

近赤外発光を示す金属クラスターガラスの創製

大阪公立大学 大学院大学理学研究科化学専攻 中嶋琢也

Development of Metal Nanocluster Glasses with Near-Infrared Photoluminescence Activity

Takuya Nakashima

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University

750nm より長波長の近赤外発光を示す銀クラスターの開発と発光メカニズムの解明を行った。発光性の銀₂₉クラスターは、自己組織的に-3価の負イオン種として形成され、通常、670nm をピークとした赤色発光を示す。本研究では、銀₂₉クラスターがピリジン中において、銀イオンを対イオンとすることで770nm をピークとする近赤外発光を与え、また、発光量子収率が40%へ増強することを見出した。温度変化発光スペクトル測定ならびに過渡吸収測定の結果、励起状態において、対イオンの銀イオンとクラスター間で相互作用することで、励起状態の安定化が起こり、発光の近赤外化と増強が起こる機構を提案した。また、鏡像体分離したキラルな銀₂₉クラスターにより、近赤外における円偏光発光(CPL)を実現した。さらに、銀イオンだけでなく、種々のアルカリ金属を対イオンとすることで、銀₂₉クラスターを位置特異的に架橋した集積構造の構築に成功した。

Silver clusters with near-infrared (NIR) photoluminescence activity over 750 nm were developed. Trianionic Ag₂₉ clusters were prepared in a self-assembling manner, exhibiting red photoluminescence at 670 nm. In the present study, various counter cations were employed for the Ag₂₉ clusters in pyridine. The use of Ag⁺-complex made the Ag₂₉ cluster luminescent at the NIR region at 770 nm with a photoluminescence quantum yield of ca. 40%. Temperature dependent photoluminescence and ultrafast transient absorption spectroscopies revealed the photoluminescence mechanism, being attributed to stabilization of excited state by the interaction between the cluster body and counter cations in the excited state. Since the Ag₂₉ cluster possesses an asymmetric structure, the enantioseparated clusters afforded circularly polarized luminescence (CPL) activity. Furthermore, assemblies of the Ag₂₉ clusters bridged by the bind of alkali metal ions were demonstrated.

1. はじめに

750nm を超える近赤外域において発光する化合物の開発・高性能化は、蛍光イメージング技術に加え、通信・セキュリティーなどの情報技術を含めた幅広い分野の発展に資する。一方、近赤外発光を示す有機色素の開発は多大な合成コストを要し、また、労多くして合成した分子でも量子収率30%を超えて発光することはごく稀である。これは、発光波長の長波長化と共に分子振動などを通じた非発光性の励起状態緩和過程が加速されるエネルギーギャップ則による。近年、有機色素に変わる発光素材として、無機ナノ粒子が台頭している。半導体をコアに有する量子ドットやペロブスカイトナノ粒子には近赤外域で

強発光を示すものがあるが、いずれも毒性の鉛原子を含むことが応用の妨げとなっている。一方、金・銀・銅元素を主成分とするコアを有機リガンドで保護した金属クラスターが注目を集めている。金属クラスターは特定数の金属原子からなるコアとそれを被覆する有機リガンドからなる巨大化合物であるが、その組成は一義的であり、分子量分布はない。特徴として、金属原子集合体が原子軌道(1s, 2p など)に類似した超原子軌道(1S, 1P, 1D…)を形成することで特定組成を安定化させる。光吸収・発光は超原子軌道を含む軌道間の電子遷移に由来する。特に、銀を主成分とするクラスターの多くは優れた発光性を有することからその応用が期待されるが、クラスターにも作用するエネルギーギャップ則の克服が課題とされてきた。本研究では、赤色発光($\sim 680\text{nm}$)を示す $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4]\text{TBA}_3$ (BDT: 1,2-benzendithiol, TPP: triphenylphosphine, TBA: tetrabutylammonium)クラスター(Ag_{29} クラスター)に着目し、カウンターイオンとその結合状態を制御することで、発光波長の長波長化と発光量子収率の向上を検討した。種々の分光測定から励起状態におけるイオン間相互作用の効果の観点から発光機構を考察した。さらに、非対称構造を有する Ag_{29} クラスターを鏡像体分離し、近赤外域における円偏光発光(CPL)を達成した。

