

時間分解 X 線を利用した励起金属錯体ダイナミクスの研究

Study for the Excited-State Metal Complexes Using Time-Resolved X-ray Spectroscopy

富山大学	岩村 宗高
派遣期間	2015 年 4 月 1 日～2015 年 9 月 30 日
研究機関	Chemical Science and Engineering Division, Argonne National Laboratory 9700 South Cass Avenue B109, Lemont, IL 60439
研究指導者	Prof. Lin X. Chen

Formation of chemical bonds in reactive molecules is the critical event in chemistry. The intermolecular aurophilic bonding between Au atoms provides an ideal system for real-time observation of the bond strengthening with photoexcitation. Using time-resolved X-ray absorption spectroscopy, we tried to investigate initial dynamics of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ oligomers in aqueous solution. Because the photo-excitation light (~ 270 nm) pumps only the oligomers, large mole ratio of the oligomers in the ground state is required to observe excited state oligomers with good signal to noise ratio. We have succeeded to achieve much larger mole ratio of oligomers in the solutions by addition of tetra-alkyl ammonium. However, EXAFS data of photo-excited Au oligomers in the solution was not recorded due to small population of excited state oligomers in spite of high laser power and the larger mole ratio of oligomers than those in previous X-ray scattering experiments. This suggests additional experimental tricks to achieve higher mole ratio of excited state oligomers are required in the case of EXAFS.

研究目的

金属錯体は、遷移金属イオンに様々な分子が配位することで形成する化合物群である。遷移金属を導入することで、通常の有機分子だけでは実現できない様々な性質を持たせることができるので、生体内でも重要な機能を金属錯体が担っている。金属錯体の反応を理解するためには、反応素過程を実時間で観測し、そのダイナミクスの実態を知る必要がある。

極めて短い時間で進む化学反応を実時間で観測する方法は、一般的なものでは可視・紫外・赤外領域の光吸収スペクトルの時間変化を計測する方法（時間分解吸収分光）もしくは励起分子からの発光スペクトルの時間変化を計測する方法である。しかしながら、これらの方法を広範な分子に適用する際、必ずしも状態の変化に対して鋭敏な変化を示す分光過程があるとは限らず、多くの重要な分子の超高速過程が未開のまま放置されている。とくに金属錯体においては、金属錯体の電子配置が変化する際、構造が複雑に変化するが、この構造変化に対応する強い電子遷移がない錯体が

多く、金属錯体の構造変化の解析を難しくしている。

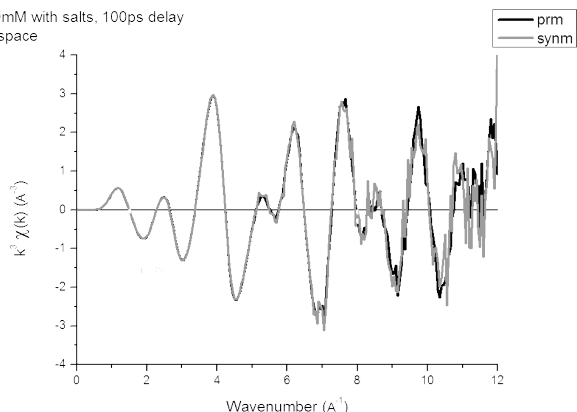
この問題に対してブレークスルーとなる方法が、金属錯体の構造変化の様子を直接的に観測する時間分解 X 線分光法である。この測定と従来の時間分解分光を組み合わせることにより、より詳細な化学反応の素過程の描像が可能になる。最近、これらの方法が金属錯体の励起状態ダイナミクスの研究に適用されはじめ、大きな成果が出始めている。

本研究では、時間分解 X 線分光の世界的第一人者であるノースウエスタン大のリン・チェン教授と共同で金属錯体の構造変形とそのダイナミクスを、時間分解 X 線ならびに時間分解吸収分光を用いて研究する。研究対象としては、我々がこれまで時間分解分光計測の対象として扱ってきた $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ (ジシアノ金(I)錯体)の会合体を用いた。 $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ は、水溶液中で水素結合と同程度の弱い金—金間結合による集合体を形成する。我々は、集合体を超短パルス光で励起することにより、金—金原子間の $P_z\sigma$ 結合性軌道に電子を移動し、強固な金原子間結合に生成さ

