

発光性分子集合体のコヒーレント振動と構造変形ダイナミクス

(富山大院理工) ○岩村 宗高

Coherent vibration and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies
(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Munetaka Iwamura

Femtosecond time-resolved absorption spectra of solutions of transition metal complexes of gold and platinum forming oligomers were observed with strong beat signals in the temporal profiles. The wavelength dependence of the beat intensity revealed the peak wavelength of the excited-state absorption bands giving the oscillations. The beat signals are due to the stretching vibration between metal atoms in the oligomers. The vibrations are initiated by bond formations between metal atoms generated by photoexcitation. By examining the concentration dependence of these beat signals, we determined the assignment of the absorption bands of some excited-state oligomers coexisting in the solutions.

Keywords: Metallophilic interaction; Nuclear wavepacket motion; Ultrafast spectroscopy, Exciplex tuning; Aggregation induced emission

分子の自己集合における機能発現に着目し、これらを対象とした超高速ダイナミクスの研究を行っている。様々な種類の会合種が混在するとき、時間領域の分光信号に現れる集合体の振動の情報に基づき会合種の同定を行う手法について解説する。いくつかの金や白金の錯体は、金属原子間相互作用により溶液中で会合体を形成し、これらの多くが発光を示す。最も基本的な $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ をはじめとするこれらの金属錯体の会合体の溶液のフェムト秒時間分解吸収スペクトルを計測した¹⁻³ところ、吸収帯のピーク波長がこの振動に伴い振動していることが見出された(Fig.1)。ビート信号に強度および振動の位相を解析することで、振動している吸収帯のピーク波長を決定した。吸収帯のビート信号は、光励起で生成した金属原子間の結合形成に伴う金属原子間の伸縮振動に対応する。これらのビート信号の濃度依存性を調べ、また量子科学計算の結果と比較することで、励起直後に混在するいくつかの励起会合種の吸収帯のピーク波長を決定した。スペクトルの時間発展を解析することにより、これらの会合体の構造変化、項間交差などの緩和過程を決定した。金属錯体の会合体は興味深い光物性を示すものが多く知られている。これらの励起状態の解析にはこうした手法が極めて有効であると考えられる。

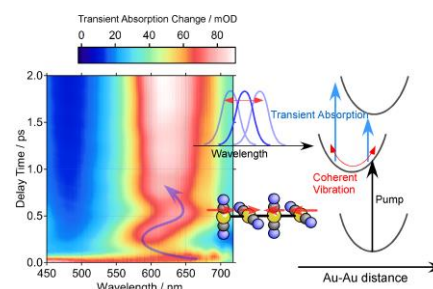


Fig.1. Time-resolved absorption data of $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ aqueous solution.

- 1) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 538-541.
- 2) M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23154-23161.
- 3) M. Iwamura, R. Urayama, A. Fukui, K. Nozaki, L. Liu, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, in press.