2. 近赤外発光を示す銀クラスターの創製と発光メカニズム解明

Ag_{29} クラスターは三重項状態に由来する赤色発光($\lambda_{\text{PL}} \sim 680\text{nm}$)を PLQY $\sim 1\%$ で示すことが報告されている。¹⁾ 本研究では、 Ag_{29} クラスターのピリジン溶液にカチオン性 $\text{Ag}(\text{I})$ 錯体($\text{Ag}(\text{TPP})_4$)を添加したところ、発光バンドの長波長シフト($\lambda_{\text{PL}} \sim 780\text{nm}$)と発光強度増大(PLQY $\sim 40\%$)を導くことを見出した(Fig.1)。²⁾ $\text{Ag}(\text{I})$ 錯体の添加により、 Ag_{29} クラスター表面に位置特異的に結合し、クラスターの表面構造を変化させることが分かった(Fig.2)。一方でこのような発光特性の変化は、カウンターイオンとしてバルキーな有機カチオン(テトラブチルアンモニウムカチオン)を用いた場合では観測されなかった。

次いで、 Ag_{29} クラスター表面へのカチオン修飾によって導かれる励起状態ダイナミクスの変化について議論した。過渡吸収スペクトル、時間分解発光スペクトル、及び温度依存発光スペクトル測定を実施した。 Ag_{29} クラスターは、垂直遷移により配位子-コア電荷移動(LMCT)に基づく励起状態を導き、次いで数 100 fs で再結合を伴う励起三重項状態(T_1)への項間交差を示すことが報告されている。³⁾ 種々の高速分光測定の結果、 $\text{Ag}(\text{I})$ カチオン修飾された Ag_{29} クラスターでは、 T_1 状態への項間交差の後、アニオン性の Ag_{29} クラスターと修飾したカチオン性 $\text{Ag}(\text{I})$ 錯体間でのイオン間相互作用を生じ、励起三重項状態

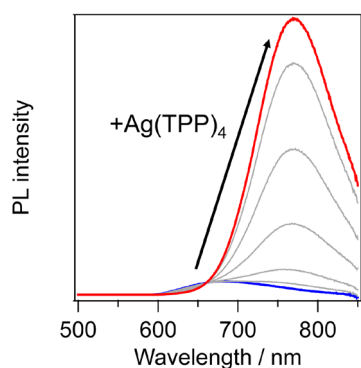


Fig. 1 PL spectral change of Ag_{29} clusters upon addition of $\text{Ag}(\text{I})$ complex.

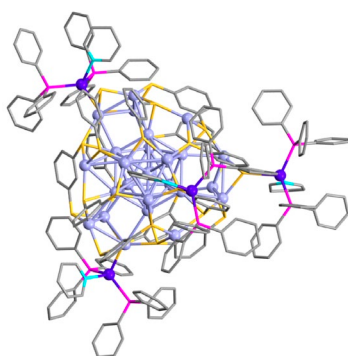


Fig. 2 X-ray crystal structure of the $\text{Ag}(\text{I})$ -modified Ag_{29} clusters.

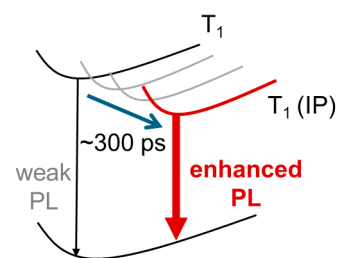


Fig. 3 Possible energy diagram for the $\text{Ag}(\text{I})$ -modified Ag_{29} clusters.

(T_1)が数 100ps の時定数で安定化され(T_1 (IP))、発光の長波長化と PLQY の増大を導くことを考察した(Fig.3)。具体的には、表面修飾した Ag(I) カチオンが励起電子を引き寄せ、電荷移動(CT)状態に由来する T_1 エネルギーを安定化させる。この時、クラスター – Ag(I) の相互作用は、配位子シェル層の構造変化を引き起こし、励起状態における振動失活を抑制したと考えられる。

