

令和 6 年 5 月 26 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19012

研究課題名（和文）光により合成と結晶化を制御できる金属ナノクラスター連結体の創出とその物性解明

研究課題名（英文）Synthesis and crystallization of light-controlled metal nanocluster assemblies and elucidation of its physical properties

研究代表者

根岸 雄一（NEGISHI, Yuichi）

東京理科大学・理学部第一部応用化学学科・教授

研究者番号：20332182

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：金属ナノクラスターの幾何構造や物性を制御することは、金属ナノクラスターをデバイスへと応用するうえで重要である。本研究では、光を用いた合成により金属ナノクラスターを創製し、その物性の解明を試みた。金属ナノクラスターを構成する数多くの原子のうち、一部のみが変化することで、物性が劇的に変化した。金属ナノクラスターの幾何構造の詳細な解析及び密度汎関数理論計算により、その物性の変化の理由を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノクラスターは、その電気伝導性や磁気特性を生かしたデバイスとしての応用が期待されている。しかしながら、金属ナノクラスターをデバイスへと応用させるには、金属ナノクラスターの配列を制御する必要がある。本研究では、金属ナノクラスターを配列させるために必要であると考えられる、金属ナノクラスター自体の構造及び物性の制御を実現した。さらに、本研究で扱った金属ナノクラスターは光照射下で合成することから、光照射によるクラスターの配列制御を行った。本研究にて得られた知見により、今後は金属ナノクラスターよりなる集積構造体の制御、さらに、その特性を生かした材料創製が飛躍的に加速すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Controlling the geometry and physical properties of metal nanoclusters is important for the application of metal nanoclusters to devices. In this study, we synthesized metal nanoclusters using visible light and elucidated their physical properties. The physical properties of the metal nanoclusters were dramatically changed by exchanging only a part of the numerous atoms that constitute the metal nanoclusters. The reasons for the changes in the physical properties were elucidated by detailed analysis of the geometric structure of the metal nanoclusters and density functional theory calculations.

研究分野：物理化学，ナノ物質化学，クラスター科学

キーワード：金属クラスター 光刺激応答 スルホネート 銀

1. 研究開始当初の背景

各国にてナノテクノロジー(小さな構造を精緻に作製する技術; 図 1)が国策として進められている。物質のサイズを 2 nm 程度まで微細化した超微粒子は離散的な電子構造を持ち、その構造や特性もユニークであることから、研究が進められてきた。中でも、数個から数百個の金属原子から構成される金属ナノクラスターは、バルク金属や金属ナノ粒子とは異なるサイズ特異的で多様な構造及び物性を発現するため、サイズや幾何構造が原子レベルで制御された次世代の機能性材料としての応用が期待されている。近年では、配位子や高分子などの利用により、貴金属よりなる金属クラスターについては原子精度で精密に合成することが可能となった。それらの金属クラスターについては、応用に関しても盛んに研究が行われており、例えば、化学センサー、光増感、触媒、太陽電池などの分野でその応用が検討されている。しかしながら、金属クラスターよりサイズが数桁大きい物質がデバイスとして用いられている。こうした状況下で、金属クラスターをデバイスへと応用するためには、金属クラスターの配列を制御する必要がある。

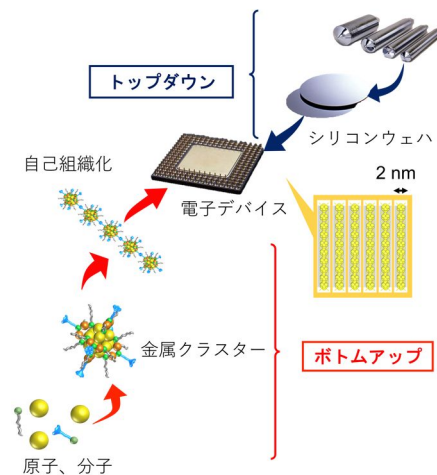


図 12 つの代表的な微細加工技術

2. 研究の目的

金属ナノクラスターからなる連結体を形成し、さらにその配列を制御するためには、金属ナノクラスター間の相互作用を制御する必要があると考えられる。また、クラスター間の相互作用は、個々のクラスターの幾何構造及び配位子の広がり方にも依存することから、望みの金属ナノクラスターの配列を実現するためには、まずはクラスターの幾何構造を精密に制御する必要があると予想される。本研究では、配位子保護金属ナノクラスターについて、1) 光により合成と結晶化を制御できる金属 NCs 連結体の創出、2) 得られた金属クラスター連結体結晶の電気伝導性と発光特性の解明を目的としている。これらのことを実現するため、幾何構造が僅かに異なるナノクラスターを対象に、幾何構造と物性及び機能の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