せた。この瞬間を時間分解の X 線吸収分光法により観測することを試みた

研究経過

30mM with salts, 100ps delay
k-space



EXAFS

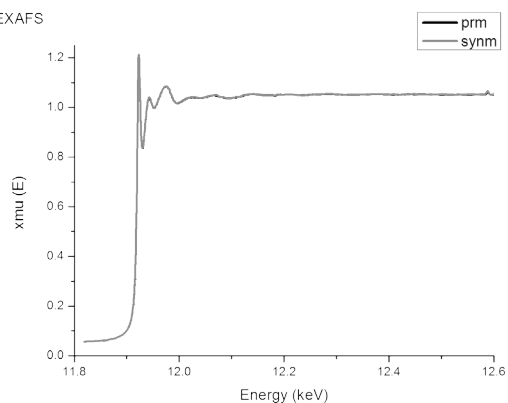


図 1 (上) ジシアノ金水溶液の光励起 X 線吸収スペクトル $K[Au(CN)_2]$ 30mM, Et_4NCl 1.0M, 励起光 267nm, 黒線: 励起前 灰色線: 励起後 100 ps

(下) 広域微細構造 (EXAFS)

可視・紫外領域の波長で観測する電子励起スペクトルでは、観測している化学種に合わせて共鳴する波長を選択し、選択的に観測することが可能である。光励起分子を扱うときでも、このことを利用して励起種に固有な波長をプローブ光として用いることで励起分子のスペクトルの時間変化を低ノイズで計測することが出来た。一方、X 線吸収分光では、元素によって吸収波長が決まるため、励起分子と基底状態にある分子を選択することが難しい。さらに、会合体の系では、溶液中に共存する多量のモノマーによる寄与が懸念される。このため、X 線および励起

光の吸収量、会合体の平衡定数などを慎重に検討し、また共存イオンによる会合定数の増加する現象などを利用して測定条件を詰めていった。また、溶液ジェットを使用するため、X 線の検出器を試料に近接させることができず、通常と異なる配置に組むための治具の設計と開発を行った。

こうして得られた X 線吸収スペクトルおよび X 線微広域細構造の例を図 1 に示す。黒線が光照射前、赤線が照射後である。

考察

最近報告された時間分解 X 線散乱の実験での条件を検討し、これよりも有利な条件になるよう設計し、スペクトルを計測した。いくつかの濃度、および共存イオン効果を計測し、結果を検討したところ、各溶液の基底状態の X 線吸収スペクトルの計測はすべてうまくいったが、目的とする励起状態の X 線吸収スペクトルは吸収端領域 (XANES) スペクトル以外は得ることが出来なかった。これは、今回設計した計測系では、X 線吸収スペクトル計測に十分な励起状態のポピュレーションを得られなかったことを意味する。今後、会合体の分子設計の点から見直すことにより高い励起分子の収率を実現し、再度計測を行う予定である。

研究の発表

口頭発表

1. Ultrafast Structural Change Dynamics of Au Complexes Observed by Time-Resolved Spectroscopy, Munetaka Iwamura, Asian Conference of Spectroscopy 2015 (2015, Sydney, Australia)
2. Ultrafast Structural Change Dynamics of Gold(I) Oligomers Ultrafast Structural Change Dynamics of Oligomers Induced by Gold-Gold Bond Formation in Excited State. Munetaka Iwamura, ISPPCS2015 (2015, Hawaii, USA)

誌上発表

1. Coherent vibration and ultrafast dynamics upon bond formation in excited dimers of Au(I) complex, Munetaka Iwamura, Ryo Wakabayashi, Junichi Maeba, Koichi Nozaki, Satoshi Takeuchi and Tahei Tahara, submitted