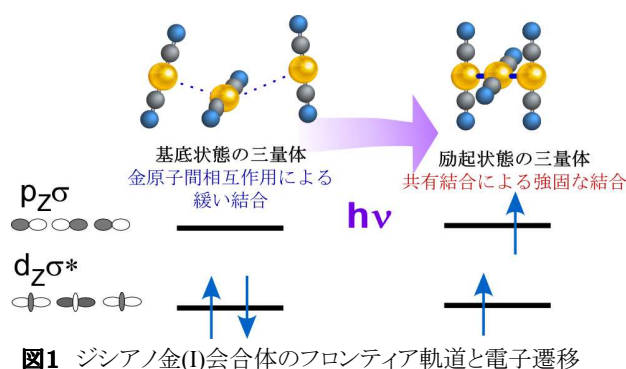


## 1D-06

## ジシアノ金(I)錯体会合体の励起会合体における金属間結合生成に伴う核波束運動と構造変化

(富山大院理<sup>1</sup>・理研田原分子分光<sup>2</sup>) ○岩村宗高<sup>1</sup>・野崎浩一<sup>1</sup>・竹内佐年<sup>2</sup>・田原太平<sup>2</sup>Coherent nuclear wave-packet motions and structural change induced by metal-metal bond formation in excited state oligomer of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (Toyama Univ.<sup>1</sup>, Mol. Spectros. Lab., Riken<sup>2</sup>) ○Munetaka Iwamura,<sup>1</sup> Koichi Nozaki,<sup>1</sup> Satoshi Takeuchi<sup>2</sup> and Tahei Tahara<sup>2</sup>

**【序】**近接する金(I)イオン同士は金原子相互作用により弱い結合が生成することが知られている。このため $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ は、水溶液中で水素結合と同程度の弱い金—金間結合による会合体を形成する。この会合体は、可視域に会合数に応じた様々な波長の発光を示すことから、光化学の分野で注目されている<sup>1</sup>。また、会合体の最低励起状態では金—金



原子間の  $P_z\sigma$  結合性軌道が占有され、より強固な金原子間結合が生成すると考えられている(図1)。本研究は、超高速時間分解分光を用いて、光励起により会合体中の金原子間に結合を生成させたときの、会合体の構造変化を含む緩和過程、およびこれに伴う核波束運動を観測することを目的とした。得られたスペクトル変化を与える構造変化と金—金間伸縮振動を、量子化学計算に基づいて明らかにした<sup>2</sup>。

**【実験】**市販の  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (乾庄貴金属) を数回再結晶して測定に用いた。これの水溶液 ( $\sim 0.3 \text{ mol/dm}^3$ ) に対して、ストリークカメラを用いたピコ～ナノ秒領域の時間分解発光スペクトルおよびフェムト秒パルスと白色光を用いたフェムト秒過渡吸収スペクトルの観測を行った。チタンサファイアレーザーの基本波 (800nm) から波長変換器(TOPAS)を用いて波長 310nm のレーザーパルスを作り、励起光とした。DFT 計算は Gaussian09 C01 を用いて行った。

**【結果と考察】**図2に  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  水溶液 ( $[\text{Au}] = 0.27 \text{ mol/dm}^3$ ) について観測された励起会合体の時間分解発光スペクトルを示す。励起直後、波長 400 nm 以下に、蛍光と思われる強い短寿命発光 (寿命 0.5ps: 蛍光アップコンバージョン法による) が観測された。この減衰後、400 nm 付近に比較的弱い発光帯が現れ、2ns の時定数で減衰するのが観測された。この減衰に対応して 460 nm を中心とした発光が立ち上がり、13 ns の発光寿命で減衰した。文献<sup>1</sup>によれば、400 nm の発光は三量体のリン光、460 nm は四量体以上の励起

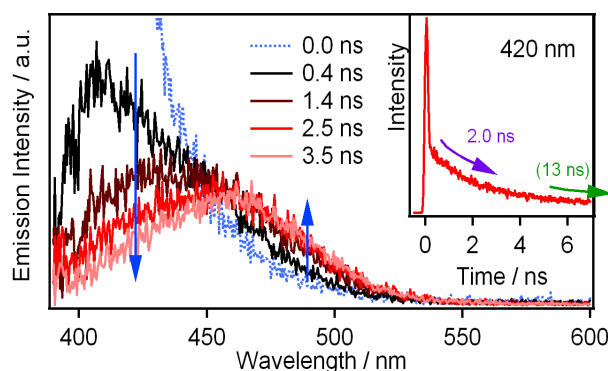


図2 ジシアノ金(I)水溶液の時間分解発光スペクトル ( $[\text{Au}] = 0.27 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ) 内枠: 波長 420 nm における発光時間変化

