

令和2年10月5日

報道機関 各位

水の中の会合分子の分子間伸縮振動をリアルタイムで観測し、  
会合分子の特定に成功！

富山大学学術研究部理学系は、独立行政法人理化学研究所と共同で、10兆分の1秒という極短時間のスケールで計測可能な最先端の分光計測法を用いて、水の中で分子の間の距離が伸び縮みする様子をリアルタイムで観測することに成功しました。これは、富山大学学術研究部理学系の野崎浩一教授と岩村宗高講師、理化学研究所田原分子分光研究室の田原太平主任研究員と竹内佐年専任研究員、倉持光研究員らが出した成果です。成果は、ドイツ化学会誌『Angewandte Chemie International Edition』オンライン版に速報として近日掲載予定です。

#### ○ポイント

白金の化合物を水に溶かすと、白金原子の間に働く相互作用により、ゆるい分子集合体が形成される。この集合体に瞬間的に光を照射すると、白金原子の間に強固な結合が形成される。このとき白金原子間の距離が急に短くなるため、白金原子間が伸び縮みする運動が開始される。これに対応して、溶液の色が分子振動の周期（10兆分の1秒程度）でめまぐるしく変化の様子が観測された。多くの白金化合物は、集合すると白金原子間の相互作用により色や発光色が変わるので、発光色の調光ができる発光素子や、発光センサーとしての応用が期待されている。しかし、会合体の種類や構造は通常の分子のように単離して分析できず、不明な点が多かった。今回の研究で、光を吸収した白金化合物の集合体の振動を観測に成功した。こうした手法が関連する分子集合体の研究に広く役立つと期待される。

#### 記

1. 発表内容  
別紙資料のとおり
2. 報道解禁時間  
特になし
3. 研究に関する取材・問合せ先  
富山大学 学術研究部理学系 岩村宗高 講師  
TEL. 076-445-6610  
E-mail: miwamura@sci.u-toyama.ac.jp

## 水の中の会合分子の分子間伸縮振動をリアルタイムで観測し、 会合種の特定に成功！

【概要】金属の原子やイオンの周りに、配位子と呼ばれる分子がいくつか結合したものを金属錯体といいます。硫酸銅の青い色は、銅(II)イオンに4つの水分子が配位子として結合したテトラアqua銅(II)錯体によるものです。白金の錯体は、多くのものが発光を示すことが昔からよく知られています。最近、分子が集合すると、とくによく光る現象が盛んに研究されています。会合体の発光は、会合した分子の数、会合体の間の距離や配向などの様々な要因により、紫から赤色まで多様な変化を示すので、発光色のチューニングが可能な発光素子として注目されています。距離や会合数は、会合体周辺の圧力や共存分子、蒸気、温度といった様々な因子により変化するので、発光センサーとしても注目されています。しかし、通常は会合体を単離することができないので、どのような会合体が発光に関与しているのか、正確に知ることが困難でした。

研究グループは、過渡吸収分光法(※1)という10兆分の1秒の間に起こる分子の変化を観測可能な最先端の分光技術を使って、最も基本的な会合性を示す白金の錯体であるテトラシアノ白金(II)錯体(※2)の水溶液に光を照射し、その直後の吸収スペクトルの時間変化を観測しました。その結果、光をあてた直後、スペクトルのピークの位置が、およそ10兆分の1秒という周期でゆれている様子が観測されました。このスペクトルの「ゆれ」は、金属原子間距離が瞬間的に短くなり、この原子の動きに誘起された伸び縮み振動が続くことによって生じたことが分かりました。このことは、会合体の中で金属原子の間に結合が生成したことを強く示す証拠でもあります。

様々な波長により2種類の振動が混在していることが分かりました。観測された波長や濃度による振動強度の変化を詳しく検討したところ、このゆれは、光によって励起された3量体と4量体に由来することが分かりました。これは、長年信じられていたこの基本的な白金錯体会合体の発光色の帰属(4量体と5量体)を変更するものでした。さらに、振動の現れ方の波長による変化を調べたところ、3量体と4量体の吸収帯の位置を正確に決定することができました。この情報に基づき、1兆分の1秒の間におこるふたつの会合種の変化を分離する事ができました。

これらの結果は、発光材料として注目される白金錯体の化学のみならず、この研究で用いられた解析手法が、分子集合体の形成や会合構造の変化に関する研究全般



の研究に新しい方法として着目され、有力紙として有名なドイツの学術誌『Angewandte Chemie International Edition』でもトップ10%に入る高い評価を得ました。本研究成果は、ドイツの学術誌『Angewandte Chemie International Edition』に速報として近日掲載予定です。

【論文名】: Coherent Vibration and Femtosecond Dynamics of the Platinum Complex Oligomers upon Intermolecular Bond Formation in the Excited State

【日本語訳】:  
励起状態での分子間結合形に伴う白金錯体会合体のコヒーレントな振動とフェムト秒領域における動力学

【研究に関する問合せ先】

富山大学 学術研究部理学系 (岩村宗高)

