

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15110

研究課題名(和文) 平衡を考慮した配位子保護金属クラスターの発光特性の解明

研究課題名(英文) Elucidation of photoluminescence properties of ligand-protected metal clusters by considering equilibria

研究代表者

新堀 佳紀(Niihori, Yoshiki)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：20734924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属クラスターのカウンターイオンを変更し溶媒への溶解平衡を制御することで金属クラスターの溶解度を向上させた。これにより、光アップコンバージョンを通して金属クラスターの励起三重項特性を明らかにすることが可能になった。銀クラスターとホスフィン配位子の結合・解離平衡を制御しつつ、銀クラスターの励起状態を評価したところ、銀クラスターから蛍光色素への三重項エネルギー移動のチャンネルはホスフィンの非配位サイトであることを突き止めた。また、クラスターと配位子の結合・解離平衡反応を利用することで、金属クラスター-色素複合系の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の溶液中での配位子保護金属クラスターの吸収・発光などの諸物性の評価は金属クラスターの構造が溶液中で保たれていることが前提であった。しかしすべてのクラスターが必ずしもその構造を保っているわけではなく、配位子やイオンが結合・解離の動的平衡状態にあることが研究代表者らによって明らかにされた。研究代表者らは溶液中での平衡状態を発光解析の中に組み込むことで各平衡種の励起状態特性の評価法の確立に成功した。これにより配位子の結合解離平衡が金属クラスターの励起状態に与える影響を明らかにすることができ、望みの励起状態特性を有する金属クラスター創製の指針を提示することが可能になる。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in enhancement of solubility of metal clusters by controlling solution equilibria by changing counter-ions, resulting in an elucidation of excited triplet state properties of metal clusters by monitoring photon up-conversion. We characterized excited state properties of silver clusters by controlling binding-dissociation equilibria between Ag cluster and phosphine ligands, and we found that the active channels for triplet energy transfer from excited clusters to fluorescent dye are at non-coordinating site of phosphine. We also succeeded in precise synthesis of cluster-fluorophore complex by controlling binding-dissociation equilibria between cluster and fluorescent dye-ligand.

研究分野：物理化学

キーワード：金属クラスター 平衡 励起状態 光アップコンバージョン

1. 研究開始当初の背景

配位子 (L) で保護され、金や銀などの貴金属原子 (M) が数十個程度集合した配位子保護貴金属クラスター M_nL_m は、サイズ (組成) に強く依存した発光特性を示すことが知られている。金属クラスターの溶液中での物性評価やそれに基づく物性発現機構の議論では対象とするクラスターが溶液中でもその組成・構造を保持していることを前提としていた。しかし最近になり、金属クラスターは溶液中で一部の配位子や金属原子が結合・解離平衡状態にあることが見出された (図1)。これまで様々な新規クラスターが精密合成され、溶液中での光吸・発光特性、励起状態ダイナミクスに関する分光計測が行われてきたが、このような平衡反応の影響は全く考慮されてこなかった。そのため、これまでの研究では目的の組成・構造を有するクラスターの光物性を正確に評価ができていない可能性があり、それに基づいて構築された帰属や解釈の妥当性については、更なる検証が必要である。

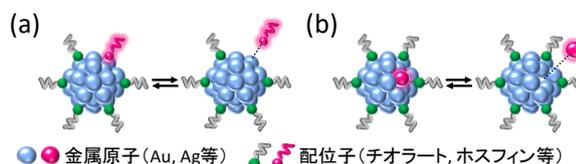


図1. 配位子保護金属クラスターにおける(a)配位子と(b)金属原子の結合解離平衡状態

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発した平衡を考慮した発光解析法を種々の配位子保護金属クラスター溶液系に適用し、クラスター組成・構造と光物性の真の対応関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

溶媒中で貴金属イオンを配位子の存在下で還元することにより配位子保護金属クラスターを精密合成した。生成物の確認には紫外可視吸収分光および質量分析により行った。得られた金属クラスターを溶媒に分散させ、任意濃度の溶液を調製した。これらのサンプルの発光寿命を評価し、濃度変化に伴う発光寿命成分の変化を観察することで平衡種の存在を確認した。研究代表者らが開発した平衡を考慮した発光解析法¹⁾により各平衡種の発光寿命・発光量子収率を算出し、各平衡種の光物理パラメータを決定した。

また、金属クラスターの励起三重項状態に関する情報を明らかにするため、金属クラスターと発光体を組み合わせることによる三重項-三重項消滅光アップコンバージョン (TTA-UC) 解析を用いた励起状態解明を行った。平衡状態が明らかになった金属クラスターと発光体 (蛍光色素) を溶液中で混合することでサンプルを調製した。サンプルに対して励起光を照射し、発光体添加に伴うクラスターの発光消光を観測した。この消光に対して Stern-Volmer 解析を行い励起状態の金属クラスターから発光体への三重項エネルギー移動 (TET) の効率を評価した。また、励起光照射時にサンプルから生じる励起光より短波長側に観測される UC 蛍光から UC 効率を算出し、TTA-UC における各素過程の量子収率の関係式から、金属クラスターの三重項生成効率を算出した。