光により、配位子合成を制御することで、金属クラスターの合成を制御することを目指した。金属コアの基盤元素としては、発光特性に着目し、銀 (Ag) を選んだ。Ag は、チオラート (RS) やスルフォネート (RSO_3^-) などの配位子と結合性が良いことが知られている。これらの配位子の中で、 RSO_3^- は、銅 (Cu) の 2 価イオンとチオール (RSH) から合成することができ、またその反応においては光が必要となる。そこで、本研究では、光により RSO_3^- の合成を制御することで、Ag を基盤元素とするクラスターの合成制御に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) Ag79 量体ナノクラスター

合成と構造解析

銀塩及び銅塩を溶媒に完全に溶解したものに配位子であるイソプロピルメルカプタンを加え、光照射下において溶媒を少しずつ蒸発させながら 1 か月間静置することで (スローエバポレーション法) 赤茶色の結晶を得た。単結晶 X 線構造回折 (SC-XRD) により、この結晶は銀 79 量体クラスター ($SO_4@Ag_{79}S_{15}({}^iPrS)_{28}({}^iPrSO_3)_{15}(CF_3CO_2)_4$; 以下 Ag79) であることを確認した。 ($CF_3CO_2^-$ = トリフルオロ酢酸, iPrS = イソプロピルチオラート, ${}^iPrSO_3^-$ = イソプロピルスルホネート) Ag79 は既報の銀 78 量体クラスター ($SO_4@Ag_{78}S_{15}(CpS)_{27}(CF_3CO_2)_{19}$; 以下 Ag78) と

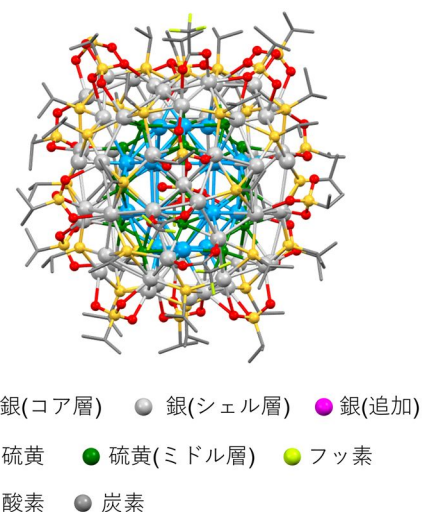


図 2 SC-XRD により得られた Ag79 の幾何構造。

非常に類似した構造を持つ(CpS = シクロペンタンチオラート)。図 2 に Ag79 の SC-XRD により得られた幾何構造を示す。Ag78 は、硫酸アニオン (SO_4^{2-}) がクラスターの中心に含有され、コア層、中間層、シェル層の三層から構成されていた。Ag79 は、コア層 ($\text{SO}_4@Ag_{18}$) 及び中間層 (S_{15}) の化学組成と幾何構造は Ag78 と同じであったが、シェル層 (Ag_{61}) には新たに 1 つの銀原子が挿入されていた。シェル層における銀 3 原子は周囲の銀原子よりもコア層側に寄っており、Ag79 ではそのうちの 1 つのサイトに 79 個目の銀原子が挿入されていた。このため、Ag78 の骨格構造は擬 C_3 対称性であるのに対し、Ag79 は対称性が低下した C_1 対称性を有していた。

光学特性評価

Ag79 及び Ag78 の脱気ジクロロメタン中における紫外可視吸収スペクトルを図 3 に示す。両者とも 390, 450, 550-600 nm にシオルダーピークを有していることから、類似した電子遷移を持つことが示唆された。図 4 に Ag79 及び Ag78 の脱気ジクロロメタン中における発光スペクトルを示す。Ag79 は常温下で赤色に発光し、約 710 nm 付近にて極大発光波長を示した。一方、Ag78 は常温下で 720 nm 付近にて極大発光波長を示したが、発光強度は微弱であった。Ag79 及び Ag78 の Oxazine-1 を標準物質とした相対法による発光量子収率 () の見積値は、それぞれ 0.00773 及び 0.0010 であった。

