

医療イメージング材料開発に新指針 金ナノクラスタの発光特性を自在に設計

【研究成果のポイント】

- ◆ 医療用途での応用が期待される「金ナノクラスター※1」について、表面を覆う配位子※2 との相互作用を利用して、発光特性を制御できることを明らかにした
- ◆ 金ナノクラスターはエネルギー的に近接した複数の励起状態※3 を形成し、特異な発光挙動を示すが、励起状態を意図的に設計し、発光特性を制御する指針は確立されていない
- ◆ 将来的に、特異な発光特性を生かし、生体内を高精度に観察するためのイメージング材料や、温度・酸素など環境応答性を活かしたセンシング材料設計への応用が期待される

❖ 概要

大阪大学産業科学研究所の縄田拓己さん(大学院理学研究科博士後期課程)、坂本雅典教授、京都大学福井謙一記念研究センターの大田航特定助教、佐藤徹教授らの研究グループは、金ナノクラスタの表面を覆う配位子との相互作用を利用することで、その発光特性が制御可能であることを見出しました。

金ナノクラスターは、数個から数百個ほどの金原子が集まった、非常に小さな粒子です。生体への負担が小さく、体の組織を通り抜けやすい「近赤外光」を出して光ることから、体内を観察する際の目印(生体プローブ)への応用が期待されています。

また、金ナノクラスターは、エネルギー的に近接した

複数の励起状態を形成し、それに起因した特異な発光挙動が見られます。しかし、これらの励起状態を意図的に設計し、発光特性を制御するための指針はこれまで確立されていませんでした。

本研究では、金原子 36 個(Au_{36})からなる同じ構造の金ナノクラスターを用意し、電子の性質が異なる 3 種類の配位子を導入することで、それぞれ異なる発光状態が形成され、発光特性が変化することを見出しました。理論計算により、この発光特性の違いが配位子と金ナノクラスタのエネルギー状態の関係に起因することを明らかにしました(図1)。

本研究の成果は、配位子を利用して、金ナノクラスター本体の構造を変えることなく、その発光特性を意図的に設計できる可能性を示すものです。将来的に、特異的な発光特性を利用し、生体内を観察するためのイメージング材料や、温度・酸素など環境応答性を活かしたセンシング材料の設計に新たな道を拓く成果といえます。

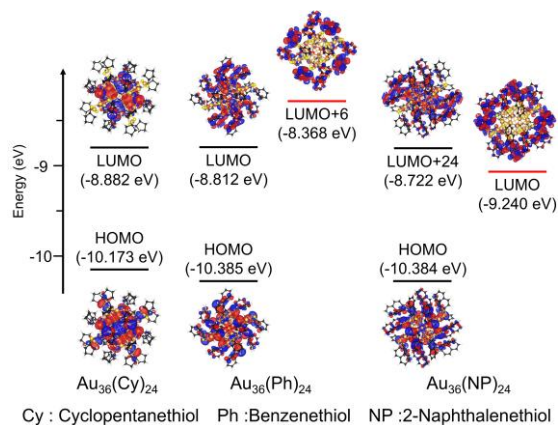


図1. 理論計算された各 $Au_{36}(SR)_{24}$ クラスタのエネルギー準位図
Cy : Cyclopentanethiol Ph : Benzenethiol NP : 2-Naphthalenethiol

本研究成果は、米国科学誌『The Journal of Physical Chemistry C』に、6月4日(現地時間)に公開されました。

【縄田さんのコメント】

金ナノクラスターは、金原子と有機配位子からなる有機―無機ハイブリッド材料です。金ナノクラスターの発光特性を制御するためには、金核の核数と構造のみならず、配位子の特性を積極的に活用する必要があります。本研究では、配位子の軌道準位が金ナノクラスターの発光特性を決定するうえで重要な役割を担うことを示しました。配位子は金核に比べて柔軟に設計・変更できるため、配位子によって金ナノクラスターの物性を制御することができれば、これまで以上に金ナノクラスターの可能性を広げることができると考えています。

❖ 研究の背景

金ナノクラスターは、数個から数百個程度の金原子が集まった、非常に小さな粒子です。私たちが普段目にする金属の「金」と同じ金原子からできていますが、その小ささゆえに性質が異なり、光を吸収して発光することがあります。また、毒性が低く、優れた生体適合性と近赤外発光特性を有することから、生体内の対象を光で検出するための目印(生体プローブ)への応用が期待されています。