4. 研究成果

(1) 銀クラスターと第二配位子間の平衡状態の解明

二座配位子である 1,3-benzenedithiolate (BDT) で保護された銀クラスター $Ag_{29}(BDT)_{12}$ は第二配位子として種々のホスフィン系配位子 (PR_3) を最大 4 つまで配位させ $Ag_{29}(BDT)_{12}(PR_3)_{0-4}$ を得ることが可能である (図2)。この第二配位子は溶液中で結合・解離の動的平衡状態にあることが研究代表者らの報告で明らかにされている。¹⁾ 本研究ではその適応範囲を広め、ホスフィンのハロゲン置換体に対して同様な発光解析を行った。その結果、ホスフィンの *p* 位に置換されたハロゲン原子の種類に依存して各組成の安定度定数が変化することが分かった。これは $Ag_{29}(BDT)_{12}$ がホスフィンと会合体を形成した際の弱い Ag-P 結合の強度に *p* 位のハロゲン原子が影響を与えていることを示唆しており、相対的な Ag-P の結合強度を評価することに成功した。

(2) 光アップコンバージョン技術を活用した金属クラスターの励起状態に関する研究

① 銀クラスターにおけるコアの合金化が励起三重

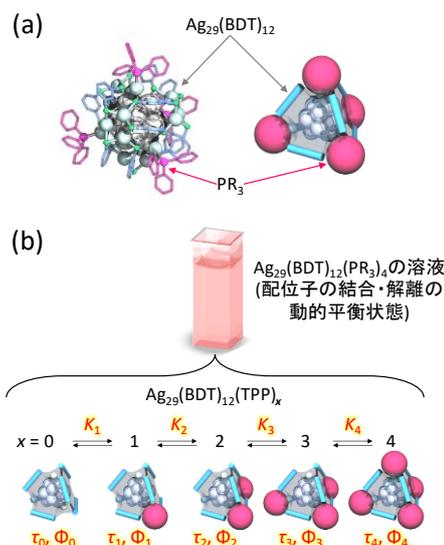


図2. (a) $Ag_{29}(BDT)_{12}(PR_3)_4$ の構造 (b) 溶液中での配位子の結合解離の動的平衡状態と発光解析により得られる各成分の光物理パラメータと熱力学パラメータ。

項性に与える影響

増感剤と発光体の二種類の分子を組み合わせることで低エネルギー光から高エネルギー光へ変換する TTA-UC は、太陽電池や光触媒などの種々の光増感デバイスや材料の効率を向上させ得る技術で、エネルギー問題を解決する方法の一つとして注目されている。本研究では金属クラスターを増感剤として用い、発光体と組み合わせることで TTA-UC を生じさせ、そこから金属クラスターの励起三重項状態の評価を試みた。その結果、チオラート保護銀クラスター $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ およびその白金置換体 $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ は青色蛍光を示すペリレンの励起三重項状態を増感できることが明らかになった。しかし、 $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ の三重項増感能は $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ に比べ著しく低いことが明らかになった。この原因を解明するため、TTA-UC 解析を用いて両クラスターの三重項生成効率を算出した。その結果、 $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ の中心 Ag 原子を Pt に置換することでクラスターコアの項間交差が促進され、最終的に生成されるクラスター表面の励起三重項状態が増加することにより、高効率な TTA-UC が生じることが明らかになった。このため、 $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ とペリレンを組み合わせた試料を用いれば溶液中で 785 nm の近赤外励起光から 474 nm の青色発光への 1 eV を超える光 UC が可能であることが分かった。さらに、発光体として TIPS-アントラセンを用いた場合には大気下・固体状態で近赤外励起光から青色発光への光 UC にも成功し、このことは固体デバイスへの応用の可能性も示唆している (図 3)。²⁾

② 銀クラスターにおける表面の構造が励起三重項性に与える影響

本研究では $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ の第二配位子である triphenylphosphine (TPP) が三重項エネルギー移動にどのような影響を与えるかを調査した。 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ と TPP 間での平衡反応を制御して $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ と $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ を精密合成し、発光体として 9,10-diphenylanthracene (DPA) を添加することで資料を調製した。励起光を照射し DPA 添加に伴う Ag クラスターからの発光消光を観測し TET 効率を評価した。その結果、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ と $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ はほぼ同じ TET 効率を示した。TET の効率は二分子間衝突の際の波動関数の重なり合いに依存することが知られている。これらの結果は、TET における二分子間の電子交換は TPP が配位していない $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ 表面に露出した 4 つの Ag_3S_3 ユニットで生じていることを示唆しており、Ag クラスターにおける TET のチャンネルを明らかにすることに成功した。

<引用文献>

- 1) Yoshiki Nihori, Naoya Takahashi, Masaaki Mitsui, Photophysical and Thermodynamic Properties of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) Clusters in Secondary Ligand Binding-Dissociation Equilibria Unraveled by Photoluminescence Analysis, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5880-5886.
- 2) Yoshiki Nihori, Yuki Wada, Masaaki Mitsui, Single Platinum Atom Doping to Silver Clusters Enables Near-Infrared-to-Blue Photon Upconversion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2822-2827.

