

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	時間分解赤外分光による遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスの研究
Title(English)	
著者(和文)	向田達彦
Author(English)	Tatsuhiko Mukuta
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10734号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:腰原 伸也,沖本 洋一,石谷 治,大島 康裕,山中 一郎,恩田 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10734号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

時間分解赤外分光による
遷移金属錯体の
光励起状態ダイナミクスの研究

東京工業大学

大学院理工学研究科

物質科学専攻

向田達彦

指導教員：腰原伸也教授、沖本洋一准教授

2018 年 2 月

Chapter 1 and Chapter 3 is reproduced in part with permission from
“Infrared Vibrational Spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the
Excited Triplet State” Tatsuhiko Mukuta, Naoto Fukazawa, Kei Murata, Akiko Inagaki,
Munetaka Akita, Sei’ichi Tanaka, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
Inorg. Chem., **2014**, 53, 2481–2490. Copyright 2014 American Chemical Society.

and

“Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Using
Time-Resolved Infrared Spectroscopy” Tatsuhiko Mukuta, Akiko Inagaki, Sei’ichi
Tanaka, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
ChemistrySelect, **2016**, 1, 2802-2807. Copyright 2016 The Authors.

Chapter 5 is reproduced in part with permission from
“Photochemical Processes in a Rhenium(I) Tricarbonyl N-Heterocyclic Carbene
Complex Studied by Time-Resolved Measurements” Tatsuhiko Mukuta, Peter V.
Simpson, Jamila G. Vaughan, Brian W. Skelton, Stefano Stagni, Massimiliano Massi,
Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, and Ken Onda
Inorg. Chem., **2017**, 56, 3404–3413. Copyright 2017 American Chemical Society.

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本論文の構成と各章の概要	6
1.3 遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクス	9
1.4 正八面体型錯体の光励起状態	12
第 2 章 実験手法	14
2.1 ポンプ・プローブ法による時間分解分光測定	14
2.2 本研究で用いた時間分解赤外分光測定装置	17
2.3 量子化学計算	22
第 3 章 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測	24
3.1 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態について	24
3.2 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の TR-IR 測定	26
3.3 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態について	34
3.3.1 d-d 励起状態の性質	34
3.3.2 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の先行研究例	36
3.4 研究目的	41
3.5 結果と考察	41
3.5.1 基底状態のスペクトル	41
3.5.2 TR-IR スペクトルの時間発展	42
3.5.3 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークが示す特徴的な時間発展	44
3.5.4 1600 cm^{-1} 付近のピークが示す特徴的な時間発展の溶媒および配位子依存性	51
3.5.5 1600 cm^{-1} 付近のピークが示す特徴的な時間発展の励起波長依存性	54
3.5.6 配位子交換反応が進行する条件における TR-IR 測定	57
3.5.7 各条件で測定した TR-IR スペクトルの比較	59
3.5.8 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の量子化学計算	61
3.6 まとめ	64

第 4 章 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の時間分解赤外分光	68
4.1 鉄錯体のスピントロニクスオーバー転移について	68
4.2 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起状態ダイナミクスの先行研究について	68
4.3 研究目的	70
4.4 結果と考察	70
4.4.1 基底状態のスペクトル	70
4.4.2 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 50 ps における TR-IR 測定	72
4.4.3 量子化学計算によるスペクトルの基準振動モードへの帰属	74
4.4.4 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モードに関する考察	80
4.4.5 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの時間発展	83
4.5 まとめ	88
第 5 章 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体が示す光配位子交換反応のメカニズム解明	89
5.1 レニウムカルボニル錯体の光配位子交換反応について	89
5.2 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体について	94
5.3 研究目的	96
5.4 結果と考察	96
5.4.1 基底状態のスペクトル	96
5.4.2 ピコ秒の時間領域における TR-IR 測定	98
5.4.3 ナノ秒の時間領域における TR-IR 測定(非反応条件)	105
5.4.4 ナノ秒の時間領域における TR-IR 測定(反応条件)	107
5.4.5 発光寿命の温度依存性測定	110
5.4.6 Product1 および Product3 を与える反応過程	118
5.4.7 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の光励起状態ダイナミクス	120
5.4.8 特異な反応性を示す要因に関する考察	122
5.4.9 これまでに報告されている光配位子交換反応との比較	122
5.5 まとめ	124
第 6 章 リング状レニウム多核錯体の分子内励起エネルギー移動過程の観測	125

6.1 リング状レニウム多核錯体について	125
6.2 研究目的	127
6.3 R2bCF ₃ および R3PhCF ₃ に関する結果と考察	128
6.3.1 基底状態のスペクトル	128
6.3.2 R2bCF ₃ のピコ秒の時間領域における TR-IR 測定	133
6.3.3 R2bCF ₃ のナノ秒の時間領域における TR-IR 測定	135
6.3.4 R2bCF ₃ の光励起状態ダイナミクス	142
6.3.5 R3PhCF ₃ のピコ秒の時間領域における TR-IR 測定	144
6.3.6 R3PhCF ₃ のナノ秒の時間領域における TR-IR 測定	146
6.3.7 R3PhCF ₃ の光励起状態ダイナミクス	155
6.4 R4bCF ₃ に関する結果と考察	157
6.4.1 基底状態のスペクトル	157
6.4.2 R4bCF ₃ の TR-IR 測定	158
6.4.3 R4bCF ₃ の分子内励起エネルギー移動メカニズムに関する考察	164
6.4.4 R4bCF ₃ の光励起状態ダイナミクス	166
6.5 3 種類の錯体の分子内励起エネルギー移動速度の比較	167
6.6 まとめ	169
第 7 章 総括	171
補遺	173
参考文献	177
研究発表リスト	185
謝辞	189

第1章 序論

1.1 緒言

遷移金属錯体とは、金属イオンに複数の有機配位子が結合した化合物群であり、金属イオンの電子状態の多様性と有機配位子の多様性が組み合わさることで、単純な有機物や無機物にはない多彩な物性を発現することができる。本論文では、特に遷移金属錯体の光物性に着目する。図 1.1 に、遷移金属錯体が光を吸収した際に起こる電子状態変化の概要を示す。基底状態が 1 重項である遷移金属錯体が光を吸収すると、励起 1 重項状態を形成する。詳細は 1.3 節において後述するが、遷移金属錯体ではスピン軌道相互作用が強く働くため、励起 1 重項状態から励起 3 重項状態への項間交差(ISC: Intersystem crossing)がフェムト秒(10^{-15} s)から数ピコ秒(10^{-12} s)程度の非常に早い時間領域で進行する。励起 3 重項状態は、りん光を放出したり余剰エネルギーを熱として放出したりする(無輻射失活)ことによって基底状態へ緩和するが、一般的にナノ秒(10^{-9} s)からマイクロ秒(10^{-6} s)程度の寿命を有する準安定な励起状態である。そのため、遷移金属錯体の励起 3 重項状態は他の分子と光化学反応や電子移動反応、エネルギー移動反応などを引き起こすことができる。励起状態が基底状態へ緩和する過程を総称して光物理過程、励起状態が化学反応を引き起こす過程を総称して光化学過程と呼ばれており、これらを活用して様々な光機能性物質が作り出されている。

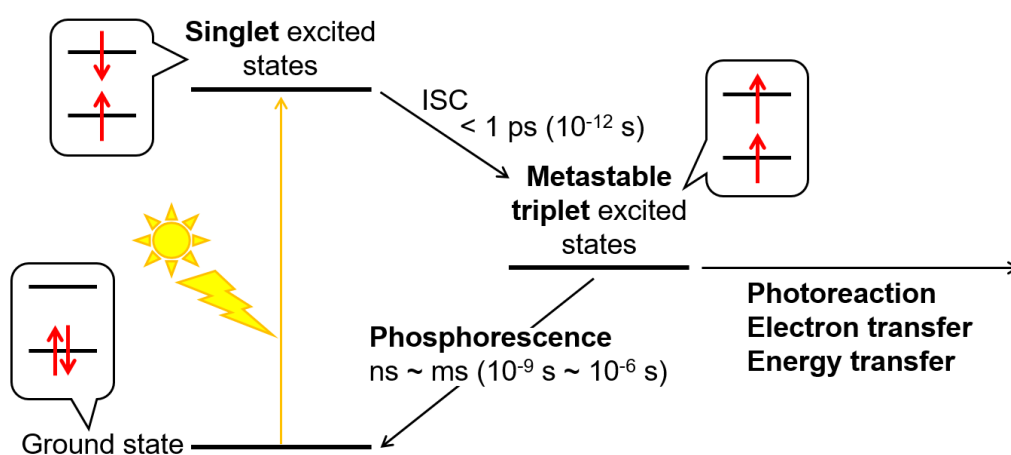


図 1.1: 遷移金属錯体の基礎的な光励起状態ダイナミクス

遷移金属錯体の励起 3 重項状態がりん光を放出する特性を活かし、有機発光ダイオード (OLED: Organic light emitting diode) の発光体への応用が研究されている。有機発光ダイオードは、発光体に外部電場を印可して電子とホールを注入し、それらが再結合することによって生成した励起状態が発光する事によって駆動する。電子とホールが再結合する際、励起 1 重項状態と励起 3 重項状態が 1:3 の割合で生成するため、りん光が禁制である有機分子では、生成した励起 3 重項状態が無駄になってしまうと言う欠点があった。遷移金属錯体を発光体として使うことで励起 3 重項状態がりん光を放出するようになるため、発光効率を向上させることができる^[1-2]。

遷移金属錯体は多彩な光化学反応に対応することができるため、光エネルギーを用いて様々な高エネルギー有用化学物質を製造する「人工光合成」の実現を目指した光触媒の開発において中心的な役割を果たしている^[3-4]。CO₂を還元して有用化学物質に変換する光触媒^[5-9]や、水を分解して燃料として有用な水素を製造する光触媒^[10-13]などがその代表例である。

有機太陽電池の一種である色素増感型太陽電池(Dye-sensitized solar cell)では、遷移金属錯体の光励起状態から半導体への電子移動反応を利用し、吸収した光エネルギーが電気エネルギーへ変換される^[14-15]。色素増感型太陽電池は効率や耐久性の面では無機半導体を用いた太陽電池に及ばないが、製造方法が簡便で製造コストが安価であるといった特徴があり、次世代の太陽電池として注目されている^[16]。

光触媒や太陽電池などにより、光エネルギーを化学エネルギーや電気エネルギーなどの他の形式のエネルギーに変換・貯蔵する過程は光エネルギー変換と呼ばれている。光エネルギー変換によって地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光のエネルギーを有効活用できれば、環境・エネルギー問題を一挙に解決できる可能性がある^[17]。

遷移金属錯体を用いた光機能性物質を高機能化するためには、遷移金属錯体の光吸収に伴う電子状態や分子構造の変化、光化学反応過程などの光励起状態のダイナミクスを明らかにし、それを踏まえた物質設計を行う事が必要不可欠である。また、遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを明らかにする事は無機化学や物理化学の基礎的観点から見ても興味深く、挑戦的な課題である。以上のような背景から、様々な時間分解分光によって遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを明らかにすることを目的とした研究が行われてきたが、超短パルスレーザー光源や検出器の開発が紫外・可視領域から進んだことから、従来は紫外・可視領域の過渡吸収分光や時間分解発光分光が使用されていた。しかしながら、紫外・可視領域の時間分解分光には以下のような問題点があり、遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスの全容を解明することは困難であった。(i) 遷移金属錯体は電子状態と分子構造の自由度が大きいため、電子状態変化と分子構造変形の両面から光励起状態ダイナミクスを捉える必要があ

るが、紫外・可視領域の時間分解分光から分子構造に関する情報を得ることは難しい。(ii) 紫外・可視領域のスペクトルは線幅が広く、多くの吸収帯が重なるため、複雑な遷移金属錯体ではスペクトルの解釈が難しい場合も多い。(iii) 紫外・可視領域の時間分解分光では異なる電子状態間の光学遷移を観測するため、紫外・可視領域のエネルギーで到達できる範囲に光学遷移許容な電子状態が存在しない「隠れた」励起状態を観測することはできない。

これらの問題点を解決するため、本研究では紫外・可視領域の時間分解分光法に代わる手法として時間分解赤外分光(TR-IR: Time-resolved infrared spectroscopy)に着目し、様々な遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスについて研究を行った。時間分解赤外分光とは、試料の光吸収に伴う赤外スペクトルの経時変化を測定することによって光励起状態の分子振動を観測する分光法であり、以下のような特徴を有している^[18]。(i) 赤外スペクトルは分子構造を鋭敏に反映するため、光励起状態ダイナミクスにおいて生成する短寿命過渡種や反応中間体の分子構造に関する豊富な情報を得ることができる。(ii) 特定の官能基の吸収が特定の波数領域に現れる性質や、同位体置換や量子化学計算に基づいた振動ピークの基準振動モードへの帰属を基にすることによって、複雑な遷移金属錯体であっても部分構造ごとの変化を観測することができる。(iii) 多重結合の伸縮振動のエネルギーはその結合周辺の電子状態を鋭敏に反映するため、局所的な電子状態に関する情報も得ることができる。(iv) 時間分解赤外分光では光励起状態の分子振動を観測するため、紫外・可視領域の時間分解分光では観測できない「隠れた」励起状態であっても観測する事ができる。

ここでは、一例として第3章で扱う $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -bipyridine)の過渡吸収スペクトルと、我々のグループで測定した TR-IR スペクトルの比較を行う。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に代表されるルテニウムポリピリジル錯体は、効率良く可視光を吸収してルテニウムからポリピリジル配位子へ電子が移動した電荷分離状態である $^3\text{MLCT}$ (Metal-to-Ligand Charge Transfer)励起状態を形成するため、光エネルギー変換系の可視光吸収体として広く用いられている。図 1.2 および図 1.3 は、どちらも $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態のスペクトルである。

図 1.2 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトルと光励起後 20 ns における過渡吸収スペクトルを示す^[19]。一般的に、光励起状態の吸収スペクトルは励起状態のスペクトルと基底状態のスペクトルの差として表される。そのため、図 1.2 に現れている正の成分は光励起によって生成した励起状態の吸収、負の成分(ブリーチ)は光励起によって消失した基底状態の吸収に対応している。基底状態の紫外・可視吸収スペクトルがブロードである事に起因して、その光励起後の変化を追跡した過渡吸収スペクトルもブロードであり、ブロードなピークとブリーチが重なっていることが見て取れる。

図 1.3 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトルを示す。TR-IR スペクトルでは、赤外吸収ピークの線幅が 10 cm^{-1} 程度と狭くシャープである事に起因して、それぞれのピークが良く分離されていることが見て取れる。また、詳細は 3.2 節において述

べるが、配位子を同位体置換した錯体の TR-IR 測定や量子化学計算と比較することによって、観測されているピークがどのような基準振動モードに由来するかを帰属した結果も示してある。赤丸(●)が³MLCT 励起状態において電荷が局在化した bpy 配位子(bpy)の基準振動モードに由来するピーク、青丸(●)が電荷移動に関わらない bpy 配位子(bpy⁰)に起因したピークである。また、図 1.3 には 1600 cm⁻¹に位置するピークに対応する基準振動モードの概略図も示してある。このような観測されたピークの基準振動モードへの帰属を基にすれば、複雑な遷移金属錯体であっても部分構造ごとの変化を分離して追跡することが可能となる。

なお、光励起状態における分子振動を観測する分光法としては時間分解ラマン分光法も挙げられる。赤外スペクトルとラマンスペクトルは相補的な関係にあるが、ラマンスペクトルでは分子骨格全体が関わる振動モードの強度が大きく観測される傾向にある。時間分解ラマン分光には、共鳴効果を利用して検出感度を大幅に高めることができるという利点がある。しかし、共鳴効果による散乱強度の増大は電子遷移に結合した振動モードにのみ起こるため、逆に共鳴させる吸収帯に関わらない配位子や系中に存在する他の分子種に関する情報を得にくいという欠点にもなり得る^[20]。例えば、*fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]において、Re から bpy へ電子が遷移した³MLCT 励起状態を共鳴ラマン分光によって観測する場合、bpy 配位子の振動に関しては散乱強度が増大するが、CO 配位子に関しては散乱強度が増大しないことが報告されている^[21-22]。

これに対して、時間分解赤外分光では共鳴効果を利用できないため検出感度は劣るものの、系中に存在する全ての分子種をその吸収効率に応じて観測することが可能である。しかし、従来は検出感度の問題から測定が難しく、遷移金属錯体を対象として時間分解赤外分光測定を行った例としては、強く赤外光を吸収する上に他の基準振動モードからエネルギー的に離れた位置に存在するため観測しやすい CO や CN などの配位子の測定に限られていた^[21, 23-30]。また、強く赤外光を吸収する配位子を持たない遷移金属錯体を測定する場合、配位子にカルボキシ基やエステルなどを導入して測定して測定する必要があった^[31]。

