

## 2B10

# コヒーレントな振動で帰属されるジシアノ金 $n$ 量体( $n \geq 3$ )の水溶液中における超高速ダイナミクス

(富山大院理工\*, 理研田原分子分光\*\*) ○岩村宗高\*, 木本健嗣\*, 野崎浩一\*, 竹内佐年\*\*, 田原太平\*\*

## Ultrafast Dynamics of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ Oligomers ( $n \geq 3$ ) Assigned by Each Coherent Vibrations in Water

(Graduated School of Science and Engineering, University of Toyama\*, Molecular Spectroscopy laboratory, RIKEN\*\*) Munetaka Iwamura\*, Kenshi Kimoto\*, Koichi Nozaki\*, Satoshi Takeuchi\*\*, Tahei Tahara\*\*

【序】ジシアノ金(I)錯体は水溶液中で金原子間相互作用に由来する 2~4 量体の会合体を形成する。この結合エネルギーは 0.1eV 程度だが、励起状態では金原子間に共有結合が生じ、より強固な発光性の会合体を形成する<sup>1</sup>。最近、我々はジシアノ金(I)錯体水溶液を対象としてフェムト秒過渡吸収分光計測を行った<sup>2,3</sup>。溶液の濃度および励起波長を調整することによって 2 量体もしくは 3 量体を選択励起すると、可視部の過渡吸収強度に選択励起された会合体の金原子間伸縮振動に帰属されるコヒーレントな振動が観測された。また、励起 3 量体では、可視部の過渡吸収強度が時定数 2 ps 程度で増大するのが観測された<sup>2</sup>。量子化学計算との比較から、この吸収の増大は金-金-金結合が曲がった構造から直線状の構造への変化に帰属された。

このようにジシアノ金(I)錯体は会合体の励起状態での構造変化を鋭敏に反映する吸収帯を示すことから、その構造変形過程を分光学的手法で実時間観測できる系として注目される。最近我々は、テトラエチルアンモニウム塩化物 ( $\text{Et}_4\text{NCl}$ ) を加えたジシアノ金水溶液で、基底状態の会合度が著しく増大することを見出した<sup>4</sup>。本研究では、この  $\text{Et}_4\text{NCl}$  の共存する水溶液中におけるジシアノ金会合体の励起状態ダイナミクスをフェムト~ナノ秒過渡吸収分光法で観測した。

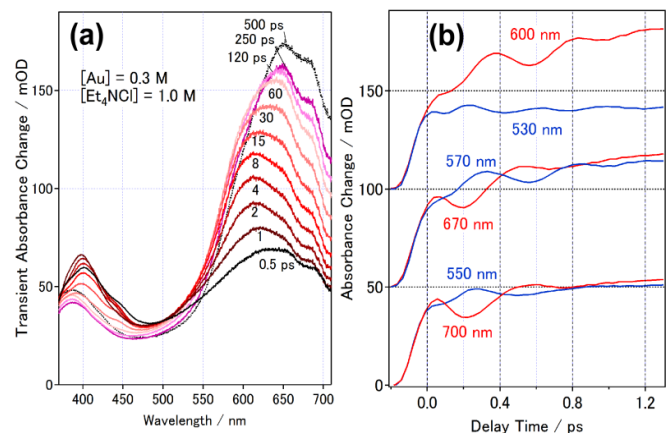


図 1 .K[Au(CN)<sub>2</sub>]水溶液の過渡吸収スペクトル(a)と吸収強度の時間変化(b) ([Au] = 0.3 mol/dm<sup>3</sup>, [Et<sub>4</sub>NCl] = 1.0 mol/dm<sup>3</sup>, λ<sub>ex</sub> = 327 nm)

【結果と考察】図 1a に $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 濃度が  $0.3 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{Et}_4\text{NCl}$ 濃度が  $1.0 \text{ mol/dm}^3$ の水溶液に  $327 \text{ nm}$ の励起光を照射したときの過渡吸収スペクトルを示す。可視域に強い吸収帯が現れ、数十 ps まで吸収強度が大きく増大した。この変化は、およそ  $600 \text{ nm}$ を中心とする吸収帯が時定数  $3 \text{ ps}$ で増大する成分とおよそ  $650 \text{ nm}$ を中心とする吸収帯が  $25 \text{ ps}$ で増大する成分の和でよく再現された。これらの吸収帯の増大は、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n$ 会合体の構造変化に対応すると考えられる。

