

トラップ型気相移動度装置によるグラフェン量子ドットの単粒子観測

東邦大院理

○星野裕大, 森田博暉, 陣内涼太, 染井一優, 菅井俊樹

Observation of graphene quantum dot using ion trap ion mobility measurement system.

○Yudai Hoshino, Hiroki Morita, Jinnouchi Ryota, Kazumasa Somei, and Toshiki Sugai
Department of Chemistry, Toho University, Miyama 2-2-1 Funabashi, 274-8510, Japan

【Abstract】 Graphene quantum dots (GQD) are nanometer-size graphene fragments, which have high potential to be applied in a wide range of fields with their unique photoluminescence (PL) properties and low toxicity, etc. However, even their structure has not been fully understood let alone the PL mechanism. This study attempted to characterize GQD by our newly developed ion trap ion mobility measurement system with high voltage assisted laser desorption ionization (HALDI). With this system, we have succeeded to resolve numbers of charges of the ionized GQD from 1 to 10 with their mobility. The results show that observed GQDs were single particles with high structural uniformity. The evaluated diameter of GQD is around 20 nm as a single layer graphene disk, which are consistent with those observed with TEM.

【序】 グラフェン量子ドット(GQD)はグラフェンシートを直径 20 nm 以下に切り出したグラフェンフラグメントのナノ物質であり, その蛍光特性や生体への低毒性などから多岐にわたる分野への応用が期待されている[1]. しかしこれらの蛍光メカニズムどころか構造でさえ, 未だ解明されていない. GQD の研究を困難にしている一つの要因は, 光物性や構造測定が常に集団に対して行われているためである. 一般的なナノ物質同様, 自発的凝集過程で生成される GQD は構造均一性が低く, 精製法も確立されていないため, 構造と機能の相関をはっきりさせることは従来の集団に対する測定では困難である. 我々は, イオントラップ型気相移動度測定装置を開発し, これを用いた移動度測定を単粒子の GQD 対して行うことにより, GQD の特性解明を試みた.

【方法】 Fig. 1 に今回開発した測定装置の概略を示す. イオン化(YAG:266 nm)および観測用レーザー(半導体レーザー:405 nm), そしてレーザー窓とガス導入導出管, および銅製の Stacked Ring Ion Guide (SRIG)[2] イオントラップ電極を内蔵するセルで構成されている. 試料棒に本研究室で生成した GQD を塗布し, これを高効率にイオン化するため試料棒に高電圧を印加する高電圧支援レーザー脱離イオン化 (HALDI) 法を用いてイオン化した. イオン化された GQD はトラップ用高周波高電圧 RF(1.3 kVpp, 20 kHz)と移動度用低周波低電圧 LF(10 V, 2.5 Hz)が印加された SRIG 電極に導入され, 長時間移動度測定が行われる. GQD は電荷数が少ないため, これまでの測定よりも安定かつ高効率で高感度な測定が必要である. このためセルの高気密化を行い, SRIG 電極とイオン化部の配置を見直し, 常温常圧の高純度窒素を用いた. 装置上部から照射される観測用レーザーによる GQD の励起発光を顕微鏡観察することで GQD の運動と移動度が測定できる. さらにイオン移動度の式[3]を用いて, 移動度から電荷数と構造を導出した.

【結果・考察】

HALDI 電圧+500 V の条件で、測定された粒子の速度分布図を Fig. 2 に示す。GQD の速度分布は連続的なものにはならず、3.5 mm/sec のほぼ整数倍に量子化された複数のピークを持っていた。この量子化された速度分布は、GQD が高い構造均一性を持ち、単独粒子として測定され、個々のピークが電荷数に対応していることを示している。もっとも低速なピーク(3.5 mm/sec)の GQD 群は電荷数+1 を持ち、約 2 倍の速度を持つ GQD 群は電荷数+2 を持つと考えられる。このようにして得られた電荷量から、GQD のサイズを求めると直径約 20 nm の円板であることが分かった。この値は透過型電子顕微鏡を用いた実測値とも概ね一致している。電荷数 1 と 2 がはっきり区別できることから、直径分布は±10% 程度以下であることがわかった。これまでに GQD の溶液中の蛍光特性と電子顕微鏡などによるサイズ分布の集