脱気下における両クラスターの発光寿命を時間相関単一光子計数法により測定した (図 5)。脱気条件下における Ag79 の発光減衰曲線は、299.5 ns, 876.3 ns, 及び 1848 ns の 3 つの発光寿命成分からなる多重指数減衰によりフィッティングされ、平均寿命 は 1144 ns と見積もられた。一方、Ag78 は、2.442 ns, 9.171 ns 及び 37.61 ns の 3 つの発光寿命成分を示し、平均寿命 は 22.45 ns と Ag79 よりも遥かに短かった。発光量子収率、発光寿命、輻射速度定数 (kr)、及び無輻射速度定数 (k_{nr}) を算出したところ、Ag79 は、Ag78 と比較して、 kr が 1.5 倍程度増大し、 k_{nr} は 2 桁程度抑制されていることが明らかとなった。一般に、発光量子収率は、 kr を高めるか、 k_{nr} を抑えることで高めることができる。Ag79 は kr の向上と k_{nr} の抑制の 2 つの効果により発光特性が向上したと考察される。TD-DFT による両クラスターの第一励起状態 S_1 から基底状態 S_0 への遷移の振動子強度 f は、Ag78 ではほぼ 0 であったのに対し、Ag79 では 0.0112 であった。この振動子強度増大は、擬 C_3 対称性を有する Ag78 に銀 1 原子が付加することによる Ag79 の対称性の低下に起因している。振動子強度は kr と比例関係にあり、このような銀 1 原子付加による対称性の低下が kr の向上の要因であると解釈される。また、Ag79 は、Ag78 と比較して、銀 1 原子が付加されたことに加え、より多くの多座配位に

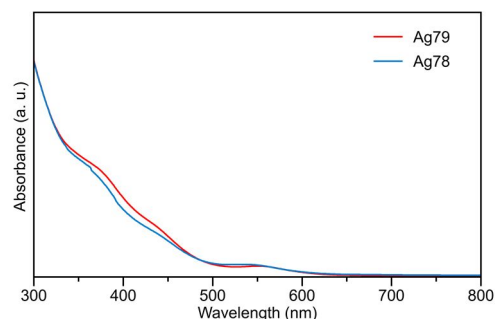


図 3 Ag79 及び Ag78 の脱気ジクロロメタン中における紫外可視吸収スペクトル。

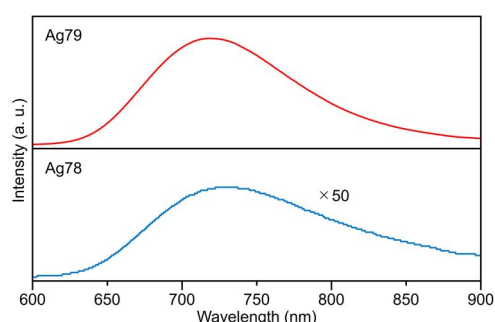


図 4 Ag79 及び Ag78 の脱気ジクロロメタン中における発光スペクトル。

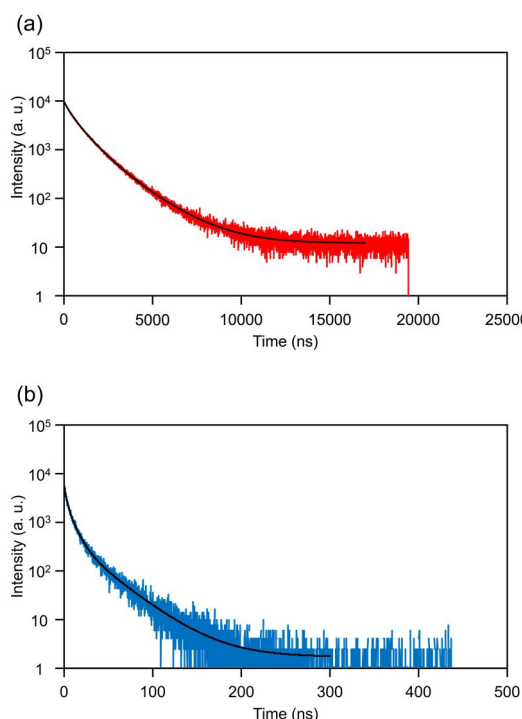


図 5 脱気ジクロロメタン中における (a) Ag79 及び (b) Ag78 の発光減衰曲線。

より保護されているため、クラスター内の銀-酸素結合の総数も増加する。これらの効果により骨格が剛直化して内部転換が抑制された結果、Ag79 の knr が抑制されたものと解釈される。

