

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

個人研究

2019年度研究成果報告書

研究代表者	所属部局・職	氏名
	理学部・教授	三井 正明 印
研究課題	配位子保護金属クラスターの合金化による発光増強機構の解明	
研究期間	2019年度	
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 959,755円 / (採択金額) 960,000円	

研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

配位子保護金属クラスターはサイズ・組成に応じて物性が大きく変化するため、その物性評価の際には単一組成のクラスターを対象とする必要がある。本研究では、独自に開発・確立した発光計測・解析法を用いることによって、たとえ組成の異なる金属クラスターが動的に共存する系でも、組成毎の光物性・熱力学特性評価を実現することに成功した。具体的には次に記す研究成果を得た。

- ① 1粒子レベルの発光計測を駆使して $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ 合金クラスターの光吸収・発光過程に対する遷移モーメントの大きさ・方向を初めて明らかにした。
- ② 発光解析法を駆使して、結合-解離の動的平衡状態にある $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) クラスターの組成毎の光物理特性・熱力学特性を解明した。

キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[金属クラスター] [発光] [1粒子計測]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

① 1 粒子計測による $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ 合金クラスターの光物理特性の解明

金や銀などの貴金属元素で構成された金属クラスターは、その構成原子数や組成によって可視～近赤外域に発光を示すことが知られており、超微小サイズ (< 2 nm)・低毒性であることからバイオイメージングなどへの応用が期待されている。近年、液相合成された貴金属クラスターの発光性が異種金属元素のドーピング (合金化) によって著しく向上することが見出され注目を集めている。ところが合金化を行った際には、分離困難な異組成の合金クラスターが混在するため、特定組成の合金クラスターの光物性を精密評価した報告例は無い。本研究では、合金化によって発光性が著しく向上することが知られている $[\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ (以後 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ と略記) に着目し、究極的な選別計測法である単一粒子発光計測を行うことで、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ クラスターのみを選択的に検出し、その光吸収・発光過程の遷移双極子モーメントなどの光物理特性を以下のように明らかにした。

$\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ クラスターの合成は次のように行った。まず、 $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ を NaBH_4 で還元することで $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{Cl}$ を得た。次に、 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{Cl}$ と $\text{Ag}(\text{I})\text{-SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ を加熱攪拌することで主生成物が $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ である $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ クラスターを合成した。エレクトロスプレーイオン化質量分析によって $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ クラスター ($x = 6\text{-}13$) に帰属されるピークを確認し、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ が最も生成するよう合成条件を最適化した。1 粒子発光計測では、合金クラスターとポリメタクリル酸メチル (PMMA) の混合溶液を洗浄したカバーガラス上にスピコートし、PMMA 薄膜中に極低密度 (~ 0.02 particle/ μm^2) に分散させた試料基板を作製した。なお、 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}$ ($x \leq 12$) の発光寿命 (数 μs) と発光量子収率 (0.21%) を考慮すると、1 粒子が単位時間当たり放出できる最大光子数が検出限界を下回っているため、これらの合金クラスターは 1 粒子検出されず、発光量子収率が 40% を超える $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ のみが選択的に検出される。 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ の吸収遷移双極子モーメント (μ_{abs}) に関する情報を得るため、励起偏光変調 (EPM) 測定を行った。EPM 測定では、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ の第一吸収帯 (600–700 nm) への励起が可能な波長 640 nm の CW レーザー (直線偏光) を用い、wide-field 照明条件で $\lambda/2$ 板を用いて励起光の偏光面を一定速度で回転させながら、発光イメージを EM-CCD で断続的に検出した。このときのクラスター 1 個 1 個からの発光強度変化 $I(\theta)$ を解析し、変調度 M を決定した。また、発光遷移双極子モーメント (μ_{em}) に関する情報を得るため、焦点距離から 1 μm ほどデフォーカスした条件でイメージング (DFI) 測定を行った。

