

Ag₁₃Au₁₂合金クラスターの単一粒子発光分光

立教大院理¹

○小林有希, 新堀佳紀, 三井正明¹

The single-particle photoluminescent microscopy of Ag₁₃Au₁₂ alloy nanoclusters

○Yuki Kobayashi, Yoshiki Niihori, Masaaki Mitsui

¹ Graduate School of Science, Rikkyo University, Japan

【Abstract】 Lower polarity gold-silver alloy clusters [Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₈H₁₇)₅Cl₂]²⁺ (Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇)) were synthesized by changing the ligands of previously reported alloy clusters in order to perform photoluminescence (PL) microscopic measurements. Even if the ligand was changed, there was almost no influence on the optical property value of Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇). By decreasing the polarity of the alloy cluster, the dispersibility in the polymer matrix was improved, and the application of photoluminescence microscopic measurement became possible. PL properties of Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇) in polymer matrix was investigated by the single-particle photoluminescent microscopy. Photoblinking and one-step photobleaching were observed for each bright spot in PL images, ensuring the observation of photoluminescence from single-cluster.

【序】 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、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、このような金属クラスターを合金化することによって、クラスターの発光効率が劇的に向上することが見出され、注目を集めている[1]。しかしながら、合成時に様々なドーパ原子数（組成）を持つ合金クラスターの混合物が生成するため、得られる光物性値は異組成クラスターのアンサンブル平均となっており、組成毎の光物性を評価することができていない。そこで、本研究では既報の合金クラスター[Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₂H₄Ph)₅Cl₂]²⁺（以下Ag_xAu_{25-x}(SC₂H₄Ph)）に着目し、アンサンブル平均を排除した単一粒子レベルでの光物性評価を試みた。単一粒子計測を行うには、クラスターを高分子膜などのマトリクス中に極低密度（≪1 particle/μm²）に分散させる必要があるが、Ag_xAu_{25-x}(SC₂H₄Ph)は凝集を起こしやすく、分散性が悪かったため、配位子を変更することによる分散性の向上を試み検討したうえで単一粒子発光分光計測を試みた。

【実験】 既報1を参考にしてクラスターの合成を行った。まず、エタノールを溶媒としてHAuCl₄にPPh₃を加えて攪拌することでAu(PPh₃)Clを得た。この溶液にNaBH₄を加えて2時間攪拌することで[Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]Clを合成した。次に、45°Cのエタノール中で[Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]ClとAg(I)-SC₈H₁₇を9時間攪拌することで、合金クラスター[Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₈H₁₇)₅Cl₂]²⁺（以下、Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇))を合成した。生成物はエレクトロスプレーイオン化（ESI）質量分析により評価した。合成した合金クラスタ

一に対して、溶液中における吸収・発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率の測定を行った。また、合金クラスターを透明性が高いガラス状ポリマーであるZeonex薄膜中に低密度に分散させた試料基板を作製した。ピコ秒パルスレーザー光（波長 478 nm、繰り返し周波数：1 MHz）を回折限界まで集光し、試料基板上を走査することで発光イメージを取得し、合金クラスターの分散性を確認した。イメージ中の任意の輝点にレーザー光を照射し続け、室温・減圧条件下で発光スペクトル、発光強度、光子相関の並列測定を行った。

【結果・考察】合金クラスターの正イオンモードにおけるESI-質量スペクトルをFigure 1に示す。スペクトル中には、 $[\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ($x \leq 13$) に帰属されるピークが観測され、目的物が合成されていることが確認された。Table 1にアンサンブル測定から得られた生成物の発光特性を示す。配位子を $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ から SC_8H_{17} へ変更することで、合金クラスターの疎水性を向上させても光物性値に影響はほとんどないことが分かった。また、Figure 2にZeonex ($\epsilon_s=2.3$) 薄膜中の合金クラスターの発光イメージの一例を示す。 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ は大きな輝点が多数観測されたのに対し、 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ は小さな輝点が観測できた。発光イメージ中の任意の輝点にレーザーを照射したところ、アンサンブル測定で得られた発光スペクトルと類似した発光スペクトルが観測された。 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ は $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 以外の組成のクラスターは発光強度が高くはないことが報告されている[1]。従って発光イメージ中の輝点は $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SR})$ であることが示唆される。また、発光イメージの各輝点における発光強度の時間変化を追跡したところ $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ においては多段階の光退色が観測され、このことはクラスターが凝集していることを示唆している。一方、 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ では一段階の光退色と発光ブリンキングが観測され、このことは単一分子からの発光が観測できていることを示している。以上のように配位子を変更することで、マトリクス中に低密度に分散させることが可能になった。このように、複数の組成の合金クラスターからなる系に対して単一粒子条件での分光を行うことで、アンサンブル平均を排除することが可能となり、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ の組成を有するクラスターの評価を行うことが可能になった。

Table 1. Photoluminescence properties of $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})$

cluster	$\lambda^a_{\text{peak}}/\text{nm}$	$\lambda^c_{\text{max}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$	Φ_{ph}
$\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$	372, 427, 642	701	5.1	0.41
$\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$	370, 427, 638	701	5.1	0.41

【参考文献】 [1] S. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2376-2380.

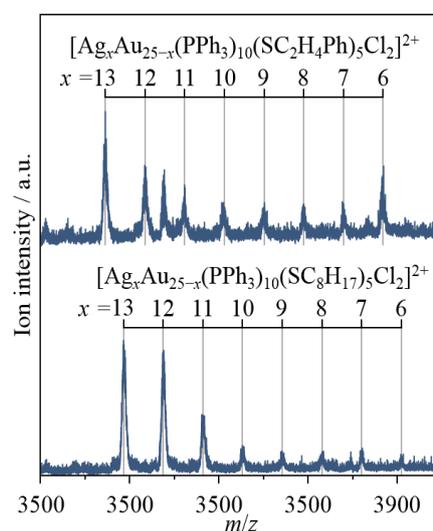


Figure 1. ESI-Mass spectra of $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_2^{2+}$ (SR , $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$, and C_8H_{17}).

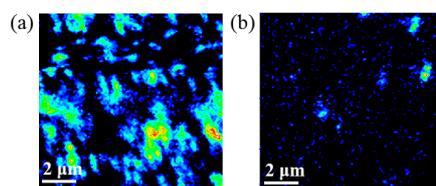


Figure 2. PL image of $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SR})$ (a) $\text{R} = \text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$, and (b) $\text{R} = \text{SC}_8\text{H}_{17}$