

ナノイオンキャリアに担持させた異種金属錯体間のエネルギー伝達ダイナミクス

山元颯太^A、埤本真友華^B、伊藤亮孝^B、小澄大輔^C

熊本大学自然科学教育部^A、高知工科大学大学院工学研究科^B、熊本大学パルスパワー科学研究所^C

H. Yamamoto^A, M. Taomoto^B, A. Ito^B, D. Kosumi^C

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University^A

Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology^B

Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University^C

In this study, we investigated excited energy transfer (EET) dynamics between $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ codoped in ionic nanospheres by picosecond time-resolved luminescence spectroscopy based on a time-correlated single photon counting. The luminescence from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was greatly quenched with an increase in the $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ content in the nanosphere, suggesting an energy transfer from the $^3\text{MLCT}$ excited state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ to the $^3\text{MLCT}$ excited state of $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$. The component with a time constant of 14 ns appeared in the luminescence decay kinetics of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (intrinsic triplet lifetime of $\sim 1 \mu\text{s}$) by doping $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Then, the emission from $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ rises with the same time constant. On a basis of the observations, the energy transfer rate and efficiency were determined to be $(14 \text{ ns})^{-1}$ and 83%, respectively, in ionic nanospheres containing 100 nmol/mg of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

1.はじめに 次世代エネルギー生産システムとして注目されている人工光合成とは、天然の光合成を模倣し、太陽エネルギーを利用して水から燃料電池の元となる水素などを創出するシステムである。分子間の電子・エネルギー伝達過程は、これまで長くに渡り研究され¹、人工光合成システムの高効率化に必要な素過程である。例えば、酸素発生型光合成反応では、アンテナ系で獲得した光エネルギーを電子伝達系反応中心へ伝達することにより、水分解可能な酸化還元電位を獲得している。弱く相互作用する2分子間のエネルギー伝達速度はフェルスターの速度式で記述され、2分子間の距離に依存し²、分子が高密度に集積することでエネルギー伝達

速度が向上する。分子の高密度集積化としては、分子性結晶、薄膜及びタンパク質、セルロースを用いる手法がある。光学デバイス等への応用を考慮すると、分子本来の持つ物性が保持され、なおかつ試料の透過性も確保されているほうが望ましい。そのため、薄膜及び結晶のように広範囲かつ均一に高密度化するのではなく、局所空間で分子を集積する

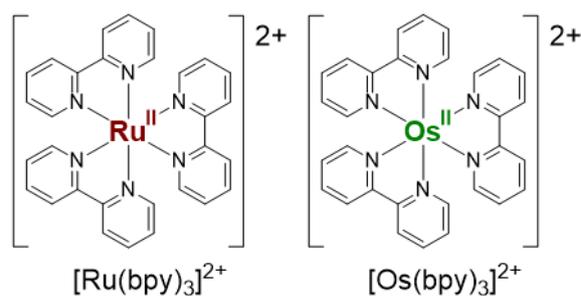


図 1: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の化学構造式。

手法が求められる。例えば、植物などが行う光合成では、タンパク質が作り出す 10 ナノメートル程度の局所空間に、5、60 程度の色素分子が集積化することにより、超効率的な光捕集・エネルギー伝達・電荷分離を行っている³。局所的な分子集積を行う手法では、界面活性剤、金属ナノ粒子、多孔子シリカ等がこれまで用いられてきた⁴⁻⁷。

本研究では、分子密度に依存した分子間エネルギー伝達ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。エネルギー伝達を行うドナー・アクセプター分子として 2 つの金属錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) を用い (図 1)、これらをイオン性微小球体(ナノイオンキャリア)に担持させることで 100 nm 程度の局所空間に集積した。図 2 に金属錯体を共担持させたナノイオンキャリアの模式図を示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の混合濃度比が異なる複数の試料において、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 励起後のダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光により観測した。

2. 実験

2.1 試料 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は光励起によりそれぞれの中心金属であるルテニウム(II)とオスミウム(II)イオンに存在する d 電子が、配位子である 2,2'-ビピリジンへと電荷

