

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

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。この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。この際、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。このことは、ジシアノ金-テトラシアノ白金錯体のヘテロオリゴマーが生成し、これが強く発光することを示している。また、ジシアノ金-テトラシアノ白金錯体の混合水溶液から得られた過渡吸収信号と、それぞれの水溶液から得られる信号を比較したところ、混合水溶液固有の信号($\sim 60\text{cm}^{-1}$ の振動)を波長340nm付近に見出した。この振動は、金錯体と白金錯体双方を含むヘテロ会合体に帰属される。水溶液の吸光度の濃度依存性を詳しく検討したところ、基底状態では白金と金錯体がひとつずつ会合した会合体(Pt-Au ヘテロ会合体)と、白金錯体2分子、金錯体1分子が会合したもの(Pt₂-Au もしくは Pt-Au-Pt ヘテロ会合体)が生成していることが明らかとなった。また、発光強度の濃度依存性からは、白金錯体2分子、金錯体2分子が会合した電子励起状態が支配的な発光を示していることが分かった。これは励起状態のヘテロ会合種にさらに金錯体が会合して生成したものと考えられる。これらのことを確認するため、昨年引き続き Au-Pt ヘテロ会合体についての量子化学計算を行った。

1. 具体的な利用内容、計算方法

Los Alamos relativistic effective core potential (LANL2DZ)を基底関数として使い、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。

2. 結果

吸収強度の濃度依存性から、340nm で励起した直後は Au-Pt, Pt-Au-Pt, Pt-Pt-Au のヘテロ励起会合体が生成していると考えられる。これらのジシアノ金-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, Pt-Pt-Au 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, 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。観測された信号 (60cm^{-1}) は、Pt-Au-Pt あるいは Pt-Pt-Au ヘテロ会合体であることが確認された。また、Pt-Pt-Au ヘテロ会合種に対して TDDFT 計算を行ったところ、振動子強度 0.6989 の電子遷移を持つ S_0 - S_1 電子遷移が 359nm に現れることが示された。ストリークカメラを用いた時間分解発光の結果から、該当波長領域に強い蛍光が観測され、ヘテロ会合体の存在を支持する結果となっている。

3. まとめ

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、ヘテロ会合体の基準振動解析を行った。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、その構造 (Pt-Au-Pt、Pt-Pt-Au のいずれか) までは決定できなかった。TDDFT 計算から、ヘテロ会合種の蛍光波長を推定した。

4. 今後の計画・展望

ヘテロ会合体の1重項状態について、基準振動解析および電子遷移エネルギーの計算を行い、分光データとの比較を行う。

2023 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

カチオン性界面活性剤が共存する水溶液中でのジシアノ金会合体の構造変形を含む高速緩和過程

富山大院理工, 理研田原分子分光)○井上大知, 岩村宗高, 野崎浩一, 高梨司, 田原太平
第34回配位化合物の光化学討論会 2023年8月 山梨

Nuclear-Wavepacket-Motions of the Metallophilic Oligomers in Solutions

Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki, Hikaru Kuramochi Satoshi Takeuchi Tahei Tahara

8th Asian Spectroscopy Conference 2023 (September 2023, Niigata, Japan)