

4P029

時間分解赤外分光法を用いたフェニルピリジン Ir(III)錯体の 光励起ダイナミクス

(東工大院理工¹, 首都大院理工², 豊田中研³, JST さきがけ⁴) ○丹野恭平¹,
菊池信之助², 田中誠一¹, 稲垣昭子², 佐藤俊介³, 腰原伸也¹, 恩田健^{1,4}

Photoexcited dynamics of phenylpyridin Ir(III) complexes using time-resolved infrared spectroscopy

(Tokyo Tech.¹, Tokyo Metro. Univ.², Toyota CRDL³, PRESTO-JST⁴) ○Kyohei
Tanno¹, Shinnosuke Kikuchi², Sei'ichi Tanaka², Akiko Inagaki², Shunsuke
Sato³, Shin-ya Koshihara¹, Ken Onda^{1,4}

【序論】イリジウムを中心金属とした錯体は重原子効果により項間交差が大きく促進されるため、有機 EL に用いられる燐光材料や、光触媒、可視光吸収の光増感剤などへの応用が期待され様々な材料開発が行われている。しかしその一方で、それらの光励起過程を決定づける電子励起状態の構造は、その複雑さから未だ明らかとなっていないのが現状である。そこで我々は広く用いられているフェニルピリジン(ppy)を配位子に含むイリジウム錯体の電子状態を時間分解赤外分光法を用いて明らかにすることを試みた。

【実験】図.1 に今回対象としたイリジウム錯体を示す。それぞれの錯体について発光寿命測定、FT-IR 測定、時間解析赤外分光(TR-IR)スペクトル測定、DFT 計算による構造最適化と基準振動計算、および TD-DFT 計算を行った。発光寿命測定はピコ秒レーザーを光源とした時間相関単一光子計測法を用いて行った。FT-IR は KBr ペレットを用いて測定した。TR-IR スペクトルは光源にフェムト秒パルスレーザーを使用し、ポンプ・プローブ法で測定した。なお溶媒には CH₂Cl₂ を使用し、励起波長は 400nm とした。DFT 計算は Gaussian09 を用いて汎関数 MPW1PW91、基底関数 LanL2DZ に分極関数を加えて計算した。

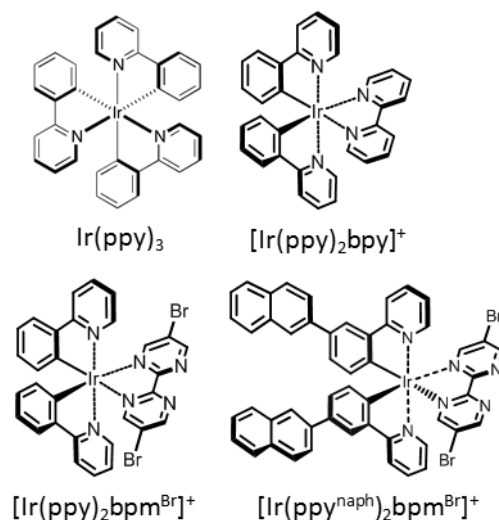


図 1. 本実験で対象としたフェニルピリジン Ir 錯体

【結果】まずこれらの錯体の発光寿命を文献値も含めて表 1 に示した。非等価な配位子を持つイリジウム錯体では Kasha 則に反して複数の異なる発光寿命があることが分かった。

表 1. 各種フェニルピリジン Ir 錯体の発光寿命

錯体	発光寿命
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	1.6 μs^*
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$	0.79-2.56 ns, 0.13- 4.8 ns, 1.5-2.8 μs^{**}
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpmBr}]^+$	2.3 ns, 20.4 ns
$[\text{Ir}(\text{ppy}^{\text{naph}})_2\text{bpmBr}]^+$	730 ps, 180 ns, 3.9 μs

* Thomas Hofbeck, et al. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9290

** C.-H. Wu, et al. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10339

次に TR-IR 測定によって得られた吸収変化が極大、極小となる波長における吸光度変化の寿命を測定したところ、複数の発光寿命のうちそれぞれ一番短い寿命に対応することが判明した。そこでこれらの状態を同定するために TR-IR スペクトルを 1000-1700 cm^{-1} で測定した。図.2 には一例として、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ の 100 ps における TR-IR スペクトルと DFT 計算で得られた振動スペクトルを示した。実測と計算の間に比較的よい一致が見られることから、計算結果は実測した励起状態をよく再現していると考えている。また TD-DFT 計算の結果から、この錯体の最低励起状態は HOMO から LUMO への遷移であると推定される。図.3 にはこれらの電子状態の分子軌道を示すが、この計算結果から本錯体の最低励起状態は、フェニルピリジンの π 軌道の電子が中心金属の軌道を介して他の配位子の π^* 軌道へ電子が移動した励起状態 $^3\text{MMLLCT}$ (Metal-mixed Ligand-to-Ligand Charge transfer) であると推定される。一方、最も短い発光寿命に対応して TR-IR スペクトルのピークが消失していることから、他の長い発光寿命成分の起源となっている励起状態としては、配位子の電荷の変化量が $^3\text{MMLLCT}$ と比較して小さく赤外活性が小さい金属中心状態や、配位子内励起状態である可能性が考えられる。なおポスター発表では、図 1 に示した全ての錯体についての議論も行う。

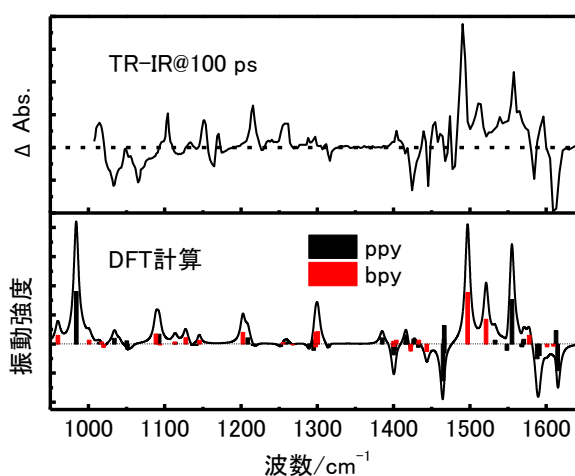


図 2. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ の TR-IR スペクトル (CH_2Cl_2 溶液) と DFT 計算で得られた振動スペクトルと振動帰属

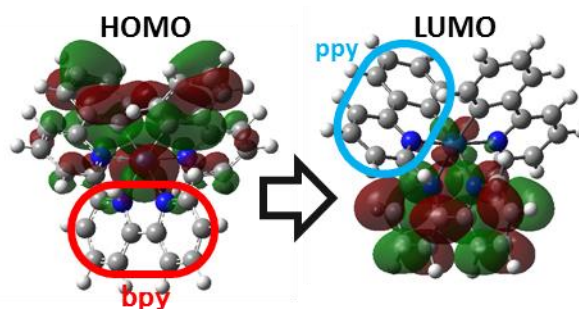


図 3. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ の HOMO(左)と LUMO(右)の分子軌道