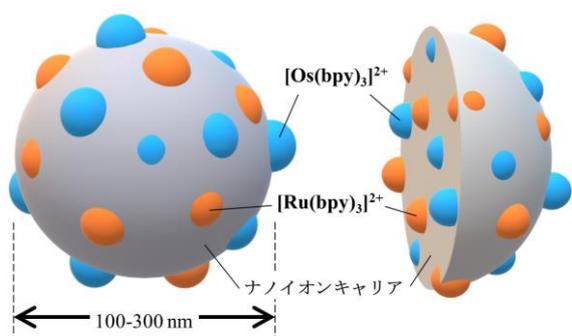


図 2: ナノイオンキャリアに担持された金属錯体分子の模式図(左)とその内部(右) (Ru100Os100 の場合)。

移動 (MLCT) し、一重項励起状態 ($^1\text{MLCT}$) となる。その後、ほぼ定量的な項間交差 (ISC) により低エネルギー的な三重項励起状態 ($^3\text{MLCT}$) へと瞬時に遷移する。 $^3\text{MLCT}$ から一重項性の基底状態 S_0 への電子遷移はスピン禁制であることから $^3\text{MLCT}$ は長寿命であり、これらの錯体やその誘導体はエネルギー伝達媒体に適していると考えられている。また、これらの錯体は可視光領域に広い吸収波長をもつことから、光捕集アンテナとしても注目を集めている。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^1\text{MLCT}$ 遷移に帰属される吸収極大波長はそれぞれ 450 nm と 480 nm であり、三重項状態からの発光は 620 nm と 750 nm に極大を持つ⁸⁻⁹。図 3 に金属錯体の遷移モデルを示す。

ナノイオンキャリアの調製 ポリスチレンスルホン酸 (2.5 mmol) とジビニルベンゼン (meta/para=1/5, 2.7 mmol)、表面保護剤としてポリエチレングリコールメタクリレート (~0.14 mmol)、重合開始剤として過硫酸アンモニウム (0.065 mmol) を水/エタノール=9.7 mL/22 mL 混合液に加え、アルゴン雰囲気において 72°C で 17 時間加熱・攪拌した。その後、分画分子量 50,000 Da の再生セルロース透析チューブと水を用いて 3 日間で計 5 回透析し、ナノイオンキャリアの水分散液 (9.0 mg/mL) を得た。動的光散乱法により、ナノ

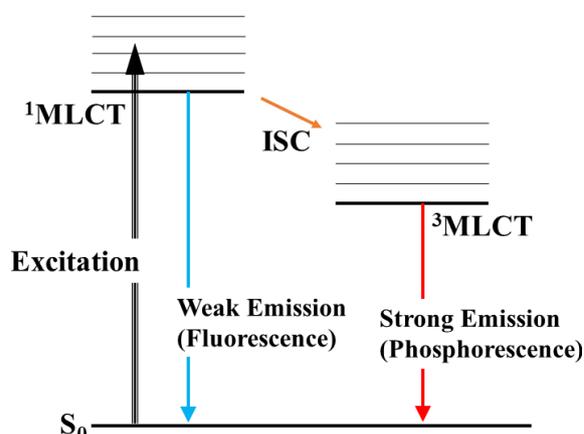


図 3: 金属錯体の遷移モデル。

イオンキャリアの平均粒径を約 180 nm と決定した。

金属錯体担持ナノイオンキャリアの調製

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の塩化物塩 50 nmol/L の水溶液をそれぞれ調製した。これらの溶液を任意の体積比にて混合・希釈してナノイオンキャリアの水分散液を 1 mL 加え 5~8 日間攪拌した。その後、分画分子量 50,000 Da の再生セルロース透析チューブと水を用いて計 1~4 回透析を行い、混合濃度比の異なる金属錯体担持ナノイオンキャリアの水分散液を得た。以下、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をそれぞれ 100 nmol/mg、[xx] nmol/mg ([xx]=5~100) ナノイオンキャリアに共担持させた水分散液試料を Ru100Os[xx] と表記する。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のみ担持させた試料を Ru100 とする。

2.2 ピコ秒時間分解発光分光 試料の励起状態ダイナミクスを観測するため、時間相関単一光子計数法 (Time-Correlated Single Photon Counting : TCSPC) を用いた発光寿命測定を行った。光源としてチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics) の出力光を光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra-Physics) により波長変換し、繰り返し周波数 1 kHz、中心波長 450 nm、パルス幅 100 fs の光パルスを得た。光源からの光を試

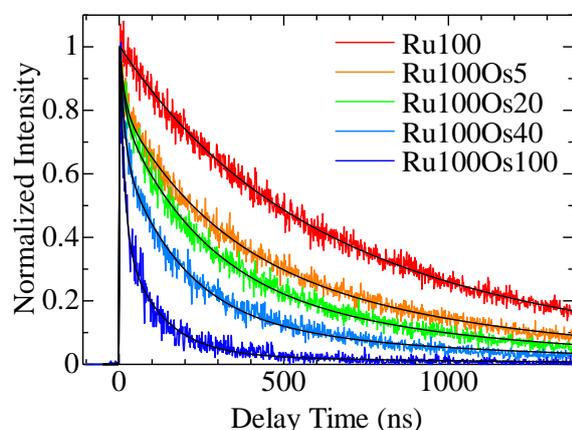


図 4: 各試料における発光の時間依存性。励起波長は 450 nm、検出波長は 620 nm。

料前で二つに分け、片方の光を高速フォトダイオードで検出することで同期信号とし、もう一方を試料に照射した。試料からの発光信号は、分光器を通したのちシングルフォトンアバランシェダイオード (PD-050-CTD, MPD) で検出した。同期信号と発光信号はそれぞれ TCSPC モジュール (SPC-130EM, Becker&Hickel) に取り込み、各遅延時間における光子数ヒストグラムを得ることで発光寿命の測定を行った。