単一 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ クラスターの EPM 測定・解析結果から、単一の μ_{abs} を持つ有機色素と類似した M が 1 に近い値が主に観測され、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ の第 1 吸収帯が単一の μ_{abs} に由来する電子遷移であることが分かった。そこで $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ の量子化学計算を行ったところ、第 1 吸収帯を構成する $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_{1,2,3}$ 遷移は全てクラスターの長軸方向に μ_{abs} トがあり、上記の結果と良く対応することが分かった。また、 μ_{abs} の大きさを吸収スペクトルから見積もったところ、貴金属クラスターとしては非常に大きな $\mu_{\text{abs}} = 2.4 \text{ D}$ という値を得られた。次に $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}$ クラスター 1 粒子毎のデフォーカス発光イメージを観測したところ、全てのクラスターがダブルローブ型のイメージパターンを示し、発光遷移も単一の μ_{em} を持つことが明らかとなった。また、デフォーカスイメージの発光強度は、励起光の偏光方向と吸収遷移モーメントの向きは平行になったときに最大になり、 μ_{em} は μ_{abs} と同一方向、すなわち長軸方向にあることが明らかとなった。さらに、 μ_{em} の大きさを自然放射寿命から算出したところ、 $\mu_{\text{em}} = 0.48 \text{ D}$ と μ_{abs} よりも 1/5 程度小さいことが分かった。この事実は、発光過程では構造緩和によって状態密度の小さいバンド端 (ポテンシャルの底) から発光していることに起因していると考えられる。現在、以上の成果を国際学術誌に投稿するための準備を進めている。

研究成果の概要 (つづき)

② 発光解析に基づく銀クラスター組成毎の光物理特性・熱力学特性の解明

配位子保護金属クラスターはその組成に依存して物性が変化するため、その物性評価には単一組成のクラスターを対象とする必要がある。しかし最近、金属クラスターは溶液中にてクラスター間で金属原子や配位子が交換する平衡反応の存在が見出されている。そのため精密合成されたクラスターにおいて見かけ上は単一組成でも、溶液中ではその組成を維持していない可能性がある。このことは、溶液中の金属クラスターの物性を評価する際には、このような動的平衡の影響を考慮して行う必要があることを示している。そこで本研究では、TPP (triphenylphosphine) 配位子の逐次的な結合-解離平衡が定性的に示唆されている $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ (BDT = 1,3-benzenedithiolate) クラスターに着目し、独自に確立した発光解析を駆使することで、TPP 配位子数の異なるクラスターの光物理特性と熱力学特性を評価する手法を以下のように確立させた。

多数の報告がある $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の合成法の一部に変更を加え、TPP 非存在下で $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ を精密合成することに成功した。得られた $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ の DMF (*N,N*-dimethylformamide) 溶液に任意量の TPP を添加し、得られた溶液の発光減衰曲線と発光量子収率を測定した。発光減衰曲線は単一もしくは多重指数関数でフィットし、TPP 配位数の異なる $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ の発光寿命 τ_x ($x = 1-4$) と発光強度 (A_x) を評価した。また、検出された発光光子数と実測の発光量子収率 (Φ) の関係からフィット関数を導出し、各成分の発光量子収率 Φ_x ($x = 1-4$) を評価した。これらの得られた光物理定数を用いて各組成の溶液中での相対割合 R_x ($x = 0-4$) を算出し、平衡を仮定した相対割合のシミュレーションにより各成分間での平衡反応における平衡定数を決定した。

$\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ に TPP を徐々に添加していった際の発光減衰曲線の変化を調べた。その結果、TPP 無添加では $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ に起因する単一の発光寿命 68.6 ns が得られ、TPP を添加していくと長寿命発光成分が増加し、多重指数関数で表される減衰曲線が観測された。さらに大過剰の TPP を添加すると 1077.6 ns の単一指数減衰が観測された。発光減衰の解析により得られた 5 つの発光寿命を、TPP 配位数が異なるクラスター $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) の発光寿命 (τ_{0-4}) に帰属した。また導出したフィット関数を用いて溶液の Φ を解析した結果、各成分の Φ_{0-4} を得ることに成功した。これら二つの光物理定数から算出した各クラスターの輻射速度定数 k_r および無輻射速度定数 k_{nr} を評価した結果、TPP の配位は $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ の内部転換を抑える働きのみを有し、クラスターそのものの発光性を向上させる働きはないことが明らかになった。

