

無機ナノ結晶表面の光誘起配位子脱離反応を用いた 微細パターンニング技術の創製

M22助自33

代表研究者 小林 洋一 立命館大学 生命科学部 教授
Yoichi Kobayashi Professor, College of Life Sciences, Ritsumeikan University

Organic-inorganic nanohybrids using semiconductor nanocrystals (NCs) coordinated with aromatic organic molecules have been widely studied in the fields of optoelectronic materials, such as solar cells, photocatalysis, and photon upconversion. Organic ligands (mostly long-chain alkyl groups) on the surface of NCs are essential for the synthesis of highly functional colloidal nanocrystals. However, they significantly reduce the electrical conductivity and electron transfer efficiency of NC-integrated films. Although post-film treatments improve the above characteristics, it is difficult to spatially selectively treat only specific areas to create finely integrated circuits. The desorption of ligands by photoirradiation seems to be an effective method for spatially selective treatment. However, such research and subsequent photochemical reactions involving organic ligands are completely absent in composite nanomaterial systems. This is largely due to the fact that coordination bonds of ligand molecules are usually assumed to be stable during optical processes. However, this assumption is not always valid.

In this study, we demonstrate that the coordination bonds between ligand molecules and NCs by carboxyl groups are displaced quasi-reversibly by light irradiation using zinc sulfide (ZnS) NCs coordinated with perylenebisimide (PBI) as a model system. Time-resolved spectroscopy over a wide range of time from tens-of femtosecond to second timescales and density functional theory calculations show that the photoinduced ligand displacement is driven by ultrafast hole transfer from PBI to ZnS NCs, and that the dissociated radical anion of PBI survives over the second timescale. Photoinduced ligand displacements are important to be considered in various organic-inorganic nanohybrids and offer a possibility of NCs covered by non-photoresponsive organic ligands for advanced photofunctional materials such as advanced photocatalysts that possess both colloidal stability and high reactivity, as well as photopatterning capability of conductive circuits using NC solid films.

研究目的

コロイド半導体ナノ結晶は高機能のナノ結晶を精密に合成でき、溶液による塗布膜形成が可能であることから、フレキシブル太陽電池、LED、電界効果トランジスタ、熱電材料など、さまざまな次世代光エレクトロニクスデバイス

として注目されている。ナノ結晶表面に存在する有機配位子は、高機能なナノ結晶合成において必要不可欠である一方、ナノ結晶集積膜の電気伝導性や電子移動効率を著しく低下させることから、膜形成後にヒドラジンなど反応活性な溶媒で処理することにより表面保護剤を除去する必要がある。このような溶媒処理は

均一膜を作成するにおいては有効である一方、特定の部位のみを空間選択的に処理し、微細な集積回路などを作成することは難しい。空間制御としての有効手段として光が挙げられるが、これまでにさまざまなナノ材料が創出されてきたにもかかわらず、そのような現象の報告例は皆無であった。

近年我々は、可視光応答色素として知られるペリレンビスイミド(PBI)をカルボキシ基によって硫化亜鉛(ZnS)ナノ結晶表面に配位させた複合ナノ材料において、可視光照射に伴いPBIがナノ結晶から脱離する現象を見出している。本研究の目的は、PBIとZnSナノ結晶の光脱離過程を時間分解分光をと量子化学計算を用いて詳細に解析し、光配位子脱離を導電性微細加工技術に応用するための基盤を確立することである。

概 要

芳香族有機分子を配位させた半導体ナノ結晶を用いた有機-無機ナノハイブリッドは、太陽電池、光触媒、光子アップコンバージョンなどの次世代光電子機能材料として注目されている。ナノ結晶表面の有機配位子(主に長鎖アルキル基)は、高機能コロイドナノ結晶の合成に不可欠である。しかし、有機配位子はナノ結晶集積膜の電気伝導性と電子移動効率を著しく低下させる。成膜後の処理によって電気伝導性は改善されるが、特定の領域のみを空間的に選択的に処理して微細な集積回路を作ることは難しい。空間選択的な処理としては光照射による配位子脱離が有効な方法と考えられる一方、そのような現象はこれまで経験的にのみ知られており、詳細な研究はこれまでに皆無であった。本研究では、カルボキシ基を介してナノ結晶表面に配位したペリレンビスイミド(PBI)が硫化亜鉛(ZnS)ナノ結晶表面に

