

フェムト秒時間分解インパルスラマン分光法によるジシアノ金(I)錯体会合体における金属間結合生成ダイナミクスの実時間追跡

¹理研・田原分子分光, ²理研・光量子工学領域, ³富山大院・理
○倉持光^{1,2}, 竹内佐年^{1,2}, 岩村宗高³, 野崎浩一³, 田原太平^{1,2}

Direct Observation of the Tight Au-Au Bond Formation in [Au(CN)₂]⁻ Oligomers by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy

○Hikaru Kuramochi^{1,2}, Satoshi Takeuchi^{1,2}, Munetaka Iwamura³, Koichi Nozaki³, Tahei Tahara^{1,2}

¹ *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

² *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), Japan*

³ *Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan*

【Abstract】 Dicyanoaurate ([Au(CN)₂]⁻) oligomers undergo tight Au-Au bond formation in the excited state upon photoexcitation, and thus they have attracted tremendous interests as model systems where the bond formation process can be observed in real time. Previously, we studied excited-state dynamics of [Au(CN)₂]⁻ trimer in aqueous solution by using broadband transient absorption spectroscopy, and proposed that the trimer triplet state undergoes the bent-to-linear structural change with the 2-ps time constant, upon the tight Au-Au bond formation. However, because the electronic spectroscopy is, in principle, not sensitive to the molecular structure, the structural details of the [Au(CN)₂]⁻ trimer during the ultrafast bond-formation process have yet to be examined. Here, we studied ultrafast structural dynamics of the [Au(CN)₂]⁻ trimer by using time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy (TR-ISRS). The data clearly show a temporal upshift of the Au-Au breathing vibration at ~90 cm⁻¹ on the 2-ps time scale, which is attributable to the gradual tightening of the Au-Au bond accompanying the bent-to-linear structural change in the excited triplet state.

【序】 ジシアノ金(I)錯体は水溶液中において金原子間相互作用により会合体を形成する。その結合エネルギーは基底状態では~0.1 eV 程度と弱い、光励起によって生じる励起状態では強い (~1 eV) Au-Au 間結合が生成される [1]。このため光をトリガーとして結合生成過程を実時間追跡出来る可能性を有する系としてジシアノ金(I)錯体会合体は近年注目を集めている。これまでに我々は時間分解吸収分光を用いてジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起状態ダイナミクスを研究してきた [2]。得られた時間分解吸収データは項間交差に伴う 0.5 ps での T_n←T₁ 励起状態吸収信号の増大を示したが、興味深いことに 2 ps の時定数で更なる吸収信号の増大が観測された。我々は量子化学計算との比較によってこの過程を Au-Au 間結合生成に伴った bent-to-linear 構造変化に帰属した (Fig. 1A)。一方で最近報告された時間分解 X 線溶液散乱による研究では、会合体の直線化は励起後 500 fs 以内に完了しており、2 ps の過程は Au-Au 間の結合距離の変化を伴った項間交差に由来するという、我々の結論とは異なる見解が得られ議論となっていた。そこで、本研究で我々は時間分解インパルスラマン分光法 (Time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy: TR-ISRS [4-7]) を用い、ジシアノ金(I)錯体 3 量体の結合生成過程における構造ダイナミクスを詳しく検証した。

【実験】 TR-ISRS 実験は 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液に対して 310 nm の励起光 (450 fs) を用いて行った。励起光から任意の遅延時間 ΔT の後にジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起状態吸収 ($T_n \leftarrow T_1$) に共鳴する可視極短パルス ($550\text{-}650 \text{ nm}$, 12 fs) を照射し、インパルス誘導ラマン散乱過程を利用し電子励起状態に核波束運動を誘起した。この核波束運動を時間分解吸収信号のビート成分の形でプローブ光 ($550\text{-}650 \text{ nm}$, 12 fs) を用いて検出し、励起状態の分子振動を時間領域で観測した。

