

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、これらの会合種が多様な発光物性を与える。こうした発光物性を調査・解析するためには、溶液中に混在する様々な励起会合種を分光学的に識別するための分光データが極めて重要である。我々は、超高速時間分解分光計測で得られる時間領域の分光信号に、励起会合体の振動に関する情報が含まれることを見出した。吸収信号の時間変化の変調成分を解析することにより、吸収を与えている励起種の吸収帯のピーク波長が決定される。この情報に基づき、混在する励起種のダイナミクスの詳細を明らかにすることができる。振動情報と励起会合体の関係を知るためには、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などの理論計算が必須となる。

最近、ジシアノ金水溶液に光照射することで生成する会合体に関して、とくに 0.3 M 程度の濃度の水溶液に 270 nm の光を照射したときに生成する励起会合体が、何量体なのか論争があった。我々はこの問題を解決するため、様々な濃度の水溶液に対して、様々な励起波長で時間分解分光計測を行い、主に分光データの濃度依存性から帰属を行った。3 量体より大きな会合体についての量子化学計算はまだ行われていなかったため、得られた分光データの帰属を確認するため、今回ジシアノ金励起 4 量体の量子化学計算を行った。

また、ジシアノ金とテトラシアノ白金錯体を混在させた水溶液が、それぞれの水溶液に比べてはるかに高い吸収強度と発光強度を示すことを見出した。ジシアノ金、およびテトラシアノ白金錯体の水溶液から得られた過渡吸収信号とは異なる信号($\sim 60\text{cm}^{-1}$ の振動)を見出した。これらのことは、金錯体と白金錯体双方を含むヘテロ会合体が溶液中に生成していることを示唆している。このことを確認するため、Au-Pt ヘテロ会合体についての量子化学計算を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

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

ジシアノ金 4 量体に関して 3 重項励起状態における構造最適化を行い、直線形の会合体が最も安定であることが分かった。この構造における蛍光エネルギー (393 nm) が、観測された蛍光波長(380 nm)におおよそ対応することを確認した。

ジシアノ金-テトラシアノ白金 ヘテロ会合体について、量子化学計算を行い、励起 3 重項状態における最安定化構造を得、これらの基準振動解析を行った。Au-Pt, Pt-Au-Pt, Au-Pt-Au, Pt-Pt-A のヘテロ会合体について最安定化構造が得られ、それぞれ 75, 63, 55, 62 cm^{-1} の振動数を持つ金属原子間の伸縮振動を含む全対称振動モードが得られた。会合体による振動数の変化はあまりなかったが、観測された信号がヘテロ会合体であることは確認された。

4. まとめ

3 重項励起状態におけるジシアノ金の励起会合体の 4 量体の発光波長の帰属を行った。3 重項励起状態における Pt-Au ヘテロ会合体の構造最適化計算を行い、ヘテロ会合体も直線形会合体を形成することが確認された。量子化学計算から得られた振動数から、ヘテロ 3 量体が生成していることは確認できたが、組成 (Pt-Au-Pt, Au-Pt-Au, Pt-Pt-Au のいずれか) までは決定できなかった。

5. 今後の計画・展望

ジシアノ金会合体、テトラシアノ白金錯体会合体、およびこれらヘテロ会合体の 1 重項状態についてより詳細な計算を行い、分光データとの比較を行う。

現在白金ポリピリジン錯体の会合体に関して分光実験を進めている。これらの分光データの帰属を行うため、量子化学計算を行う。

2022 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Spectroscopic mapping of the gold complex oligomers (dimer, trimer, tetramer, and pentamer) by excited-state coherent nuclear wavepacket motion in aqueous solutions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2023**, *25*, 966-974

(実験で観測しているのは 1 重項励起状態 4 量体であったが、この状態についての TDDFT による計算が得られていない。1 重項励起状態と 3 重項励起状態ではそれほど構造が変わらないと仮定し、3 重項励起状態 4 量体の構造について行った。計算結果はおおむね実験結果が示した帰属を支持したが、この計算結果は論文に掲載していないので、理研のスーパーコンピュータを用いた記載はない。)

【口頭発表】

The 24th international symposium on the photochemistry and photophysics of coordination compounds, "Ultrafast Dynamics of Platinum(II) Complex Oligomers", Munetaka Iwamura, Honoka Watanabe, Koichi Nozaki, Tsukasa Takanashi, Hikaru Kuramochi, and Tahei Tahara

日本化学会第 103 春季年会 発光性分子集合体のコヒーレント振動と構造変形ダイナミクス 岩村宗高

日本化学会第 103 春季年会 水溶液中におけるジシアノ金(I)錯体とテトラシアノ白金(II)錯体との金属原子間相互作用により生じるヘテロ会合種の光物性 松尾一輝 野崎浩一 岩村宗高