

## 短い金属間距離を有する銀 4 核クラスターの光物性評価

(東大生研<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○和田 啓幹<sup>1,2</sup>・石井 玲音<sup>2</sup>・砂田 祐輔<sup>1,2</sup>

Photophysical Studies of Tetranuclear Silver Clusters with Short Ag–Ag Distances (<sup>1</sup>*Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, The Univ. of Tokyo*) ○Yoshimasa Wada,<sup>1,2</sup> Reon Ishii,<sup>2</sup> Yusuke Sunada<sup>1,2</sup>

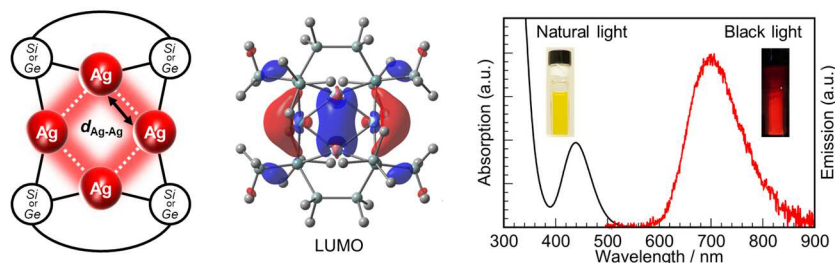
Monovalent complexes with coinage metals as the central atoms have been extensively studied for their applications in luminescent materials due to their stable  $d^{10}$  electronic configuration. However, monovalent Ag complexes are less capable of achieving low-energy visible light emission compared to their congeners, owing to their wide energy gap<sup>1)</sup>. The energy levels of orbitals formed over multiple metal centers, however, are known to be influenced by intermetallic distances, enabling modulation of their photophysical properties.

In this study, we designed and synthesized two planar  $Ag_4$  clusters with short Ag–Ag distances using bridging ligands terminated with Si or Ge atoms. Single-crystal X-ray diffraction revealed that the Ag–Ag distances in both clusters were approximately 2.70 Å, among the shortest recorded for  $Ag_4$  clusters, with one exception. Furthermore, these  $Ag_4$  clusters exhibited deep red emission with a peak maximum at approximately 700 nm. Quantum chemical calculations confirmed that this emission is owing to the formation of low-energy vacant orbitals localized at the center of the  $Ag_4$  cluster framework.

**Keywords :** *Intermetallic Interactions; Silver Cluster; Deep-red Emission; Metal Cluster*

貨幣金属を中心金属に有する一価錯体はその安定な  $d^{10}$  電子構造により発光材料応用が精力的に行われてきた。しかしながら一価の Ag 錯体はそのワイドギャップな性質に起因し、同族元素と比較して低エネルギーな可視光発光が難しい<sup>1)</sup>。一方で、複数の金属中心から形成される軌道のエネルギー準位は、金属原子間距離の影響を受けることが知られており、吸収や発光などの光物性も変調されることが知られている。

本研究では、ケイ素原子およびゲルマニウム原子を末端に有する架橋配位子を用いることにより、短い Ag–Ag 間距離を有する二種の平面状  $Ag_4$  核クラスターを創出した。X 線構造解析の結果、Ag–Ag 間距離はどちらも約 2.70 Å と短く、既知の  $Ag_4$  核クラスターの中では、一例を除いて最短であった。さらに、合成した  $Ag_4$  核クラスターは約 700 nm に極大をもつ深赤色発光を示し、これは  $Ag_4$  核構造の中心に形成された低エネルギーな空軌道に起因することが量子化学計算により確認された。



1) K. Tsuge, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2010**, 56, 24-40; T. Tsubomura, et al., *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2008**, 52, 29-42.