団的な測定は数多くなされ、その相関もある程度明らかになっている。しかし一般的に GQD のサイズは直径で 2~3 倍程度の幅広い分布を持ち[4]、今回の非常に狭い直径分布が得られた例はほとんど無い。このことは、今回選択的に観測した蛍光特性を持つ GQD はある限られた構造を持つ可能性を示唆している。このように今回、初めて単粒子測定による蛍光とサイズの同時測定を行うことに成功し、GQD の特性解明へ重要な手がかりを得ることが出来た。

【参考文献】

- [1] M. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem.* (2012), 22, 7461–7467.
- [2] S. Guan *et al.*, *J. Am. Mass. Spectrom.* (1996), 7, 101-106.
- [3] T. Sugai, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, 58, 2, (2010)
- [4] S. Ghosh *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2016), 18, 21278—21287.

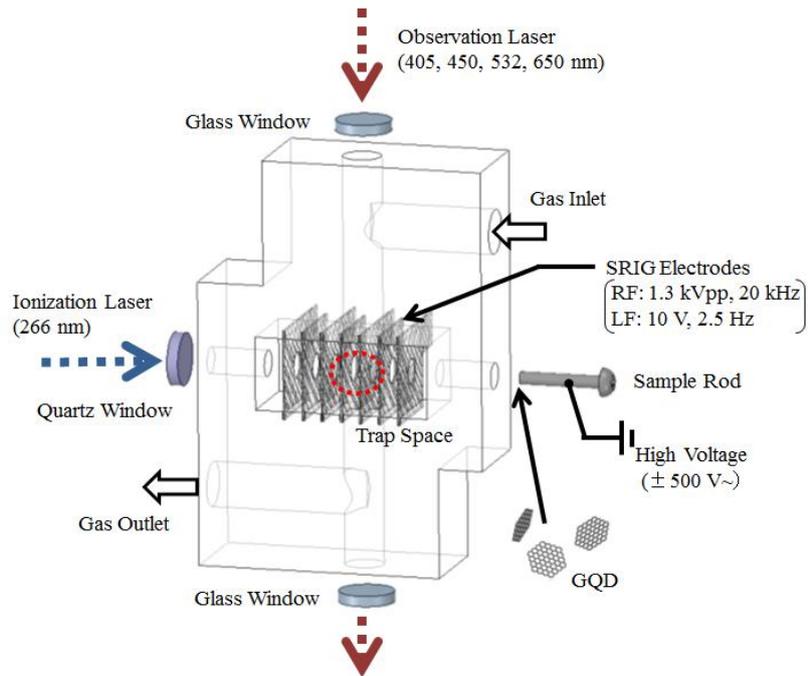


Fig. 1. Schematic View of Ion Trap Ion Mobility Measurement System.

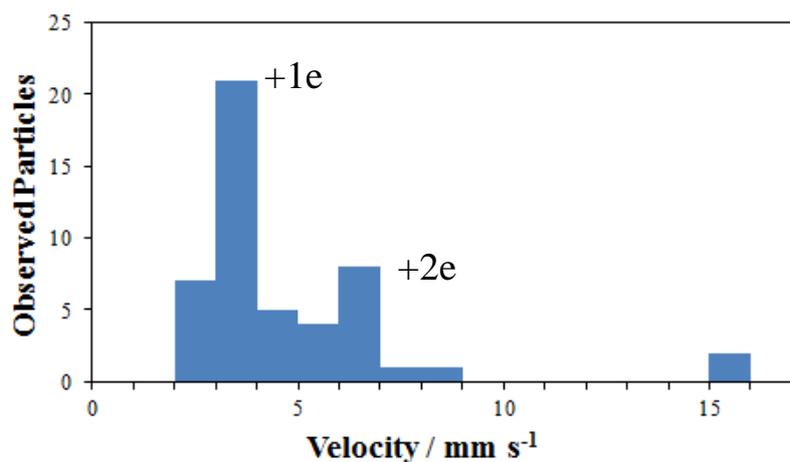


Fig. 2. Distribution of Drift Velocity