

## ナノ粒子の散乱・吸収スペクトルとサイズ効果

(阪大院工) 朝日 剛、宇和田貴之、増原 宏

**[序]** 近年、サイズに依存したナノ粒子の光物性と光学特性に関する研究が基礎と応用の両面から非常に興味をもたれている。大きさ 10nm 以下の無機半導体や金属ナノ結晶で観測される、「量子閉じ込め効果」に基づく吸収特性のサイズ効果はよく知られている現象である。一方、このような量子論的な効果が重要とは考え難い大きなナノ粒子に対しても、吸収スペクトルがサイズに依存して変化することが、金属や有機分子のナノ結晶に対して数多く報告されている。

従来の研究ではコロイド分散液の透過吸収分光データから直接、吸収スペクトルのサイズ効果が議論されてきた。しかしながら、市販の分光光度計を使って得られる吸収スペクトルは正確には消失スペクトルであり、粒子の吸収スペクトルと光散乱スペクトルの和である。すなわち、分散液の吸収スペクトルは必ずしもナノ粒子の吸収スペクトルではない。特に、粒子サイズが数 10nm 以上の時には散乱の効果は無視できず、また散乱の相対的寄与はサイズとともに変化する。そこで本研究では、透過率と光散乱効率をともに測定することにより真の吸収スペクトルを見積もり、そのサイズ効果を検討した。金ナノ粒子や有機ナノ結晶の結果を報告し、我々が最近行っている単一ナノ粒子分光の結果[1,2]とともに、サイズの大きなナノ粒子の吸収、散乱スペクトルとサイズの関係について考察する。

**[実験]** 1cm の角セルにナノ粒子水分散液を入れ、W-ランプからの白色光の透過光および側方散乱光をそれぞれファイバーで分光器に導きスペクトルを測定した。純水を参照セルとし透過率(T)から吸光度を計算した。一方、散乱効率スペクトル(以下散乱スペクトルと略す)測定には、可視域に吸収がないポリスチレンナノ粒子(100nm)の分散液を参照に用いた。参照試料の散乱光強度と透過率から本測定装置における散乱光の検出効率を求め、測定試料の実測の散乱光強度から散乱効率を見積もった。ここで、散乱スペクトル形状には大きな角度依存性はないものと仮定した。試料溶液は吸光度が 0.1 以下となるよう調整した。希薄なナノ粒子分散液の吸光度(A)は、 $A = \log(-T) = \text{ext} Nl = (\text{sca} + \text{abs}) Nl$  で与えられる。ここで、N は粒子濃度、l はセルの光路長、また、 $\text{ext}$ 、 $\text{sca}$ 、 $\text{abs}$  はそれぞれナノ粒子の消失係数、散乱係数、吸収係数を表す。そこで、吸光度から得た消失スペクトルから散乱スペクトル( $\text{sca} N$ )を差し引くことにより、吸収スペクトルを求めた。

**[結果と考察]** (1)金ナノ粒子。平均粒子径 40、60、100、150nm の金ナノ粒子の消失(吸光度)、散乱、吸収の各スペクトルをそれぞれ図1(a)、(b)、(c)に示す。消失スペクトルのピーク波長はサイズの増加とともに 540nm から 680nm まで大きくシフトし、これまでの報告をよく再現した。また、散乱ピーク波長も同様のサイズ依存性を示した。これに対し、吸収ピーク波長は各試料とも 550nm 付近に観測され、吸収スペクトルはサイズには大きく依存しないことが分かった。すなわち、このサイズ領域では散乱損失の寄与が大きく、消失スペクトルのサイズ依存性は散乱スペクトルのサイズ効果を顕著に反映したものであることを示している。例えば、150nm の粒子では消失スペクトルの 680nm のピークはほぼ散乱のみによるものであり、この波長域には吸収ピークは存在しない。一方 40nm の粒子では、散乱の寄与は 10% 以下と小さく、消失スペクトルはほぼ吸収スペクトルと一致する。

金ナノ粒子の可視域の光吸収・散乱応答は表面プラズモン共鳴によるものであり、直径が 10nm 以上の粒子では、その分光特性は Mie 理論によって定量的に説明できることが知られている。例えば、直径 40 ~ 200nm の単一金ナノ粒子の散乱スペクトルが、バルクの金と同じ誘電率を用いた Mie 理論の計算結果と定量的に一致することを我々は既に報告している[1]。また、図1のコロイド分散液の各ス

ベクトルを Mie 理論に基づいて計算した消失、散乱、吸収スペクトルと比較した結果、それらは定量的に一致した。すなわち、上述の簡便な分光計測法を用いて、大きなナノ粒子の“真”の吸収スペクトルを正しく評価できることが示された。