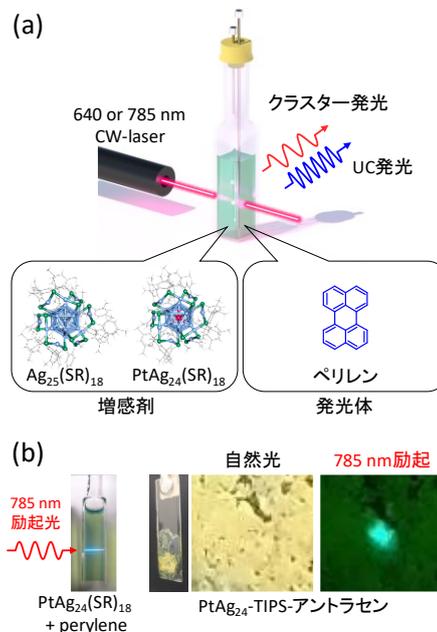


図 3. (a) $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ および $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ を増感剤に、ペリレンを発光体に用いた試料の作成. (b) $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ -ペリレン溶液系および $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ -TIPS-アントラセン固体系に 785 nm の励起光を照射した際の青色発光の様子.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 0件）

1. 著者名 Niihori Yoshiki, Wada Yuki, Mitsui Masaaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Single Platinum Atom Doping to Silver Clusters Enables Near Infrared to Blue Photon Upconversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2822 ~ 2827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202013725	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 Arima Daichi, Niihori Yoshiki, Mitsui Masaaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Unravelling the origin of dual photoluminescence in Au ₂ Cu ₆ clusters by triplet sensitization and photon upconversion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4597 ~ 4606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1tc04591a	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 Mitsui Masaaki, Wada Yuki, Kishii Ryoto, Arima Daichi, Niihori Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Evidence for triplet-state-dominated luminescence in biicosahedral superatomic molecular Au ₂₅ clusters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2nr00813k	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋直也、新堀佳紀、三井正明
2. 発表標題 Ag ₂₅ クラスターの光物性に対するカウンターイオンの影響の解明
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高山竜一、新堀 佳紀、三井 正明
2. 発表標題 Ag ₂₉ クラスターの発光性・平衡特性に対するホスフィン第二配位子の効果
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新堀佳紀、和田悠幹、三井正明
2. 発表標題 チオラート保護銀クラスターを三重項増感剤に用いた近赤外-青色光アップコンバージョン
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬大地、新堀佳紀、三井正明
2. 発表標題 配位子保護 Au ₂ Cu ₆ クラスターにおける励起三重項状態生成に関する研究
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒居大和、新堀 佳紀、三井正明
2. 発表標題 チオラート保護Ag ₂₅ クラスターの光アップコンバージョン特性に対する異原子ドーピング効果
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬大地、新堀佳紀、三井正明
2. 発表標題 配位子保護Au ₂ Cu ₆ クラスターの凝集誘起発光
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋直也、新堀佳紀、三井正明
2. 発表標題 チオラート保護Ag ₂₉ クラスターによる三重項増感と光アップコンバージョン
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高山竜一、有馬大地、新堀佳紀、吉波拓巳、小林健二、三井正明
2. 発表標題 蛍光性有機配位子保護Au ₂ Cu ₆ クラスターの創製と光アップコンバージョン
3. 学会等名 分子科学討論会第15回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三井正明、小林有希、有馬大地、新堀佳紀
2. 発表標題 高発光性Ag ₁₃ Au ₁₂ クラスターの発光過程における三重項性の寄与
3. 学会等名 分子科学討論会第15回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬大地、新堀佳紀、三井正明
2. 発表標題 Au ₂ Cu ₆ クラスターの励起状態緩和過程に対するホスフィン配位子の影響
3. 学会等名 分子科学討論会第15回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田悠幹、新堀佳紀、吉波拓巳、小林健二、三井正明
2. 発表標題 配位子保護金クラスターを三重項増感剤に用いた光アップコンバージョン
3. 学会等名 分子科学討論会第15回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新堀佳紀、内田惇木、三井正明
2. 発表標題 白金ドーブ銀クラスターの光アップコンバージョン特性に対する配位子の影響
3. 学会等名 分子科学討論会第15回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新堀佳紀、内田惇木、三井正明
2. 発表標題 配位子保護金属クラスターの励起状態の解明と三重項増感剤としての利用
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022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
---------	---------