

1D09 フェムト秒時間領域ラマン分光による銅(I)錯体の光誘起構造変形ダイナミクスの観測

(¹理研・田原分子分光、²富山大院・理工)

○竹内佐年¹、岩村宗高²、渡邊秀和¹、田原太平¹

Femtosecond time-domain Raman study of photoinduced structural distortion of Cu(I) complex

(¹Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN, ²Univ. of Toyama)

Satoshi Takeuchi¹, Munetaka Iwamura², Hidekazu Watanabe¹, Tahei Tahara¹

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の応用面で注目されている。一方、基礎的見地からは、この銅(I)錯体の励起状態で起こる

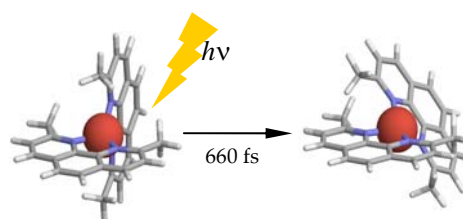


図1. [Cu(dmphen)₂]⁺のMLCT励起状態における構造変化。2つの配位子の間の二面角が90°から小さくなる。

と考えられている大きな構造変形に興味を持たれている (図1) [1]。すなわち、基底状態では配位子間の立体障害の小さい正四面体型の配位構造 (2つの配位子面が直交) をとるのに対し、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やその時定数の溶媒粘度依存性から、S₁状態において約0.7 psの時定数で構造変形が起こると結論した[2]。また極短パルスを用いた吸収分光により、光励起直後の直交配位構造をもつS₁状態での振動構造も明らかにした[3]。しかし、図1に示すような変形をより明確に示すためには、より直接的な構造知見が必要である。

そこで今回われわれは、フェムト秒領域での振動構造変化を追跡することのできる独自の時間分解インパルス・ラマン分光^[4,5]を用いて、この錯体のMLCT状態での構造について研究した。特に、初期の低波数振動スペクトル変化を正確に観測するための注意深い実験を試みた。この結果、構造変形に対応するサブピコ秒の振動スペクトル変化とMLCT状態での非調和振動結合が明らかとなったので、その詳細について報告する。

結果と考察

実験では、まず418.5 nmのポンプ光 (P₁光) を照射して銅(I)錯体をS₂状態に光励起した。すばやいS₂→S₁内部転換によりS₁状態が生成した後、S_n←S₁吸収に共鳴した極短パルス (P₂光、630 nm、15 fs) を遅延時刻ΔTに照射し、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。最近の研究で、ラマン活性の強い振動 (125 cm^{-1} モードなど) が P_1 光によりコヒーレントに励起され、それが P_2 光による励振過程と結合し信号に現れてしまう、という問題が明らかになった。遅延時刻 ΔT での振動構造を反映しないこの成分を除くため、今回、注意深く狭帯域化した P_1 光 (帯域幅 63 cm^{-1} 、パルス幅 430 fs) を用いて実験を行った。

図2に遅延時間 ΔT を変えた場合に観測された CH_2Cl_2 溶液の時間分解インパルス・ラマン信号を示す。 P_2 光によって励振された振動がビート成分の形で明瞭に観測されている。従って、そのフーリエ変換 (図3) は光励起から ΔT 後に励振された振動のスペクトルを与える。この図から分かるように、スペクトル形状はフェムト秒領域で大きく変化している。特に、銅と配位子間の対称伸縮振動に対応する 125 cm^{-1} バンドは光励起直後には観測されないが、 $1\sim 2\text{ ps}$ にかけて立ち上がってくる。この時間スケールは、構造変形が約 0.7 ps で起こることを示唆したフェムト秒発光・吸収分光の結果^[2,3]とよく対応しており、これは有機金属錯体の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明確に示した結果といえる。さらに興味深いことに、このバンドのピーク振動数が周期およそ 1.5 ps で振動するように見え、これは配位子間の二面角が変化する flattening モードと 125 cm^{-1} モードとの非調和結合を示唆している。講演では、量子化学計算結果との比較にもとづいて銅(I)錯体の振動構造とそのダイナミクスの詳細を議論する。

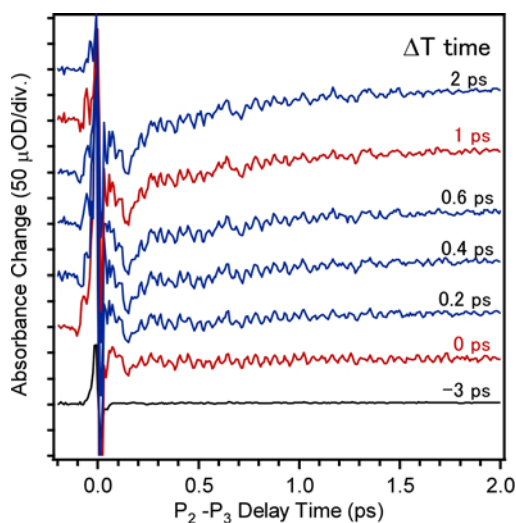


図2. 異なる遅延時刻 ΔT に対する $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の時間分解インパルス・ラマン信号。(CH_2Cl_2 溶液、 P_1 : 418.5 nm 、 P_2/P_3 : 630 nm)

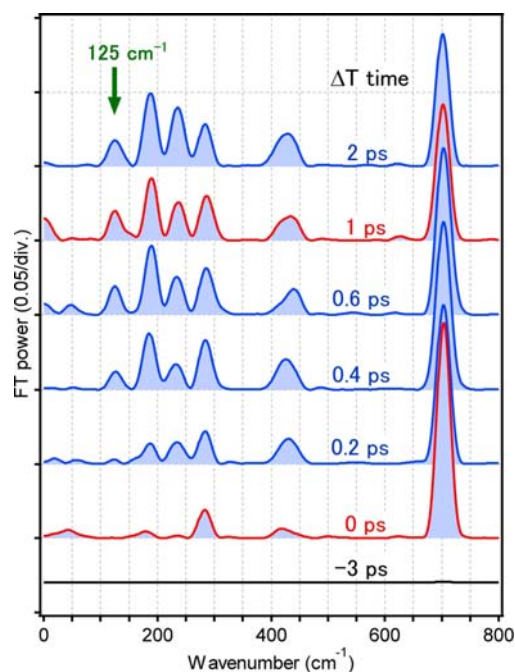


図3. 異なる遅延時刻 ΔT で観測されたビート成分のフーリエ変換パワースペクトル。

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] M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7728 (2011).
- [4] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem A*, **107**, 494 (2003).
- [5] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).