次に得られた各成分の光物理定数と各溶液の発光減衰から得られた A_x の値を用いて、溶液中に存在する各成分の R_{0-4} を求めた。得られたプロットと逐次平衡を仮定したシミュレーションを用いて、平衡定数 K_{1-4} を決定した。この値がクラスターに与える影響をより詳細に評価するため、これまで多数の報告がある $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の組成を有するクラスターに対し、様々なクラスター濃度における発光減衰曲線を評価した。同様な方法により溶液中に存在する平衡によって生じた各成分の R_{0-4} を算出したところ、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ は溶液中ではその組成を維持することができなく、ほとんどのクラスターは TPP が解離してしまっていることが明らかになった。

以上の結果は、平衡を伴う金属クラスターの物性評価では、その影響を考慮して行うことが重要であり、その方策として本研究で確立した発光解析に基づくアプローチが非常に有効であることを示している。本研究の成果は、アメリカ化学会の *J. Phys. Chem. C* 誌に最近受理され、掲載された (*J. Phys. Chem. C* 124, 5880-5886 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11928)。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)

③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)

④ その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

【雑誌論文】

- 1) Masaaki Mitsui, Yasushi Takakura, Yoshiki Niihori, Masashi Nakamoto, Yutaka Fujiwara, Kenji Kobayashi, Excited-State Symmetry Breaking of a Symmetrical Donor-p-Donor Quadrupolar Molecule at a Polymer/Glass Interface, *J. Phys. Chem. C* 123, 2019, 14564–14572.
- 2) Yoshiki Niihori, Naoya Takahashi, Masaaki Mitsui, Photophysical and Thermodynamic Properties of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) Clusters in Secondary Ligand Binding-Dissociation Equilibria Unraveled by Photoluminescence Analysis, *J. Phys. Chem. C* 124, 2020, 5880–5886.

【その他】

・学会発表

- 1) 高橋直也、新堀佳紀、三井正明、“発光解析に基づく Ag_{29} クラスターの配位子結合-解離反応における平衡定数の決定”、ナノ学会第17回大会、2019年5月9日～11日、かごしま県民交流センター(鹿児島市)
- 2) 新堀佳紀、高橋直也、三井正明、“発光解析を用いた金属クラスターの平衡状態の評価”、2019年光化学討論会、2019年9月10日～12日、名古屋大学(名古屋市)
- 3) 加藤望根、豊島勇斗、小林健二、三井正明、“有機微結晶における三重項-三重項消滅アップコンバージョンの発光イメージング解析”、2019年光化学討論会、2019年9月10日～12日、名古屋大学(名古屋市)
- 4) 本多秀伍、新堀佳紀、三井正明、“単一粒子発光分光による CsPbBr_3 ナノ結晶の励起子緩和に対する酸素の影響の解明”、2019年光化学討論会、2019年9月10日～12日、名古屋大学(名古屋市)
- 5) 小林有希、吉波拓巳、新堀佳紀、小林健二、三井正明、“ペリレンジイミド配位子で修飾した金属クラスターの精密合成と光物性評価”、2019年光化学討論会、2019年9月10日～12日、名古屋大学(名古屋市)
- 6) 新堀佳紀、高橋直也、三井正明、“発光解析に基づく配位子保護金属クラスターの平衡状態評価法の確立”、第13回分子科学討論会、2019年9月17日～20日、名古屋大学(名古屋市)
- 7) 三井正明、高倉泰、平田和也、新堀佳紀、藤原寛、小林健二、“励起状態における対称性の破れの1分子蛍光分光イメージング”、第13回分子科学討論会、2019年9月17日～20日、名古屋大学(名古屋市)
- 8) 高橋直也、根岸万悠、新堀佳紀、三井正明、“発光解析を用いた Ag_{29} クラスター配位子の結合-解離平衡における平衡定数の決定”、第13回分子科学討論会、2019年9月17日～20日、名古屋大学(名古屋市)