

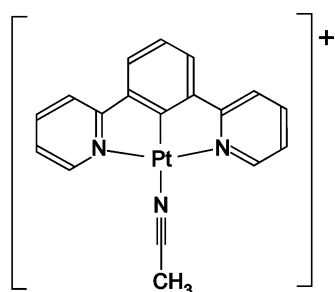
プロジェクト名(タイトル):遷移金属錯体の超高速ダイナミクスの研究

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. 本プロジェクトの研究の背景、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

図1 [Pt(NCN)MeCN]⁺

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。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]⁺ (図1) について時間分解光吸収計測を行った。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)。また、500-700 nm の波長領域の吸収帯がおよそ 1 ns までの時間領域で強度の増大を示し、この時間変化は 0.3, 1.5, 9.2 ps の三つの時定数で再現された。この時間分解吸収スペクトルを解析するため、溶液中における白金 2 量体に関する量子化学計算を行った。(図 2)

2. 具体的な利用内容、計算方法

[Pt(NCN)MeCN]⁺二量体に関して Los Alamos relativistic effective core potential (LANL2DZ)を既定関数として使い、Perdew, Burke, および Ernzerhof による半経験的手法(UPBE1PBE)による TDDFT、DFT 計算を行った。PCM法を用いて溶媒効果を導入した。計算は、全て Gaussian16 を用いて行った。

3. 結果

3重項状態の2量体の最適化構造について基準振動解析を行ったところ、Pt-Pt伸縮振動を含む振動モードの振動数は 51.65, 67.36, 145.00, and 169.6 cm⁻¹と得られた。このうち、51.65, 67.36 cm⁻¹の振動モードが観測された振動数に近い。また、基底状態と3重項励起状態の2量体の構造の比較から、光励起にともない白金間距離の収縮と、Pt-Pt結合軸に沿ったねじれがおこることが明らかとなった。伸縮振動の振動周期から、0.3 psの時定数で変化する過程をPt-Pt間の収縮に帰属した。

4. まとめ

白金会合体における構造変形が、結合間距離の収縮およびPt-Pt結合軸に沿ったねじれであることが分かった。また、60 cm⁻¹の振動モードは、白金-白金収縮振動に帰属された。

今後の計画・展望

最近我々の研究室では、カチオン性界面活性剤を溶液に共存させると、金錯体の会合体を多量化すること、金錯体と白金錯体を溶液中に共存させると、金-白金ヘテロ会合体が優先的に生成し、これが強い発光を示すことなどを見出している。今後はこれらの系の励起状態ダイナミクスを、超高速時間分解分光計測法ならび量子科学計算法を用いて明らかにしていく予定である。

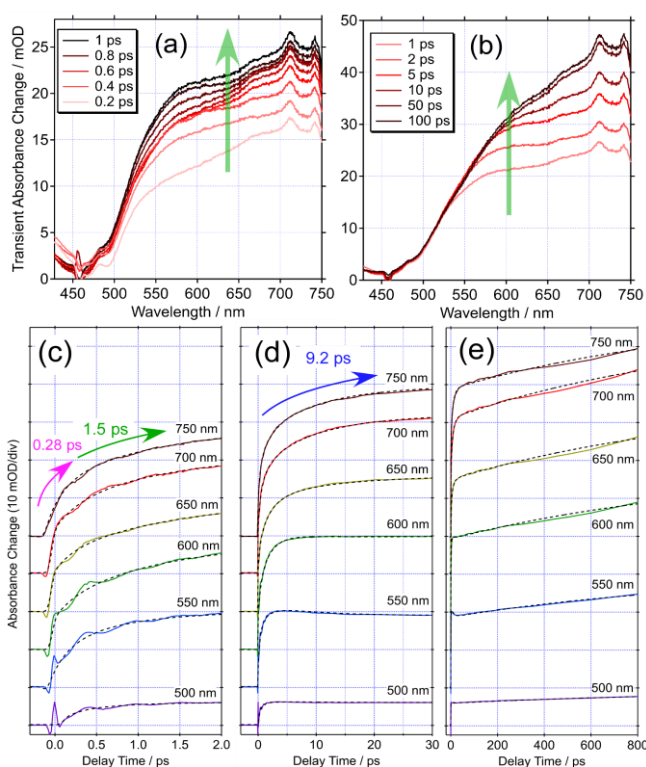


図2 [Pt(NCN)MeCN]₂PF₆アセトニトリル溶液で観測された時間分解発光スペクトル(a-b)と励起状態の光吸収強度の時間変化(c-d)(励起光 460 nm 9.3 mM)

2021年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

岩村宗高, 渡邊ほのか, 野崎浩一, 高梨 司, 倉持 光, 竹内佐年, ”田原太平選奨励起された白金(II)錯体会合体の超高速時間分解分光計測” 第32回配位化合物の光化学討論会 2021年8月 オンライン(名古屋)

岩村 宗高, 渡邊 ほのか, 野崎 浩一, 高梨 司, 倉持 光, 田原 太平 “フェムト秒過渡吸収分光による溶液中における発光性白金(II)錯体会合体の核波束運動と構造変化過程の観測” 第15回分子科学討論会 2021年9月、オンライン(北海道)

Honoka Watanabe, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki, Tsukasa Takanashi, Hikaru Kuramochi, and Tahei Tahara “Ultrafast Spectroscopy of Platinum(II) Complex Oligomers in Solutions” Pacificchem2021 Dec 2021 Online(Hawaii)