我々のグループでは、高感度な時間分解赤外分光測定装置の構築に成功し、CO や CN などの配位子を持たない遷移金属錯体でも時間分解赤外分光測定を行う事を可能とした。その結果、[Ru(bpy)₃]²⁺のような強く赤外光を吸収する配位子を持たない錯体であっても、配位子の修飾などに頼らずに図 1.3 に示したような TR-IR スペクトルを測定できるようになった。我々の時間分解赤外分光測定装置によって様々な遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを実時間観測し、分子構造と電子状態の両面から考察することで、紫外・可視領域の時間分解分光法では明らかにすることができなかった情報を得ることが可能となるのである。

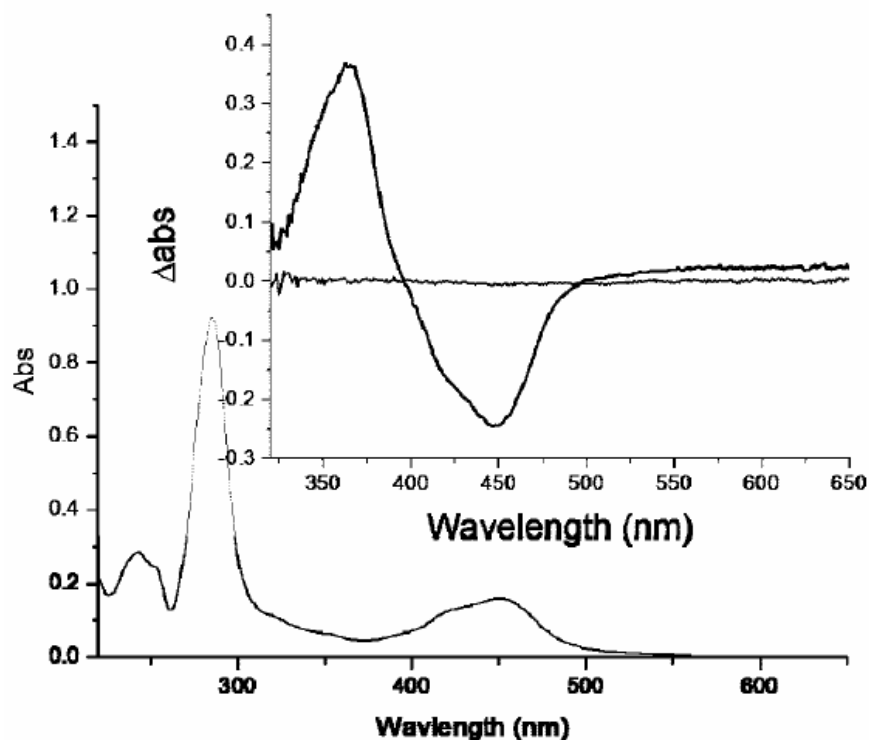


図 1.2: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の紫外・可視吸収スペクトルと光励起後 20 ns における過渡吸収スペクトル Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 4537-4544. Copyright 2008 American Chemical Society

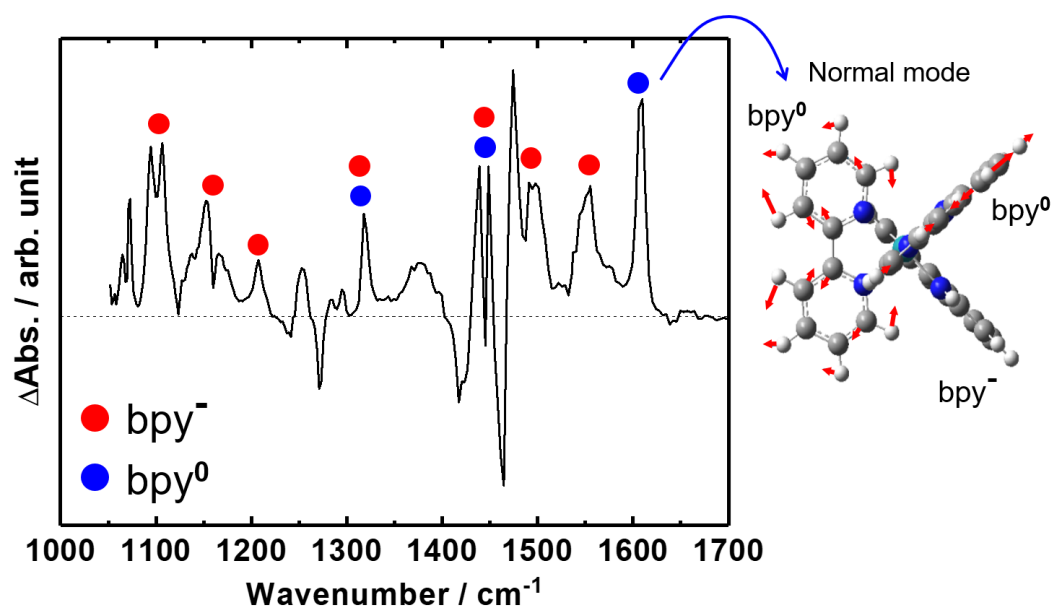


図 1.3: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の TR-IR スペクトルと 1600 cm^{-1} に位置するピークに帰属される基準振動モード

1.2 本論文の構成と各章の概要

1.3節および1.4節では、遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスに関する一般的な事項について述べる。

第2章では、本研究で用いた時間分解赤外分光測定装置の構成とその動作原理について述べる。また、量子化学計算についても述べる。

第3章と第4章は互いに関連する研究テーマである。第3章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図 1.4(a)) の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測に関する研究について報告する。 $^3(\text{d-d})$ 励起状態とは、中心金属の分裂したd軌道間の電子遷移に由来する励起状態である。ルテニウムポリピリジル錯体では $^3\text{MLCT}$ 励起状態の高エネルギー側に存在しており、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態から熱的に励起されることによって分布しうと考えられていた。 $^3(\text{d-d})$ 励起状態では基底状態への無輻射失活や配位子交換反応が効率良く進行するため、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態への分布は光機能性物質の効率や耐久性に影響を与える。このような重要性にもかかわらず、最低励起状態ではない $^3(\text{d-d})$ 励起状態はこれまで分光学的に直接観測された例がなく、その性質について理解が進んでいなかった。本研究では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のTR-IRスペクトルの時間発展について様々な検討を行うことで、 1600 cm^{-1} 付近に位置する特徴的な時間変化を示す振動ピークを $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属できることを明らかにした。その結果、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態のみならず $^3(\text{d-d})$ 励起状態も生成しており、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態が約20 psかけて $^3\text{MLCT}$ 励起状態に緩和していることが明らかになった。

第4章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の類似物質である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図 1.4(b))の時間分解赤外分光測定に関する研究について報告する。Feは3d軌道を使用して配位子と結合するためd軌道の分裂幅が小さく、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の場合は全スピン量子数 $S=0$ である低スピン状態が基底状態となり、 $S=2$ である高スピン状態($^5(\text{d-d})$ 励起状態)が最低励起状態となる。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態は室温で650 ps程度の寿命を有しており、詳細なTR-IRスペクトルを測定することが可能であり、第3章で得た $^3(\text{d-d})$ 励起状態のTR-IRスペクトルに関する知見を更に深められると期待できる。また、鉄錯体は低スピン状態と高スピン状態の熱や光などの外場による相互変換(スピントロニクスオーバー転移)を活用した磁性材料への応用が期待されているだけでなく、近年では希少金属であるルテニウムやレニウムを代替する観点からも注目が集まっている。そのため、鉄錯体の基礎的な光励起状態ダイナミクスに興味を持たれる。以上のような目的から、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の詳細な時間分解赤外分光測定を行った。まず、基底状態と $^5(\text{d-d})$ 励起状態における赤外スペクトルの基準振動モードへの帰属を行った。その上で、第3章で得られた結果と比較することで、ポリピリジル配位子を有する金属錯体において中心金属の状態を特に鋭敏に反映する振動モードに関する知見を得ることができた。

第5章では、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ (PyImPh = 1-phenyl-3-(2-pyridyl)-imidazol-2-ylidene, 図 1.4(c))の光配位子交換反応に関する研究について報告する。 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ に特定の条件下で光を照射すると、COやハロゲン配位子が脱離して新たに溶媒が結合した3種類の生成物を与える配位子交換反応が進行する。レニウムカルボニル錯体の光による配位子交換反応はこれまでも精力的な研究がなされているが、3種類の生成物を与える反応は報告例がなく、その反応機構に興味を持たれる。そこで、この反応のメカニズムを明らかにするため、光反応が進行する条件と進行しない条件において時間分解赤外分光測定と発光寿命の温度依存性測定を行った。その結果、ナノ秒の時間領域においてBrがMeCNによって置換された生成物を与える反応過程の実時間観測に成功した。また、発光寿命の温度依存性を遷移状態理論に基づいて解析することにより、反応が最低励起状態から一つ上の励起状態への熱的遷移を経て、会合機構によって進行することを明らかにした。

第6章では、リング状レニウム多核錯体(図 1.4(d))の分子内励起エネルギー移動過程に関する研究について報告する。リング状レニウム多核錯体は、植物の光合成系の光捕集アンテナを模してレニウムカルボニル錯体をリング状に集積した多核錯体である。この錯体に光を照射し、構成するレニウムカルボニル錯体1分子を励起すると、分子内励起エネルギー移動が起こることが知られている。本研究では、分子内励起エネルギー移動過程を観測するため、新たに合成された複数のレニウムカルボニル錯体を含むリング状レニウム多核錯体のTR-IR測定を行った。複数の励起波長を使い分けることによって異なるレニウムカルボニル錯体を選択的に励起し、ピコ秒からナノ秒の時間領域まで一貫して測定を行った結果、分子内励起エネルギー移動過程の観測に成功し、分子内励起エネルギー移動のメカニズムに関する知見を得ることができた。

第7章では、本研究の総括を行う。

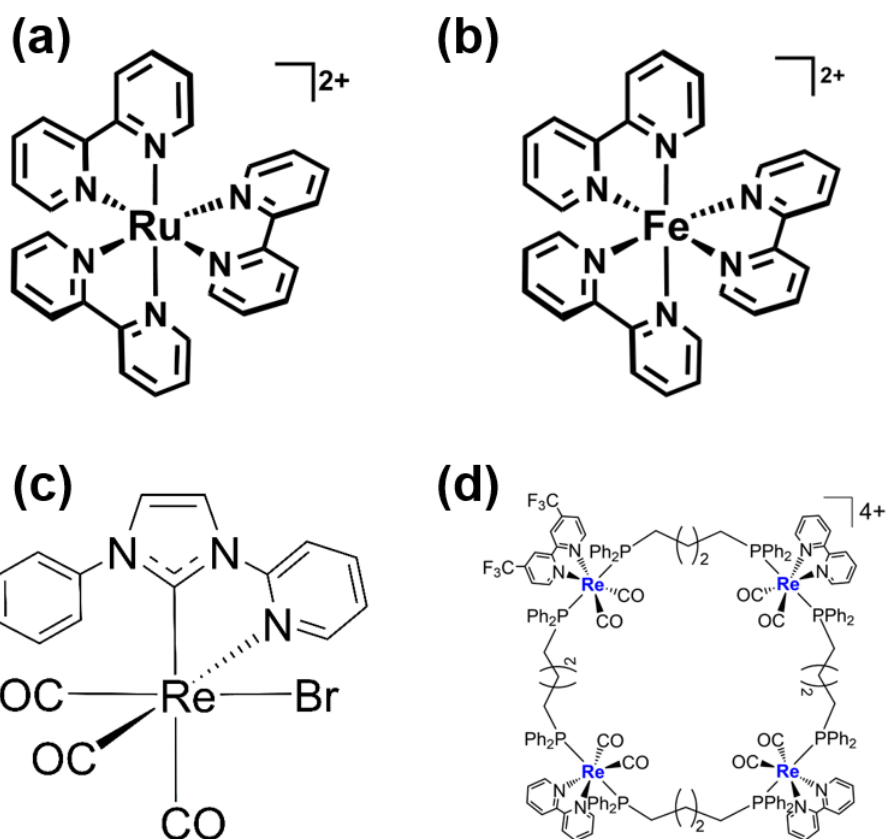


図 1.4: 本論文で扱う遷移金属錯体

(a)第 3 章で扱う $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (b)第 4 章で扱う $[Fe(bpy)_3]^{2+}$

(c)第 5 章で扱う $[Re(CO)_3(PyImPh)Br]$ (d)第 6 章で扱うリング状レニウム多核錯体

1.3 遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクス

本節では、遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを理解する上で基礎となる分子の光励起状態ダイナミクスについて、電子状態と分子構造の観点からさらに詳しく述べる。図 1.5 に、一般的な分子の光励起状態ダイナミクスの概略を示す(Jablonski 図) ^[3, 32]。

基底状態が 1 重項状態の分子が光を吸収すると、基底状態(S_0 状態)から励起 1 重項状態(S_n 状態)の高い振動状態へ遷移する。調和振動子近似の元では基準振動モードは独立であるが、実在の分子には非調和性が存在するため、基準振動モードの間に相互作用が存在する。この基準振動モード間の非調和相互作用を介し、余分な振動エネルギーを分子内の低振動数モードへ再分配したり(分子内振動エネルギー再分配 Intramolecular vibrational energy redistribution)、外部に散逸させたり(振動冷却 Vibrational cooling)することによって、高い振動準位にある分子は振動の基底状態へ緩和する。これらの過程を総称し、振動緩和(Vibrational relaxation)と呼ぶ。振動緩和と競合し、異なる電子状態間に働く振電相互作用を介してスピン多重度が同じ励起状態間の緩和も進行する。この過程を内部転換(Internal Conversion)と呼ぶ。振動緩和と内部転換が競合して起こることで、光励起によって生成した S_n 状態は最低励起 1 重項状態(S_1 状態)へ速やかに緩和する。

遷移金属錯体では、中心金属の重原子効果に基づいた強いスピン軌道相互作用により、スピン多重度が変化する項間交差が効率良く起こる。原子の中では電子が原子核の周りを回っているが、この電子の公転による磁気モーメント(軌道角運動量 $\mathbf{l}$)と電子自身の磁気モーメント(スピン角運動量 $\mathbf{s}$)の相互作用をスピン軌道相互作用と呼ぶ。スピン軌道相互作用により、軌道角運動量 $\mathbf{l}$ とスピン角運動量 $\mathbf{s}$ の総和が保存量ではなくなるため、本来は禁制であるはずのスピン反転を伴う緩和を引き起こせるようになる。スピン軌道相互作用定数は原子核の電荷が増えるほど大きくなるため、原子番号が大きく重たい原子ほどスピン軌道相互作用が強くなる(重原子効果)。そのため、遷移金属錯体の S_1 状態では励起 3 重項状態(T_n 状態)への項間交差が特に効率良く進行する。

遷移金属錯体の S_1 状態から T_n 状態への項間交差の速さは蛍光アップコンバージョン法などによって詳細に調べられており、重原子効果との相関について興味深い指摘がなされている^[33-37]。例えば、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から $^3\text{MLCT}$ 励起状態への項間交差の時定数は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では約 30 fs 以下^[34]、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では約 30 fs 以下^[33]、 $[\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ では約 150 fs^[38]と報告されている。原子番号は $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Re}$ であるから、重原子効果に従うならば項間交差の時定数は $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} > [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} > [\text{ReI}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ という序列になるはずであるが、実測された時定数はそのような序列にはなっていない。これらの事実は、分子振動の周期程度の時間領域で起こる項間交差速度の序列を説明するためには単純な重原子効果は不

十分であり、動的な要因が重要な役割を果たしていることを示唆している。すなわち、励起 1 重項状態と励起 3 重項状態の状態密度や、光励起された分子が項間交差を起こしやすいポテンシャルエネルギー曲線の交点まで変形する時間といった因子が項間交差速度を左右するのである^[39]。

S_1 状態から項間交差することによって生じた T_n 状態は、さらなる振動緩和と内部転換を経て、最低励起 3 重項状態(T_1 状態)へと緩和する。 T_1 状態は、りん光を放出したり無輻射失活したりすることによって基底状態へ緩和するが、一般的に数 10 ナノ秒から数マイクロ秒の長い励起寿命を有している。そのため、 T_1 状態は他の分子と光化学反応や電子・エネルギー反応を引き起こすことができる。

