



## 対称性と光機能

九州大学 江原 巧

この度は、ニュースレターへの寄稿の機会を頂き、誠にありがとうございます。私は昨年度、九州大学の恩田研究室で博士号を取得し、現在は引き続き、恩田研究室で特定助教として研究を続けています。本稿では、Al 錯体の励起状態ダイナミクスに関する研究を紹介します[1]。

金属錯体の特徴の一つは、分子を対称性よく集積できる点にあると思います。一般的な d 金属錯体では、金属と配位子の相互作用によって MLCT 状態などが形成されます。一方、Al のような典型金属錯体では、金属中心がフロンティア軌道に大きく関与しないため、配位子が対称性よく集積した分子集合体として捉えることができます。本研究では、この対称性と、その破れに着目しました。

本研究で扱った Al 二核三重らせん錯体は、九州大学工学部の小野利和准教授によって開発された分子です。この錯体では、配位子部位へのメチル基修飾の有無によって、発光色、発光量子収率、溶媒依存性が大きく変化することが分かっていました。しかし、その要因は明らかになっていませんでした。そこで、分子科学研究所の倉持光教授（現・大阪大学教授）のもとで、10 フェムト秒の極短パルスを用いた過渡吸収測定を行い、励起状態におけるコヒーレント振動を観測しました。コヒーレント振動は、励起状態で生じる核波束運動を反映しており、主に励起状態で構造変化に関与する振動モードを検出することができます。つまり、光励起直後に分子がどのように動くのかを、時間領域で直接調べることができます。

黄色発光を示す Al-H の過渡吸収信号の時間変化には、ポピュレーションの時間変化に重畳して大きな振幅のビート信号が観測され、そのフーリエ変換から  $140\text{ cm}^{-1}$  に強いピークが確認されました。量子化学計算

との比較から、この振動は 1 つの配位子の二面角が変化するねじれ振動であり、e 対称(非全対称)に属することが分かりました。

通常、コヒーレント振動として観測されるのは全対称振動です。しかし、Al-H では非全対称である e 対称の振動が強く観測され、さらに  $S_1$  状態が二重に縮退していることから、励起状態で Jahn-Teller 変形が起きていると考えられます。一方、Al-Me ではこの振動の振幅が小さく、メチル基修飾によって構造緩和が抑制されていました。これらの結果から、励起状態における対称性の低下と配位子の平面化が、ストークスシフトという光機能に関与することが明らかになりました(図 1)。

最近の研究では、Al-H が極性溶媒中で symmetry-breaking charge transfer (SBCT) 状態を示す一方、Al-Me ではその挙動が見られないこと、さらに項間交差の時定数は、Al-H では約 3 ns、Al-Me では約 500 ps と大きく異なることが分かっています[2]。

このように、対称性と光機能の関係は Cu 錯体などを中心に古くから議論されてきましたが[3]、ここまで多様な光機能が顕著に制御される分子は稀だと考えています。その要因は、二核構造であること、そして配位子が柔軟性を持つことにあるのではないかと考えています。錯体の光機能を、電子の自由度だけでなく、振動や構造変化の自由度から考える。本研究が、そのような視点につながるものになっていれば幸いです。

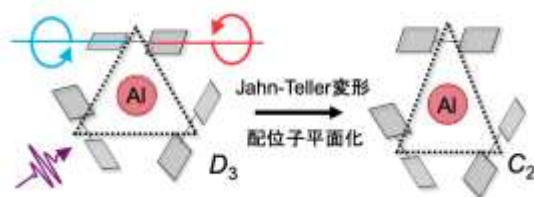


図 1. Al 二核錯体の基底状態と励起状態の分子構造(Top view)の概念図。

[1] T. Ehara, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2025, **147**, 26446–26455. [2] Y. Konishi, T. Ehara, *et al.*, *Inorg. Chem.* 2024, **63** 11716–11725. [3] M. Iwamura, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 5248–5256