配位した複合ナノ材料(PBI-ZnS)をモデル物質として、PBIが可視光照射によって脱離し、10秒程度で再度ナノ結晶表面に配位することを初めて明らかにした。

PBI-ZnSのクロロホルム溶液において、530 nmの励起パルスでPBIを選択的に励起したときの時間分解インパルス誘導ラマン散乱測定において、励起後数十フェムト秒以内にPBIラジカルアニオンに由来する成分が観測された。ZnSの価電子帯はPBIの最高非占軌道(HOMO)よりも電位が正であり、ZnSの価電子帯からのPBIのHOMOへの電子移動は考えづらい。一方、ZnSのZn欠損に由来する正孔捕捉単位(電子ドナーとして作用)はPBIのHOMOよりも負電位側に存在することから、ZnSのドナー性の欠陥単位からPBIのHOMOへと超高速電子移動が起きていることが示唆された。この電子移動過程はモデルナノクラスターをもとに行った密度汎関数計算からも支持された。

530 nmの励起パルスでPBI部位を選択的に励起したときの可視光領域の過渡吸収スペクトル測定において、励起直後に電子移動に由来するPBIの誘導放出シグナルの減少が観測され、その後数百ピコ秒からナノ秒にかけてブロードな過渡吸収バンドが600 nmに観測された。ブロードなシグナルはPBIとZnSの相対割合に依存して生成速度、生成量ともに変化することから、光励起されたPBIとナノ結晶表面にある別のPBIとの相互作用であることが示唆された。ナノ結晶表面に存在するPBI同士が相互作用するためには、配位している状態で既に隣に存在するか、脱離して拡散するかとの二つの可能性がある。剛直なポリマーにPBI-ZnSを分散させて同様に過渡吸収スペクトルを測定したところ、ブロードな過渡吸収バンドがほとんど観測されなかった。この結果より、600 nmのブロードな過渡吸収バンドはPBIが励起に伴っ

てナノ結晶表面から脱離し、拡散を経てナノ結晶表面の別のPBIと会合したことによって生成したものであることが明らかになった。

光照射でPBIが脱離するということは、別のPBIとの会合をしなかったものの一部は溶液中で分散し、長寿命の間存在していることが示唆された。秒オーダーの過渡吸収分光測定より、予想通りPBIラジカルアニオンに由来する成分が数秒以上の時間スケールで観測された。光生成したPBIラジカルアニオンは10秒程度でほぼすべてが元の状態に戻り、PBIラジカルアニオンは6回程度繰り返し光照射を行っても全く同じ量のシグナルが観測されたことから、ほとんどのPBIが脱離後に10秒程度でナノ結晶に再配位していることが示唆された。一方、ナノ結晶表面の全く同じ位置に再配位しているとは考えづらいことから、我々はこの脱離、再配位を擬可逆的過程と結論した。光脱離のメカニズムを明らかにするため、再度モデルクラスターを用いてS0、S1状態における再安定構造を計算したところ、S1に遷移することにより、配位部位であるカルボキシ基のO原子とZn原子間の距離はほとんど変化しない一方、配位しているZn原子がナノ結晶そのものから脱離方向にシフトすることが明らかになった。最近接のZn原子を含めたPBI部位とそれ以外のナノ結晶部位の間のクーロン力は光励起により1/10程度に減少しており、この配位力の大幅な減少が脱離に起因していることが示唆された。

ナノ結晶表面の配位子の光脱離は様々な有機-無機ナノハイブリッドにおいて重要な現象である。この現象はナノ材料化学分野の基礎学理において重要であるだけでなく、適切に制御できれば、コロイド安定性と高い反応性を併せ持つ光触媒や、ナノ結晶固体膜を用いた導電性回路の光パターン形成など、様々な新しい光機能材料となる可能性がある。

本文

イントロダクション

コロイド半導体ナノ結晶の表面に存在する有機配位子は、ナノ材料の分散性、光機能特性、電気伝導性など、さまざまな特性に重要な役割を果たす。したがって、ナノ材料の機能を制御し、最適化するためには、有機配位子の基本的な特性を理解することが重要である。さまざまな有機配位子を用いた有機-無機複合ナノ材料が近年活発に研究されており、太陽電池、光触媒、フォトンアップコンバージョン、高次励起状態を利用した非線形光機能材料など、さまざまな次世代光電子機能材料として注目されている。これらの材料研究は盛んに行われている一方、ほぼすべての研究の物性評価において、有機配位子がナノ結晶表面に安定に存在していると仮定している。しかし、こうした仮定は必ずしも妥当ではないことが近年の研究から示されている。