図 1.5 に示した Jablonski 図は電子状態に基づいて分子の光励起状態ダイナミクスを表現しているが、分子の構造も踏まえたポテンシャルエネルギー曲線の観点から光励起状態ダイナミクスを捉える必要もある。図 1.6 に、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の概略図を示す。基底状態のポテンシャルエネルギー曲線の平衡点 $Q=Q_g$ の構造を取っている分子が光を吸収すると、その分子構造を保ったまま励起状態へと遷移する(垂直遷移)。このことは、フェムト秒の時間領域で起こる電子遷移による電子状態変化に分子構造変形が追従できないことを意味しており、この垂直遷移によって到達した励起状態を Franck-Condon 状態と呼ぶ。Franck-Condon 状態にある分子は、励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の平衡点 $Q=Q_e$ へ構造変形しながら振動緩和と内部転換によって緩和する。 $Q=Q_e$ における励起状態と基底状態のエネルギー差が発光波長に対応するが、基底状態の平衡構造 Q_g と励起状態の平衡構造 Q_e が異なるほど発光波長は低エネルギーへシフトする。この吸収波長と発光波長の差をストークスシフトと呼ぶ。また、フランクコンドン状態と励起状態の平衡構造 Q_e のエネルギー差と、基底状態に戻った後再度基底状態の平衡構造 Q_g まで緩和する際に放出されるエネルギーは再配列エネルギー(Reorganization energy)と呼ばれている。

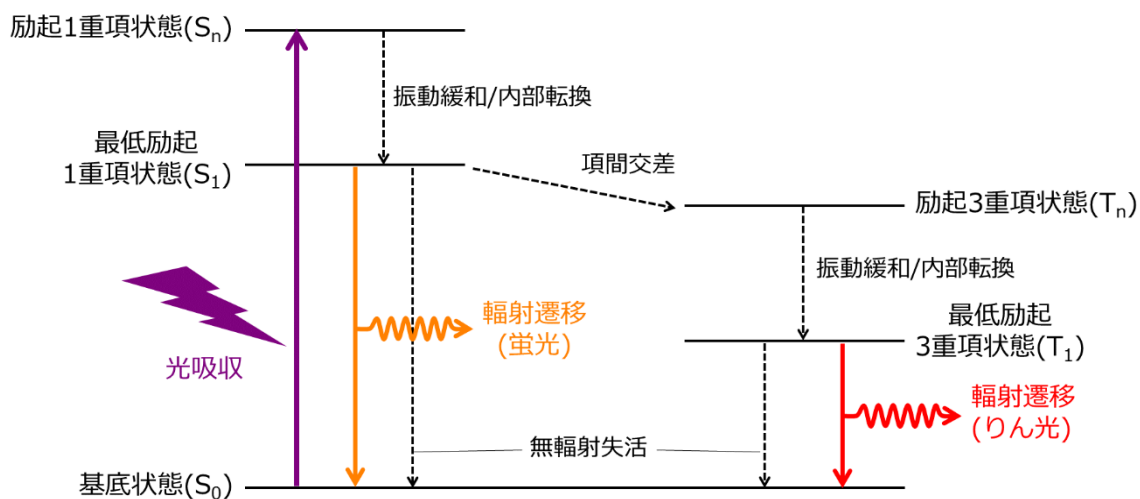


図 1.5: 遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクス(Jablonski 図)

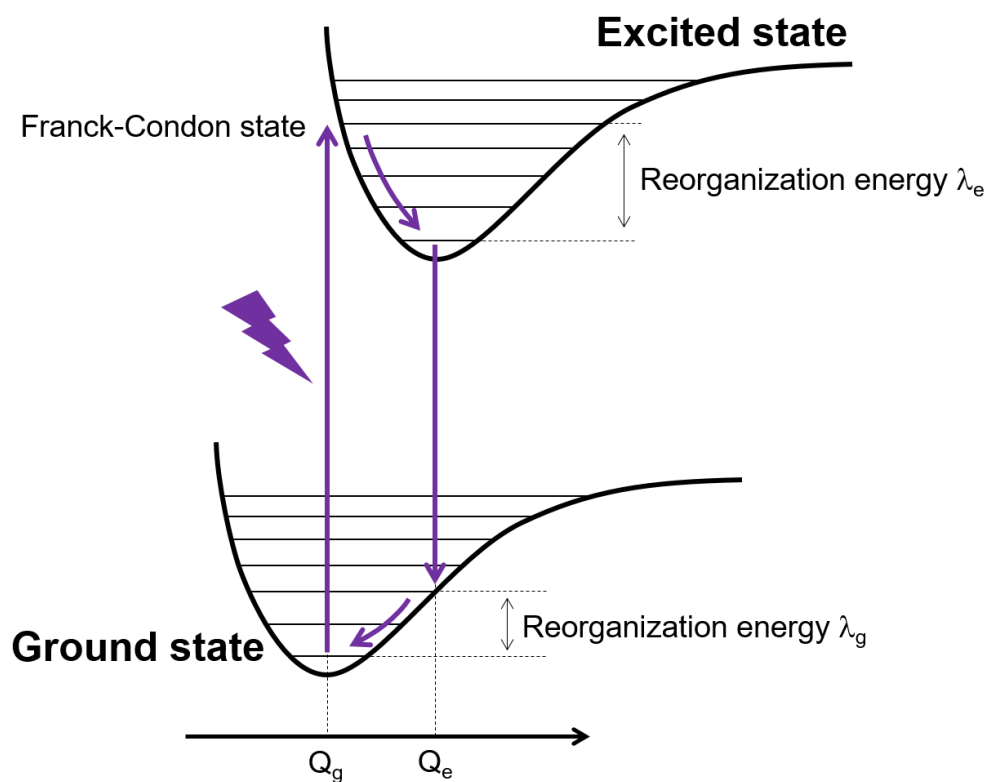


図 1.6: 基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲線とフランクコンドン状態

1.4 正八面体型錯体の光励起状態

1.3 節では、電子状態と分子構造の観点に基づいて遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを概説した。実際に遷移金属錯体を光励起すると、中心金属と配位子の組み合わせに応じて様々な光励起状態が形成される。

球対称な環境下では金属イオンの d 軌道は縮退しているが、配位子が結合することによって縮退が解け、異なるエネルギーを取るようになる。正八面型配位子場のもとでは、図 1.7 に示すように 3 つの t_{2g} 軌道と 2 つの e_g 軌道に分裂することが知られている。図 1.8 に、 π 受容配位子を有する遷移金属錯体のフロンティア軌道の概略図を示す。なお、図 1.8 では簡略化のため軌道の縮退を無視している。本研究で扱う $Ru(II)$ 錯体や $Fe(II)$ 錯体、 $Re(I)$ 錯体は d 電子を 6 つ有するため、基底状態では t_{2g} 軌道まで全て埋まっている。そのため、紫外から可視光程度のエネルギーの光によって到達できる励起状態としては、中心金属の t_{2g} 軌道から配位子の π^* 軌道へ電子が遷移した MLCT 励起状態や、中心金属の t_{2g} 軌道から e_g 軌道へ電子が遷移した $d-d$ 遷移励起状態が考えられる。

MLCT 励起状態と $d-d$ 励起状態の位置関係は、中心金属や配位子の種類に応じて変化する。例えば、第一遷移金属は $3d$ 軌道を使用して配位子と結合するため、中心金属と配位子が十分に相互作用できず、 d 軌道の分裂幅が比較的小さい。そのため、第一遷移金属を中心金属とする遷移金属錯体では、一般的に $d-d$ 励起状態が最低励起状態となる。それに対して、第二、第三遷移金属は原子核から遠い位置まで存在確率を有する $4d$ 軌道および $5d$ 軌道を使って配位子と結合するため、中心金属と配位子の相互作用が大きく、 d 軌道の分裂が比較的大きい。そのため、第二、第三遷移金属を中心金属とする遷移金属錯体では一般的に MLCT 励起状態などの励起状態が最低励起状態となる。また、第二、第三遷移金属を中心金属とする遷移金属錯体であっても、配位子の立体障害を利用して中心金属と配位子の結合長を調節することによって、MLCT 励起状態と $d-d$ 励起状態の位置関係を制御することができる。その一例について、3.3.2 節において紹介する。

本論文では、第 3 章、第 5 章、第 6 章において MLCT 励起状態を、第 3 章および第 4 章では $d-d$ 励起状態を扱う。

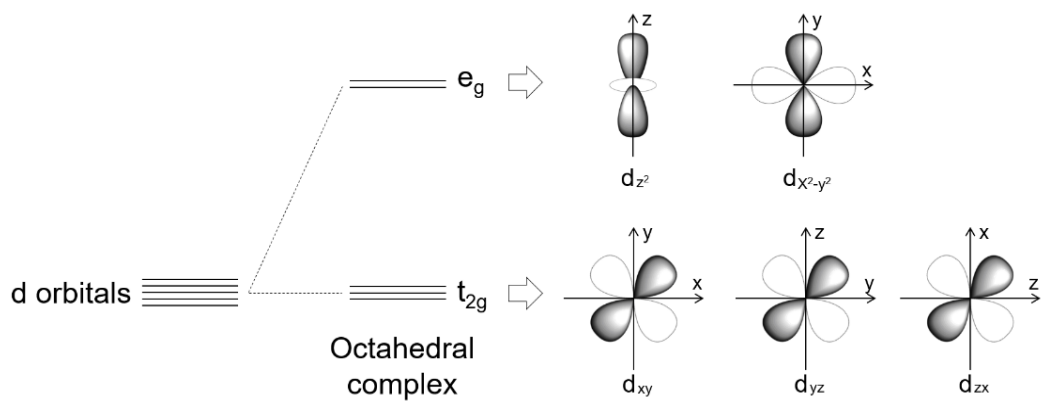


図 1.7: 正八面体型錯体における d 軌道の分裂の概略図

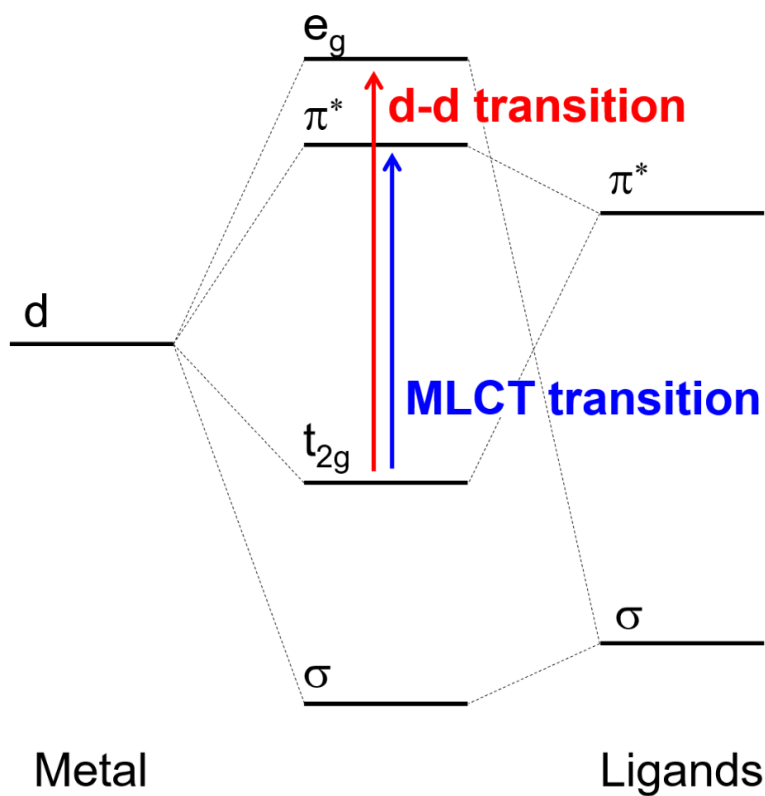


図 1.8: π 受容配位子を有する正八面体型錯体のフロンティア軌道の概略図と MLCT 遷移および d-d 遷移

第2章 実験手法

本章では、本研究で用いた実験手法および量子化学計算について述べる。なお、第6章の実験で使用した英国の Rutherford Appleton Laboratory の時間分解赤外分光装置については、末尾の補遺において述べる。

2.1 ポンプ・プローブ法による時間分解分光測定

光励起状態にある分子の電子状態や分子構造が変化する過程を調べるためには、光励起後のスペクトルの時間変化を測定する必要がある。透過/反射分光によってスペクトルの時間変化を測定するための一般的な手法としては、図 2.1 に示すようなポンプ・プローブ法が挙げられる。ポンプ・プローブ法では、ポンプ光(励起光)とプローブ光(参照光)と呼ばれる2本のパルス光を用いて測定を行う。まず、試料にポンプ光を照射し、光励起状態を一斉に作り出す。その後、ある一定の時間(遅延時間 **delay time**)だけ経過した後にプローブ光を照射し、透過/反射したプローブ光を検出することで、光励起してからある遅延時間だけ経過した後の吸収/反射スペクトルを測定することができる。遅延時間を変化させながら測定を繰り返すことで、光励起後のスペクトルの時間変化を追跡することができる。

ポンプ・プローブ法では、時間差をつけて2本のパルス光を照射することによって時間分解測定を行うため、時間分解能は検出器の応答速度に依存せず、パルス光の時間幅と遅延時間制御の精度に依存すると言う特徴がある*。1990年代以降、チタンサファイヤ超短パルスレーザーが発展したことによって数 100 fs 程度の時間幅のパルス光を安定的に用いることが可能となり、分子の光励起状態ダイナミクスを観測する上で必要十分なサブピコ秒の時間分解能を達成できるようになった。

ポンプ光とプローブ光の時間差は、一般に図 2.2 に示すような1対のミラーを設置した可動式ステージ(光学遅延回路)によって、両者の光路長を調節することによって制御される。この場合、100 fs だけ遅延時間をつける場合であっても光路長を 30 μm だけ変えれば良く、この程度の長さであればステッピングモーターを用いた光学遅延回路によって容易に制御することができる。しかし、光路長によって 1 ns 以上の遅延時間を制御する場合、数 10 μm ～数 100 μm 程度の径のポンプ光とプローブ光を試料位置において正確に重ねたまま光路長を数 m～数 10 m に渡って制御できる可動式ステージが必要になってしまい、現実的ではない。そのため、現時点では遅延時間 1 ns 程度までを光学遅延回路によって制御し、それ以上の遅延時間では2つの電氣的に同期されたレーザーの出射タイミングを調節して遅延時間を制御するか、プロ

* これに対して、光励起状態にある分子がランダムに放出する発光を検出する時間分解発光分光では、検出器側の応答速度が必要となる。

ーブ光として連続光を用いて検出器で時間分解検出を行うことが一般的である。我々の時間分解赤外分光装置では、遅延時間 1 ns までのピコ秒の時間領域では光学遅延回路を用いた遅延時間制御を、ナノ秒より遅い時間領域では電氣的に同期したフェムト秒レーザーとナノ秒レーザーの出射タイミングを調節することによる遅延時間制御を採用している。

ピコ秒の時間領域とナノ秒の時間領域で異なるレーザーを使って実験を行う際、それぞれの発振波長の違いから、異なる励起波長を使用しなければならない場合があり、実験結果の一貫性が問題となる場合も多い。この問題を解決するため、1 ns 近辺に存在する遅延時間の「ギャップ」を超えて早い時間領域から遅い時間領域まで一貫して時間分解吸収分光測定を行う技術^[40-43]が開発されている。末尾の補遺において紹介する Rutherford Appleton Laboratory の時間分解分光装置はその一例である。

