

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

我々はこれまで水溶液中における金(I)錯体や白金(II)錯体の会合体の構造変型を含む緩和過程について研究してきた。水溶液中には、数種の会合体が共存するが、時間分解分光計測で時間領域に観測される励起状態の振動の振動数から吸収を与える会合体の帰属できる。こうして決定した吸収帯の帰属に基づき、吸収スペクトルの時間変化に含まれる各会合体のダイナミクスの時定数を詳細に決定する。このとき、振動数と会合体の関係を明らかにするため、量子化学計算による基準振動解析が必須となる。

これまでの研究で、テトラシアノ白金錯体に関する過渡吸収分光実験を行い、これらの核波束運動にともなう振動信号を計測した。350nm 付近に、 135cm^{-1} と 65cm^{-1} の強い振動が観測された(Fig.1)。この白金錯体の会合体について計算を行った。

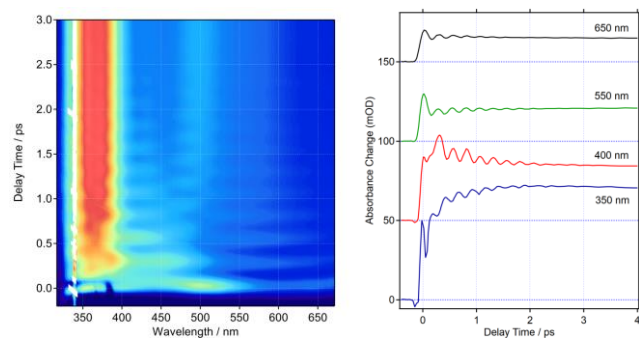


Figure 1. Image plots (left) and time profiles (right) of transient absorption spectra of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in water. ($[\text{Pt}] = 0.6 \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$)

2. 具体的な利用内容、計算方法

TDDFT 計算法を用いて、白金の 3 量体の 1 重項励起状態について構造最適化計算と基準振動解析を行った。

3. 結果

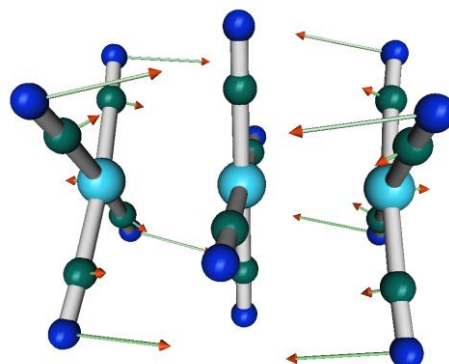


Figure 2. Structure and Pt-Pt stretching vibrational mode of $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-3}$ in the lowest singlet excited state calculated with TDDFT in water (b3lyp/lanl2dz, PCM).

前年ではテトラシアノ白金錯体の会合体の 3 重項励起状態について計算を行ったが、蛍光計測の結果、観測している時間領域は 1 重項励起状態が支配的であることが明らかとなった。そこで、TDDFT による白金錯体 3 量体に関する 1 重項励起状態について計算を行った。計算から得られた蛍光波長 431nm は、計測結果 (407nm) とよく一致した。白金-白金間の伸縮振動に帰属される振動の振動数について、3 量体は 137cm^{-1} と得られた(Fig.2)。この結果は、吸収・発光スペクトルの濃度依存性などの実験から得られた 135cm^{-1} の振動数が励起 3 量体、 65cm^{-1} の振動数は 4 量体であるという帰属を支持する。

4. まとめ

白金が含まれる系は、しばしば基底関数や計算手法によって結果が大きく変化するが、今回採用した基底関数 (6-31G* for C and N and LANL2DZ for Pt) では実験結果をよく再現した。

5. 今後の計画・展望

アセトン中における白金ポリピリジル錯体の 2 量体について、過渡吸収分光計測を行ったところ、 80cm^{-1} 程度の強い振動を観測した。この会合体の励起状態の TDDFT 計算を行う予定である。

2019 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

3Ba-06 Coherent vibration and excited-state dynamics of tetracyano platinum (II) complexes oligomers in aqueous solution
(1Univ. of Toyama.; 2RIKEN) Munetaka IWAMURA¹, Koichi NOZAKI¹, Hikaru KURAMOCHI², Satoshi TAKEUCHI²,
Tahei TAHARA² 第 69 回錯体化学討論会 名古屋