図 1b に示す通り、過渡吸収の時間変化にはコヒーレントな振動による明瞭なビート成分が観測された。このビート成分をフーリエ変換して得られる振動スペクトルを、振動数を縦軸に、過渡吸収観測波長を横軸にとった 2 次元プロットとして図 2 に示す。観測波長  $600 \text{ nm}$ 付近で観測された約  $90 \text{ cm}^{-1}$ と  $75 \text{ cm}^{-1}$ の振動は、基準振動解析から得られた 3 量体の金—金間伸縮振動に対応する<sup>2</sup>。また、観測波長  $530 \text{ nm}$ 付近にも同じ振動数成分が弱いながら見られ、図 1b から分かるように、 $600 \text{ nm}$ と  $530 \text{ nm}$ で観測されるビート信号は互いに位相が反転している。これは、 $560 \text{ nm}$ 付近をピークとする吸収帯が波長方向に振動していることを表している。同様に、観測波長  $610 \text{ nm}$ の短波長側( $\sim 570 \text{ nm}$ )と長波長側( $\sim 670 \text{ nm}$ )に互いに逆位相の約  $60 \text{ cm}^{-1}$ のビート信号、 $640 \text{ nm}$ の両側( $\sim 550 \text{ nm}$ と  $\sim 700 \text{ nm}$ )にやはり逆位相で振動する約  $35 \text{ cm}^{-1}$ のビート信号が観測された(図 1b, 図 2)。観測された振動数にもとづいて前者は励起 4 量体の、後者は励起 5 量体の金原子間伸縮振動に帰属することができると考えている。

これらのビート信号の減衰は、振動数の低いものほど速かった(図 1b)。すなわち各会合体の振動コヒーレンスが失われる速度は、それぞれの会合体の自由度の高さから予想される通り、3 量体、4 量体、5 量体の順番で速くなる。また、各会合体のビート信号が観測された吸収帯と、上述した各吸収帯の過渡吸収信号の増大時間と対応させると、 $\text{Et}_4\text{NCl}$ の共存する水溶液中では、ジシアノ金の励起 3 量体、励起 4 量体はおよそ  $3 \text{ ps}$ の時定数、励起 5 量体は  $25 \text{ ps}$ の時定数で構造変化すると考えられる。

#### 【参考文献】

1. Rawashdeh-Omary, M. A. *et al*, *J. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11237.
2. Iwamura, M.; Nozaki, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538.
3. Iwamura, M.; Wakabayashi, R.; Maeba, J.; Nozaki, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5103.
4. Wakabayashi, R.; Maeba, J.; Nozaki, K.; Iwamura, M., *Inorg. Chem.*, in press

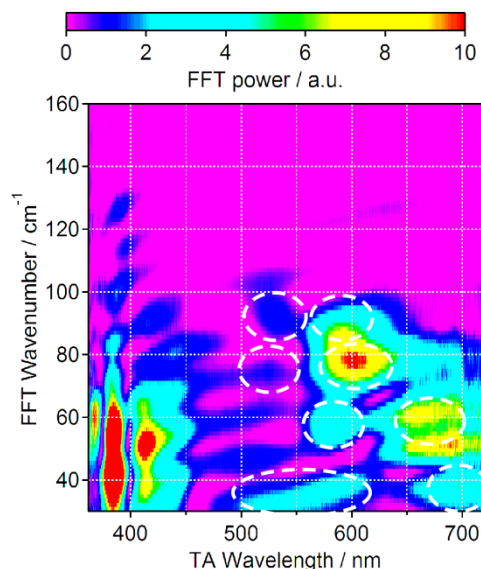


図 2.  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液の過渡吸収ビート信号のフーリエ変換(FFT)スペクトルにおける過渡吸収(TA)観測波長依存性。言及する振動を白線で示す。