

1P116

フェムト秒時間領域における銅(I)フェナントロリン錯体の 発光ダイナミクス

(理研) ○岩村宗高 田原太平

【序】遷移金属錯体は、その重原子効果による強いスピン軌道相互作用から極めて速い項間交差速度が予想され、そのため極めて高速のダイナミクスを示すと考えられる。1997年に Damrauer らにより $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy= 2,2' bipyridine) の超高速時間分解過渡吸収が報告され¹、その後の研究で $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の超高速のダイナミクスについてはある程度知られるところになっているが、その他の多くの遷移金属錯体については、いまだ詳しい研究はなされていない。 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen= 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) (Fig.1) などのジイミン銅 (I) 錯体は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に類似した分光学的性質を示すことで知られている。すなわち、可視部 470nm 付近に $^1\text{MLCT}$ に帰属される強い吸収帯を示し、730nm 付近に $^3\text{MLCT}$ に帰属される燐光を示す。また、この燐光は CH_2Cl_2 溶液中で 50ns 以上の寿命を持つ。この特性から、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同じく光触媒、太陽エネルギー変換の光増感剤として注目されている。また、ジイミン銅 (I) 錯体では、MLCT 状態で中心金属の銅が I 価から II 価へ酸化され、このときヤーン・テラー歪みによる構造変化が起こることが知られている。そのため、この光励起に伴う構造変化を利用した分子スイッチのデバイスとしても、銅(I)の錯体は注目されている。以上の観点から、これらの銅錯体の励起状態のダイナミクスを知ることは、非常に重要である。本研究では、溶液中の $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ について、蛍光アップコンバージョン法によるフェムト秒時間分解の発光観測を行った。また、ストリークカメラを用いて 100ps 以内の時間分解発光スペクトルを得た。510nm 付近にこれまで知られていない極めて短い寿命 (数十 fs)

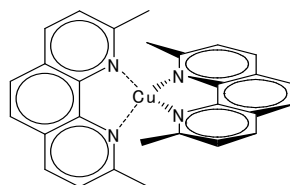


Figure 1: $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$

の発光が、また 570nm 付近に寿命数百 fs の発光が観測された。

【実験】

[合成] $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の合成は、文献の方法²に従って行い、 PF_6 塩を MeOH から数回再結晶して精製した。元素分析：C:53.80 H:3.84 N:8.96(calcd.)C:53.78 H:4.09 N:8.86(found)

[測定]上記の錯体について、溶液中の発光を時間分解能 150fs のフェムト秒蛍光アップコンバージョン法³にて観測した。また、ストリークカメラを用いて時間分解発光スペクトルを得た。溶媒

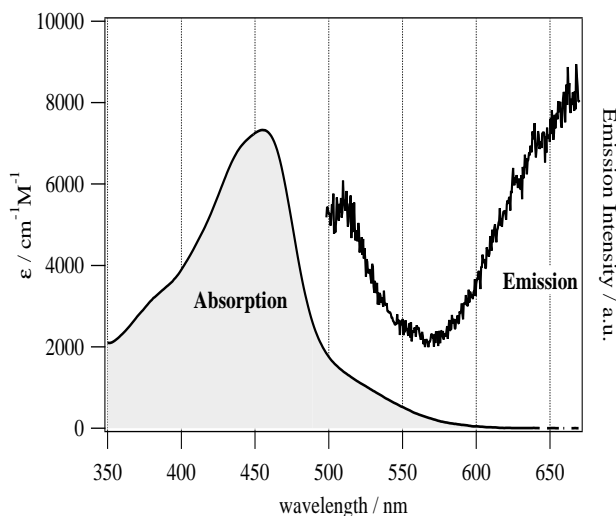


Figure 2: CH_2Cl_2 中の $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の吸収、および時間分解発光スペクトル

は CH_2Cl_2 、 CH_3CN 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 、 MeOH 、 EtOH を用いた。

