

## 超高速光誘起擬ヤーン・テラー構造変化を示すビス(2,9-ジメチルフェナントロリン)銅(I)錯体の核波束運動の観測

(理研・田原分子分光) 岩村宗高 石井邦彦 竹内佐年 田原太平

**【序】**銅(I)錯体 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  ( $\text{dmphen} = 2,9\text{-dimethyl-1,10-phenanthroline}$ ) (Fig.1)は、460 nm 付近に MLCT に帰属される強い吸収帯、800 nm 付近に長寿命の発光 (非ドナー性溶媒中では寿命数十 ns) を示し、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。この分子は基底状態で 2 つの配位子が直行し  $D_{2d}$  の対称性を持つが、光励起により中心金属の酸化数が 1 価から 2 価に変わると、銅(II)錯体によく見られるような、配位子どうしが平面に近づく  $D_2$  対称性を持った構造へと変化する (擬ヤーン・テラー効果)。以前、我々は、この分子の光誘起構造変化に伴う発光スペクトルの変化を測定し、フェムト秒時間分解発光スペクトルの解析から、最低励起一重項状態 ( $^1A_2$  状態) から構造変化が時定数約 700 fs で進むことを報告した[1]。また、得られたスペクトル変化は、この前駆励起状態が準安定構造を持つことを示唆していた。今回、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  について、極短パルス光を用いた時間分解吸収分光を行い  $^1A_2$  吸収帯を直励起したところ、前駆励起状態内での核波束運動による強いビート信号を観測したので、報告する。

### 【実験】

**【合成】**  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$  の合成は、常法に従って行い、 $\text{PF}_6$  塩をメタノールから数回再結晶して精製した。

**【測定】** 上記錯体 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液) の二色ポンプ・プローブ実験は、二台の NOPA により発生させたポンプ光 (550 nm, 15 fs)、

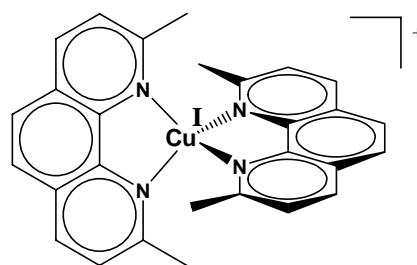


Figure 1:  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$

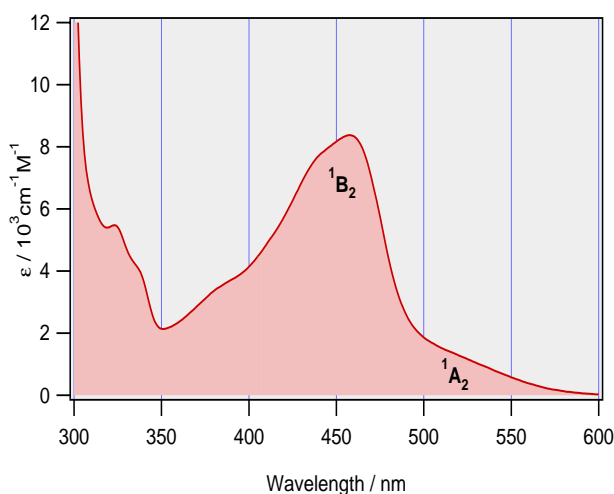


Figure 2: Absorption spectrum of  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$

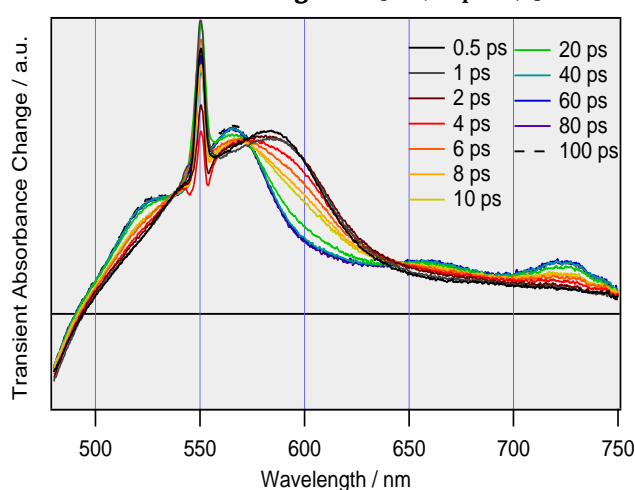
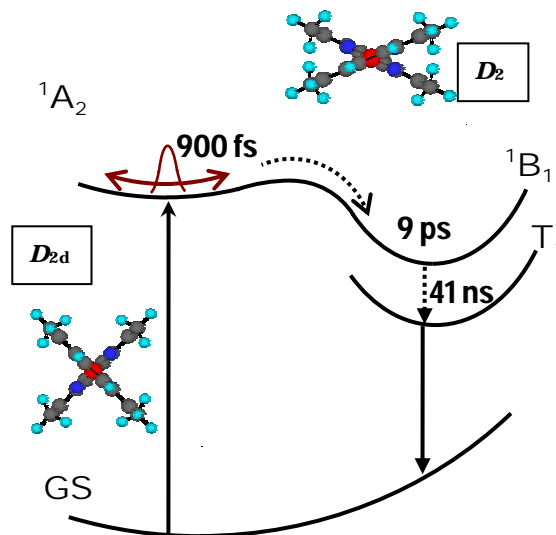


Figure 3: Transient absorption spectra of  $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Excitation wavelength is 550 nm. "\*" indicates the scattering of the excitation pulse.

