液中分散グラフェンを可視化する トワイライト蛍光顕微鏡のコントラスト機構

Contrast Mechanisms of Dispersed Graphene in Twilight Fluorescence Microscopy

山形大有機材料シス　石川　裕貴、渡辺　優人、°佐野　正人

Yamagata Univ., Yu-uki Ishikawa, Yu-uto Watanabe. °Masahito Sano

E-mail: mass@yz.yamagata-u.ac.jp

酸化グラフェン（GO）や還元酸化グラフェン（rGO）は液体への分散が良好で、大量の分散液が容易に作製できることから、様々な応用分野で前駆体として活用されている。しかしながら、液体に分散した状態でのこれらのグラフェンの評価は難しく、処理後に乾燥した状態とか、他物質と混合した後の状態でのみ評価されてきた。最近、我々は、液体に分散した状態のグラフェンを直接観察することのできるトワイライト蛍光顕微鏡（TwiF）を開発した[１]。既に、液中での形態や動きをリアルタイムで観察することに成功している。ここでは、グラフェンが暗く見えるコントラスト機構について、単純化された理論の構築と実験による検証を行った。

TwiF ではグラフェン分散液に高濃度の蛍光色素を添加し、ガラス基板上に垂らす。励起光をガラス／溶液界面に全反射角近傍に幅を持った角度で入射させる。すると、ガラス表面から定数β_{TIR}で指数関数的に減衰する近接場光と、高濃度色素の吸収のため指数関数的に減衰する定数β_{IFE}の屈折光の両方により色素が励起される。グラフェンが励起光や蛍光を吸収すれば、周りの液体からの発光より光強度が低下し、暗く見える。また、グラフェンへのフェルスター共鳴エネルギー移動（FRET）により色素が消光すると暗く見える。

ガラス表面から距離 d だけ離れた所に漂う、透過率 T の n 層グラフェンを考える。式を単純化するため、以下の近似を導入した。

（１） グラフェンから距離 R 内の色素は FRET により完全に消光され、それより離れた色素は影響されない。

（２） FRET は層数に依存しない。

（３） デクスター電子移動は無視できる。

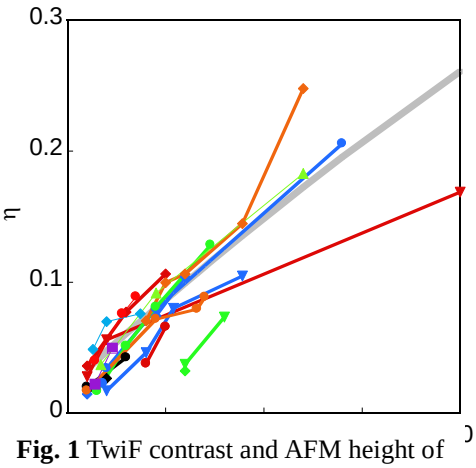


Fig. 1 TwiF contrast and AFM height of identical rGO sheets.

励起光の減衰定数を測定したところ $1/\beta_{TIR}$ ~ 0.25 μm および $1/\beta_{IFE}$ = 1.14 μm を得た。AFM で高さを測定したと同じ n 層 rGO を TwiF で観察した結果、単純化式と良い一致を示し（図１）、R ~ 5 nm であった。これは、低分子色素間の FRET 距離と同程度であり、理論から予測されるグラフェンの消光範囲より随分短く、rGO はあたかも低分子色素集合体のように振る舞っている。今回の研究から、TwiF により、液中に漂うグラフェンの層数や吸光度変化を直接評価できることが示された。

[1] Y. Matsuno, Y. Sato, H. Sato, M. Sano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2425-2431.

© 2019年 応用物理学会