

イリジウム錯体の電子状態の研究(第2報)

—ピコ秒レーザーによる三重項状態の生成—

大橋 ゆか子

A Study on the Electronic Excited States of Iridium Complexes (2)

—Triplet-State Formation Using a Picosecond Laser—

by

Yukako Ohashi

I. はじめに

イリジウム(III)とフェナントロリンの錯体の最低三重項状態(T_1)が溶媒の極性によって著しく変化することを、三重項—三重項吸収を測定して見出し¹⁾昨年の文教大学紀要に報告した。この際、ピコ秒レーザーを用いて三重項—三重項吸収の生成を観測した²⁾初期的実験結果についても報告した。今回は、ピコ秒領域の測定に伴う測定誤差を減らすため、測定系に種々の改良を加えると共に、測定結果を積算し、ピコ秒パルス巾の補正を電子計算を用いて行った結果について報告する。

II. 実験方法および装置

試料—シス—ジクロロルビス(1, 10-フェナントロリン)イリジウム(III)クロライド, $[\text{IrCl}_2\text{phen}_2]\text{Cl}$, はBroomheadとGrumleyの方法で合成し²⁾, 発光、励起スペクトルおよび発光寿命を測定して純度を確めた。溶媒はN, N-ジメチルホルムアミド(dmf)と水の混合溶媒を用い、体積比で0.95:0.05, 0.45:0.55, 0:1に混合したものを使った。

装置—ピコ秒分光装置は³⁾小林、長倉の装置に改良を加えたもので、その概略を図1に示す。モード同期ルビレーザー(JEOL)の694.3nm単一パルスを増巾器(AMP)で増巾した後、ADP結晶を通して倍波(347.2nm, パルス巾20ピコ秒, 15mJ)に変換する。このパルスは半透過反射鏡 HM_1 で二分し、一方を励起光として用いるため、可動プリズムMP、反射鏡 M_4 を経て試料に集光する。他方は⁴⁾磷酸の10cmセルを通り、その自己位相変調現象により連続光パルスになる。この連続光パルスは時間分解測定用のモニター光にするため、エシェロンに当て19ピコ秒間隔の14個のパルス列にする。このパルス列を

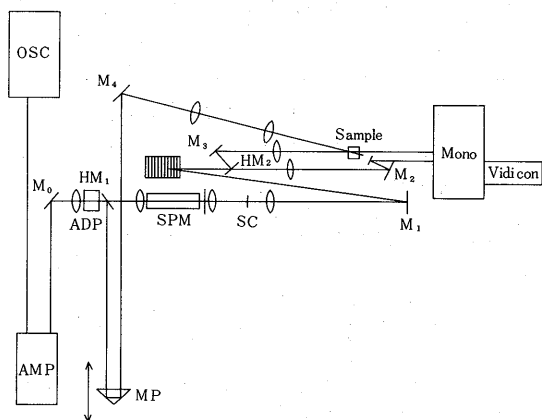


図1. ピコ秒レーザー測定装置. M: 反射鏡, HM: 半透過反射鏡, OSC: 発振部分, AMP: 増巾部分, SPM: 自己位相変調用10cmセル, Mono: 分光器, SC: 散乱子

半透過反射鏡 HM_2 で二分することにより、試料の励起状態からの吸収をダブルビーム方式で測定することができる。モード同期ルビレーザーはパルス出力にばらつきが多く、それに伴うエシェロンを経た後の14個のパルスの相対強度が変化するため、シングルビームでは測定結果を積算しても精度を上げることができない。ダブルビーム方式にすることによりパルス列の強度分布の変化は相殺され、積算による精度の向上が可能となった。試料は0.2ミルセルに入れ、励起光とモニター光が同じ位置に集光するようにセットする。次に可動プリズムMPを動かし、モニター光が当たっている時間内に励起パルスが試料に到着するように調節する。二分したモニターパルス列は両方共分光器(島津25cmポリクロメーター)を通し、ビデオに受光し、オシロスコープ(テクトロニクス556)で観測すると同時に、コンピューター(YHP

9825A) で処理する。

Ⅲ. 結果と考察

$[\text{IrCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ の三重項-三重項吸収は前報¹⁾の図5に示したように、dmfと水の混合比が異なると吸収強度がかなり変化するが、今回の三重項-三重項吸収の立ち上がり測定は3溶媒共に吸収の強い部分480nmで行なった。各溶媒について15回以上の測定を行ない、条件のよいデータを4~8個選んで積算した。

室温での三重項状態の減衰寿命は95%dmf-水で198ナノ秒、45%dmf-水で37ナノ秒、水で13ナノ秒を変化するが、今回の測定領域(0~250ピコ秒)においては吸収の減衰はほとんど見られない。 k_f を三重項状態の生成速度定数、Aを立ち上がった後の吸収強度として、三重項-三重項吸収の吸収強度 D_0 の時間変化は次式で表わされる。

$$D_0(t) = A(1 - e^{-k_f t})$$

励起パルス、モニターパルス共20ピコ秒の半値巾をもっているため、実測の吸収強度 $D(t)$ はHochstrasser^{5) 6)}らによって示されているように、

$$D(t) = -\log \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-t')^2}{12}} 10^{-AT(t')} dt' / \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-t'')^2}{12}} dt'' \right]$$

但し

$$T(t') = \int_{-\infty}^{t'} \frac{1}{12\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(t')^2}{12}} (1 - e^{-k_f(t'-t'')}) dt''$$

で与えられる。そこで電子計算機を用いて、データと最も適合する $D(t)$ を求めることにより、 k_f を決定した。この結果を表1と図2に示す。図2には解析の結果得られた最適曲線も示した。