近年いくつかの研究グループが核磁気共鳴(NMR)分光法を用いてナノ結晶の表面有機分子の配位過程を系統的に明らかにしている。例えば、Owenらは溶液中のCdSeナノ結晶表面に配位したオレイン酸が、オレイン酸カドミウムとの熱平衡状態として存在することを明らかにしている^[1]。Asburyらは、PbSナノ結晶の励起状態において、オレイン酸のカルボキシ基の結合形態が変化することを時間分解赤外分光測定により明らかにしている^[2]。しかし、このような光励起に伴う結合様式の変化に関する研究は彼らの研究例のみであり、結合様式が変わってからどのような化学反応引き起こされるかなどの研究はこれまでに皆無であった。

有機配位子はナノ結晶の安定性にとって重要であるが、しばしば効率的な光触媒反応を阻害し、ナノ結晶固体膜の導電性を低下させ

る。もし有機配位子を光によってオンデマンドで脱離・置換できれば、従来のナノ結晶の特性を超えた高度な光機能性材料を開発できる。例えば、ナノ結晶の活性面をオンデマンドに露出させて触媒反応を行うことができる光触媒や、光によるナノ結晶固体膜の伝導回路パターンニングなどが挙げられる。したがって、有機-無機ナノハイブリッド系の配位子特性を探索することは、材料科学の様々な分野において重要である。

本稿では、カルボキシル基を有するペリレンビスイミド (PBI) が配位した硫化亜鉛 (ZnS) ナノ結晶 (PBI-ZnS) をモデル物質として、半導体ナノ粒子表面に配位した芳香族配位子が可視光照射によって擬可逆的に脱離する現象の研究について紹介する。フェムト秒から秒の時間分解光学分光測定と密度汎関数理論 (DFT) 計算を組み合わせ、光物理学および光化学的過程を詳細に明らかにした^[3]。

結果と考察

粉末X線回折と透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定から、ZnS NCの結晶構造は閃亜鉛鉱型、平均直径は 4.42 ± 0.19 nmであることが示された。PBIのクロロホルム溶液の458、490、526 nmの特徴的な吸収ピークは S_0-S_1 遷移の振電遷移に

由来する (図2)。ZnSナノ結晶のクロロホルム溶液は340 nmより短い吸収帯があり、第一励起子ピークは313 nm付近に位置する。PBI-ZnSのクロロホルム溶液では、PBIに由来する吸収帯がわずかに長波長シフト (526 nmから531 nm)、ブロード化した。これは、PBIとZnSナノ結晶間の電子の相互作用、不均一性の増大、分子周囲の誘電率の変化 (クロロホルム、ZnSの誘電率はそれぞれ4.8、8.3) などによると考えられる。

PBI濃度を 2.6×10^{-6} Mに固定したクロロホルム溶液にZnSナノ結晶が溶解したクロロホルム溶液を徐々に加えて、PBI部位の吸収スペクトルの変化からPBI-ZnSの会合過程を評価した。ZnSナノ結晶の濃度が低いときにおいても、ZnSナノ結晶の濃度が高くなるにつれてPBIの吸収スペクトルが長波長側にシフトし、ZnSナノ結晶あたりのPBIの数 (PBI/ZnSナノ結晶) が約7.0になるとスペクトルシフトが止まった。さらに、プロトンNMR測定において、PBIの重クロロホルム溶液中に少量のZnSナノ結晶溶液を添加すると、PBIに由来するピークが消失した。これらの結果は、低濃度のZnSナノ結晶であってもPBIの大部分がZnSナノ結晶表面に吸着することを示している。