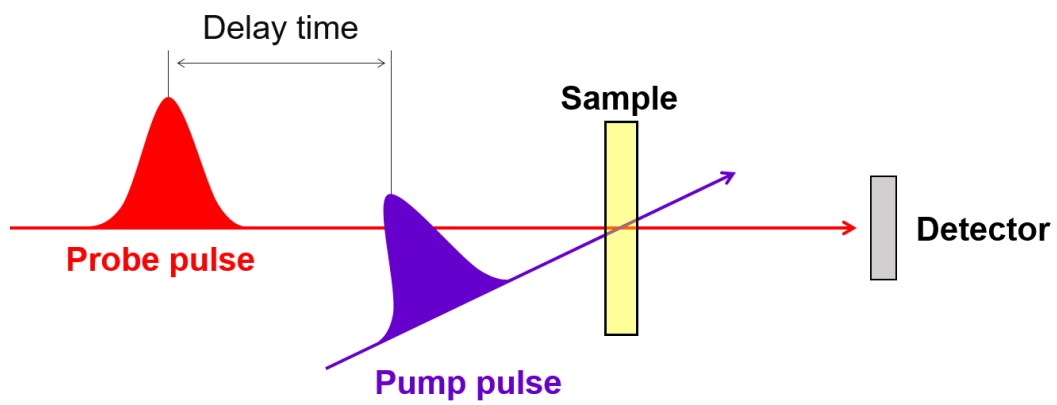


図 2.1: ポンプ・プローブ法の概略図

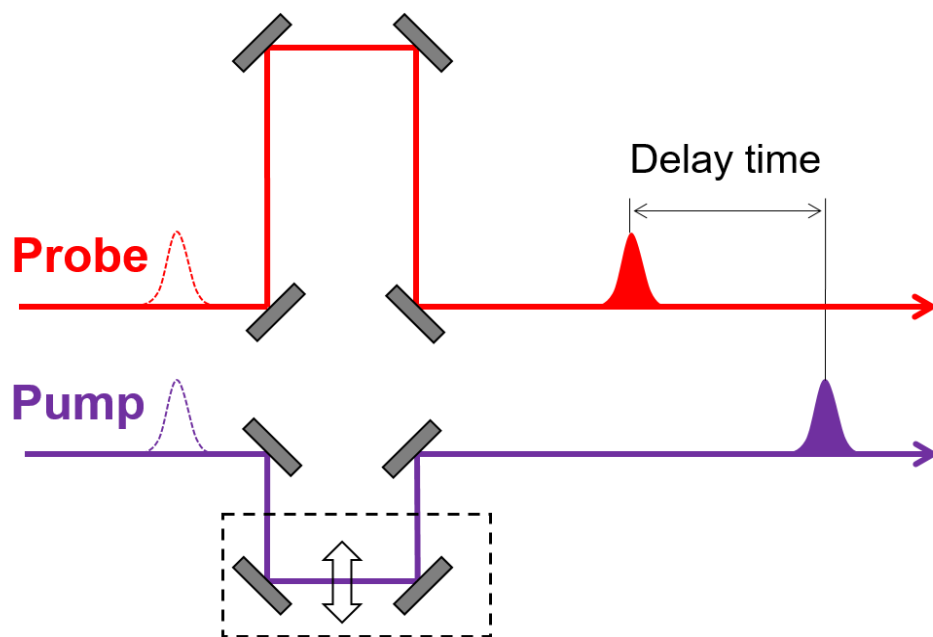


図 2.2: 光学遅延回路による遅延時間制御の概略図

2.2 本研究で用いた時間分解赤外分光測定装置

本節では、本研究で用いた時間分解赤外分光装置の構成と測定原理について、各部位ごとに述べる。図 2.3 に本研究で用いた時間分解赤外分光装置の構成図を示す。

➤ 超短パルスレーザー光源

超短パルスレーザー光源として、チタンサファイアモードロックレーザー(Spectra physics 社製 Tsunami:出力 1 W, 発振波長 800 nm, パルス幅 120 fs, くり返し周波数 80 MHz)をシード光とした再生増幅器(Spectra physics 社製 Spitfire Ace:出力 4 W, 発振波長 800 nm, パルス幅 120 fs, くり返し周波数 1 kHz)を使用した。再生増幅器の出力をビームスプリッターによって 2 つに分割し、それぞれをポンプ光もしくはプローブ光として使用した[†]。

中赤外のプローブ光は、分割した再生増幅器の出力の一方を OPA/DFG(Light conversion 社製 Topas prime:波数範囲 1000 - 4000 cm^{-1} , エネルギー幅 150 cm^{-1} , パルス幅 120 fs)に導くことによって発生させた。

ピコ秒の時間領域の測定では、分割した再生増幅器のもう一方の出力を非線形光学結晶(BBO 結晶)に導いたり、OPA(Light conversion 社製 Topas)に導いたりすることによって、紫外から可視領域(266 nm, 400 nm, 480 - 534 nm)に変換し、ポンプ光として使用した。

ナノ秒の時間領域の測定では、共通のクロック信号によって動作させる事によってフェムト秒再生増幅器と同期したナノ秒レーザーをポンプ光として使用した。第 4 章と第 5 章の実験では、半導体レーザー励起 Nd:YVO₄レーザー(Innolas Laser 社製 Picolo:中心波長 1064 nm, パルス幅 600 ps, くり返し周波数 1 kHz)の出力を非線形光学結晶(LBO 結晶)に導くことによって 532 nm もしくは 355 nm に変換し、ポンプ光として使用した。第 6 章の実験では、半導体レーザー励起 Nd:YAG レーザーをシード光とする OPO(Optical parametric oscillator)レーザー(Ekspla 社製 NT242:中心波長 210 - 2600 nm, パルス幅 6 ns, くり返し周波数 1 kHz)をポンプ光として使用した。OPO レーザーでは、反転分布を形成したレーザー媒質ではなく光パラメトリック増幅過程を用いてレーザー発振を行うため、ある程度自由に発振波長を変えられることができる。第 6 章に示した研究ではこの波長可変性を活かし、リング状レニウム多核錯体を構成するレニウム錯体ユニットの選択的励起を行った。

ポンプ光とプローブ光は、試料セルの直前でレンズを用いて集光した後、試料セルに照射した。実験条件にもよるが、典型的なポンプ光のビーム径は 250 μm 、プローブ光のビーム径は 200 μm である。

[†] 1 つのパルスを分割して使用することで、ポンプ光とプローブ光のジッターが小さくなり、時間分解能を上げることができる。

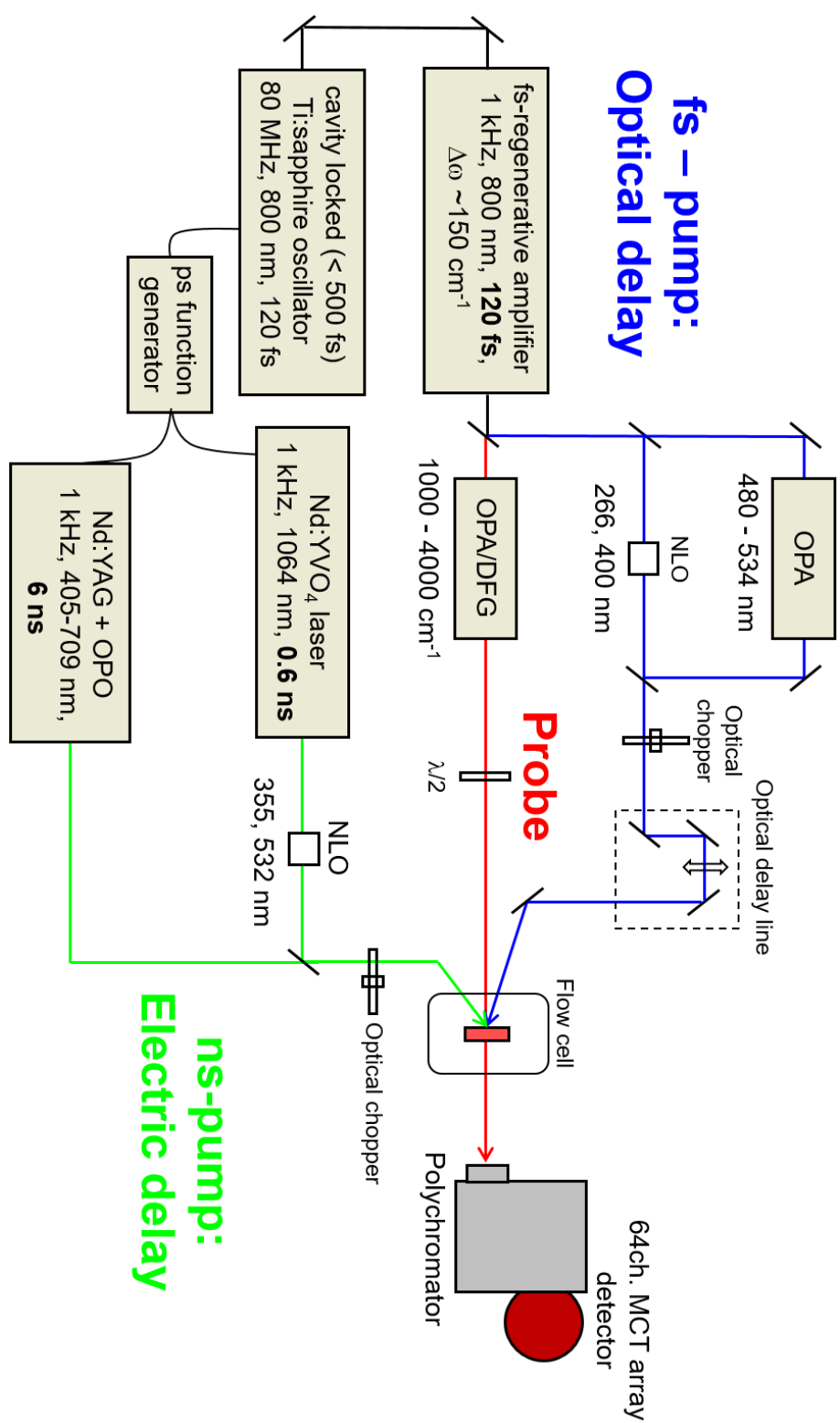


図 2.3: 本研究で用いた時間分解赤外分光測定装置の概略図

➤ 遅延時間の制御について

ピコ秒の時間領域の測定では、ポンプ光の光路に導入したステップモーター制御可動式ステージ(シグマ光機社製 SGSP26-200)によってポンプ光の光路長を調節し、遅延時間を -200 ps から 1000 ps まで制御した。

ナノ秒の時間領域の測定では、ファンクションジェネレーター(Stanford Research Systems 社製 DG645)を使用してナノ秒レーザーに与えるクロック信号を遅らせ、フェムト秒再生増幅器(プローブ光)とナノ秒レーザー(ポンプ光)の出射タイミングを調整し、遅延時間を制御した。なお、DG645 型ファンクションジェネレーターには約 25 ps 程度のジッターが存在するが、時間幅 120 fs ($\sim 10^{-13}$ s)のフェムト秒パルス光と時間幅 600 ps ($\sim 10^{-10}$ s)もしくは 6 ns ($\sim 10^{-9}$ s)のナノ秒パルス光を同期するため問題にならない。

➤ ポンプ光とプローブ光の偏光関係について

溶質分子がランダムな配向を取る室温の溶液試料を対象として時間分解分光測定を行う場合であっても、ポンプ光とプローブ光の偏光関係は重要である。直線偏光のポンプ光で溶液試料を励起すると、ポンプ光の偏光方向と同じ方向に遷移双極子モーメント成分を有するような配向をとった溶質分子だけが選択的に励起されるため、溶液試料に過渡的に異方性が誘起される。プローブ光についても同様の議論が成り立ち、プローブ光の偏光方向と同じ方向の振動遷移双極子モーメントを有する基準振動モードが選択的に観測される。すなわち、直線偏光のポンプ光によって過渡的に異方性の誘起された溶液を直線偏光のプローブ光によって観測すると、ランダムに配向している場合とは異なる吸収強度が観測される可能性がある。その上、エネルギー移動や分子回転によって過渡的な異方性は解消されるため、吸収強度は時間変化する^[44-45]。このような過渡的な異方性に起因した吸収強度変化と、光励起状態の変化に伴う吸収強度変化の区別が問題となる。

本研究では、異方性の影響を取り除くためにプローブ光の光路に $\lambda/2$ 波長板を導入し、ポンプ光とプローブ光の偏光の角度を 54.7 度(Magic angle)として測定を行った。Magic angle では異方性の影響が解消され、光励起状態の変化に起因する成分だけを観測できることが知られている^[46]。なお、末尾の補遺において分子の自由回転によって異方性が解消される際の典型的な時間スケールを導出する。

➤ 試料セルと試料溶液について

溶液試料セルは、FT-IR 用溶液セルを改造し、ポンプによって試料溶液を循環させられるようにしたフローセルを使用した。ポンプや循環系の部品は、全て耐薬品性の高いテフロン製を使用した。溶液試料を循環させながら測定することによって、長時間の測定に伴う試料溶液の劣化を抑制することができる。また、同じ位置にレーザー光を照射し続ける事によるフローセル

のダメージを防ぐため、フローセルを可動式ステージ上に設置し、ポンプ光およびプローブ光と垂直方向に動かしながら測定を行った。

フローセルの窓板は、中赤外光の透過率が高い BaF_2 を使用した。フローセルの厚みは、テフロン製スペーサーによって調節した。測定する波数領域に存在する溶媒分子の赤外吸収強度にもよるが、典型的には $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ の測定では 0.1 mm のスペーサーを、 $1800 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ の測定では 0.5 mm のスペーサーを使用した。

試料溶液から溶存酸素を取り除くため、試料溶液を不活性ガス(Ar ガス)によってバブリングしながら測定を行った。基底状態が 3 重項である酸素分子と励起 3 重項状態となった遷移金属錯体が衝突すると、エネルギー移動反応が起こり、1 重項酸素と基底状態の遷移金属錯体を与える失活反応が起こってしまう(酸素消光)。酸素消光は溶液中の分子拡散を伴う過程であるため、ナノ秒より遅い時間領域において顕著に表れる。そのため、ナノ秒の時間領域において励起 3 重項状態の測定を行う場合は、溶存酸素を取り除くことが重要である。

➤ 検出方法について

超短パルスレーザーは、周波数の異なる多数の光を位相をそろえて足し合わせることによって発振している(これをモードロックと呼ぶ)^[47]。そのため、パルスの時間幅を短くすればするほど、そのエネルギー幅は広がっていく。本研究で用いた時間幅 120 fs のパルス光は 150 cm^{-1} 程度のエネルギー幅を持つため、試料を透過したプローブ光を単一の検出器で検出しても、高々数 10 cm^{-1} 程度しかエネルギー幅を持たない赤外吸収ピークを捉えることはできない[‡]。我々の装置ではこのエネルギー幅を逆手に取り、図 2.4 に示すように試料を透過したプローブ光を分光器(堀場製作所社製 ENTRANS TRIX 190)によって分散させ、64 チャンネルの MCT(Mercury-Cadmium-Tellurium)アレイ検出器によって多波長同時検出を行った。この手法では、単一の検出器を用いて波数を掃引しながら測定する方法と比較して、波数を掃引しながら測定する必要がないため、測定時間を大幅に短縮できるという利点もある。波数分解能は、測定する波数領域[§]と使用する回折格子の格子周波数に依存するが、最高で 1 cm^{-1} の波数分解能で TR-IR スペクトルを測定することができる。測定された波長の校正は、ポリスチレンや PET などの赤外吸収パターンと、それらの FT-IR スペクトルを比較することによって行った。

[‡] 時間幅を数 ps 程度まで落とすとエネルギー幅が数 cm^{-1} になるため、赤外吸収ピークを捉える事ができるようになる^[48]。

[§] 分光器は波長に対して線形に応答するため。

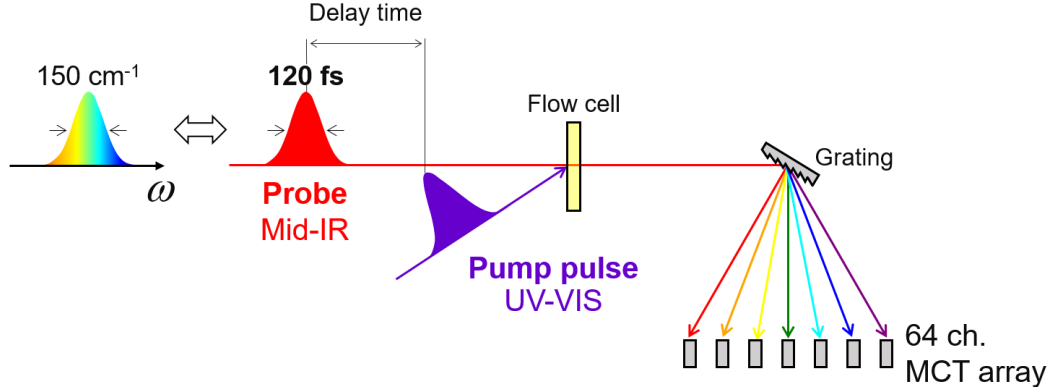


図 2.4: 多チャンネル MCT 検出器を用いた TR-IR 測定の概略図

ポンプ光の光路上に設置した光学チョッパーをポンプ光の出射タイミングに同期して回転させることにより、ポンプ光の繰り返し周波数を 1 kHz から 500 Hz に間引き、光学チョッパーの動作と検出器の検出タイミングを同期することで、ポンプ光が入射している場合のプロープ光強度(I_{ON})とポンプ光が遮断されている場合のプロープ光強度(I_{OFF})のパルスごとの差分を検出した。これにより、 $I_{ON} - I_{OFF} = SIG$ もしくは $I_{OFF} = REF$ の値を得ることができる。SIG と REF を(2.1)式に代入することで、光吸収に伴う吸光度変化 $\Delta Abs.$ に変換した。

$$-\log\left(1 + \frac{SIG}{REF}\right) = -\log\left(1 + \frac{I_{ON} - I_{OFF}}{I_{OFF}}\right) = -\log\left(\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}\right) \cdots (2.1)$$