(2) ポリジアセチレンナノ結晶。図 2 (a)、(b) に、再沈殿法 [3] により作製した poly-(1,6-di(N-carbazolyl)-2-4-hexadiyne: polyDCHD) ナノ結晶の消失および吸収スペクトルを示す。波長 650nm 付近の鋭いピーク、は主鎖の 共役電子の光吸収遷移に対応するものである。polyDCHD ナノ結晶では図 2(c) に示すように、消失と吸収の各ピーク波長ともにサイズに対して長波長シフトし、ほぼ同じサイズ依存性を示した。またサイズが 200 nm の大きな粒子でも、消失と吸収のピーク波長はほぼ一致した。一方、散乱ピーク波長も、吸収に比べ長波長に位置するが、同様のサイズ依存性を示した。これらの結果は、既に報告している単一粒子形状・分光測定から明らかにしたサイズ依存性の結果とよく一致している[2]。従って、polyDCHD ナノ結晶ではサイズとともに電子状態が変化し、サイズが小さくなるとポリマー主鎖の 電子系の有効共役長が短くなることが強く示唆された[2,3]。

**[謝辞]** 本研究は CREST-JST の支援のもと行われた。また、polyDCHD ナノ結晶を作製し、提供いただいた東北大学多元研中西研究室に感謝いたします。

**[文献]** 1) T. Asahi, H. Masuhara, *in Single Organic Nanoparticles*, H. Masuhara, et al., Eds., Springer, (2002), pp 94 -108 and T. Itoh et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1667 (2001). 2) V.V. Volkov et al., *J.Phys.Chem., B*, 108 (2004) 7674. 3) H. Katagi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, (1996) L1364.

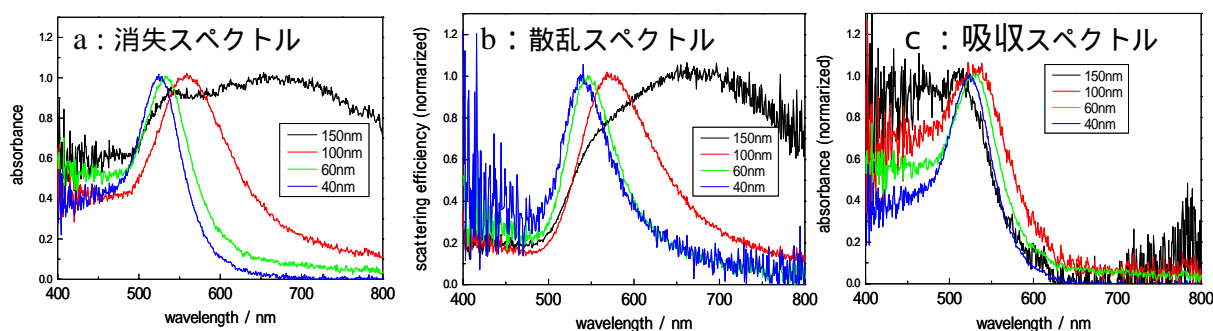


図 1 サイズの異なる (40, 60, 100, 150nm) 金ナノ粒子コロイド分散液の消失 (a) 散乱 (b) 吸収 (c) スペクトル。強度を各ピーク波長で規格

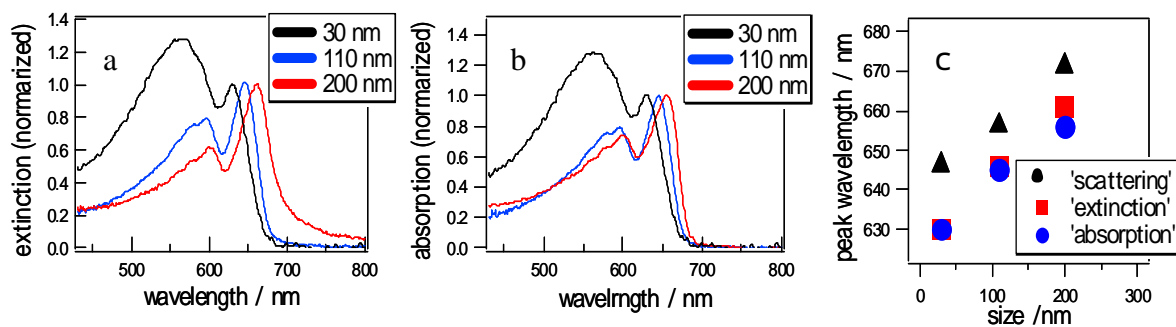


図 2 サイズの異なる (30, 110, 200nm) のポリジアセチレンナノ結晶コロイド分散液の消失 (a) 吸収 (b) スペクトルと消失、吸収、散乱ピーク波長のサイズ依存性。スペクトルは 670nm 付近のピーク強度で規格化。