3. 結果と考察

図 4 に金属錯体を共担持した試料の発光減衰曲線を示す。励起波長は 450 nm、検出波長は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の発光が最も強い 620 nm で測定を行った。それぞれの減衰曲線の比較から、 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の濃度が高くなるに従い、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 由来の発光減衰が速くなることわかる。得られた発光の時間依存性に対して、指数関数による信号の立ち上がり及び減衰にガウス関数を仮定した装置関数をコンボリューションした関数を用いてフィッティングを行った。解析により発光減衰曲線には 3 つの減衰成分が含まれ、14 ns、113~400 ns、1 μ s の時定数が得られた。そのうち 1 μ s の時定数を持つ減衰成分は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 本来の $^3\text{MLCT}$ 寿命と一致する⁸。1 μ s の時定数の振幅は $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の濃度上昇に伴い減少

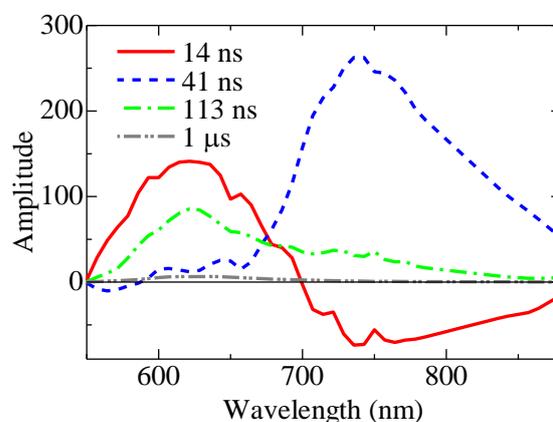


図 5: Ru100Os100 における、各時定数成分の振幅。

しているのに対して、14 ns の速い成分は増加した。

Ru100Os100 について、550~880 nm の波長域で時間分解発光測定を行い、得られたデータに対してグローバル解析を行った結果を図 5 に示す。620 nm 検出の発光時間依存性から決定された 3 つの時定数と 750 nm にピークを持つ 41 ns の時定数の 4 成分で解析を行った。41 ns の成分は、620 nm 検出の減衰曲線にはほとんど含まれないのに対して、 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 由来の発光ピークである 750 nm で極大をとることから $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 寿命と帰属される⁹。113 ns の時定数成分に関しては 1 μs と同様、620 nm でピークを持つことから、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に由来すると考えられる。また、14 ns の時定数成分は 620 nm 検出では減衰成分を示し、750 nm 検出では振幅が負になることから、 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 発光の立ち上がり成分である。したがって、14 (ns)⁻¹ の速度で $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ から $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ へエネルギーが伝達されていることを示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 本来の 1 μs という寿命が、 $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の混入により 14 ns に減少したことから、エネルギー伝達効率はほぼ 100 % であると考えられる

4.まとめ 本研究では、エネルギー伝達ダイナミクスの分子密度依存性を調べるため、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が共担持しているナノイオンキャリアのピコ秒時間分解発光分光を行った。アクセプター分子である

$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 濃度上昇に伴い、エネルギー伝達効率も上昇し、Ru100Os100 試料では $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ から $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ への高効率な励起三重項状態間エネルギー伝達を確認された。

参考文献

- [1] M. Miyaji, Kitamoto, K., Ozawa, H. and Sakai, K., *Eur. J. Ino. Chem.* **2017**, 1237-1244, (2017).
- [2] T. Förster, *Ann. Phys* **437**, 55-75, (1948).
- [3] T. Polivka and Sundstrom, V., *Chem. Rev.* **104**, 2021-71, (2004).
- [4] S. T. Smiley, Reers, M., Mottola-Hartshorn, C., Lin, M., Chen, A., Smith, T. W., Steele, G. D. and Chen, L. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88**, 3671-3675, (1991).
- [5] Y. Amao, Maki, Y. and Fuchino, Y., *J. Phys. Chem. C* **113**, 16811-16815, (2009).
- [6] M. Gabriela Lagorio, Roman, E. S., Zeug, A., Zimmermann, J. and Roder, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1524-1529, (2001).
- [7] E. Dulkeith, Morteani, A. C., Niedereichholz, T., Klar, T. A., Feldmann, J., Levi, S. A., van Veggel, F. C. J. M., Reinhoudt, D. N., Möller, M. and Gittins, D. I., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 203002, (2002).
- [8] D. W. Thompson, Ito, A. and Meyer, T. J., *Pure Appl. Chem.* **85**, 1257-1305, (2013).
- [9] A. Ito, Knight, T. E., Stewart, D. J., Brennaman, M. K. and Meyer, T. J., *J. Phys. Chem. A* **118**, 10326-10332, (2014).