【結果と考察】 CH_2Cl_2 中の $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の光励起直後の発光スペクトルを得るため、ストリークカメラで時間分解の発光スペクトルを測定した。Fig.2 に、吸収スペクトル、および 420nm の励起後から 100ps 以内に観測されたシグナルを積算した発光スペクトルを示す。これまで報告されている定常状態のものとは異なる発光スペクトルが得られた。すなわち、定常発光スペクトルのピークのやや高エネルギー側、波長 670nm 付近と、より高エネルギーの 510nm 付近のふたつのブロードな発光帯が観測された。

Fig.3 に、アップコンバージョン法により観測された $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の発光 (420nm 励起、 CH_2Cl_2 溶液中) の時間変化を示す。525nm に、強度が強く、かつ時間分解能以下の極めて短い寿命 (100fs 以下) の発光が観測された。さらに、550nm から 600nm にかけては数百 fs 程度の寿命成分、600nm から 675nm にかけて 10ps 程度の寿命成分が観測

された。今回はじめて観測された 525nm の減衰成分の寿命は、スピン軌道相互作用が $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ と同程度であると言われている $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^1\text{MLCT}$ の寿命 ($\sim 40\text{fs}$) と同様に極めて短い。この成分は Fig.2 の 510nm を中心とした発光帯に相当する。発光スペクトルが $^1\text{MLCT}$ の吸収の鏡像に近い 510nm を中心とした位置に現れることから、この寿命が極めて短い発光成分は $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の $^1\text{MLCT}$ からの蛍光に帰属することができる。その寿命は $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の極めて速い項間交差に由来する。

また、570nm 付近の数百 fs 程度の発光成分は、溶媒により寿命の変化を示した。このことから、この寿命成分は、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の振動緩和か、あるいは構造変化に由来するものであると考えられる。

- Ref. 1) Damrauer, N.H. et.al. *Science*, 1997, 275, 54
2) McMillin, D.R.; Buckner, M.T.; Ahn, B.T. *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 943
2) Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 3052

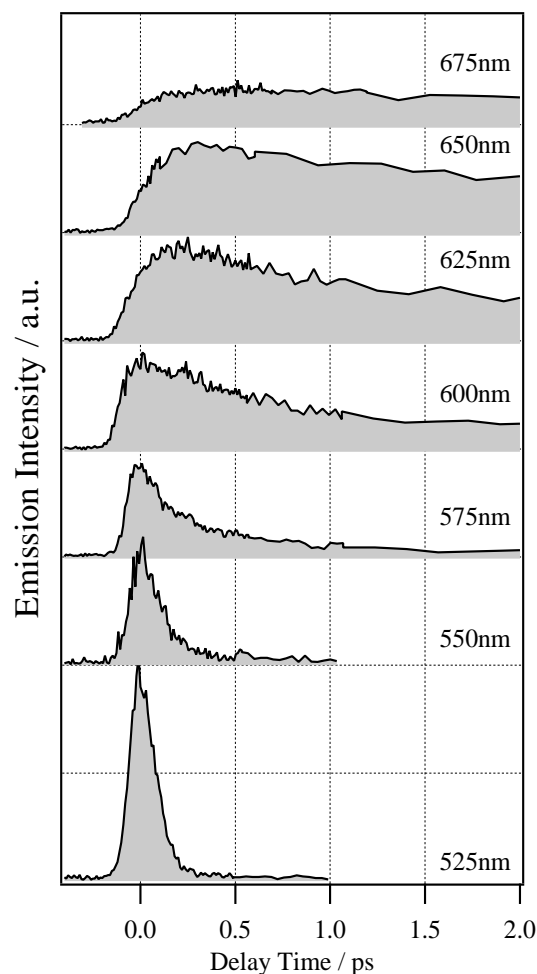


Figure 3: アップコンバージョン法により観測された CH_2Cl_2 中における $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の発光減衰