TEL. 076-445-6610

E-mail: miwamura @ sci.u-toyama.ac.jp

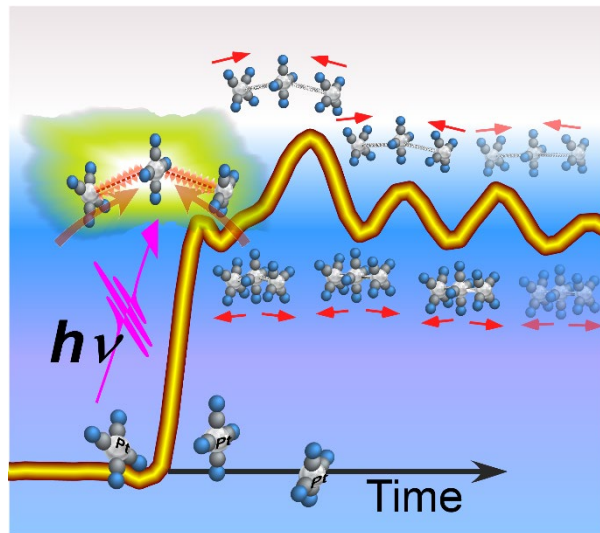
<補足説明>

※1 過渡吸収分光法

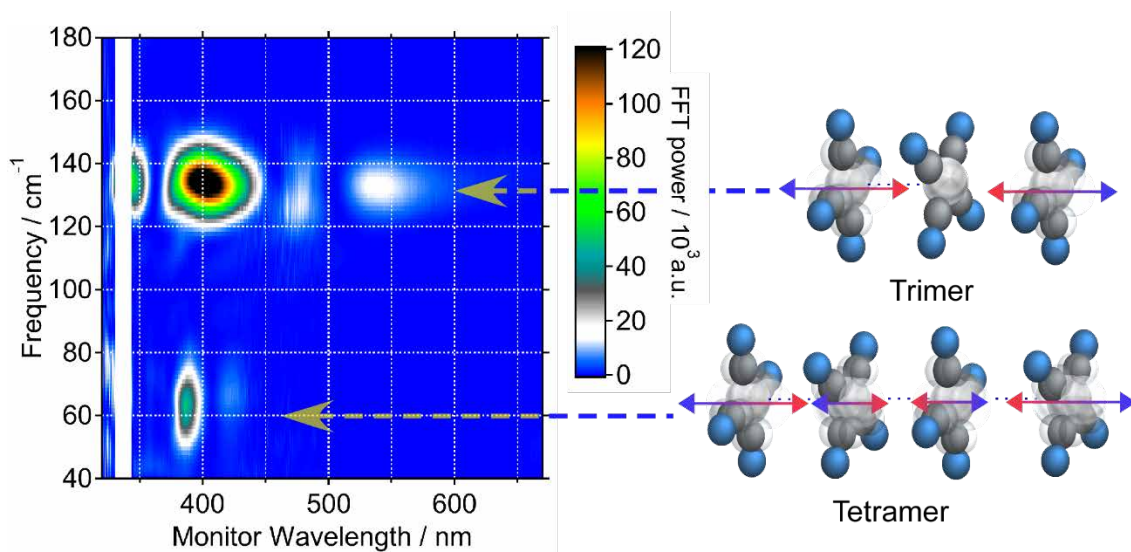
物質が光を吸収する強さの時間変化を、分光学的に追跡する時間分解分光の一種。通常、ポンプ光とプローブ光と呼ぶ2つのパルス光を用いて行う。まず、ポンプ光を物質に照射し、物質の変形を引き起こす。次に、時間を遅らせたプローブ光を物質に透過させ、その時刻において物質がどれくらいプローブ光を吸収するかを測定する。いろいろな波長のプローブ光による測定から得られる吸収スペクトルは、分子の示す“色”を直接表す。この過渡吸収分光は、用いるパルス光の時間幅と同程度の速い現象まで見分けることができる特徴があるため、極限的に短い時間幅のパルス光を用いることにより、今ではおよそ100兆分の1秒の時間スケールで分子の変形を追跡することが可能となっている。

※2 テトラシアノ白金(II)錯体

炭素原子と窒素原子が結合したシアン化物イオン(CN<sup>-</sup>)が白金(II)イオンに4つ結合した平面状の金属錯体。白金錯体は集合すると発光を示すことで知られ、白金原子間の距離や、集合する錯体分子の数によって発光色が多様に変化することが知られている。



1. 水の中では、光をあてる前はゆるい結合で白金錯体同士が集合している。光を吸収すると、白金原子間の結合が瞬間的に強くなる。強い結合が生じ、急に原子間の距離が短くなるので、金属原子間が伸びたり縮んだりする「ゆれ」が生じる。この「ゆれ」に由来する光信号強度の振動を計測することに成功した。



2. 「ゆれ」の周期から、光を吸収する会合体の種類を特定できる。今回の実験では3量体と4量体が光を吸収してゆれていることが分かった。図は「ゆれ」の強度を、「ゆれ」の振動数と観測した光の波長でプロットしたもの。濃度や照射する光の波長により会合体の種類は変化するが、これまでの方法ではこうした会合種の決定は難しかった。