PBIおよびPBI-ZnSのクロロホルム溶液の蛍

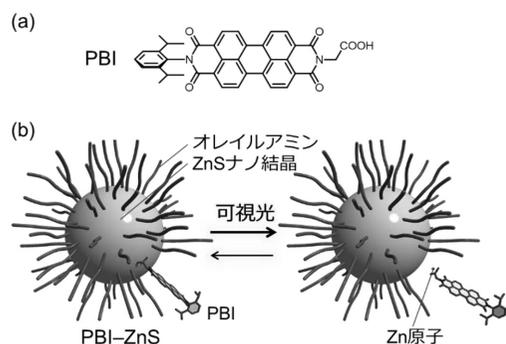


図1 (a) PBIの分子構造および (b) PBI-ZnSの擬可逆的な光配位子脱離過程

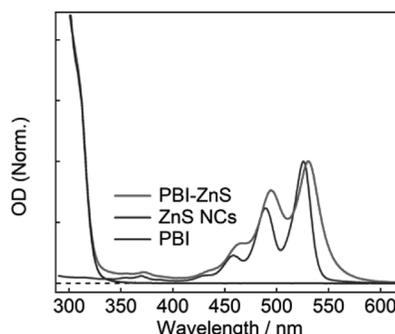


図2 PBI、ZnSナノ結晶、PBI-ZnS (PBI/ZnSナノ結晶 = 7.0) のクロロホルム溶液の室温における定常光吸収スペクトル

光スペクトルおよび相対蛍光量子収率 (Φ) をエタノール中のローダミン6Gを基準として測定した ($\Phi = 0.91$)。試料の相対発光量子収率は、PBIおよびPBI-ZnSでそれぞれ0.88および0.25であった (PBI/ZnSナノ結晶 = 7.0)。PBI-ZnSの発光量子収率の大きな減少は、ZnSナノ結晶が光誘起電荷移動などによってPBIの消光剤として働くことを示唆している。

PBI-ZnSの電子状態に関する知見を得るため、PBI-ZnSのモデル分子として $[\text{PBI-Zn}_{25}\text{S}_{31}]^-$ を設計し、基底状態 (S_0)、第一励起状態 (S_1) の最適化構造、エネルギー準位、およびそれらの軌道をDFT計算により求めた。図3に S_1 の最適化構造における励起電子と正孔が占有する軌道を示す。励起電子が占有する軌道 (図3上部) はPBIの周りに局在している一方、正孔が占有する軌道 (図3下部) は光励起がPBIの内でも起こっているにもかかわらず、ZnS部分上にも非局在化している。さらに、 S_0 と比較して S_1 では、PBI部分の電荷がより負になるのに対し、ZnS部分の電荷はより正になることが明らかになった。つまり、計算結果もPBI-ZnSがPBIの光励起後に正孔がPBIからZnSナノ結晶に移動

することを示すことがわかった。

バルクZnSの価電子帯 (VB) のエネルギー端はPBIの最高非占軌道 (HOMO) よりも電位が正になっている一方、ZnS表面のZn空孔などの欠陥準位はVB端の電位よりも負に位置する。つまり、ZnSのZn空孔などの欠陥準位が電子移動の要因となっていると考えられる。量子化学計算で設計した $[\text{PBI-Zn}_{25}\text{S}_{31}]^-$ はZn原子よりもS原子の数が相対的に多く、 $[\text{PBI-Zn}_{25}\text{S}_{31}]^-$ の表面にはZn原子が欠けて空孔とみなせる部分が複数存在する。このようなZn空孔軌道はPBIのHOMOよりも負電位側に現れ、PBIから $\text{Zn}_{25}\text{S}_{31}$ への励起状態の正孔移動を引き起こす要因となっていると考えられる。

PBI-ZnSの励起状態ダイナミクスを調べるために、時間分解インパルス誘導ラマン分光法 (TR-ISRS) を行った。530 nmの励起パルス (60 fs) と650-940 nmの範囲のラマンポンプおよび観測パルス (7.1 fs) を用い、後者はPBIの S_n - S_1 励起状態吸収と厳密に共鳴した。TR-ISRSを用いて得られたクロロホルム中のPBI-ZnS (PBI/ZnSナノ結晶 = 6.8) のフェムト秒時間分解ラマンスペクトルを図4に示す。光励起直後の 1597cm^{-1} に強いバンドが観測され、拡大したスペクトルでは低周波数領域にさらにいくつかのバンドが観測された。このスペクトルの特徴は、基本的にPBIの S_1 のものと同じであり、観測されたラマンバンドは主にZnSナノ結晶上のPBIの S_1 に帰属される。一方、 1542cm^{-1} の強いバンドはPBI-ZnSのみに特徴的なものであり、これはPBIラジカルアニオンのラマンスペクトルと一致する (図4b)。よって、実験と理論計算の両方から、光照射によってPBIからへのZnSナノ結晶への正孔移動が起こることを示している。

