

(理研・田原分子分光¹、富山大・理²)○竹内佐年¹、岩村宗高²、渡邊秀和¹、田原太平¹

はじめに

電子配置(3d)¹⁰の銅一価イオンに2つのジイミン系配位子が結合した構造をもつ銅(I)錯体 [Cu(dmphen)₂]⁺ (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) は、可視領域に金属から配位子への電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 遷移に帰属される強い吸収と長寿命の燐光を示す。このような光化学的性質から、この錯体は光触媒や太陽電池の光増感剤などとして応用面で注目されている。

この銅(I)錯体は励起状態で大きな構造変形を起こすことが知られている(図1)^[1]。基底状態では銅(I)イオンの最外殻3d軌道がすべて埋まっているため錯体を電子的に強く安定化させる特定の配位方向はなく、よって、錯体は配位子間の立体障害の最も少ない正四面体型の配位構造をとる(2つの配位子面が直交)。これに対し、MLCT状態では銅の酸化状態が1価から2価に変化する((3d)⁹配置)ため、銅(II)錯体に典型的な平面型配位構造に向かって構造変形が起こると考えられている。

我々は以前、この銅(I)錯体の最低励起MLCT状態(S₁状態)のダイナミクスをフェムト秒発光分光により研究し、発光スペクトル形状の顕著な変化を観測した^[2]。その時定数の溶媒粘度依存性や発光の振動子強度の評価から、光励起直後に生成する直交配位構造をもつS₁状態はそのS₁状態において660 fsの時定数で構造変形を起こす、と結論した。この構造変形をさらに直接的に実証するためには分子構造に鋭敏な振動分光による研究が必要であるが、わずか660 fsの寿命しかもたない直交配位状態の振動スペクトルを測定することは極めて挑戦的な課題である。今回、我々が最近開発しフェムト秒時間領域での構造変化をも追跡することのできる時間分解インパルス・ラマン分光^[3,4]による研究を行い、[Cu(dmphen)₂]⁺のMLCT状態での構造について調べたので、その結果について報告する。

結果と考察

フェムト秒インパルス・ラマン分光の実験では、まず540 nmのポンプ光を照射して銅(I)錯体をS₁状態に光励起した。次いで遅延時間ΔTの後、S_n←S₁吸収に共鳴した極短パルス(650 nm、12 fs)を用いてインパルス・ラマン過程によりS₁分子のラマン活性振動を励振した。このコヒーレントな振動をS_n←S₁吸収変化に含まれる変調成分(ビート成分)として時間領域で観測した。図2に遅延時間ΔTを変えた場合に観測されたCH₂Cl₂溶液のフェムト秒インパルス・ラマン信号を示す。時刻ゼロ付近には試料セルや溶媒に由来する強いスパイク状

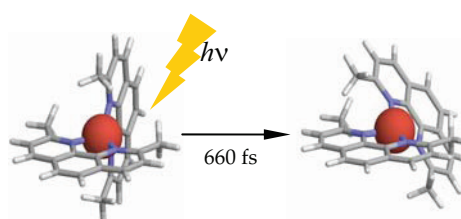


図1. [Cu(dmphen)₂]⁺のMLCT励起状態における構造変化。2つの配位子の間の二面角が90°から小さくなる。

の信号が現れるが、約 0.1 ps 以降の時間領域にはビート信号が明瞭に観測されている。このビート成分のフーリエ変換スペクトルを図 3 に示す。これは光励起から ΔT 後の“瞬時的な”ラマンスペクトルといえる。このデータから分かるように、スペクトル形状は光励起からの時間とともに大きく変化する。特に最も注目すべき点は、光励起直後に強く観測される 125 cm^{-1} バンドが $\Delta T = 3\text{ ps}$ までにほとんど消滅することである。つまり、この低波数振動のラマン強度は 1 ピコ以下の時定数で急速に減少している。これは、構造変形が 660 fs で起こることを示唆したフェムト秒発光分光の結果とよく対応しており、有機金属錯体においてフェムト秒時間スケールで起こる構造変形を振動スペクトル変化の形ではじめて明確に示した結果である。講演では、量子化学計算の結果との比較にもとづいて振動バンドの帰属や構造ダイナミクスの詳細を議論する。

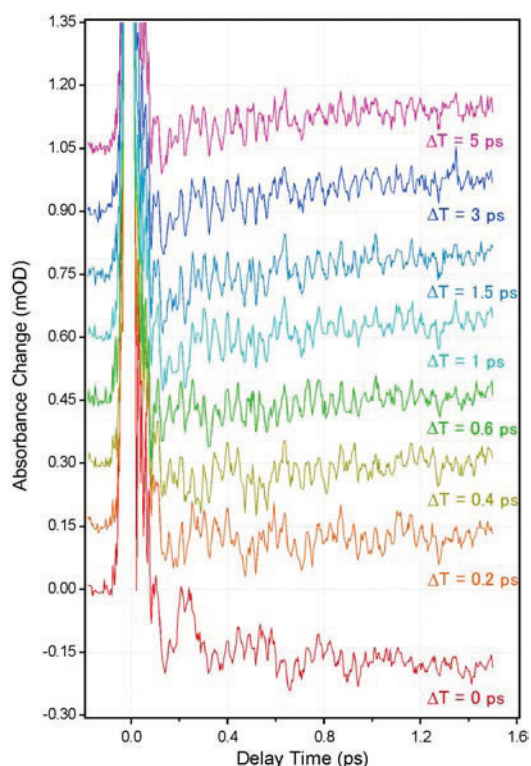


図 2 . 異なる遅延時刻 ΔT に対する $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ のフェムト秒インパルス・ラマン信号。(CH_2Cl_2 溶液、 P_1 : 540 nm、 P_2/P_3 : 650 nm)

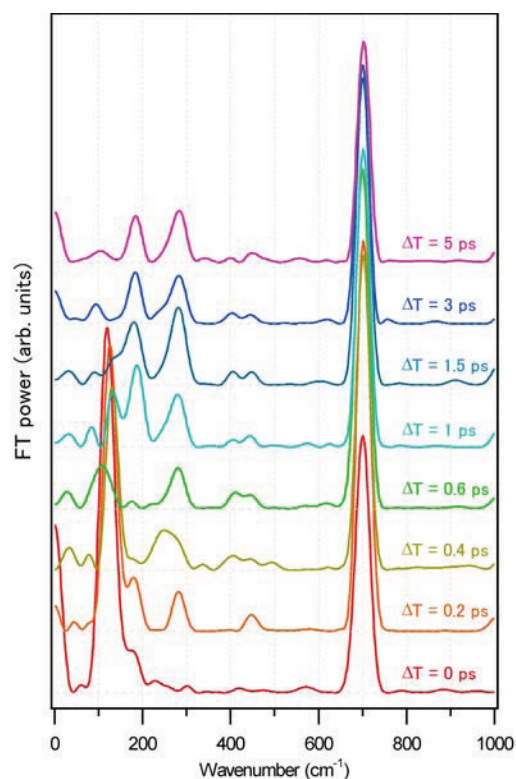


図 3 . 異なる遅延時刻 ΔT で観測されたビート成分のフーリエ変換パワースペクトル。

参考文献

- [1] L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7022 (2003).
- [2] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5248 (2007).
- [3] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem A*, **107**, 494 (2003).
- [4] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).