3. 銀クラスターの円偏光発光(CPL)増強

Ag_{29} クラスタは二十面体の Ag_{13} コアを BDT と Ag(I) イオンからなる配位子シェル層が取り囲んだ構造を有する。ここで、配位子シェル層は固有のキラリティを有する。⁴⁾ 具体的には、2 座配位子である BDT が、クラスター表面にらせん状に配置され、アキラル配位子であるにもかかわらず、クラスター全体の構造は非対称となりキラリティを有する(Fig.4)。そこで、キラル HPLC による、 Ag_{29} クラスタのエナンチオマー分離を行った。その結果、エナンチオマー分離に成功し、各分画成分が円二色性(CD)スペクトルにおいて、鏡像のプロファイルを示すことを実証した(Fig.5)。次いで、各分画成分に、前項で示した Ag(I) 錯体修飾を行った。その結果、CD スペクトルに顕著な変化は観測されず、基底状態において、大きなキラル構造の変化は生じなかったと考えられる。一方、励起状態におけるキラル構造特性を評価するため、円偏光発光(CPL)測定を行った。CPL 測定は、キラル物質からの発光において、左円偏光成分(I_L)と右円偏光成分(I_R)に強度差が生じ、左右円偏光いずれかに偏りのある発光を検出する。円偏光の強度は規格化され、その特性は、異方性因子 $g_{PL} = 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R)$ により定義される。CPL 測定の結果、Ag(I) 錯体未修飾の Ag_{29} クラスタは、検出精度近い $|g_{PL}| < 1 \times 10^{-3}$ の CPL シグナルを与えたのに対し、Ag(I) 錯体修飾後のクラスターにおいては、大幅なシグナルの増強が観測され、 $|g_{PL}| \sim 6 \times 10^{-3}$ を与えた(Fig. 6)。前項 Fig.3 の発光スキームと照らし合わせると、オリジナルの T_1 からの発光は CPL が弱く、イオン対安定化された T_1 (IP)からの発光において CPL の増幅が観測された。 Ag_{29} クラスタの T_1 状態は、励起電子が表面、正孔が Ag_{13} コアに局在した電荷移動状態にあると考察されている。⁶⁾ 従って、

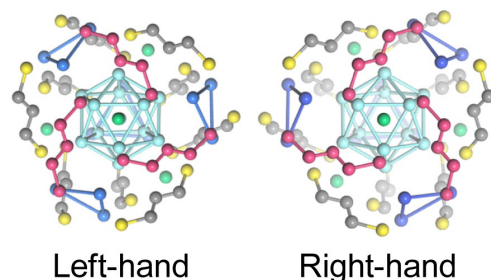


Fig.4 Enantiomeric structures of Ag_{29} clusters. BDT ligands are replaced with 1,3-mercapto-propane.

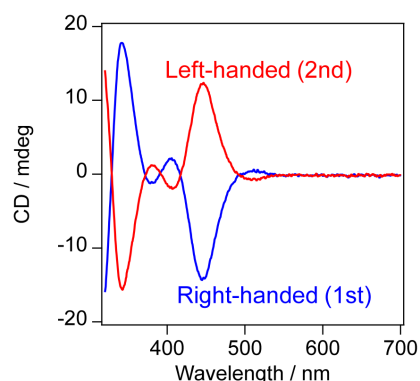


Fig.5 CD spectra of the first and second fractions obtained by the chiral HPLC separation.

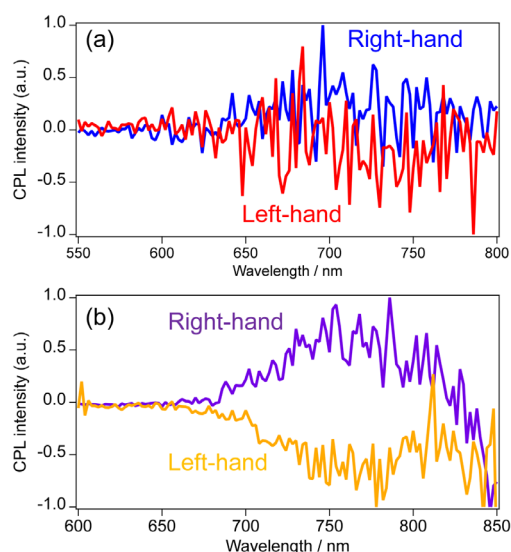


Fig.6 CPL spectra of (a) unmodified- and (b) Ag(I)-modified Ag_{29} clusters.

アキラルな Ag_{13} コア近傍で励起子再結合が生じた場合、弱い CPL が、また、修飾 Ag(I) カチオンの影響により、キラルな表面近傍で再結合が起これば、表面キラル構造を反映して、大きな CPL が得られることが考えられる。

