

水溶液中における半導体性クラスターの集合体形成に伴う発光増大

(北大院環境¹・北大院地球環境²) ○福永 直人¹・七分 勇勝^{1,2}・小西 克明^{1,2}

【緒言】CdS や CdSe に代表されるカドミウムカルコゲニドナノクラスターはナノ粒子と類似した光学的特性を示す。さらにそのサイズの小ささからその光学的性質は無機骨格近傍の化学環境に鋭敏に応答することが期待される。当研究室ではそれらの中でも $\text{Cd}_{10}\text{E}_4(\text{SR})_{12}$ (E = S or Se) クラスターを用いて無機骨格近傍の分子認識的な相互作用を利用した発光応答系の開発を行ってきた¹。最近では無機骨格近傍に疎水場を有する PEG 修飾クラスターを合成し、水中において Bisphenol A (BPA) などの親油性フェノールに対して選択的に発光応答する系の構築を実現した²。その研究の中でゲストの捕捉とは異なった、集合体形成に伴う発光増大が観察された。本研究では単純な PEG で修飾された半導体性クラスターを合成し、疎水性フェノールに対する応答性の検討を行ったところ、集合体形成に伴う発光増大を観察した。

【結果・考察】様々な鎖長 ($n = 3, 4, 5, 6, 7, \sim 7, \sim 17$) の PEG を導入した一連のクラスター ($\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3)_{12}$) を用いて、疎水性フェノールに対する応答性の検討を行った。代表的な例として $n \sim 7$ の PEG 鎖長を有するクラスター水溶液に対して BPA を 1.0 mM 添加したところ、発光強度は 70 % 増大した (Fig. 1a)。またその際に系中の白濁が観察され、集合体形成が示唆された。その評価のために動的光散乱 (DLS) を用いて集合体のサイズを測定したところ、BPA 添加前は約 3 nm であったのに対し、BPA 添加後は 200 nm 程度まで増大した (Fig. 1b)。BPA を添加していった際の発光変化は、ある BPA 濃度を超えると急激に増大することが観察された (Fig. 2)。これらは、ゲストの添加に伴いクラスター同士が集合体を形成することで発光が増大したものであると考えられる。また他の鎖長においても BPA に対する集合体形成に伴う発光応答が観察された。

[1] T. Hiratani, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5943; K. Konishi, T. Hiratani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5191.

[2] K. Konishi, E. Takase, N. Fukunaga, *Langmuir*, **2011**, 27, 1332.

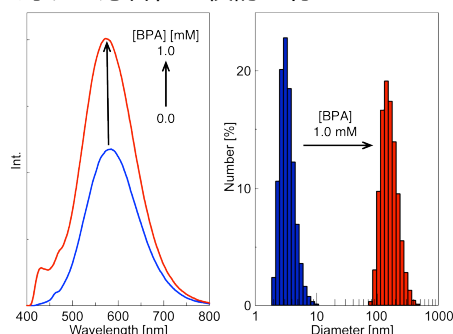


Fig. 1(a) Photoluminescence response of PEG-capped cluster ($n \sim 7$; $\sim 10 \mu\text{M}$) to BPA 1.0 mM and (b) DLS study with BPA in water at 20 °C.

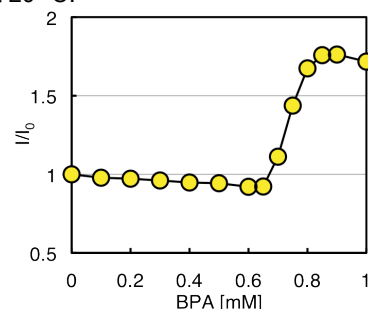


Fig. 2 Photoluminescence response of PEG-capped cluster ($n \sim 7$; $\sim 10 \mu\text{M}$) upon titration of BPA in water at 20 °C.

Photoluminescence enhancement of semiconductor clusters by aggregates formation in aqueous solution

N. FUKUNAGA, Y. SHICHIBU, K. KONISHI (Hokkaido Univ., f-naoto@ees.hokudai.ac.jp)

Semiconductor nanoclusters have attracted attention due to their unique optical properties. Among them, we have been taking notice of small neutral semiconductor clusters " $\text{Cd}_{10}\text{E}_4(\text{SR})_{12}$ " (E = S or Se), and have explored novel functions arising from the molecular events at the interface of inorganic core. Recently, we have shown that clusters having an inner hydrophobic alkyl-chain layer exhibits specific positive photoluminescence (PL) responses to hydrophobic phenols such as bisphenol A (BPA) in aqueous media. In this study, we designed simple PEG-capped clusters having no alkyl-chain layer and found that they also show positive PL responses to hydrophobic phenols. DLS studies showed a notable increase of the hydrodynamic diameter to about 200 nm.