

課題名(タイトル): 遷移金属錯体の超高速ダイナミクスの研究

利用者氏名: 岩村 宗高

理研における所属研究室名: 田原分子分光研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

金や白金の錯体は、重原子効果に起因する金属原子間相互作用により、会合体を形成する。これらの会合体を光励起すると、金属原子間に強い共有結合が生成する。我々はこれまで、これらの金属錯体の会合体の溶液中における構造変型を含む緩和過程について研究してきた¹。ジシアノ金(I)錯体会合体は、溶液中で 2 量体から 5 量体の様々な会合体を形成する。これらの会合種の過渡吸収信号には、励起直後から数 ps の間の時間領域に、信号の振動が観測された。この振動は、励起状態の金原子間の結合力の変化に伴う金原子間の起伸縮振動に帰属された。数種の会合体が共存する系でも、観測された振動数に基づき、時間分解分光で観測された吸収帯と、そのダイナミクスについて正確な帰属を行うことができた。これらの研究から、重金属会合体の振動の振動数は極めて低いので、これを波長領域の分光で観測することは困難だが、我々が用いた時間領域の分光観測には非常に適していることが分かった^{1a}。そこで、この観測・解析手法を用いて、より多様な会合体の研究がおこなわれている白金錯体の会合体について、分光計測を試みた。観測された振動数の帰属のためには、量子化学計算が必須であるので、白金錯体に関する励起状態の量子化学計算を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

テトラシアノ白金錯体の水溶液に対して、会合体を選択励起して時間分解吸収分光を行ったところ、励起直後から 2 ps の間に、 130 cm^{-1} と 60 cm^{-1} に強い振動が観測された。時間分解発光分光を行ったところ、0.1 ns および 0.4 ns の 2 つの蛍光減衰成分が存在することが分かった。これらのことから、2 つの励起種は励起 1 重項状態の会合体であることが分かった。TDDFT 計算法により、白金会合体の基底状態および 1 重項励起状態と、3 重項励起状態の構造最適化計算ならびに基準振動解析を行った。PCM 法を用いて溶媒効果を導入した。

3. 結果

テトラシアノ白金錯体会合体の 2 量体について計算を行ったところ、3 重項状態では会合体の最的化構造が得られたが、1 重項状態では収束しなかった。これは、最低励起状態が偶然縮重に近くなっており、最低励起状態が特定できなかったためであると考えている。3 重項状態の基準振動解析では、振動数が 165 cm^{-1} であった。

3 量体について、基底状態、1 重項励起状態、3 重項励起状態の最滴下構造が得られた。基底状態では、シアノ配位子が互いに近くなる配置をとるのに対して、励起状態ではシアノ配位子が反発し、最も遠くなる配置をとることが分かった。励起状態では、1 重項状態と 3 重項状態は、白金原子間の伸縮振動がともに 130 cm^{-1} 付近に振動数を持つことが分かった。

4 量体については、会合体の構造は、基底状態ならびに励起状態のいずれも収束しなかった。計算途中の結果では、会合体が解離しており、結合力より静電反発力が勝っていることが推察される。

4. まとめ

実験で観測された 130 cm^{-1} の振動数を持つ種は、理論計算の結果から励起 3 量体に帰属される。また、 60 cm^{-1} の振動をあたえる吸収帯は 130 cm^{-1} とは別な観測波長に現れるので、もうひとつの別な励起種に帰属される。これは振動数が低いので 4 量体であると考えている。計算上は 4 量体は再現しないが、カンターカチオンなどの影響により静電反発力が抑えられて 4 量体以上の会合種も形成されると考えられる。

5. 今後の計画・展望

重金属化合物である白金錯体の量子化学計算は注意を要する。最適な既定関数を模索する。また、ポリピリジル系配位子を用いた白金錯体の会合体が広く研究されているので、これの量子化学計算を試みる。

Ref.: 1. a) M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *The J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 7085-7089. b) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538-541.

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

○岩村宗高, 野崎浩一, 倉持光, 竹内佐年, 田原太平 “水溶液中におけるテトラシアノ白金(II)錯体の励起 3 量体、4 量体の核波束運動と緩和過程” 第 12 回分子化学討論会 2018 年 9 月 福岡