ここで、試料に入射する前のプロープ光強度を I とおくと、

$$-\log\left(\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}\right) = -\log\left(\frac{I_{ON}}{I}\right) - \left\{-\log\left(\frac{I_{OFF}}{I}\right)\right\} \cdots (2.2)$$

吸光度の定義から、(2.2)式第1項は光励起されている場合の吸光度、(2.2)式第2項は基底状態の吸光度であるから、(2.3)式のように $\Delta Abs.$ を得ることができる。

$$-\log\left(\frac{I_{ON}}{I}\right) - \left\{-\log\left(\frac{I_{OFF}}{I}\right)\right\} = Abs. (Excited) - Abs. (Ground) = \Delta Abs. \cdots (2.3)$$

このように差を取って検出することで、レーザー光強度の揺らぎに起因するノイズを抑制し^{**}、溶媒分子の赤外吸収に埋もれた溶質分子の吸収を抜き出して観測することが可能となる。使用したレーザーが安定して発振していることや、高品質の光学素子を用いて光学系を構築したことにより、 10^{-4} ～ 10^{-5} 程度の吸光度変化をとらえられるほどの S/N 比を達成することができた。これにより、CO や CN のような強く赤外光を吸収する配位子のみならず、様々な配位子の赤外吸収ピークを検出することが可能となった。

検出に用いた 64 チャンネル MCT アレイ検出器は、Infrared Systems Development 社製の FPAS-6416-D 型である。MCT アレイの出力は、プリアンプによって増幅された後にボックスカー積分器によって積算される。典型的な積算回数は 1 万回～30 万回である。ボックスカー積分器によって積算された信号は、16 bit の精度で A/D 変換された後、PCI express 変換ボードを用いて PC に取り込んだ。検出系の制御は自作の LabVIEW プログラムによって行い、得られたデータの解析や可視化は Origin プログラムを使用して行った。

2.3 量子化学計算

時間分解赤外分光を用いて遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを研究する上で、量子化学計算によるシミュレーションは必要不可欠である。量子化学計算によって求めた振動スペクトルと実測された赤外スペクトルを比較することで、観測されたピークがどのような基準振動モードに対応するか帰属することができる。また、量子化学計算によって得られたスペクトルと実測された TR-IR スペクトルが良く一致していれば、量子化学計算の結果が現実の分子の励起状態を良く再現できていることを意味しており、量子化学計算の結果について信頼性の高い議論を行う事が可能となる。

量子化学計算の目標はシュレーディンガー方程式を解くことであるが、水素原子系以外では厳密に解くことができないため、なるべく正確で妥当な近似解を求める必要がある。本研究で使用した密度汎関数理論 (DFT: Density functional theory) は「電子密度が決まれば系の基底状態における電子エネルギーが決まる」とする Hohenberg-Kohn の定理に基づいた計算手法であり、比較的少ない計算コストの割に精度の良い結果が得られることが知られている^[49]。DFT 計算では、計算対象とする系に対して適切な交換相関汎関数と基底関数を選ぶ必要があるが、その選択は経験的な知見に頼る面が多い。ルテニウム錯体とレニウム錯体の計算で

^{**} ポンプ・プローブ分光測定では、プローブ光を 2 つに分けて片方を試料の検出に使用し、もう片方をレーザー光の揺らぎを取り除くための参照光として使用することも多い。これにより、さらにノイズを抑制することが可能となる。しかし、多チャンネル MCT アレイ検出器が高価であることや、既に十分な S/N 比を達成できていると言った理由から、参照光を使用したノイズ抑制は行わなかった。

は、交換相関汎関数として mPW1PW91 を、基底関数としては分極関数^{††}を加えた LanL2DZ^{‡‡}を使用した。鉄錯体の計算では、交換相関汎関数として B3LYP を使用し、基底関数としては鉄のみ LanL2DZ を指定し、残りの原子に対しては 6-31G(d) を指定した。また、ルテニウム錯体とレニウム錯体の計算では、溶媒効果を CPCM(Conductor-like polarizable continuum model) によって考慮した^[51]。鉄錯体の計算では、溶媒効果を考慮せずに計算を行った。

本研究では、最低励起 3 重項状態および最低励起 5 重項状態の計算を行ったが、両者はスピン多重度 3 およびスピン多重度 5 の基底状態である。そのため、TD-DFT 法などの励起状態の計算理論を使わず、スピン多重度を変えることによって最低励起状態の計算を行った。実際、3.2 節などで後述するように、励起状態の計算理論を使っていないにも関わらず現実の分子の最低励起状態を良く再現する計算結果が得られている。

実際の計算では、X 線結晶構造解析の結果などを初期構造として使用し、まずは構造最適化計算を行った。その後、振動解析計算を必ず行い、負の振動数を有する基準振動モードが現れていない事を確認した。これは、ポテンシャルエネルギー曲面の鞍点に対応した遷移状態ではなく、極小点に対応する安定構造が得られている事を確認するためである。

量子化学計算による振動解析では、ポテンシャルエネルギー曲線を二次曲線で近似して振動遷移のエネルギーが求められる。そのため、非調和性が存在する現実の分子に比べ、振動遷移のエネルギーが大きく計算される傾向にある。非調和性を考慮して振動計算を行うことも可能であるが、係数(スケーリングファクター)をかけて補正する方法が一般的である。本研究では、計算された振動遷移のエネルギーに 0.97 もしくは 0.95 をかけて補正を行った。

本研究の量子化学計算は、全て Gaussian 09 パッケージ^[52]を使用して行った。計算結果の可視化は、Gauss View 5 を使用して行った。また、計算は全て東京工業大学のスーパーコンピュータである TSUBAME2.5 を使用して行った。典型的には 1 ノード(8CPU、メモリ 23GB)だけ使用して計算を行ったが、第 6 章で述べたリング状レニウム多核錯体の計算では分子の大きさに起因して大きな計算コストを必要としたため、Gaussian Linda を用いて 5 ノード程度並列させて計算を行った。

^{††} 電荷分布の偏りを補正するために加えられる価電子軌道よりも角運動量量子数の大きい関数。

^{‡‡} 電子数の多い原子に対して、内殻電子を価電子に対するポテンシャル(有効内殻ポテンシャル)^[50]で置き換える基底関数の 1 種。

第3章 ルテニウムポリピリジル錯体の³(d-d)励起状態の直接観測

本章では、ルテニウムポリピリジル錯体の³(d-d)励起状態の直接観測に関する研究結果を報告する。なお、本研究は首都大学東京の稲垣昭子博士らのグループと共同研究して行った。使用した試料は稲垣博士らのグループに作成していただいたものである。

3.1 ルテニウムポリピリジル錯体の³MLCT 励起状態について

ルテニウムポリピリジル錯体は、効率良く可視光を吸収し、ルテニウムからポリピリジル配位子へ電子が遷移した MLCT 励起状態を形成する(図 3.1)^[53-54]。³MLCT 励起状態は比較的長寿命かつ安定であり、基底状態に比べて酸化力・還元力ともに大幅に強化されるため、ルテニウムポリピリジル錯体は光触媒の可視光吸収体として広く用いられている^[55-58]。

MLCT 励起状態において配位子に局在化した電子を外部回路に取り出すことによって、吸収した光エネルギーを電気エネルギーへ変換する光機能性物質が有機太陽電池の 1 種の色素増感型太陽電池(Dye-sensitized solar cell)である^[14-15]。色素増感型太陽電池の一方の電極は、二酸化チタンなどの多孔質の半導体にルテニウムポリピリジル錯体などの可視光を吸収して効率良く電荷分離状態を形成する色素を吸着させた構造となっている。可視光吸収によってルテニウムポリピリジル錯体が MLCT 励起状態に励起されると、配位子に遷移した電子は半導体の伝導帯へと遷移する^[59]。その後、回路を通过对極に至った電子は電解液に含まれる電子伝達分子を還元し、電子伝達分子が錯体を再還元することにより、回路が完成する。

ルテニウムポリピリジル錯体の³MLCT 励起状態は、上述のように幅広く応用されているためその光励起状態ダイナミクスについて興味を持たれており、発光分光^[60-61]、過渡吸収分光法^[62-64]や蛍光アップコンバージョン分光^[33, 36, 65-66]、共鳴ラマン分光^[19, 67-68]、時間分解赤外分光^[27, 29, 69-70]、時間分解 XAFS 分光^[71]など、様々な時間分解分光法による研究が行われてきた。その代表例として、図 3.2 にこれまでに報告されている[Ru(bpy)₃]²⁺の光励起状態ダイナミクスをまとめる。光励起によって Franck-Condon 状態に遷移(①)した後、数 100 fs 程度の時定数で内部転換、振動緩和および項間交差が完了し(②~③)、³MLCT 励起状態へ至る。その後、約 10 ps 程度の時定数で振動緩和が起こり、³MLCT 励起状態の最安定状態に至ると報告されている(④)。

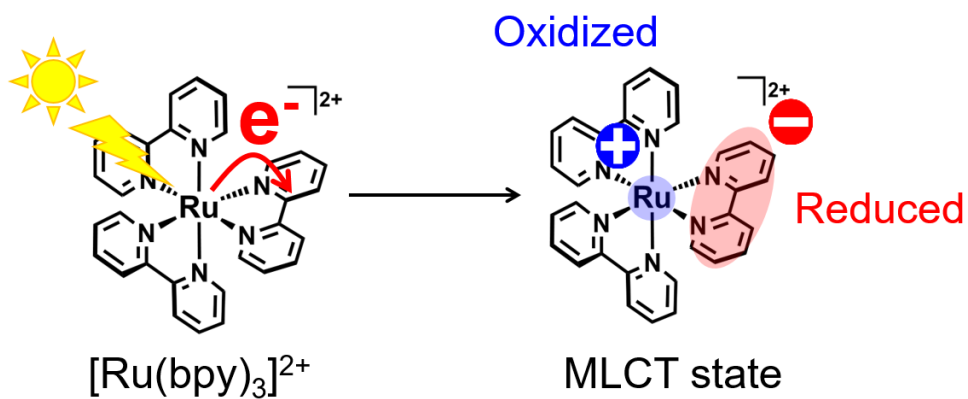


図 3.1: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MLCT 励起状態

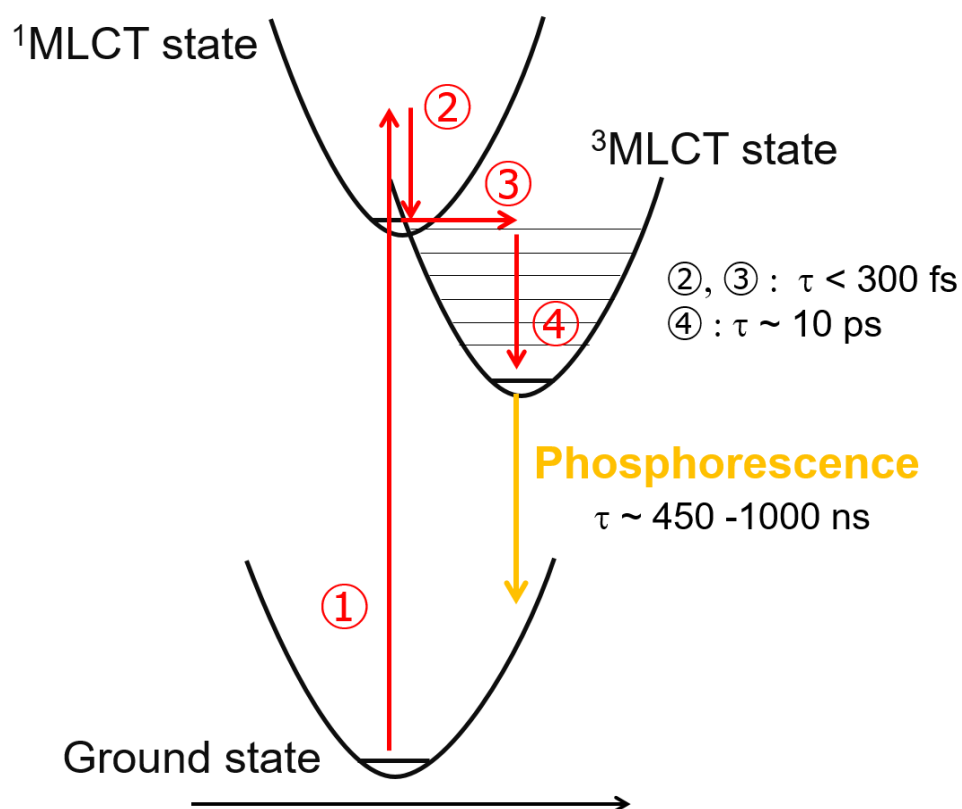


図 3.2: これまでに報告されている $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MLCT 励起状態のダイナミクス

3.2 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の TR-IR 測定

本節では、我々のグループでこれまでに行ってきたルテニウムポリピリジル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の TR-IR 測定に関する研究について述べる。測定対象とした錯体は、最も基礎的なルテニウムポリピリジル錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および、図 3.3 (a) に示した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ ($\text{bpm} = 2,2'$ -bipyrimidine) である。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ は、図 3.3 (b) に示した様々な光触媒的有機分子変換反応を引き起こす Ru-Pd 二核錯体^[55-57] の構成要素である。この二核錯体は、可視光吸収能力の高い $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ 錯体ユニットと反応活性点の Pd 錯体ユニットが bpm 配位子によって連結された構造となっている。 Ru-Pd 二核錯体に光を照射すると、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ 錯体ユニットが効率良く光を吸収して MLCT 励起状態を形成し、電荷やエネルギーが $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ 錯体ユニットから Pd 錯体ユニットに渡された後、Pd 錯体ユニットが触媒的に有機分子を変換すると考えられている。

1.1 節で述べたように、従来の時間分解赤外分光装置は測定感度が低かったため、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ などの強く赤外光を吸収する配位子を持たない遷移金属錯体を測定した例は少ない^[69]。その上、測定された TR-IR スペクトルの解析も、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態において電荷が局在化した bpy 配位子をアニオンラジカルフラグメントとして扱うなど、簡略化された解析が多かった^[72-73]。 Ru-Pd 二核錯体が示す光触媒反応過程を解明するためにも、その構成要素である $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の性質を明らかにする必要がある。そこで、まずは $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の指紋領域における明瞭な TR-IR スペクトルを測定した。その上で、配位子の重水素置換と量子化学計算の結果を総合することで、観測された TR-IR スペクトルの基準振動モードへの帰属を行い、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態の性質について議論した。

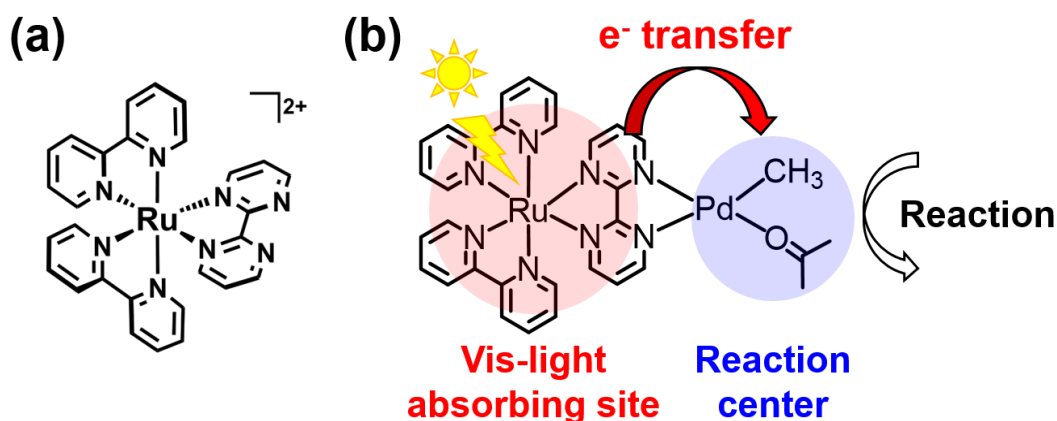


図 3.3: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の構造 (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ を構成要素とする Ru-Pd 二核錯体とその光触媒反応