超高速の正孔移動によって誘起される物理・化学過程を明らかにするため、530 nmの励起光でPBIを選択的に励起した際のクロロホルム

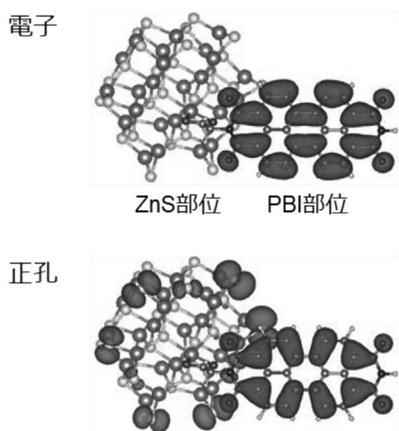


図3 $[\text{PBI-Zn}_{25}\text{S}_{31}]^-$ の S_1 における最適化構造における、励起電子と正孔が占有する軌道

中のPBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 7.0) のサブピコ秒からナノ秒の可視領域の過渡吸収スペクトルを測定した。PBI部位に対応する基底状態のブリーチと誘導放出に由来する負のシグナルが465-590 nmに観察された一方、PBI-ZnSの基底状態のブリーチに対する誘導放出の相対的な信号強度はPBIのものよりも小さかった。さらに、数十ピコ秒からナノ秒の時間スケールで600nm付近にブロードな過渡吸収バンドが徐々に現れた。このような特徴は、電子移動が起こらないPBI単体やPBIを配位したCdSナノ結晶では観察されない。つまり、これらのシグナルはPBIからZnSナノ結晶への超高速の正孔移動によって、何らかの光物理的または光化学的過程が誘起されていることを示唆する。

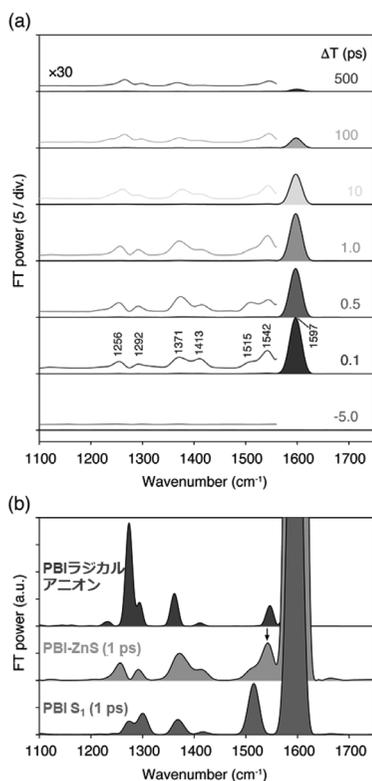


図4 (a) PBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 6.8) ノクロロホルム時間分解ラマンスペクトルと (b) PBIのS₁やPBIラジカルアニオンのスペクトルとの比較

PBIとZnSナノ結晶の比 (PBI/ZnSナノ結晶) が異なるPBI-ZnSでは、600nmに同様のブロードな過渡吸収バンドが観察された一方、PBI/ZnSナノ結晶比の減少に伴ってブロードな過渡吸収バンドの信号強度が減少し、また生成速度が下がった (図5b)。もし過渡吸収バンドがPBIとZnSナノ結晶の1対1の相互作用に由来するのであれば、形成速度や信号強度はZnSナノ結晶あたりのPBIの数に依存しない。したがって、これらの結果は600 nmのブロードな過渡吸収バンドが、光生成したPBIのラジカルアニオンと別のPBIとの相互作用に由来することを示唆している。PBI凝集体に関する過去の

