

銀クラスターの発光におけるカウンターイオンの効果と近赤外強発光

(奈良先端大物質) ○石井 航・河合 壮・中嶋 琢也

Highly intense near-infrared photoluminescence in silver clusters dependent of cationic species
(Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○Wataru Ishii,
Tsuyoshi Kawai, Takuya Nakashima

Metal nanoclusters (NCs) composed of defined numbers of metal atoms and ligands are of interest for their unique optical properties on the basis of electronic transition between discrete super atomic orbitals. In the present study, we found counter ions or solvent surrounded by NC have a significant effect on the optical properties including photoluminescence (PL) wavelength and intensity. Ag NCs composed of 29 silver atoms was prepared in the presence of 1,3-benzenedithiol (BDT), showing a photoluminescence (PL) peak centered at 680 nm. We observed systematic red shift of emission band to 770 nm with notable increase in intensity by changing the counter cation.

Keywords : Cluster; Silver; Photoluminescence

一定数の金属元素と配位子から構成される貨幣金属クラスターは、離散的な超原子電子軌道間の電子遷移に由来する光学特性を示す。特に、銀クラスターは優れた発光特性を示すことから注目されている。例えば、1,3-ベンゼンジチオール(BDT)を配位子とする $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ クラスターは、680 nm をピークとした発光を示すが、その強度は小さい。我々は、 Ag_{29} クラスターをピリジン中に分散させ、光照射を行うことで、発光が 770 nm に長波長化し、量子収率が 30%以上に大幅向上することを見出した。¹⁾ これは、光照射に伴う、アニオン性クラスター-カウンターカチオン間相互作用の強化に由来するものと帰属した。本研究では、ピリジン中、光照射条件に限定されず、金属イオンまたは金属錯体の添加、光照射なしの条件で同様の発光の近赤外化・強度上昇を導くことを見出したので、光学特性の変化とその機構について詳細を報告する。

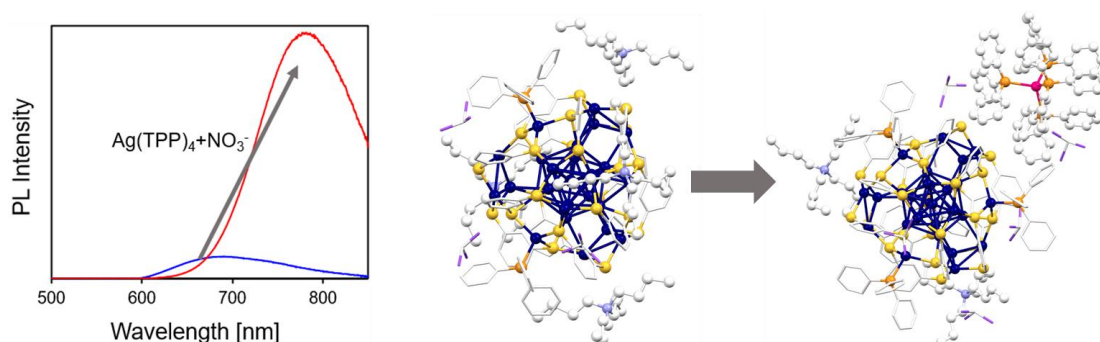


Fig. 1 (left) PL spectral change of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ cluster by the addition of $\text{Ag}(\text{TPP})_4\text{-NO}_3$ complex in Chloroform. (right) Crystal structure change of Ag_{29} cluster before and after the addition of $\text{Ag}(\text{TPP})_4\text{-NO}_3$ complex.

1) W. Ishii et al., *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6483.