところよくわかっていないが、粒子表面の官能基が関与している可能性が高い。また、ナノ粒子における表面分子の割合を見積もると全体の約 10% であり、これに比べ蛍光の速い減衰成分の割合は約 60% と大きな値である。表面 (界面) がナノ粒子全体の蛍光特性に大きく影響することが示された。

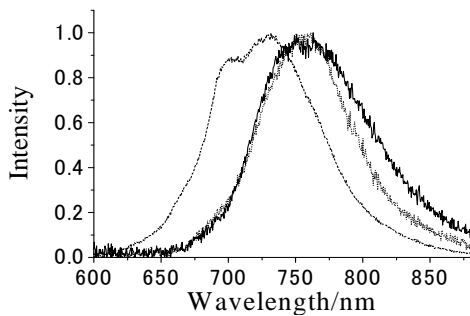


図 2 コロイドナノ粒子 (実線)、微結晶 (破線)、ヘキサン溶液の吸収スペクトル

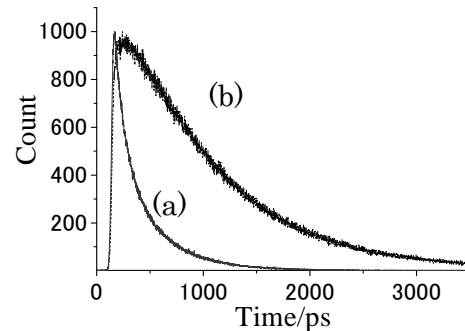


図 3 コロイドナノ粒子 (a) と微結晶 (b) の蛍光減衰曲線

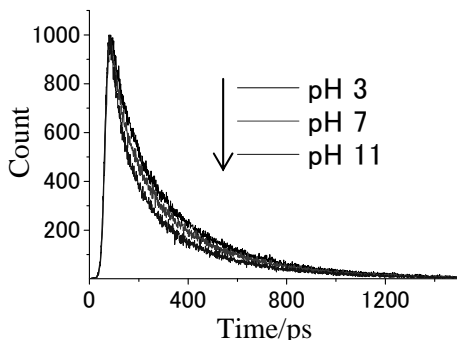


図 4 : 蛍光減衰曲線の pH 効果

表 1 : 蛍光寿命の pH 依存性

	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_3 /ns	$\langle\tau\rangle$ /ns
pH3	0.035 (50 %)	0.12 (42 %)	0.37 (8 %)	0.098
pH7	0.032 (57 %)	0.12 (36 %)	0.36 (7 %)	0.087
pH11	0.024 (62 %)	0.095 (33 %)	0.35 (4 %)	0.060

参考文献

[1] T. Sugiyama, et al., J. Photochem. Photobio. A: Chem., 207, 7, (2009)