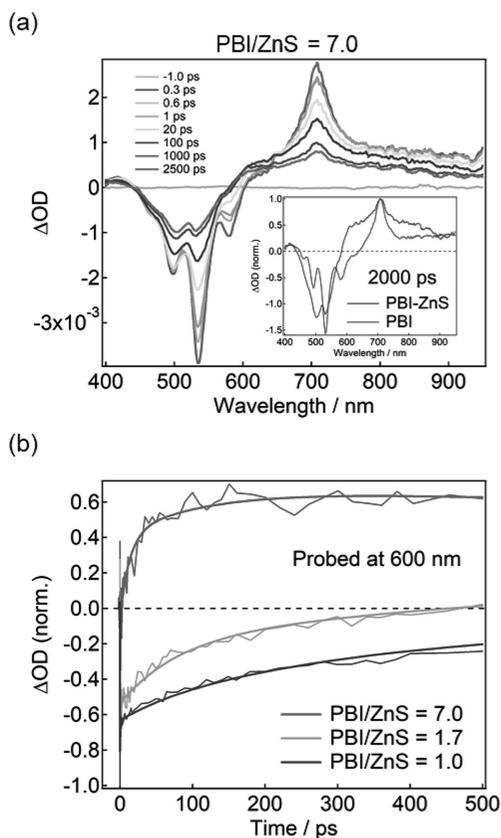


図5 PBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 7.0) のクロロホルム溶液の (a) 過渡吸収スペクトルおよび (b) 過渡吸収ダイナミクス

報告でも同様の過渡吸収バンドが報告されており^[4]、これらの仮説を支持する。

上述したように、NMR分光および定常分光測定に基づくと、PBI-ZnSの溶液中には遊離のPBIはほとんど存在しない。光励起したPBIが別のPBIと相互作用するためには、配位において極めて近接しているか、PBIがナノ結晶表面から脱離し、拡散する必要がある。この仮説を確かめるため、剛直なポリマーとして知られるポリメタクリル酸メチル (PMMA) にPBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 7.0) を分散させたポリマー膜を作製し、同様の条件で過渡吸収スペクトルを測定した。PBI-ZnSのポリマー膜の励起後2.5ナノ秒後の過渡吸収スペクトルは600 nmのブロードな吸収帯がほぼ存在しなかったことから、PBIのラジカルアニオンの拡散の抑制によりPBIの会合体の形成が抑制されることがわかった。つまり、光励起したPBIがナノ結晶表面から脱離していることが示された。

光生成したPBIラジカルアニオンの一部は別のPBIと会合体を形成せず、媒質中に拡散し、長寿命の電荷分離状態が観察されることが予想される。これを確かめるため、窒素雰囲気下で525nmの連続光 (54 mW/cm²) を20秒間照射した後、クロロホルム中のPBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 6.8) の過渡吸収スペクトルをミリ秒から秒の時間スケールで測定した (図6a)。

溶液中で有機分子が光生成する従来の電荷分離状態の寿命はせいぜいマイクロ秒領域であり、光分解を除いてミリ秒より遅いダイナミクスの光化学反応は観察されない。しかし、クロロホルム中のPBI-ZnSでは、可視光照射後、秒単位の時間スケールでもPBIラジカルアニオンに由来する明確な過渡吸収シグナルが観測された。以前の研究で示されたように、ZnSナノ結晶のトラップされた正孔は環境に依存してミリ秒から秒のスケールで存在できるため、PBI-

ZnSへの可視光照射によって超長寿命の電荷分離状態が形成されたことを示唆している。ZnSナノ結晶表面に結合したPBIでは、電子と正孔の間の距離が短く、再結合速度が速いため、このような長寿命の電荷分離状態は生成できない。したがって、PBIの長寿命ラジカルアニオンが秒スケールで存在することは、配位したPBIが光誘起正孔移動によってZnSナノ結晶表面から脱離していることを示している。過渡吸収スペクトルで観測された600nmのブロードな吸収帯は図6aでは観測されず、PBI会合体が解離または緩和して中性のPBIになったと考

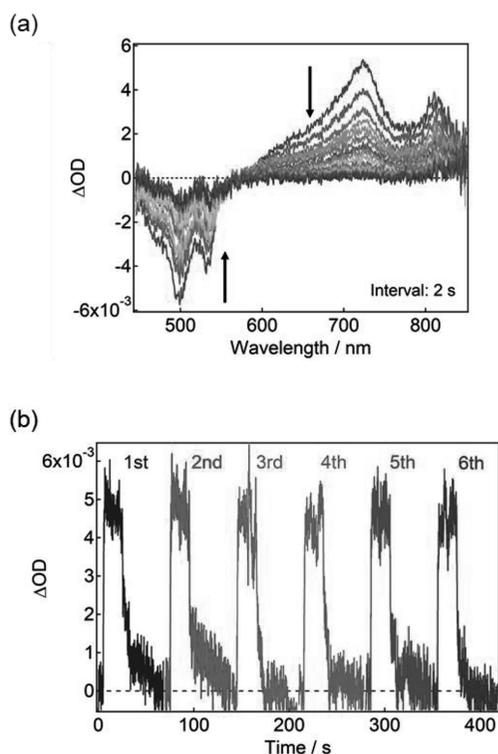


Figure 6 (a) Time evolutions of the absorption spectra of PBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 6.8) in chloroform excited at 525 nm with CW light (54 mW/cm²) for 20 s at room temperature. (b) The time profile of the photoinduced absorbance change of PBI-ZnS (PBI/ZnS ナノ結晶 = 1.7) probed at 710 nm in chloroform during the repeated irradiation of a 525-nm CW light (57 mW/cm²) for 20 s.