まず、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ のFT-IR スペクトルについて検討を行った。図 3.4 に、KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ と配位子の水素原子を重水素置換した錯体のFT-IR スペクトルを示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm-d}_6)](\text{PF}_6)_2$ は bpm 配位子の水素原子を重水素置換した錯体、 $[\text{Ru}(\text{bpy-d}_6)_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ は bpy 配位子の水素原子を重水素置換した錯体である。配位子の水素原子を重水素置換すると、その配位子に属する基準振動モードの換算質量が増加するため振動エネルギーが低下し、振動ピークがシフトする。すなわち、ある配位子の水素原子を重水素置換したことによってシフトしたピークを、その配位子が振動する基準振動モードに帰属することができる。図 3.4 には、波数シフトに基づいた帰属を示してある。青丸(●)で示したピークは bpy 配位子を重水素置換することによってシフトしているため、bpy 配位子の基準振動モードに由来するピークである。また、赤丸(●)で示したピークは bpm 配位子を重水素置換することによってシフトしているため、bpm 配位子の基準振動モードに由来するピークである。

図 3.5 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ とその配位子の水素原子を重水素置換した錯体の MeCN 溶液の光励起後 500 ps におけるTR-IR スペクトルを示す。図 3.2 に示した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起状態ダイナミクスを踏まえると、光励起後 500 ps では $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態への緩和が完了していると考えられる。図 3.5 においても、波数シフトに基づいた振動ピークの帰属を示してある。図 3.6 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ のFT-IR スペクトルと $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ のTR-IR スペクトルの比較を示す。KBr ペレットと MeCN 溶液という測定条件の違いを反映してわずかに波数が異なっているが、FT-IR スペクトルのピークとTR-IR スペクトルのブリーチ(すなわち光励起状態に伴って減少した基底状態の吸収)が同じ波数に現れていることが見て取れる。図 3.6 から、TR-IR スペクトルにおいて現れているブリーチは、全て基底状態の bpm 配位子の振動(●)に由来していることがわかる。また、TR-IR スペクトルには bpm 配位子の振動(●)に由来するピークが多く現れている事もわかる。これらの事実は、光励起に伴って bpm 配位子が大きく変化したことを意味しており、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態において電荷が bpm 配位子に局在化した事を強く示唆している。

さらに、量子化学計算による $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の T_1 状態のシミュレーションを行った。量子化学計算結果について、 S_0 状態と T_1 状態のフロンティア軌道を解析したところ、上述の実験事実に基づいた考察と同様、 T_1 状態は Ru から bpm 配位子に電子が遷移した $^3\text{MLCT}$ 励起状態である事が確認された。図 3.7 に、量子化学計算によって求めた $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の T_1 状態の振動スペクトルと、TR-IR スペクトルの比較を示す。図 3.7(b)に示した T_1 状態の振動スペクトルは、各基準振動モードに対して半値幅 15 cm^{-1} のガウス関数型の広がり仮定して求めた。赤線は $^3\text{MLCT}$ 励起状態において電荷が局在化した bpm 配位子に属する基準振動モードに由来する赤外吸収、青線は電荷が局在化しない bpy 配位子に属する基準振動モードに由来する赤外吸収、緑線は両方の配位子が振動する基準振動モードに由来する赤外吸収を示し

ている。図 3.7 から、TR-IR スペクトルと量子化学計算の結果がスペクトル形状のみならず帰属も含めて良く一致していることが見て取れる。このことは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の T_1 状態の量子化学計算結果が現実の分子の $^3\text{MLCT}$ 励起状態を良く再現できていることを示唆している。図 3.8 に、TR-IR スペクトルにおいて観測された主要なピークに対応する基準振動モードを示す。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ についても、同様に $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態への緩和が完了していると考えられる、光励起後 500 ps における TR-IR スペクトル測定を行った。図 3.9 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトルの比較を示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のスペクトルは複雑であるが、 1320 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} に $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ と共通するピークが現れている事が見て取れる。図 3.5 および図 3.7 で示したように、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ において 1317 cm^{-1} と 1608 cm^{-1} に位置するピークは電荷が局在化していない側の bpy 配位子に由来するピークに帰属できることから、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ についても同様に電荷が局在化しない側の bpy 配位子に由来するピークであると考えられる。

図 3.10 に、量子化学計算によって求めた T_1 状態の振動スペクトルと、TR-IR スペクトルの比較を示す。計算された S_0 状態と T_1 状態のフロンティア軌道を検討したところ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ でも 1 つの配位子に電子が局在化していることが示唆された。赤線は $^3\text{MLCT}$ 励起状態において電荷が局在化した bpy 配位子に属する基準振動モード、青線は $^3\text{MLCT}$ 励起状態モードにおいて電荷が局在化しない bpy 配位子に属する基準振動、緑線は両方の配位子が振動する基準振動モードである。図 3.9 から、TR-IR スペクトルと量子化学計算の結果がスペクトル形状のみならず配位子への帰属も含めて良く一致していることが見て取れる。このことは、量子化学計算が実際の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態を良く再現できていることを示唆している。図 3.11 に、TR-IR スペクトルにおいて観測される主要なピークに対応する基準振動モードを示す。

本研究で蓄積した TR-IR スペクトルの実験・解析技術および得られた結果は、様々なルテニウムポリピリジル錯体の光励起状態ダイナミクスを研究する上で基礎となる知見である。これ以降の節で報告する結果と第 4 章で報告する結果は、本節で紹介した基準振動モードへの帰属を元に行ったものである。

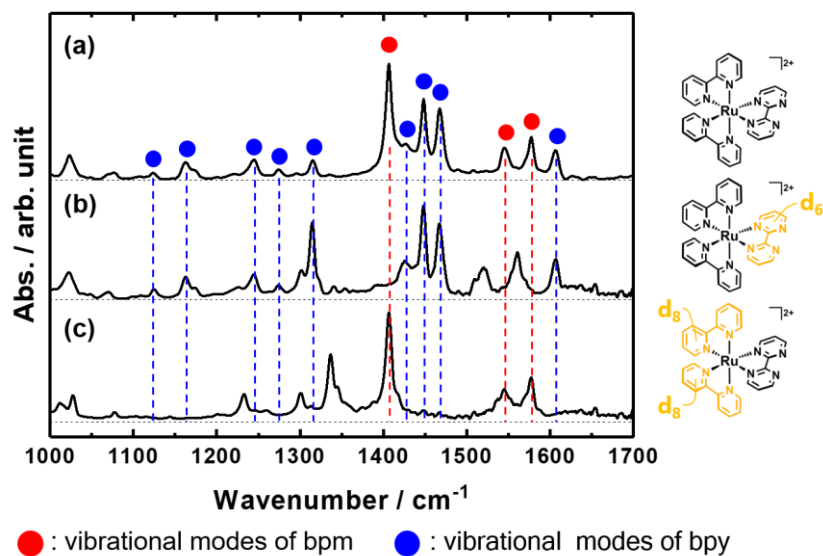


図 3.4: KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ とその配位子の重水素置換体の FT-IR スペクトル

(a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm-d}_6)](\text{PF}_6)_2$ (c) $[\text{Ru}(\text{bpy-d}_8)_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$

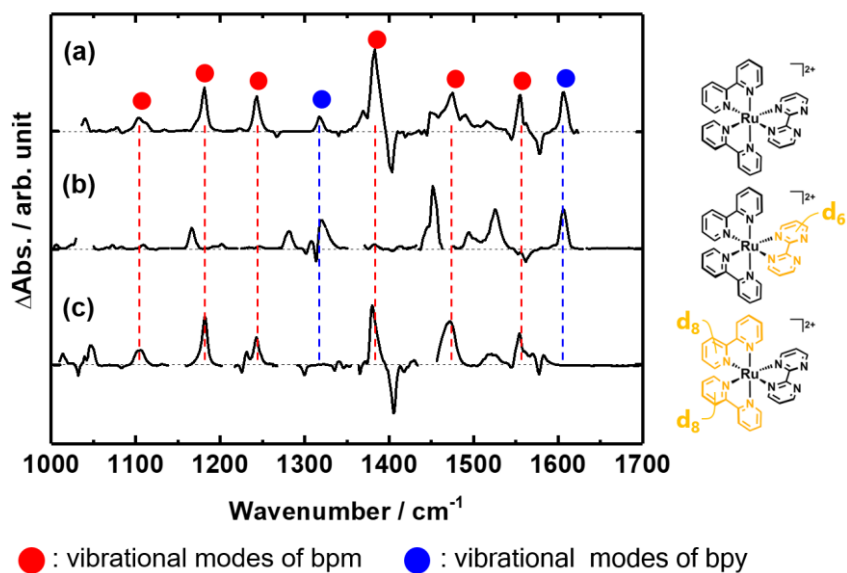


図 3.5: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ とその配位子の重水素置換体の MeCN 溶液の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトル (400 nm 励起)

(a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm-d}_6)]^{2+}$ (c) $[\text{Ru}(\text{bpy-d}_8)_2(\text{bpm})]^{2+}$

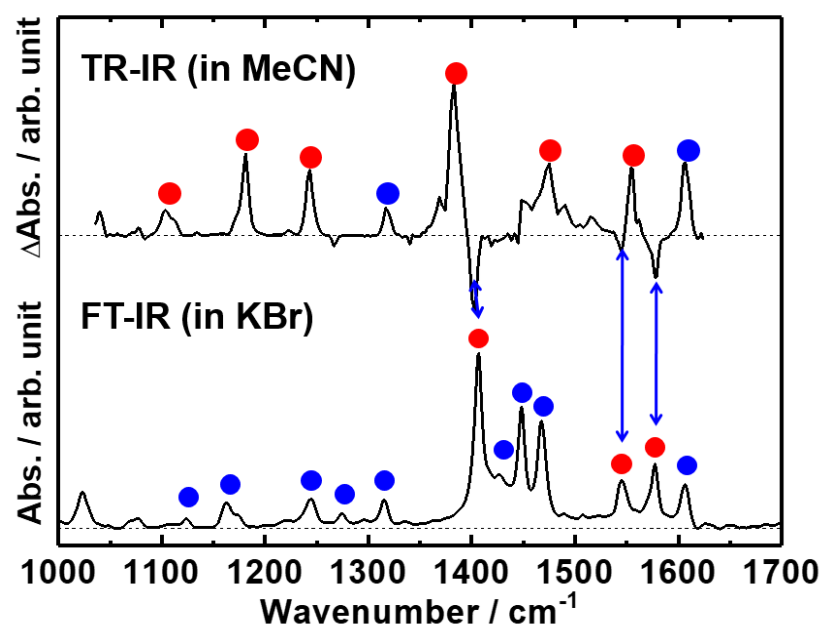


図 3.6: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の TR-IR スペクトルと FT-IR スペクトルの比較

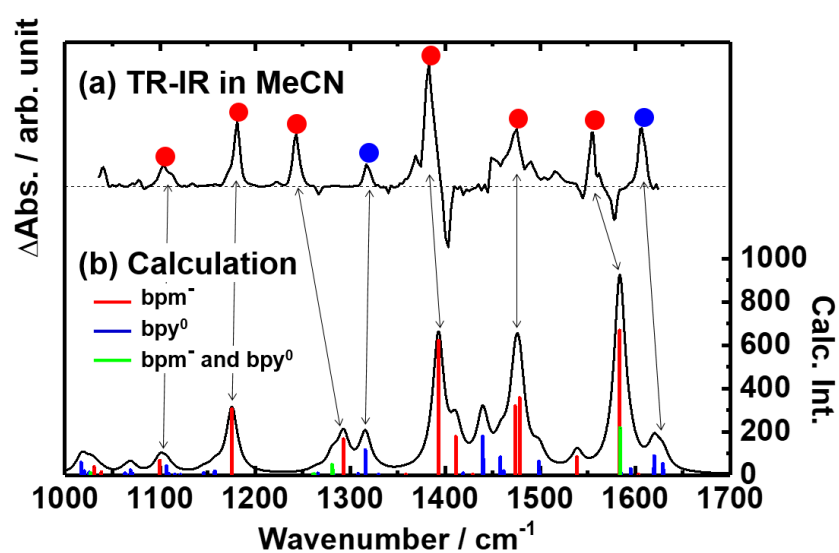
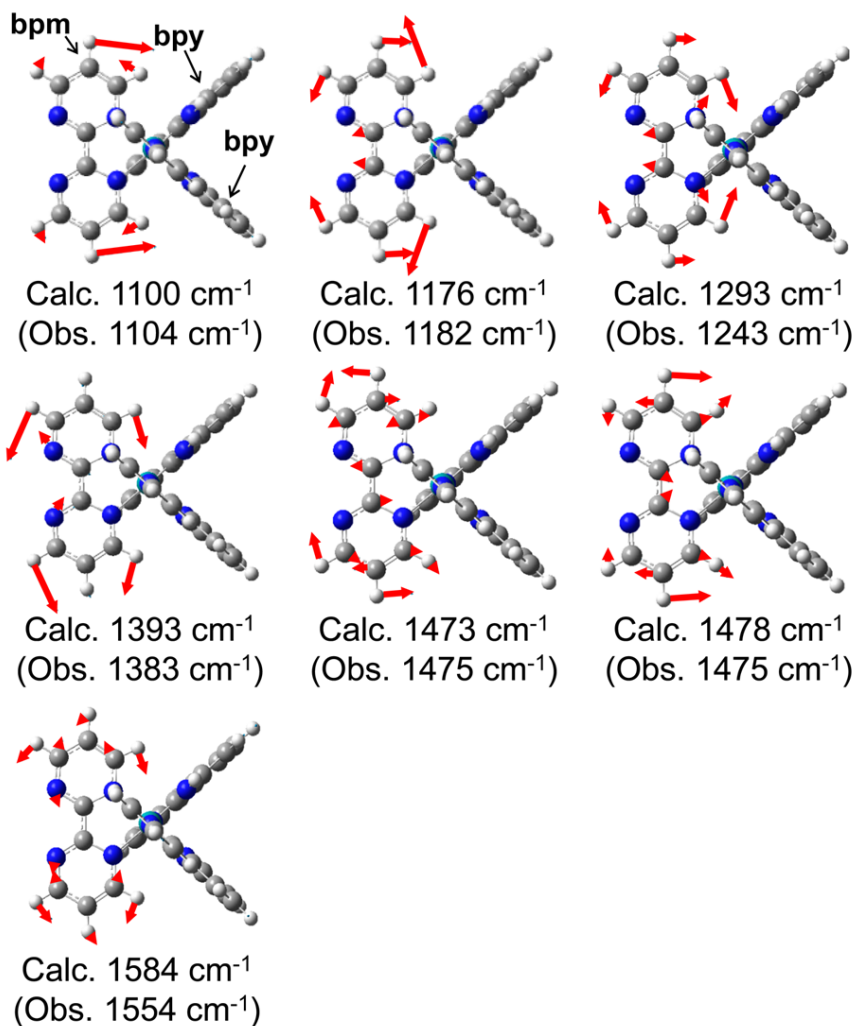


図 3.7: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトル (400 nm 励起)
(b) 量子化学計算によって求めた T_1 状態の振動スペクトル

Calculated normal modes of T_1 in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$

bpm localized mode



bpy localized mode

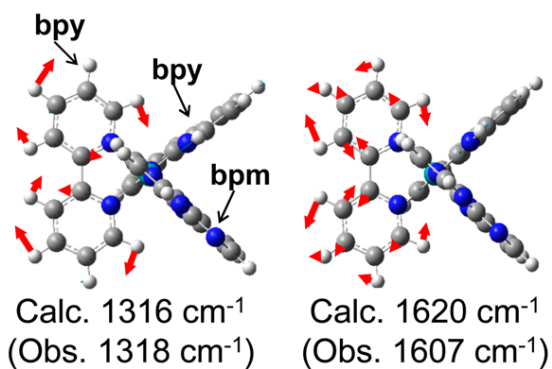


図 3.8: 量子化学計算によって求めた $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ の T_1 状態における基準振動モード