【結果・考察】 Fig. 1B に 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液から得られた各遅延時刻 ΔT における TR-ISRS 信号を示す。ジシアノ金(I)錯体 3 量体の励起 3 重項状態に由来する単一の低波数振動成分が観測されているが、このデータにおいて注目すべき点は、振動周期が遅延時間 ΔT の増大とともに徐々に変化していく様子が観測されていることであり、振動構造の変化が直接時間領域で見取れる。これらの時間領域信号をフーリエ変換することで得られた時間分解ラマンスペクトルを Fig. 1C に示す。 90 cm^{-1} 付近にバンドが現れ、これは Au-Au 伸縮振動に帰属されるが、このバンドの波数は $\sim 2 \text{ ps}$ の時定数で約 6 cm^{-1} の高波数シフトを示す。この高波数シフトは量子化学計算により示唆される bent 構造から linear staggered 構造への構造変化に伴う振動数変化とよく一致することから、我々の観測は Au-Au 結合生成に伴って 2 ps で進行する直線形への構造変化過程に対応すると考えられる。講演では結合生成ダイナミクスの濃度依存性・イオン強度依存性などについても詳細に議論する。

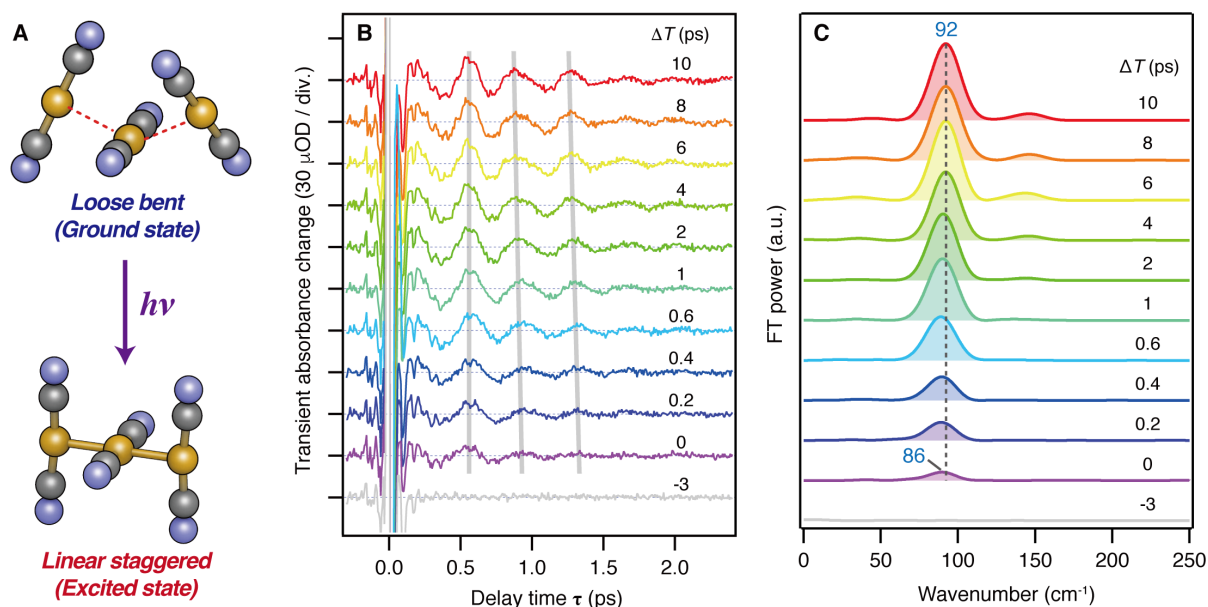


Fig. 1 (A) Schematic illustration of the photo-induced tight bond formation of the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ trimer. (B) TR-ISRS signals of 0.1 mol/dm^3 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ aqueous solution obtained at various ΔT delay times. $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$. Gray, vertical lines indicate the gradual phase shift of the low-frequency vibration. (C) Fourier transform power spectra of the TR-ISRS signals shown in (B).

【参考文献】

- [1] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, and J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11237 (2001).
- [2] M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 538 (2013).
- [3] K. H. Kim *et al.*, *Nature* **518**, 385-389 (2015).
- [4] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).
- [5] H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 043107 (2016)
- [6] T. Fujisawa, H. Kuramochi, H. Hosoi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3942 (2016).
- [7] H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Nat. Chem.* **9**, 660 (2017).