えられる。

100ナノ秒における710 nmの過渡吸収シグナル強度より、ZnSナノ結晶からのPBIの光脱離の量子収率は1.6%と算出された。100ナノ秒以前のよりも早い電荷再結合の寄与を考慮すると、この量子収率はさらに大きくなる。量子収率はそれほど大きくないが、連続波を長時間照射する場合、この過程を無視することはできない。

発生したシグナルのほとんどは数秒以内で元の状態へと戻るが、ブリーチシグナルはわずかに数十秒以上残る(図6a)。長寿命の電荷分離状態は、ZnSナノ結晶表面に配位しているPBIが少ないPBI-ZnSサンプルでも観察された(PBI/ZnSナノ結晶=1.7、図6b)。さらに、いずれの試料(PBI/ZnSナノ結晶=6.8および1.7)においても、長寿命の電荷分離状態を繰り返し生成することができ、生成した光誘起吸光度変化の最大値は全く減少しなかった(図6b)。図6aに示すPBIのラジカルアニオンの寿命は11秒であるが、図6bに示すように、減衰の寿命は実験ごとにわずかに異なる。クロロホルム中のPBI-ZnSの吸収スペクトルは、525 nmの光(54mW/cm²)を60秒間照射した後の吸収スペクトルとほぼ同じであり、ZnSナノ結晶およびPBIの両部位においてスペクトルシフトは観察されなかった。供給された光子の総数は溶液中に存在するPBIの分子数の300倍以上であったことから、このような照射条件下では、もし不可逆的な脱離が起きている場合には、秒スケールでの光化学反応を繰り返し観察することはできないはずである。また、光照射後のZnSナノ結晶の吸収端が全く同じであったことから、光照射中のZnSナノ結晶のサイズは一定であり、ZnSナノ結晶の光誘起溶解は無視できるほど小さいことがわかった。一方、脱離した配位子はZnSナノ結晶の全く同じ位置に戻るとは考えづらく、他

の表面欠陥などと再結合する可能性は十分に考えられる。したがって、これらの結果は、配位したPBIの光誘起変位がほぼ可逆であることを示しており、我々はこれらの過程を擬可逆的と結論付けた。

有機配位子の光脱離メカニズムを明らかにするため、PBIに最近接したZn₂₅S₃₁のZn原子に着目して、S₀およびS₁における[PBI-Zn₂₅S₃₁]⁻の電荷分布と分子構造をさらに詳細に解析した(図7)。その結果、最近接Zn原子とPBIの結合カルボキシル基(図7の青)間の距離はS₀とS₁ではほぼ同じである一方、最近接Zn原子とZnS部分の残りの部分(図7の赤)との間の距離がS₁では大幅に伸びることが明らかになった。さらに、最近接Zn原子を含むPBI部位と残りのZnS部位との正味の電荷の合計は、S₀とS₁で大きく変化し、S₀では+0.47と-1.10であるのに対し、S₁では+0.09と-0.70である。2つの領域間