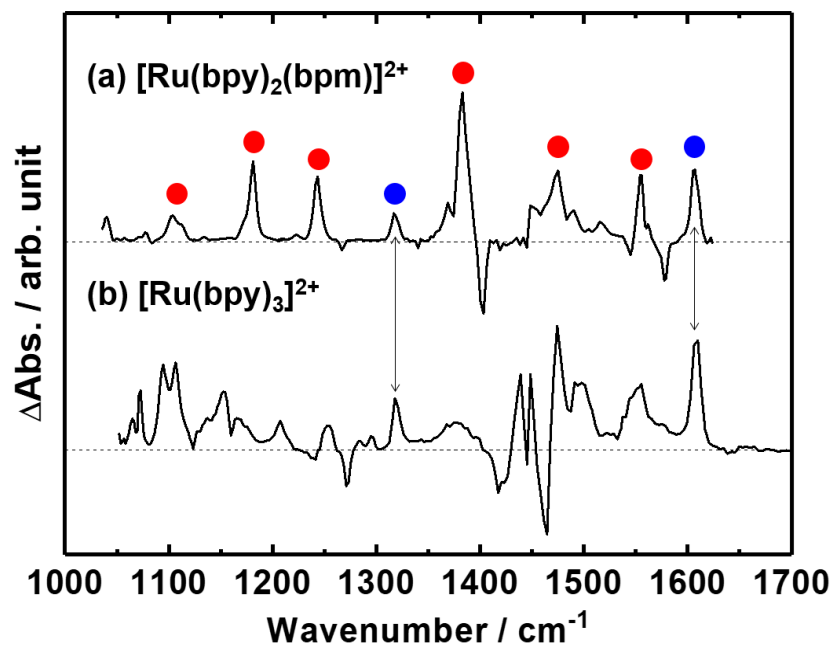


図 3.9: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトルの比較 (400 nm 励起) (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

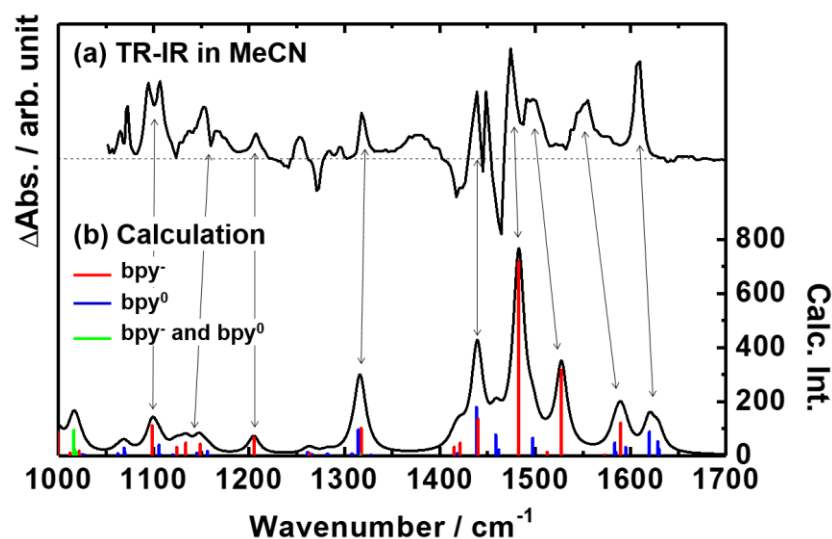
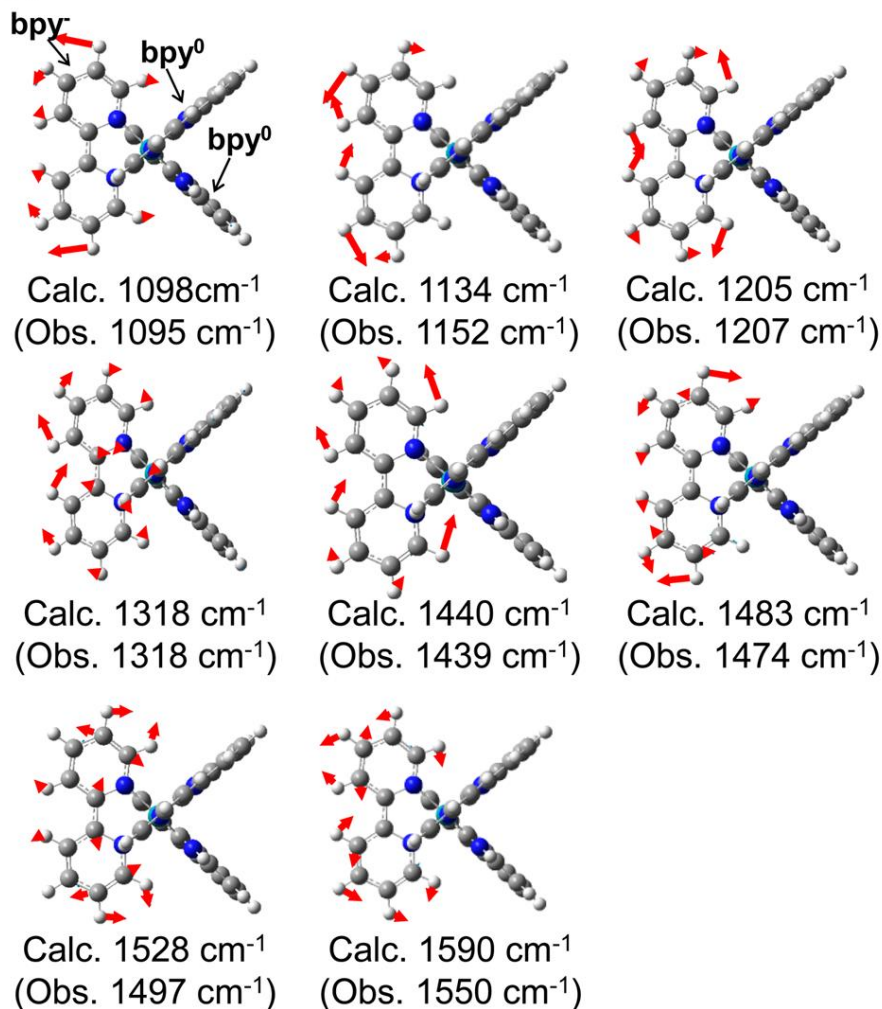


図 3.10: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトル (400 nm 励起)
(b) 量子化学計算によって求めた T_1 状態の振動スペクトル

Calculated normal modes of T_1 in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

bpy⁻ localized mode



bpy⁰ localized mode

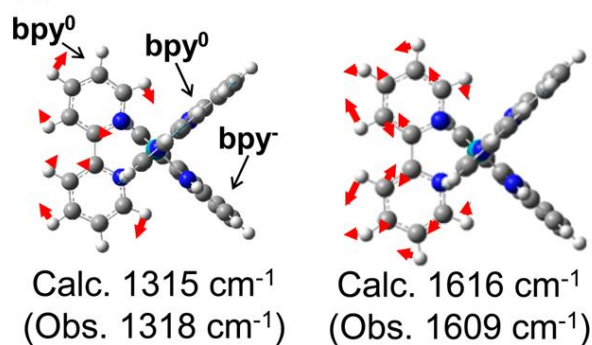


図 3.11: 量子化学計算によって求めた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の T_1 状態における基準振動モード

3.3 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態について

3.2 節において報告した研究でルテニウムポリピリジル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態に関する知見を得ることができたため、続いて $^3(\text{d-d})$ 励起状態を対象として研究を行った。まず、3.3.1 節において d-d 励起状態の一般的な性質について述べる。続いて、3.3.2 節ではルテニウムポリピリジル錯体の d-d 励起状態に関する先行研究について述べる。3.4 節以降、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の TR-IR 測定結果を報告する。

3.3.1 d-d 励起状態の性質

1.4 節で述べたように、 d-d 励起状態とは中心金属の分裂した d 軌道間の電子遷移に起因した励起状態であり、一般的なルテニウムポリピリジル錯体では MLCT 励起状態の高エネルギー側に存在する。 d 軌道間の電子遷移はラポルテ禁制であるため基底状態から d-d 励起状態へ遷移する確率は低いが、他の励起状態から緩和したり、最低励起状態から熱的に遷移したりすることによって d-d 励起状態へ分布することができる。また、同じ理由で d-d 励起状態は非発光性の励起状態である。

d-d 励起状態では反結合性軌道である e_g 軌道に電子が分布するため、基底状態に比べて金属-配位子間結合が伸張する。例えば、最低励起状態が $^5(\text{d-d})$ 励起状態である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では、時間分解 XAFS 分光によって光励起に伴う Fe-N 結合長変化が研究されており、基底状態では $2.0 \text{ \AA}$ であった Fe-N 結合長が $^5(\text{d-d})$ 励起状態では約 $0.2 \text{ \AA}$ 伸長すると報告されている^[74]。このような中心金属-配位子間結合の伸長に起因して、 d-d 励起状態では金属-配位子間結合の開裂や金属中心への求核攻撃が起こりやすくなっている。また、 d-d 励起状態では構造が大きく変形する事に起因して、 MLCT 励起状態と比較して基底状態への無輻射失活が起きやすくなっている。

以上の特徴は、光機能性物質の性能を低下させる要因になりうる。例えば、様々な機能を果たす $^3\text{MLCT}$ 励起状態は $^3(\text{d-d})$ 励起状態への熱的遷移を経て失活してしまい、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態から光化学反応が進行することによって光機能性物質そのものが分解してしまう可能性もある。そのため、 d-d 励起状態を制御し、特性を向上させる事を目的とした研究が数多く行われている^[75-77]。Son らは、図 3.12 に示すような $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ($\text{tpy} = \text{terpyridine}$) の 1 部のピリジン環を N -ヘテロ環状カルベン配位子に置換した錯体を合成した^[75]。 $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ では、中心金属に対する配位子の結合角が急であることに起因して両者が十分に相互作用できず、 d 軌道の分裂幅が小さい。そのため、 $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ では $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態を経由した失活が進行しやすく、その励起寿命は約 0.25 ns と短い。詳細は第 5 章でも述べるが、強い σ 供与製の配位子である N -ヘテロ環状カルベン配位子を導入すると d 軌道の分裂幅が大きくなり、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態を経由した $^3\text{MLCT}$ 励起状態の失活を抑制することができる。実際、合成され

た錯体は期待通りの性能を示しており、カウンターアニオンや溶媒にも依存するが、N-ヘテロ環状カルベン配位子の導入によって最長で約 3100 ns まで励起寿命が伸長することを報告している。水中で $^3\text{MLCT}$ 励起状態の寿命が長い事は、水を電子源とする人工光合成系を構築する際に求められる性質である。

また、鉄錯体についても d-d 励起状態の制御に関して数多くの報告がなされている^[78-79]。鉄錯体は d-d 励起状態が最低励起状態となるため、たとえ許容な MLCT 吸収帯を励起したとしても、d-d 励起状態へ速やかに緩和する。そのため、鉄錯体はルテニウムやレニウムなどの希少金属の削減と言う観点から魅力的であるにもかかわらず、光エネルギー変換系の構成要素としては不适当であると考えられていた。Cháberaらは、Fe(III)錯体に強い σ 供与性を有するN-ヘテロ環状カルベン配位子を多数導入することで d-d 励起状態を不安定化し、Fe(III)錯体の電荷分離状態である $^2\text{LMCT}$ (Ligand to Charge Transfer)励起状態の寿命を約 100 ps まで伸ばすことに成功した^[79]。この研究は、分子設計を工夫して d-d 励起状態を制御することによって、鉄錯体も光エネルギー変換系へ応用可能である事を示した一例である。

逆に、d-d 励起状態を有効活用することも可能である。d-d 励起状態から進行する配位子交換反応は新たな錯体の合成手法として有用である。また、積極的に d-d 励起状態へ分布させる分子設計を施すことによって配位子脱離反応を効率良く引き起こし、生成した配位不飽和種をがん細胞の DNA と結合させることによって細胞複製を抑制し、がんを治療するという光化学療法(Photochemical therapy)への応用も可能である^[80]。反応性の高い金属錯体を DNA に結合させて細胞複製を抑制する、化学療法と呼ばれる手法は以前から知られていたが、正常な DNA までも傷つけてしまうという欠点があった。光照射によって遷移金属錯体の配位子脱離反応を引き起こし、がん細胞の周囲でのみ活性な配位不飽和種を作ることができるこの手法は、正常な DNA は傷つけずがん細胞の DNA のみを選択的に攻撃することができるという利点を持つ。

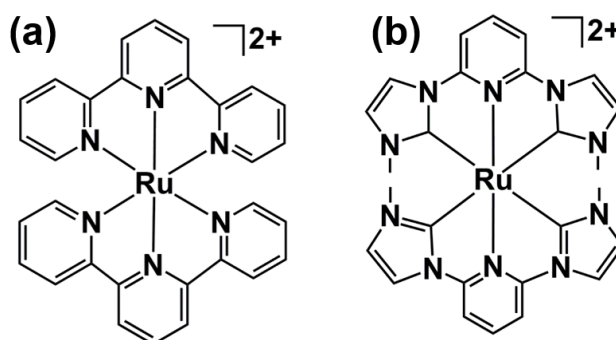


図 3.12: (a) $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ の構造 (b) Son らが報告した $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ に N-ヘテロ環状カルベン配位子を導入した錯体

3.3.2 ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の先行研究例

3.3.1 節で述べたように、 d-d 励起状態は様々な光機能性物質において重要な役割を果たす励起状態である。しかし、その重要性にもかかわらず、ルテニウムポリピリジル錯体などの d-d 励起状態が最低励起状態とならない系では適切な観測手段が存在しなかったため、その性質に関して理解が進んでいないのが実情である。

本節では d-d 励起状態に関する先行研究として、発光寿命の温度依存性を測定することによって $^3\text{MLCT}$ 励起状態と $^3(\text{d-d})$ 励起状態の間のエネルギー障壁を明らかにした研究と、配位子の修飾によって $^3(\text{d-d})$ 励起状態を最低励起状態とした錯体の時間分解分光に関する研究について紹介する。

➤ $^3\text{MLCT}$ 励起状態の発光寿命の温度依存性

ルテニウムポリピリジル錯体では、図 3.13 に示すように $^3\text{MLCT}$ 励起状態の高エネルギー側に $^3(\text{d-d})$ 励起状態が存在する。温度を上げると、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態へ熱的に遷移できるようになるため、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態の発光寿命は短くなる。ルテニウムポリピリジル錯体の発光寿命の温度依存性は、これまでに多数の報告がなされている^[60-61, 81-82]。Meyer らは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{NCS})_2$ を対象として $^3\text{MLCT}$ 励起状態の発光寿命の温度依存性を測定した結果を報告している(図 3.14)^[81]。図 3.14 では、温度の上昇に伴って発光寿命 τ が減少しており、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態の高エネルギー側に存在する $^3(\text{d-d})$ 励起状態への熱的遷移を経て無輻射失活していることが明確に示されている。この過程はポテンシャル障壁を熱的に越える過程であるため、アレニウス式を適用して解析することができ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態へのエネルギー障壁を約 3600 cm^{-1} と見積もっている。

発光寿命の温度依存性から得られる情報は、最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態へのエネルギー障壁である。そのため、厳密に言えば準安定ではない $^3(\text{d-d})$ 励起状態に関する直接的な情報は得られていない。

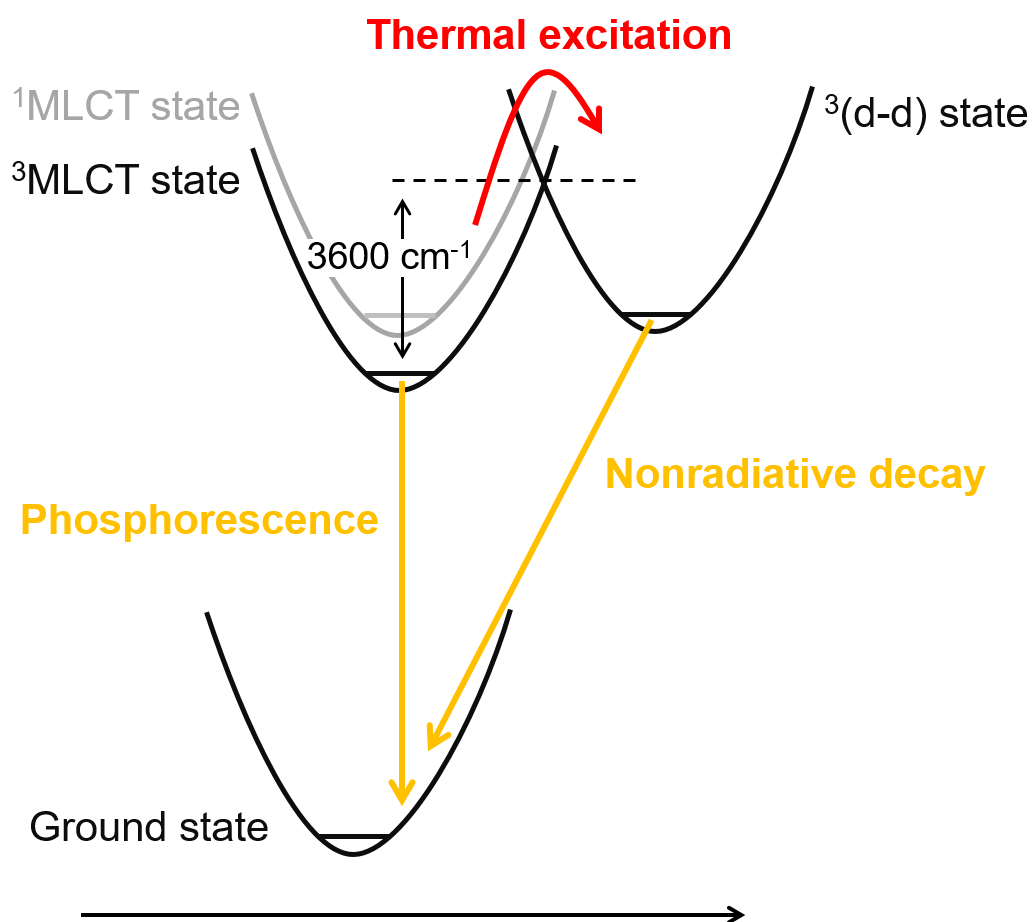


図 3.13: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態と $^3(\text{d-d})$ 励起状態の位置関係および $^3(\text{d-d})$ 励起状態を経由した失活過程