(2) Ag54 量体ナノクラスター

合成と構造解析

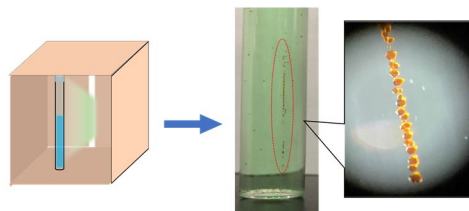
トリフルオロ酢酸銀及び硝酸銅三水和物をアセトン/アセトニトリル混合溶媒に完全に溶解したものに配位子である tert-ブチルメルカプタンを加え、照射下においてスローエバポレーション法で赤橙色の結晶を得た。SC-XRD により、この結晶は硫化物イオンを中心に内包している銀 54 量体クラスター ($S@Ag_{54}S_{20}('BuS)_{20}('BuSO_3)_{12}$; 以下 $S@Ag_{54}$) であることを確認した。($'BuS$ = tert-ブチンチオラート, $'BuSO_3$ = tert-ブチルスルホネート)。さらに、 $S@Ag_{54}$ の合成時にテトラブチルアンモニウムヨードを加えることで、ヨウ化物イオンを中心に内包している銀 54 量体クラスター ($I@Ag_{54}S_{20}('BuS)_{20}('BuSO_3)_{12}$; 以下 $I@Ag_{54}$) の合成に成功した。 $S@Ag_{54}$ 及び $I@Ag_{54}$ ($X@Ag_{54}$) の幾何構造は、幾何構造は中心アニオンを除き非常に類似していた。 $X@Ag_{54}$ は銀 12 個からなる正 20 面体コアをゆうしている。このコア構造の柔軟性により、クラスターはサイズの異なる硫化物イオンとヨウ化物イオンを内包したと推察される。

光学特性評価

$X@Ag_{54}$ は照射によって生成し、また適切な溶媒中では比較的短時間で結晶化する。このことから、光により結晶成長位置まで制御できるのではとも期待される。このことを確認するため、容器に対して、限られた範囲にのみ光を照射した。その結果、縦に細いラインで光を照射した場合には、そのようなラインに結晶が生成された (図 6a)。また、円形に光を照射すると、結晶は円状に配列した (図 6b)。

$X@Ag_{54}$ の脱気トルエン中での紫外可視吸収スペクトルを図 7 に示す。両者とも 400 nm にシヨルダーピークを有していることから、類似した電子遷移を持つことが示唆された。図 8 に $X@Ag_{54}$ の脱気ジクロロメタン中における発光スペクトルを示す。 $I@Ag_{54}$ は常温下で赤色に発光し、約 600 nm 付近にて極大発光波長を示した。一方、 $S@Ag_{54}$ は常温下で 600 nm 付近にて極大発光波長を示したが、発光強度は微弱であった。 $S@Ag_{54}$ 及び $I@Ag_{54}$ の Coumarin153 を標準物質とした相対法による発光量子収率 () の見積値は、それぞれ 0.0002 及び 0.0308 であった。 $I@Ag_{54}$ の発光特性の向上は、内包されているヨウ化物イオンによる重原子効果に起因すると考察される。