会合体のリン光である。したがって、時定数 2 ns は励起三量体と基底状態の単量体との会合による励起四量体の生成速度に帰属される。これは、三量体と単量体の拡散会合速度として Debye-Smoluchowski の式から計算される時定数 1.2 ns に近い。これらの実験結果から、励起直後から数十 ps 以内の時間領域に存在する励起種は、おもに励起三量体であることが明らかとなった。

図 3 に、0.1~10 ps に観測された過渡吸収スペクトル ( $[\text{Au}] = 0.28 \text{ mol/dm}^3$ ) を示す。時間経過とともに過渡吸収が大きく増加するのが観測された。過渡吸収の立ち上がりから、0.3 ps と 2.1 ps の時定数が得られた。前者は観測された蛍光寿命 (0.5 ps) に近く、項間交差が示唆される。後者は典型的な内部変換の時定数より非常に大きいことから、励起三重項状態の三量体の構造変化に対応すると考えられる。

過渡吸収の変化を与える構造変化を推定するため、DFT 計算により金錯体励起三量体の構造と吸収スペクトルの関係を調べた。T-T 吸収スペクトルの金原子間距離依存性を図 4a に示す。600 nm 付近の強い吸収が、金原子間距離の増大に伴い大きく長波長シフトするが、吸収強度は距離に対して殆ど変化しなかった。一方、金-金原子間の結合角度には吸収強度が大きく依存することが分かった (図 4b)。このことから、励起直後に観測される過渡吸収帯の増大過程 (2.4 ps) は、基底状態で分布していた結合角度が励起状態で 180 度に収束していく過程に帰属されると考えられる。さらに励起直後から 3 ps 程度までの時間領域で、過渡吸収の強度、およびピーク波長の振動が観測された (図 3 内枠)。ピーク波長の振動はコヒーレントな核運動に伴って過渡吸収の遷移エネルギーが変化することを意味し、全対称振動がこの変化を与えていることが強く示唆される。そこで、結合角度 140-180° の間で会合体の基準振動解析を行うと、この振動数 ( $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ ) に対応する全対称振動は、金-金結合間伸縮振動のみであることが分かった。すなわち、このビート信号は会合体に対する光励起による金-金間結合生成の際生じた金-金原子間伸縮振動による核波束運動を示すと考えられる。

#### 【参考文献】

1. M. Rawashdeh-Omary, M. Omary, H. Patterson, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11237-11247.
2. M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 538-541.

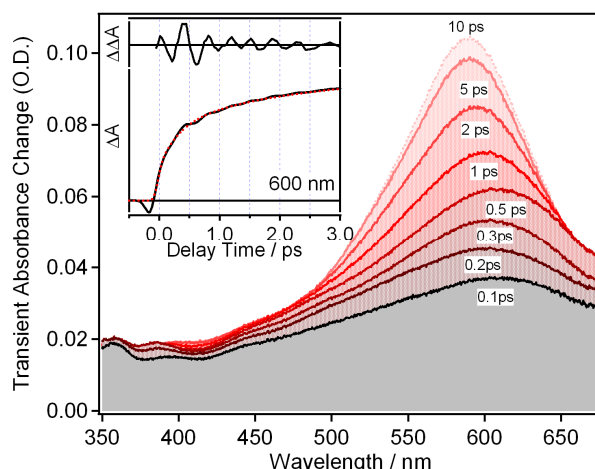


図 3  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  水溶液の過渡吸収スペクトル ( $[\text{Au}] = 0.28 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ) 内枠: 波長 600 nm における過渡吸収の時間変化と振動成分

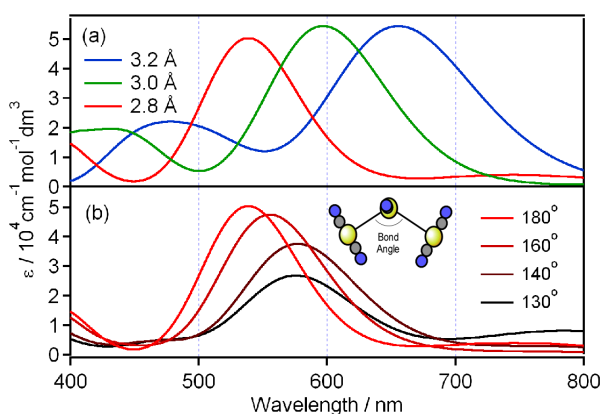


図 4 TDDFT 計算によるジシアノ金(I)三量体励起三重項状態の T-T 吸収スペクトル (a) Au-Au 距離依存性 (b) Au-Au-Au 結合角依存性