

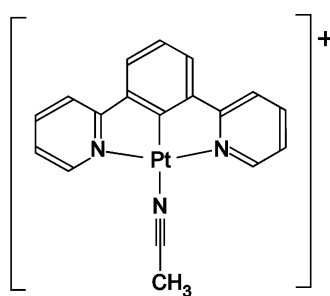
課題名(タイトル):遷移金属錯体の超高速ダイナミクスの研究

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

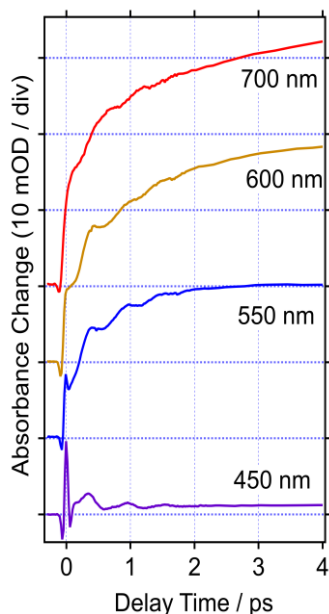
1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

我々は溶液中における金(I)錯体や白金(II)錯体の会合体の構造変型を含む超高速緩和過程について研究している。会合体を形成する錯体の水溶液中では、様々な会合度の会合体が互いに平衡状態にあり、これらの会合種が多様な発光物性を与える。我々は、溶液中に混在する様々な会合種を分光学的に識別するため、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に着目した。観測している吸収信号に含まれる振動成分を解析することにより、吸収を与えている励起種とそのダイナミクスの詳細を明らかにすることができる。そのため、量子化学計算による励起状態における会合体の基準振動解析が必須となる。

図 1 [Pt(NCN)MeCN]⁺

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計測で観測された振動信号を TDDFT 計算により得た S₁ 状態の 3 量体について基準振動解析を行った結果と比較し、対応する吸収帯をこれに帰属した。(Angew. Chem. 2020, p. 23154)

白金錯体の励起会合体が可視域の時間分解分光信号に明瞭な振動を示すことが分かったので、近年多様な発光特性を示すことで注目されている [Pt(NCN)MeCN]⁺ の会合体について時間分解吸収計測を行った。この錯体のアセトニトリル溶液に対して、2

図 2 [Pt(NCN)MeCN]PF₆ アセトニトリル溶液で観測された励起状態の光吸収強度の時間変化 (励起光 460 nm 9.3 mM)

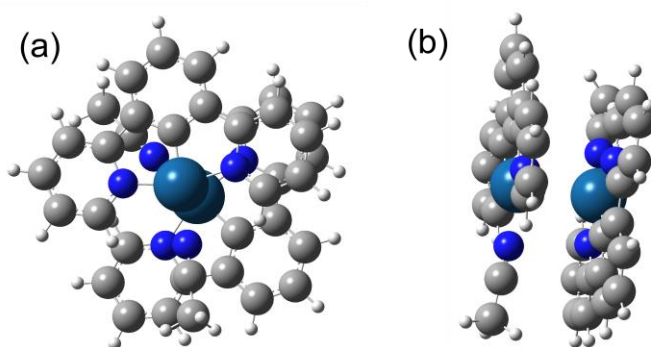
量体を選択的に励起できる波長 460 nm の超短パルスを照射して時間分解吸収スペクトルを計測した結果、励起状態の吸収スペクトルに 60 cm⁻¹ で振動する吸収帯が観測された(図2)。この時間分解吸収スペクトルを解析するため、量子化学計算を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

基底 3 重項状態における [Pt(NCN)MeCN]⁺ の 2 量体について、Gaussian16 を用いて DFT 計算を行った。アセトニトリルの溶媒効果を考慮するため、Polarizable Continuum Model を用いた。

3. 結果

3 重項状態の 2 量体の最適化構造(図 3)について基準振動解析を行ったところ、Pt-Pt 伸縮振動の振動数は 135 cm⁻¹ と得られた。

図 3 3重項基底状態における [Pt(NCN)MeCN]⁺ 2量体の構造 (UPBE1PBE/LANL2DZ)

4. まとめ

基準振動解析の結果から得られた振動数は、実験から得られた 60 cm⁻¹ の振動数と異なる。励起直後に 2 ps 程度の時定数で大きなスペクトル変化があることから、会合体に大きな構造変化があることが予想される。したがって、観測された 60 cm⁻¹ の振動は、励起状態における最安定化構造とは異なる構造での振動であることが示唆される。

5. 今後の計画・展望

基底状態の構造に近いときの振動を検討するため、基底状態の 2 量体について計算を行う。また、蛍光観測の結果、観測されている種は励起 1 重項状態であることが判明したので、励起 1 重項状態についての計算を行う予定である。

2020年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Coherent Vibration and Femtosecond Dynamics of the Platinum Complex Oligomers upon Intermolecular Bond Formation in the Excited State, Iwamura M., Fukui A., Nozaki K., Kuramochi H., Takeuchi S. Tahara T., *Angewandte Chemie*, 2020, 59, 23154-23161

【会議の予稿集】

【口頭発表】

第70回錯体化学討論会 3B-10

溶液中における時ピリジル白金(II)錯体会合体の励起状態ダイナミクス 渡邊ほのか、岩村宗高、野崎浩一、高梨司、倉持光、田原太平。

第70回錯体化学討論会 S1 シンポジウム 3Ba-06

Identification of Excited-state Metallophilic Oligomers in Solution by Coherent Vibrations initiated by photo-induced Metal-Metal bonds formations, Iwamura M. Nozaki K., Kuramochi H., Takeuchi S., Tahara T.

【ポスター発表】

【その他(著書、プレスリリースなど)】