4. 銀クラスターの集積化

これまでに、 Ag(I) 錯体がピリジン中において Ag_{29} クラスター表面へ位置特異的に結合することを述べた (Fig.2)。一方、クラスター表面に結合する金属カチオン種は Ag(I) だけでなく、 Na^+ などのアルカリ金属も含まれることを見出している。⁷⁾ さらに、 Cs^+ や K^+ を用いると、 Ag_{29} クラスター表面へ結合するだけでなく、複数のクラスターに結合し、隣り合うクラスター間を架橋するリンカーとして働き、その架橋数と架橋様式が Ag_{29} クラスターの配列構造を決定することを明らかにした。⁸⁾ 2つの Ag_{29} クラスター間の K^+ イオンによる架橋はクラスターをジグザグな一次元鎖様に配列させた一方、3つのクラスター間の Cs^+ による架橋はクラスターの擬二次元ハニカム集積構造を形成した (Fig.7)。興味深いことに K^+ 架橋による一次元鎖構造を形成した結晶 (Fig.7b) は結晶をトルエンなどの低極性溶媒にさらすことにより Cs^+ 架橋型と同様の擬二次元ハニカム構造への転移を示した。またこれら結晶において、その周期構造の異方性に依存した発光波長の長波長化 (近赤外発光) が観測された。

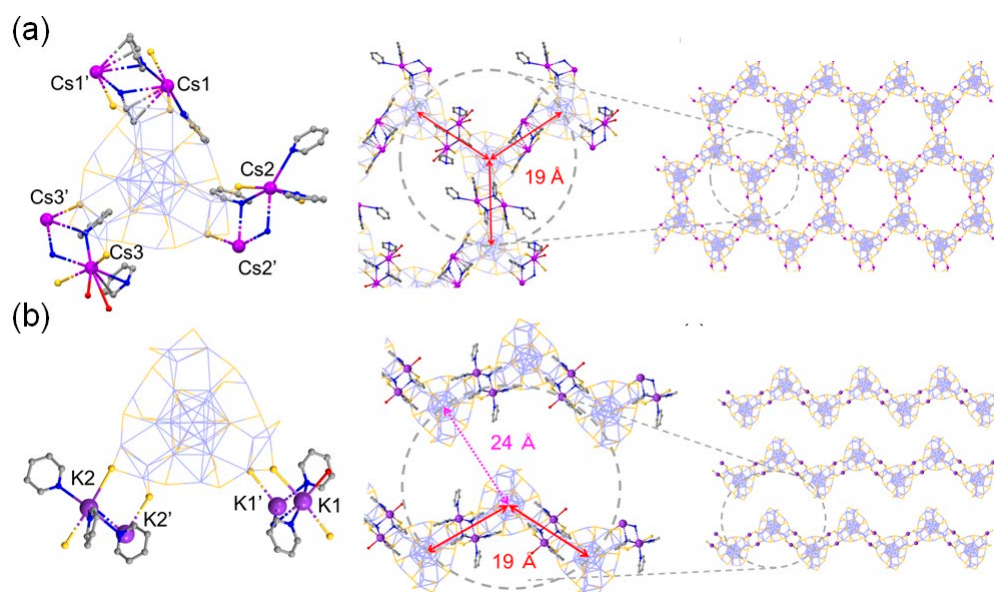


Fig.7 Self-assembled structures of Ag_{29} clusters mediated by the coordination of (a) Cs^+ and (b) K^+ ions.

5. おわりに

アニオン性を有する Ag_{29} クラスターに対して、種々の金属カチオンを作用させることで、クラスター表面が修飾され、その結果、修飾金属イオン特異的な集積化や、励起状態における特異的なイオン間相互作用を引き起こし、高効率の近赤外発光をもたらすことを見出した。また、 Ag_{29} クラスターのキラル構造を反映し、顕著な円偏光発光特性を得ることに成功した。 Ag_{29} クラスターは固体発光も示し、また、適切な配位子のデザインによりアモルファス固体を与えることが期待される。このような固体状態においては、より

効率的なクラスター-カチオン間の相互作用が働くことが予想され、近赤外発光固体を与えることが期待される。

6. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成に心より感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D. E. Jiang, O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11970.
- 2) W. Ishii, Y. Okayasu, Y. Kobayashi, R. Tanaka, S. Katao, Y. Nishikawa, T. Kawai, T. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 11236.
- 3) A. P. Veenstra, L. Monzel, A. Baksi, J. Czekner, S. Lebedkin, E. K. Schneider, T. Pradeep, A. N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 2675.
- 4) H. Yoshida, M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai, T. Nakashima, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 2394.
- 5) W. Ishii, T. Shiraogawa, M. Ehara, T. Kawai, T. Nakashima, *submitted*.
- 6) M. Mitsui, A. Uchida, *Nanoscale* **2024**, 16, 3053.
- 7) W. Ishii, S. Katao, Y. Nishikawa, Y. Okajima, A. Hatori, M. Ehara, T. Kawai, T. Nakashima, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 6483.
- 8) W. Ishii, R. Tanaka, T. Nakashima, *Nanoscale* **2024**, 16, 13457.