

## 水溶液中におけるテトラシアノ白金(II)錯体の3量体、4量体 電子励起状態の核波束運動と緩和過程

<sup>1</sup>富山大院理工, <sup>2</sup>理研田原分子分光

○岩村宗高<sup>1</sup>, 野崎浩一<sup>1</sup>, 倉持光<sup>2</sup>, 竹内佐年<sup>2</sup>, 田原太平<sup>2</sup>

### Nuclear Wavepacket Motions and Relaxation Processes of Excited-state Trimer and Tetramer of Tetracyano Pt(II) Complex

○Munetaka Iwamura<sup>1</sup>, Koichi Nozaki<sup>1</sup>, Hikaru Kuramochi<sup>2</sup>, Satoshi Takeuchi<sup>2</sup> and Tahei Tahara<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

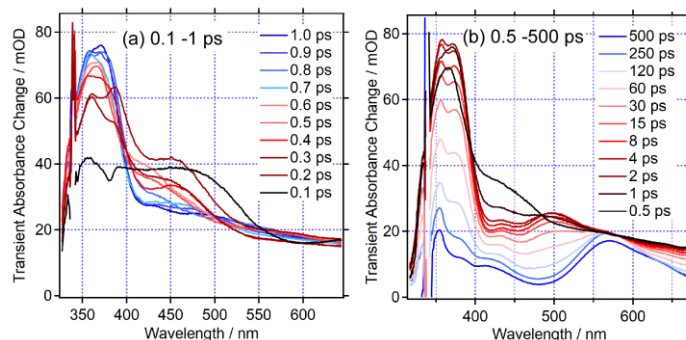
<sup>2</sup> Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan

**【Abstract】** Nuclear wavepacket motions of  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  oligomers in aqueous solution were observed with femtosecond time-resolved absorption spectroscopy. Selective excitations of oligomers were accomplished by photo-irradiation at 340 nm of aqueous solutions of  $0.6\text{-mol/dm}^3$   $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Oscillations corresponding to the vibrational frequencies of  $130\text{ cm}^{-1}$  and  $70\text{ cm}^{-1}$  were clearly recognized in the temporal change of the transient absorption at 360 nm and 400 nm, respectively. TDDFT calculation indicated that the  $130\text{-cm}^{-1}$  and  $70\text{-cm}^{-1}$  vibrations are assignable to the excited-state trimer and tetramer, respectively. Based on these assignments and analysis of the transient absorption data, the lifetime of the excited singlet state of the trimer was determined as 0.1 ns and that of the tetramer was  $\sim 0.4$  ns. Because the emission band located at  $\sim 400$  nm decays with the time constant of 0.1 ns, this emission is attributable to the fluorescence from excited singlet trimer. The 450 nm emission band decaying with lifetime of 0.44 ns is assignable to the fluorescence of the tetramer.

**【序】** 超高速時間分解分光法による核波束運動の観測は、励起直後の化学種の同定、構造の推定、構造変形ダイナミクスの追跡に有効な情報を与え、基本分子だけでなく複雑な分子集合体の励起状態ダイナミクスの研究にも極めて有用である。最近我々は励起状態で金属原子間結合が生成する金(I)錯体会合体を対象として、超高速時間分解分光計測を行った[1]。ジシアノ金(I)錯体の2量体、3量体、そして4量体より大きい会合体の過渡吸収スペクトルを、金-金原子間結合生成に伴うビート信号の振動数とその観測波長に基づき帰属し、それぞれの緩和速度を明らかにした。

平面型錯体のテトラシアノ白金(II)錯体の会合体も、励起状態で白金間結合が形成されることが知られている[2]。この錯体の水溶液は、290 nm より長波長側に会合体の電子遷移に帰属される吸収帯を示し、これを光励起すると可視部に蛍光と燐光に帰属される発光を示す。今回、この吸収帯を励起し、フェムト秒過渡吸収・ピコ秒時間分解発光測定を行うことで、3量体、4量体の吸収・発光帯の帰属と励起状態ダイナミクスを明らかにすることができた。

**【実験】**  $0.6\text{ mol/dm}^3$ の $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 水溶液を調製し、これに340 nmの励起パルス照射してフェムト秒過渡吸収スペクトル、ピコ秒時間分解発光スペクトルを計測した。また、



**Fig. 1.** Transient absorption spectra of  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  aqueous solution in the time regions of 0.1-1.0 ps(left) and 0.5-500 ps (right). ( $[\text{Pt}] = 0.6\text{ mol/dm}^3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 340\text{ nm}$ )

理研共同利用計算機システムを用い、TDDFT計算を行った。

【結果・考察】0.6 mol/dm<sup>3</sup>のK<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]水溶液に波長340 nmのフェムト秒パルス照射し、得られた時間分解吸収スペクトルをFig.1に示す。励起直後に350-550 nmに広がるブロードな吸収帯が現れ、1 ps以内に360 nmの鋭いピークと400 nmから600 nmに広がるブロードな吸収帯に変化した(Fig.1a)。