プローブ光(650 nm, 15 fs)を用いて行った。また、過渡吸収スペクトルの測定には TOPAS の出力の第二高調波(550 nm)をポンプ光、サファイヤ板で発生させた白色光をプローブ光として用いた。

【結果と考察】MLCT に帰属される  $^1A_2$  状態への吸収は、550 nm 付近の弱い吸収帯として観測される(Fig.2)。この  $^1A_2$  吸収帯を光励起したときの過渡吸収スペクトルを Fig.3 に示す。これら過渡吸収信号の時間変化は、時定数 900 fs、9 ps、41 ns をもつ 3 つの成分でよく再現され、この結果は、

以前蛍光の実験で得られた励起状態ダイナミクス(Scheme1)とよく対応する。すなわち、励起直後の  $^1A_2$  状態は  $D_{2d}$  構造を保った準安定状態として存在し、そこから 700 ~ 900 fs 程度の時定数で  $D_2$  構造に変化する。(このとき、対称性の低下に伴い電子状態は  $^1B_1$  になる)その後、9 ps で項間交差して、三重項状態に緩和する。構造変化前の  $^1A_2$  状態での初期核変異について調べるために、極短パルスを用いて  $^1A_2$  状態を直接光励起し、その過渡吸収を測定した(Fig.4)。得られたデータには、核波束運動に基づく強い量子ビート信号が乗っている。プローブ波長付近に基底状態の吸収はなく、また、このビート信号が  $^1A_2$  状態の寿命と同程度で消失するため、観測されたビート信号は擬ヤーン・テラー歪みを起こす前の  $^1A_2$  状態での振動に対応すると考えられる。このことは、この前駆励起状態の準安定構造の存在を示している。ビート信号のフーリエ解析結果を Fig.5 に示す。292 $cm^{-1}$  の強い振動バンドをはじめとして、いくつかの低波数バンドが確認された。



Scheme 1

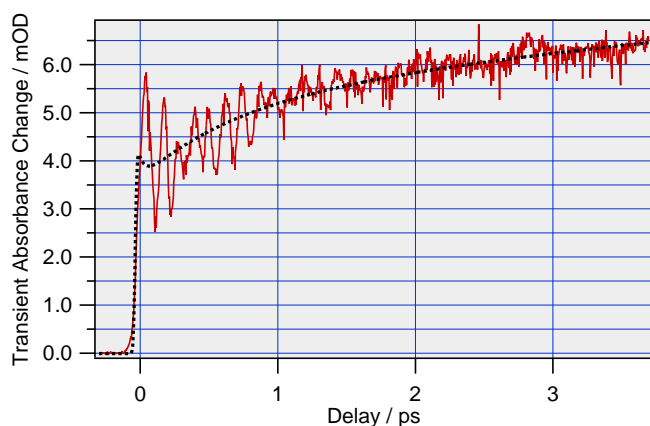


Figure 4: Pump-probe signals for  $[Cu(dmphen)_2]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$ . Time Resolution = 25 fs Pump = 550 nm / Probe = 650 nm

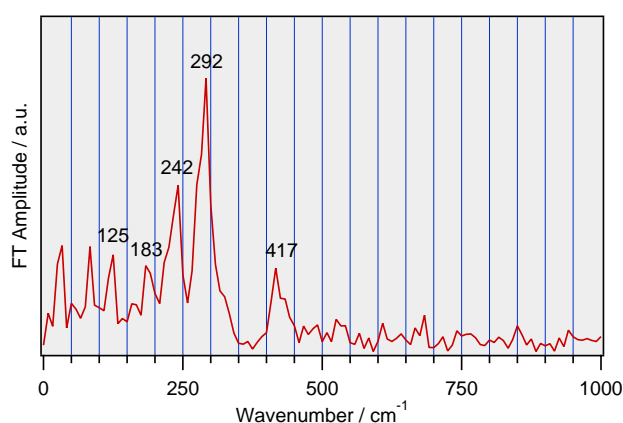


Figure 5: Fourier-transform Spectrum of the oscillatory components in Fig.4.

[1] 岩村・田原 分子構造討論会 (2005) 1P116

岩村・竹内・田原 第19回配位化合物の光化学討論会 (2006) O-21