(a) スリットから光を導入



(b) 丸い穴から光を導入

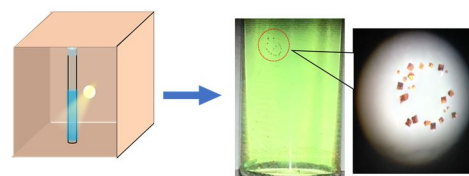


図 6 光照射位置の制御による結晶形成位置の制御 (a) 縦方向の光照射に得られた結晶。(b) 円形での光照射により得られた結晶。

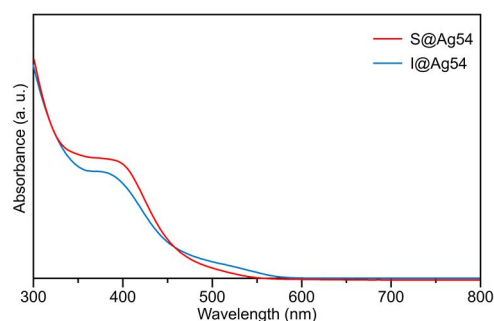


図 7 $S@Ag_{54}$ 及び $I@Ag_{54}$ の脱気トルエン中における紫外可視吸収スペクトル。

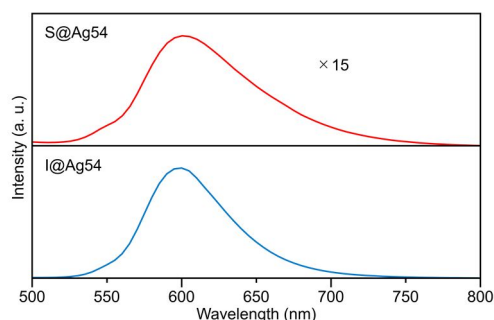


図 8 $S@Ag_{54}$ 及び $I@Ag_{54}$ の脱気トルエン中における発光スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Y. Niihori, S. Miyajima, A. Ikeda, T. Kosaka, Y. Negishi	4. 巻 3
2. 論文標題 Vertex-Shared Linear Superatomic Molecules: Stepping Stones to Novel Materials Composed of Noble Metal Clusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small Sci.	6. 最初と最後の頁 2370009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smssc.202300024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 S. Miyajima, S. Hossain, A. Ikeda, T. Kosaka, T. Kawawaki, Y. Niihori, T. Iwasa, T. Taketsugu, Y. Negishi	4. 巻 6
2. 論文標題 Key Factors for Connecting Silver-based Icosahedral Superatoms by Vertex Sharing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Commun. Chem.	6. 最初と最後の頁 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-023-00854-0	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Hossain, D. Hirayama, A. Ikeda, M. Ishimi, S. Funaki, A. Samanta, T. Kawawaki, Y. Negishi	4. 巻 4
2. 論文標題 Atomically Precise Thiolate-Protected Gold Nanoclusters: Current Status of Designability of the Structure and Physicochemical Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 e255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Negishi	4. 巻 24
2. 論文標題 Metal-nanocluster Science and Technology: My Personal History and Outlook	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys	6. 最初と最後の頁 7569-7594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP05689A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石見麻衣 堀田佑介 瀬良美佑 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 異種アニオンを鑄型とした銀ナノクラスターの幾何/電子構造の比較
3. 学会等名 界面科学研究部門 2022 夏季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本真奈 石見麻衣 秋山葵 Sakiat Hossain 新堀佳紀 川脇徳久 緒方大二 Pei Zhao 江原正博 湯浅順平 根岸雄一
2. 発表標題 高い発光特性を有するスルフォネート保護銀クラスターの合成と発光起源の解明
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀田佑介 石見麻衣 瀬良美佑 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 アニオン内包銀ナノクラスターの電荷状態が幾何・電子構造に与える影響の解明
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石見麻衣 堀田佑介 瀬良美佑 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 アニオン鑄型銀ナノクラスターにおける幾何/電子構造の相違
3. 学会等名 第72回錯体化学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石見麻衣 堀田佑介 瀬良美佑 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 中心アニオンに起因した銀ナノクラスターの幾何/電子構造に関する比較
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本真奈 石見麻衣 秋山葵 Sakiat Hossain 新堀佳紀 川脇徳久 緒方大二 Pei Zhao 湯浅順平 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 The Addition of Extra Atom in High Nuclear Silver Cluster and Its Impact on Photoluminescence
3. 学会等名 ICPAC KK 2022, Kota Kinabalu (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀田佑介 石見麻衣 瀬良美佑 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 異なる中心アニオンを有する銀ナノクラスターの合成と物性への影響の解明
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中本真奈 石見麻衣 秋山葵 Sakiat Hossain 新堀佳紀 川脇徳久 緒方大二 Pei Zhao 湯浅順平 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 高核性銀ナノクラスターにおける一原子付加が発光特性に与える影響の解明
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋山葵 中本真奈 石見麻衣 Sakiat Hossain 新堀佳紀 川脇徳久 緒方大二 Pei Zhao 湯浅順平 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 新規スルフォネート保護銀クラスターの合成とその高い発光特性の起源解明
3. 学会等名 物質科学&デバイス物理研究会（兼ナノカーボン成果報告会）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------