これらの吸収帯は360 nmと500 nm付近で時定数90 ps、400 nmと600 nm付近で時定数0.4 nsで減衰し、570 nmを主なピークとする長い寿命を持つ吸収帯が残った(Fig.1b)。

励起直後から2~3 psまでの間、過渡吸収信号に強いビートが観測された(Fig.2a)。横軸に過渡吸収の観測波長、縦軸に振動の振動数として、ビートする成分のFFTパワー強度を色調変化で示した二次元図をFig.2bに示す。この図から360 nmと500 nmの吸収帯が振動数130 cm<sup>-1</sup>、400 nmの吸収帯が振動数70 cm<sup>-1</sup>で振動していることが見てとれる。

TDDFT法による一重項励起状態の振動計算を行った結果、励起3量体のPt-Pt伸縮振動に対応する振動数が128 cm<sup>-1</sup>と得られた。したがって130 cm<sup>-1</sup>の振動は励起3量体、これより低い70 cm<sup>-1</sup>の振動数は4量体に帰属される。それぞれの振動が観測された吸収波長から、3量体の吸収は360 nmと500 nm、4量体は400 nmと帰属された。ここから90 psと0.4 nsの減衰時定数は、それぞれ励起1重項状態の3量体、4量体の緩和時間に帰属することができる。

時間分解発光スペクトルをFig.3に示す。励起直後、410 nmにピークを持つ強い発光と、若干弱い発光450 nmの発光帯がそれぞれ時定数0.10 ns、0.44 nsの速度で減衰した。時間分解吸収信号から得られた時定数と比較し、これらの発光をそれぞれ3量体、4量体の蛍光と帰属した。また500 nm付近にサブナノ秒の時定数で立ち上がる比較的弱いブロードな発光帯が観測された。これらは3量体と4量体の燐光に帰属できる。この発光帯は8.2 nsの時定数で長波長シフトし、20 nsより後では540 nmをピークとするブロードな発光になった。時定数は拡散速度に近く、このりん光の波長シフトは拡散による衝突で大きな励起会合体へ変化する過程に帰属できる。したがって540 nmの発光は5量体以上の会合体の燐光である。この発光帯の寿命は550 nsであった。

### 【参考文献】

- [1]a) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538-541; b) M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5103-5107; c) M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, in preparation.  
 [2] J. W. Schindler, R. C. Fukuda, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3596-3600.

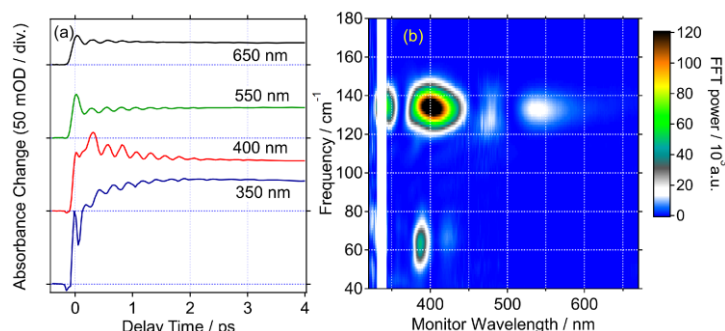


Fig. 2. Temporal profiles (a) and Two dimensional plot of the observed oscillation (b) of transient absorption signals of K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] in water. ([Pt] = 0.6 mol/dm<sup>3</sup>, λ<sub>ex</sub> = 340 nm)

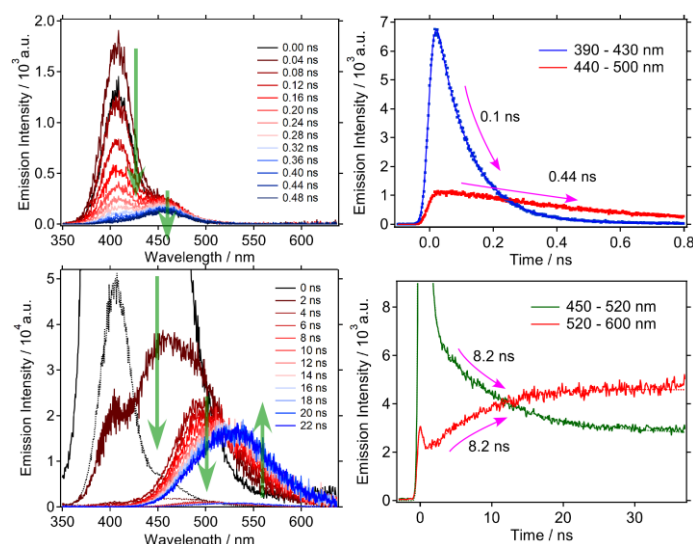


Fig. 3. Time-resolved emission spectra and their temporal profiles of K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] in water in the delay time range of 0-1 ns (upper) and 0-50 ns (lower). ([Pt] = 0.6 mol/dm<sup>3</sup>, λ<sub>ex</sub> = 340 nm)