また、金ナノクラスターは、エネルギー的に近接した複数の励起状態の形成に起因して、熱活性化遅延蛍光(TADF)^{※4}や多重発光^{※5}といった特異な発光挙動がしばしば観測されます。しかし、これらを意図的に発現・制御するための設計指針は確立されておらず、これまでは偶発的に現れた発光特性を評価するにとどまっていました。

❖ 研究の内容

研究グループは、金ナノクラスターの周りを取り囲む有機分子(配位子)に着目し、配位子が持つ励起状態を金ナノクラスターの持つ励起状態と適切に近づけることで発光特性を大きく変調可能であることを見出しました。

同じ核数・構造を持つ Au₃₆ クラスターに対して 3 種類の異なる配位子を導入し、発光測定、理論計算、および光照射後の状態変化を追跡する時間分解分光測定を組み合わせ解析しました。

その結果、配位子の種類によって発光の仕組みが異なることが明らかになりました。特に、2-ナフタレンチオール配位子で保護した Au₃₆ クラスターにおいて、配位子が新たな発光状態を形成することで、3成分の発光寿命が観測されました。この結果は、配位子の分子設計によって多重発光特性を意図的に制御可能であることを示しています。

❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

本研究により、配位子を利用して金ナノクラスターの発光特性を意図的に形成できることが明らかになりました。TADF 特性や多重発光特性を有する金ナノクラスターは、高感度センシングや生体イメージングへの応用が期待されており、これらの発光特性を配位子の分子設計によって自在に発現・制御するための新たな指針を提供する成果といえます。本成果は、高機能な発光材料や光センシング材料の開発を加速し、金ナノクラスターの応用範囲のさらなる拡大につながることを期待されます。

❖ 特記事項

本研究成果は、2026年6月4日(現地時間)に米国科学誌『The Journal of Physical Chemistry C』(オンライン)に掲載されました。

タイトル:“Orbitals of Molecular Ligands Control the Luminescent Excited States of Gold Clusters”

著者名:Takumi Nawata, Wataru Ota, Tohru Sato, Masanori Sakamoto

DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6c02745>

❖ 謝辞

本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業(研究活動スタート支援:JP24K23082、基盤研究(A):JP21H04638)、科学技術振興機構 創発的研究支援事業(PMJFR201M)の支援を受けて実施されました。また、本研究で用いた数値計算は、京都大学 学術情報メディアセンター(ACCMS)のスーパーコンピュータシステムを利用して行われました。ここに関係各位のご支援とご協力に深く感謝申し上げます。

❖ 用語説明

※1 金ナノクラスター

金原子が数個から数百個集まってできた1、2ナノメートル(ナノは1メートルの10億分の1)ほどの超微小な粒子。分子とナノ粒子の中間的な電子構造を示し、その軌道準位は離散的でありながら一部に擬縮退状態(エネルギーが非常に近い複数の状態)を形成する。光を吸収して発光し、近赤外光を出して光るほか、長寿命発光、多重発光、環境応答性(周囲の環境によって光り方が変わる)、といった特徴的な発光特性を示す。

※2 配位子

金ナノクラスターの表面に結合して構造を安定化する分子。保護膜のような役割を果たすだけでなく、発光特性にも影響を与える。

※3 励起状態

原子や分子がエネルギーを受け取り、電子が普段いる場所よりも高いエネルギーの状態にあること。励起状態は一時的な状態で、電子が元の状態に戻るときに光を放つことがある。

※4 熱活性化遅延蛍光(TADF)

TADFはThermally Activated Delayed Fluorescenceの略。電子において、一重項励起状態(発光しやすい状態)と三重項励起状態(発光しにくい状態)のエネルギー差が小さい場合に生じる発光現象。三重項励起状態に存在する励起子が熱エネルギーによって再び一重項励起状態へ移ることにより通常の蛍光発光よりも寿命の長い蛍光発光が観測される。

※5 多重発光

1つの材料から、複数の波長や寿命を持つ光が現れる発光現象。

❖ 参考 URL

坂本雅典 教授 研究者総覧

<https://rd.iai.osaka-u.ac.jp/ja/2985820aa923a6f9.html>