表1. $[\text{IrCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ の最低三重項状態の生成定数 (k_f)

	k_f (sec ⁻¹)	k_f^{-1} (秒)
95%dmf-水	4.8×10^{10}	21ピコ秒
45%dmf-水	3.3	30
水	5.6	18

3溶媒について得られた立ち上がり寿命、21ピコ秒、30ピコ秒、18ピコ秒は本装置で測定可能な限界内にあり、 $[\text{InCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ について最低励起一重項状態 S_1 から最低励起一重項状態 T_1 への項間交差によるエネルギー移動の速度が観測されたことになる。金属錯体に関するピコ秒領域の測定は、Windsor⁷⁾らの仕事があるだけであるが、彼等は励起状態の生成速度は1ピコ秒より速く測定できなかったと報告している。これは、Windsorらの扱った系の最低励起状態は、金属内での電子の励起(dd)によるものであり、金属の原子番号が大きい場合

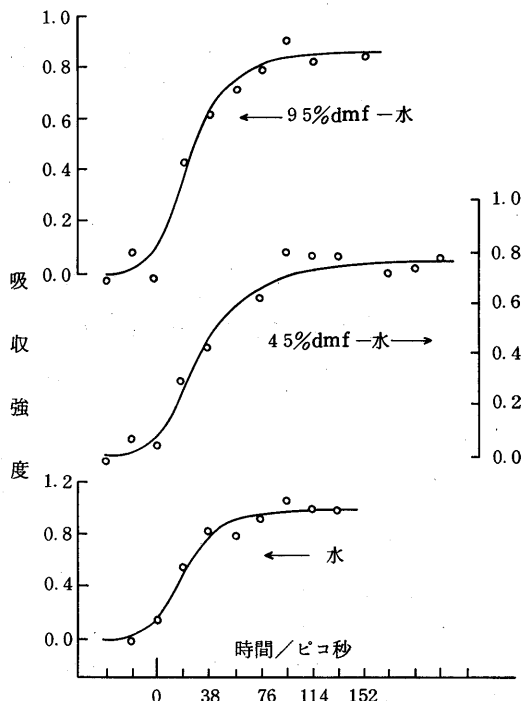


図2 $[\text{IrCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ の三重項生成による480 nmの吸収強度の時間変化。○印は測定点、曲線は計算で求めた最適曲線 $D(t)$ 。但し吸収強度は4~8回積算を行なった値である。

スピン-軌道相互作用が強く、スピン多重度の異なる準位間の相互作用が顕著になるためであろう。これに対し、 $[\text{InCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ の T_1 は、金属から配位子への電荷移動励起($d\pi^*$)と配位子内での局在励起($\pi\pi^*$)に帰属できることから、スピン-軌道相互作用の影響が小さいためであろう。

溶媒による k_f の違いについては測定精度の面から検討しなくてはならないが、95%dmf-水と水の場合はほとんど同じであるが、45%dmf-水の場合は生成速度が前二者の6割から7割に減少しており有意差があると考えられる。測定精度を上げパルス巾の補正を加えたことにより、この変化が確認された。溶媒が95%dmf-水、45%dmf-水から水へと極性を増すに伴ない、 k_f が一度減少し、又増加する機構については前報で述べた。

Ⅳ. まとめ

遷移金属錯体は触媒として広く利用されており、その活性機構についての物理化学的研究はまだ始まったばかりである。その解釈には錯体の励起状態間のエネルギー移動の情報を欠くことができない。 $[\text{IrCl}_2 \text{ phen}_2] \text{Cl}$ は最低励起状態付近に dd 、 $d\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ の異なった性格

の励起状態が存在し、溶媒の変化により T_1 の性格が大きく変わる例であるが、多少の差はあるがこの現象は他の金属錯体にも共通したものである。溶媒や外的条件の微妙な変化が触媒作用に大きな影響を与える原因の一つに、本研究で見出された S_1-T_1 エネルギー移動速度の変化があると考えられる。

最後に、本研究の共同研究者、理化学研究所小林孝嘉氏と、研究の指導、助言を下された理化学研究所長倉三郎主任研究員に心より謝辞をささげたい。

引用文献

- 1) 大橋ゆか子：イリジウム錯体の電子励起状態の研究，文教大学紀要，11；59—64，1978.
- 2) Broomhead, J. A. & Grumley, W. : Iridium and Rhodium Mon. and Bis (1, 10-phenanthroline) Complexes and Optical Isomers of Iridium, Rhodium, Chromium and Cobalt Dihalogenobis (1, 10-phenanthroline) Complex Cations, Inorg. Chem., 10 ; 2002—2009, 1971.
- 3) Kobayashi, T. & Nagakura, S. : Picosecond Time-Resolved Spectroscopy and the Intersystem Crossing Rates of Anthrone and Fluorene, Chem. Phys. Lett. 43 ; 429—434, 1976.
- 4) Shichida, Y., Kobayashi, T., Ohtani, H., Yoshizawa, T. & Nagakura, S. : Picosecond Laser Photolysis of Squid Rhodopsin, to be submitted.
- 5) Anderson, R. W. Jr., Hochstrasser, R. M., Dufz, H. & Scott, G. W. : Measurements of Intersystem Crossing Kinetics Using 3545Å Picosecond Pulses, Chem. Phys. Lett., 28 ; 153—157, 1974.
- 6) Anderson, R. W. Jr., Hochstrasser, R. M., Dufz, H. & Scott, G. W. : Direct Measurements of Energy Transfer between Triplet of Molecules in Liquids Using Picosecond Pulses, J. Chem. Phys., 61 ; 2500—2506, 1974.
- 7) Kirk, D., Hoggard, P. E., Porter, G. B., Rockley, M. G. & Windsor, M. W. : Picosecond Flash Photolysis and Spectroscopy, Chem. Phys. Lett., 37 ; 199—203, 1976.