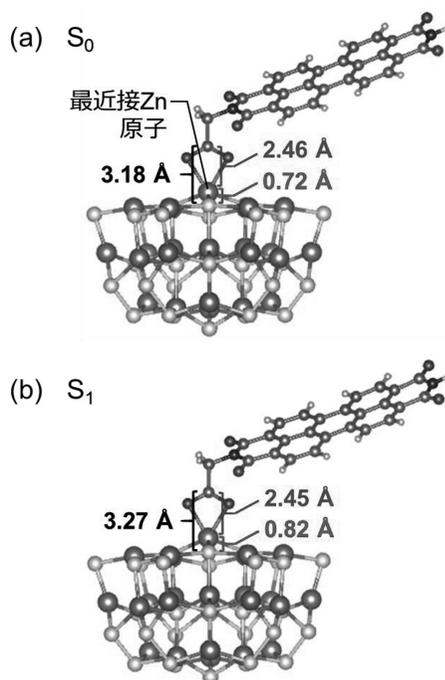


図7 [PBI-Zn₂₅S₃₁]⁻の(a) S₀、(b) S₁における最適化構造と結合距離

の単純なクーロン力を計算すると、 S_1 におけるクーロン力が S_0 のものとは比べて0.092倍に減少することがわかった。つまり、PBI-ZnSの光脱離現象は、光励起に伴う配位子とナノ界面との間の配位力の大幅な減少によって起こることが明らかになった。さらに、この計算結果は、ZnSナノ結晶の表面に配位したPBIが最近接Zn原子と共に解離することを示唆している(図1)。基底状態ではこのようなナノ界面の配位子と金属錯体との平衡が報告されている一方、光励起においてこのような過程を観測した例は今までにない。今後、組成、配位官能基の種類、環境、添加物、温度など、今後様々な条件下での光脱離過程を解析することにより、この新しい現象の基礎学理の構築とそれらを用いた応用展開が望まれる。

参考文献

- [1] Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (49), 18536-18548. <https://doi.org/10.1021/ja4086758>.
- [2] Kennehan, E. R.; Munson, K. T.; Doucette, G. S.; Marshall, A. R.; Beard, M. C.; Asbury, J. B. Dynamic Ligand Surface Chemistry of Excited PbS Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11* (6), 2291-2297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00539>.
- [3] Yoshioka, D.; Yoneda, Y.; Chang, I. Y.; Kuramochi, H.; Hyeon-Deuk, K.; Kobayashi, Y. Quasi-Reversible Photoinduced Displacement of Aromatic Ligands from Semiconductor Nanocrystals. *ACS Nano* **2023**, *17* (12), 11309-11317. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12578>.
- [4] Kang, S.; Kim, T.; Hong, Y.; Würthner, F.; Kim, D. Charge-Delocalized State and Coherent Vibrational Dynamics in Rigid PBI H-Aggregates. *J Am Chem Soc* **2021**, *143* (26), 9825-9833. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03276>.

今後の研究の見通し

本研究は、有機-無機複合ナノ材料研究においてこれまで見過ごされてきた根幹的な現象を見出したものであり、ナノ材料化学や光化学分野において重要な知見である。それだけでなく、ナノ結晶表面の有機配位子はナノ結晶の分散性、触媒活性、電気伝導性、発光特性などのさまざまな機能を定めることから、コロイド粒子の分散性、触媒活性、発光特性などを光で制御できる光触媒や、ナノ結晶固体膜の導電性回路の光微細パターンニングなど、新しい光機能材料の開発に応用されることが期待される。

本助成金による主な発表論文、著書名

- 1) “Photochromic dinuclear iridium (iii) complexes having phenoxyl-imidazolyl radical complex derivatives”, Yoshinori Okayasu, Takuya Miyahara, Rintaro Shimada, Yuki Nagai, Akira Sakamoto, Jiro Abe and Yoichi Kobayashi, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 8850-8853.
- 2) “Quasi-Reversible Photoinduced Displacement of Aromatic Ligands from Semiconductor Nanocrystals”, Daisuke Yoshioka, Yusuke Yoneda, I-Ya Chang, Hikaru Kuramochi, Kim Hyeon-Deuk, and Yoichi Kobayashi, *ACS Nano* **2023**, *17*, 11309-11317.
- 3) “Excited State Engineering in Ag₂₉ Nanocluster through Peripheral Modification with Silver (I) Complexes for Bright Near-Infrared Photoluminescence”, Wataru Ishii, Yoshinori Okayasu, Yoichi Kobayashi, Rika Tanaka, Shohei Katao, Yoshiko Nishikawa, Tsuyoshi Kawai, and Takuya Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11236-11244.
- 4) “Near-Infrared-Light Triggered Electron Transfer from Ag₂S Nanocrystals to Perylene Bisimide”, Yuki Nagai, Tadashi Watanabe, Daisuke Yoshioka, Yoshinori Okayasu, Naoto Tamai, Yoichi Kobayashi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2022**, *11*, 101001.
- 5) “半導体ナノ結晶によるペリレンビスイミドの高励起状態の電子抽出”, 吉岡大祐・小林洋一, ナノ学会会報, 2022年9月, 第21巻, 第1号