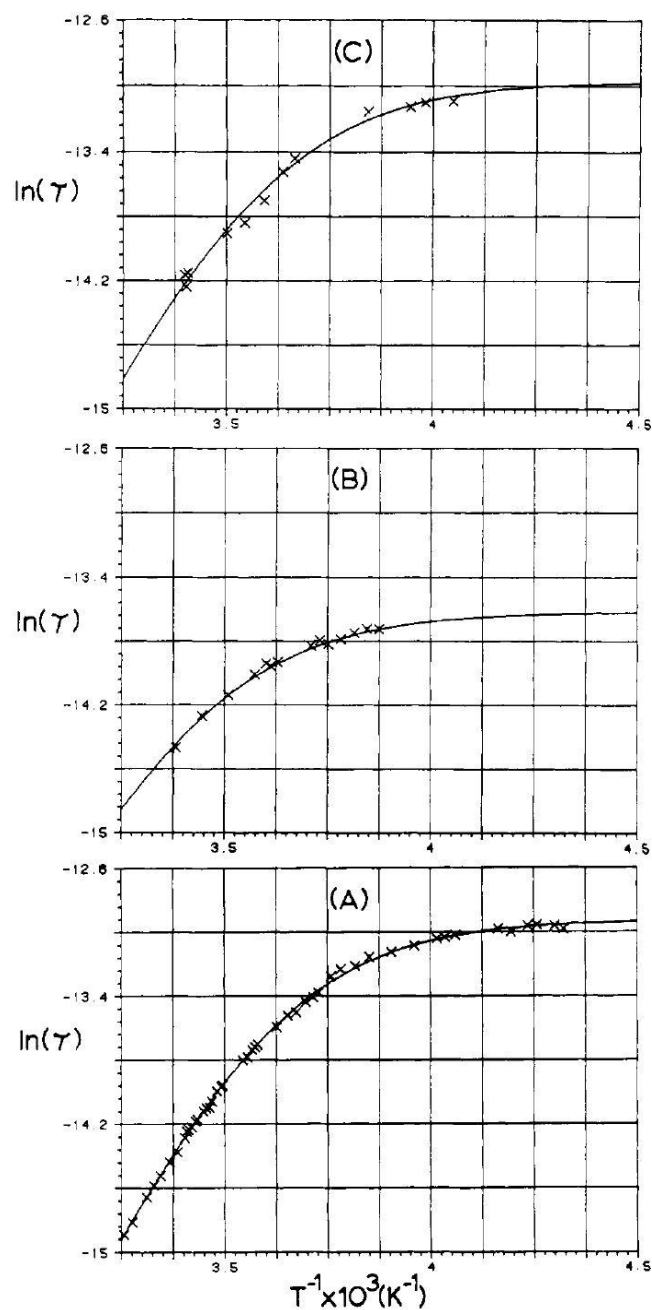


図 3.14: 種々のルテニウムポリピリジル錯体の CH_2Cl_2 溶液の発光寿命の温度依存性

(A) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (B) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (C) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{NCS})_2$

Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4803-4810. Copyright 1982 American Chemical Society

- 配位子の修飾によって³(d-d)励起状態を最低励起状態としたルテニウムポリピリジル錯体の過渡吸収測定

Hauserらは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の配位子を修飾することによって³(d-d)励起状態を安定化させ、最低励起状態とした錯体について過渡吸収測定や TR-IR 測定を行った結果を報告している^[64, 83]。図 3.15 に、bpy 配位子の 6 位および 6'位にメチル基を導入した錯体である

$[\text{Ru}(\text{m-bpy})_3]^{2+}$ および $[\text{Ru}(\text{tm-bpy})_3]^{2+}$ (m-bpy = 6-methyl-2,2'-bipyridine, tm-bpy = 4,4',6,6'-tetramethyl-2',2'-bipyridine)の構造を示す。これらの錯体では、メチル基の立体障害によって Ru-N 結合が伸長しており、ルテニウムと配位子が十分に相互作用できなくなるため、d 軌道の分裂幅が小さくなる。その結果、³(d-d)励起状態が安定化して³MLCT 励起状態より低エネルギー側に存在する最低励起状態となり、過渡吸収分光や TR-IR によって³(d-d)励起状態を観測することが可能となる。

図 3.16 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{m-bpy})_3]^{2+}$ および $[\text{Ru}(\text{tm-bpy})_3]^{2+}$ の紫外・可視吸収スペクトルと過渡吸収スペクトルを示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では、スペクトルの時間変化は数 ps で完結しており、それ以降は 860 ns の長い励起寿命を反映してほとんど変化しない。しかし、配位子にメチル基を導入した錯体では、光励起直後は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同様のスペクトル形状であるが、³MLCT 励起状態から³(d-d)励起状態への緩和に伴ってスペクトルが大きく変化していることがわかる。

この研究では、配位子の修飾によって³(d-d)励起状態を最低励起状態とすることで直接観測を可能にしている。そのため、³(d-d)励起状態が最低励起状態にならない一般的なルテニウムポリピリジル錯体では³(d-d)励起状態に関する情報を得ることはできない。

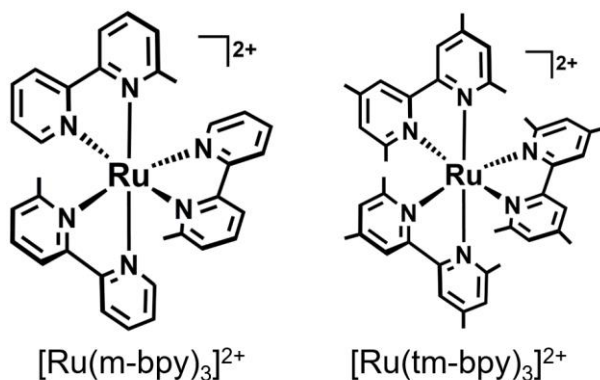


図 3.15: $[\text{Ru}(\text{m-bpy})_3]^{2+}$ および $[\text{Ru}(\text{tm-bpy})_3]^{2+}$ の構造

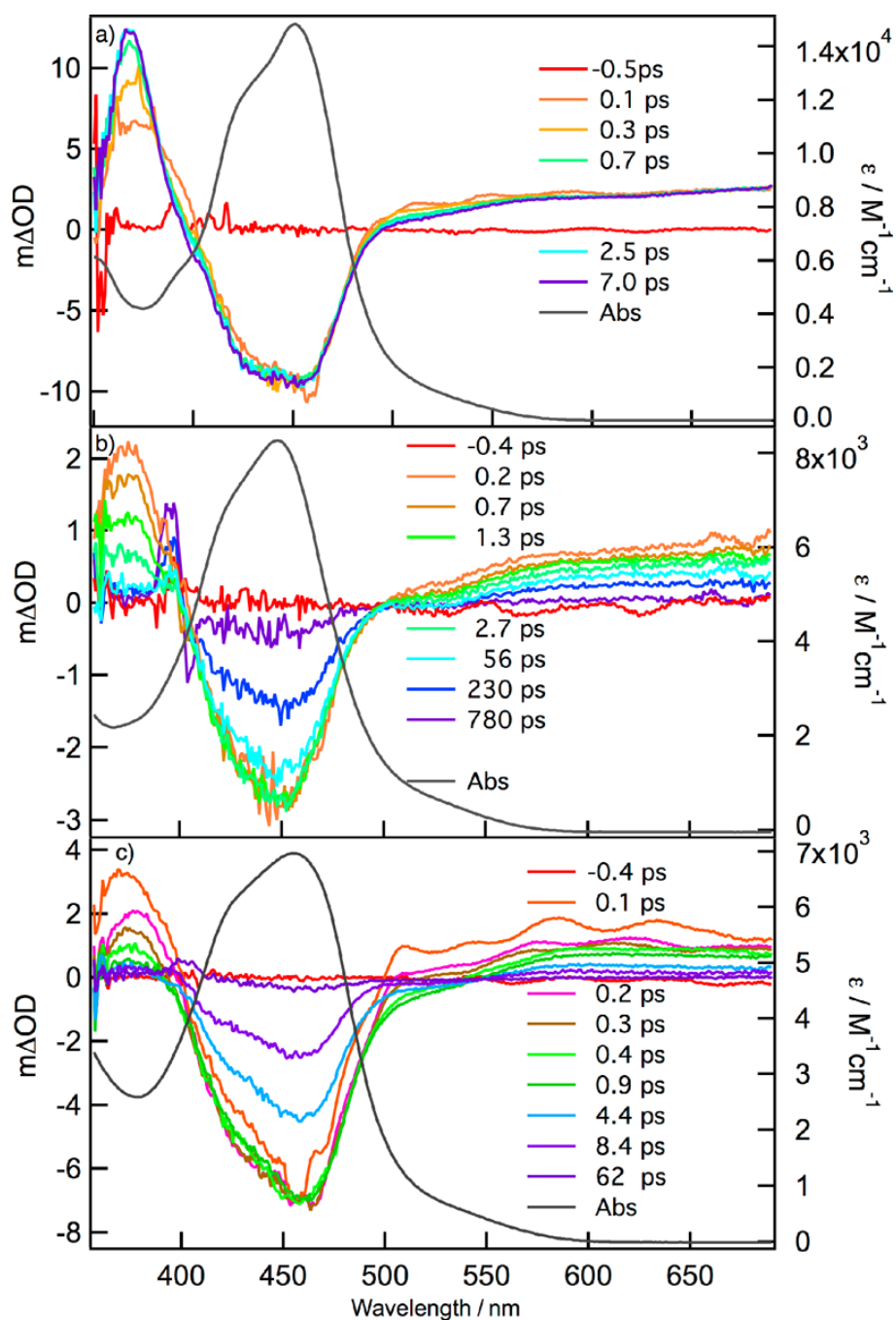


図 3.16: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と bpy 配位子にメチル基を導入した類似物質の紫外・可視吸収スペクトルおよび過渡吸収スペクトル (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (b) $[\text{Ru}(\text{m-bpy})_3]^{2+}$ (c) $[\text{Ru}(\text{tm-bpy})_3]^{2+}$

Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13660-13663. Copyright 2013 American Chemical Society

3.4 研究目的

3.2 節で報告した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の TR-IR スペクトルに関する知見を基に、光励起直後の時間領域における TR-IR スペクトルの詳細な時間発展を測定したところ、 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークだけが特徴的な時間発展を示すことが明らかになった。本研究では、様々な条件で TR-IR スペクトルの時間発展を測定することで、TR-IR スペクトルの時間発展から $^3(\text{d-d})$ 励起状態に関する情報を引き出すことを試みた。

3.5 結果と考察

3.5.1 基底状態のスペクトル

図 3.17 に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す。350 nm から 550 nm にかけて存在する吸収帯は基底状態から $^1\text{MLCT}$ 励起状態への遷移に対応した MLCT 吸収帯であるが、500 nm 以上の長波長側の裾には基底状態から $^3\text{MLCT}$ 励起状態への直接励起の寄与が存在することが知られている^[54]。なお、本研究では 400 nm と 500 nm のポンプ光を使用して TR-IR 測定を行ったが、どちらも MLCT 吸収帯を励起することがわかる。

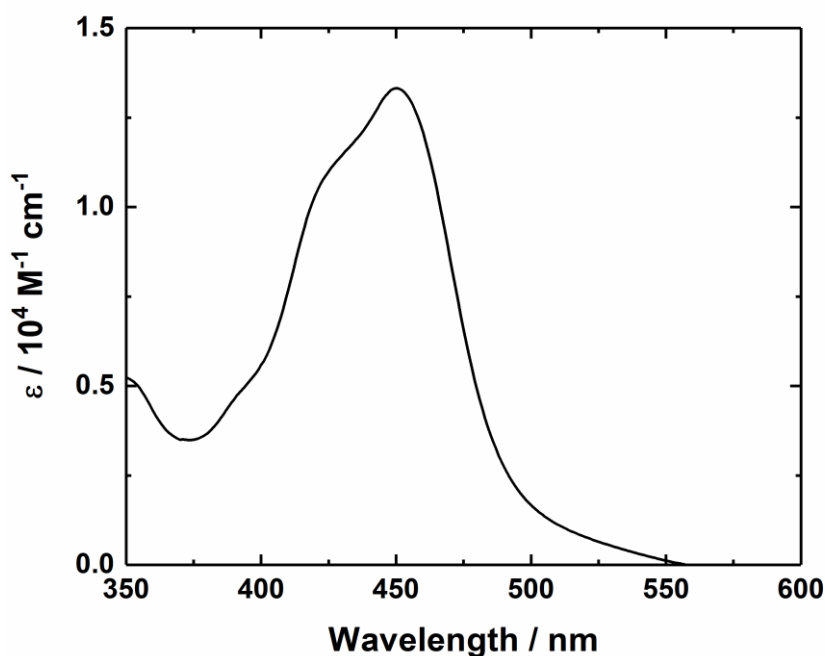


図 3.17: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトル

3.5.2 TR-IR スペクトルの時間発展

図 3.18(a)に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液を 400 nm のポンプ光で励起した際の 1260 – 1330 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展を示す。光励起後 0.4 ps から 2 ps にかけてブロードな吸収が観測されているが、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から $^3\text{MLCT}$ 励起状態への項間交差速度が 30 fs 程度^[33]と報告されている事を踏まえると、項間交差直後に過剰なエネルギーを持った $^3\text{MLCT}$ 励起状態の吸収に帰属できると考えられる^{§§}。このブロードな吸収は 2 ps 以内に減衰し、図 3.9(b)に示した $^3\text{MLCT}$ 励起状態に特徴的な形状のピークとブリーチ出現した。光励起後 2 ps 以降、長い励起寿命を反映してブリーチの吸収強度は変化しないが、ピークの吸収強度が時間とともに増大するという時間発展を示していることが見て取れる。図 3.18(b)に、1318 cm^{-1} に位置するピークの吸収強度の時間発展を示す。ブロードな吸収が減衰した光励起後 2 ps 以降の吸収強度を指数関数によってフィッティングしたところ、時定数は 18 ± 3 ps であった。これらの事実は、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差して $^3\text{MLCT}$ 励起状態が生成した後、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態に至るまで約 20 ps 程度の時定数で起こる何らかの過程が存在することを意味している。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 状態において、約 20 ps の時定数で振動ピークの吸収強度が増大する現象は時間分解共鳴ラマン分光による研究でも観測されている^[19]。しかし、約 20 ps の時間定数で起こる現象は図 3.16(a)に示した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の過渡吸収スペクトルでは観測されておらず、スペクトルの時間変化は 1 ps 以内に完結することが明らかになっている。このことは、TR-IR や時間分解共鳴ラマン分光はある電子状態における振動遷移を観測する分光法であるが、過渡吸収分光法は異なる 2 つの電子状態間の電子遷移を観測する分光法であるという、それぞれの分光法の特性の違いに起因していると考えられる。

^{§§} なお、光励起直後のスペクトルがブロードであることや、負の遅延時間においてコヒーレントな効果によるアーティファクトが現れることに起因して、TR-IR ではポンプ光とプローブ光が同時に照射される時間原点を正確に決める事が難しい場合がある^[84]。

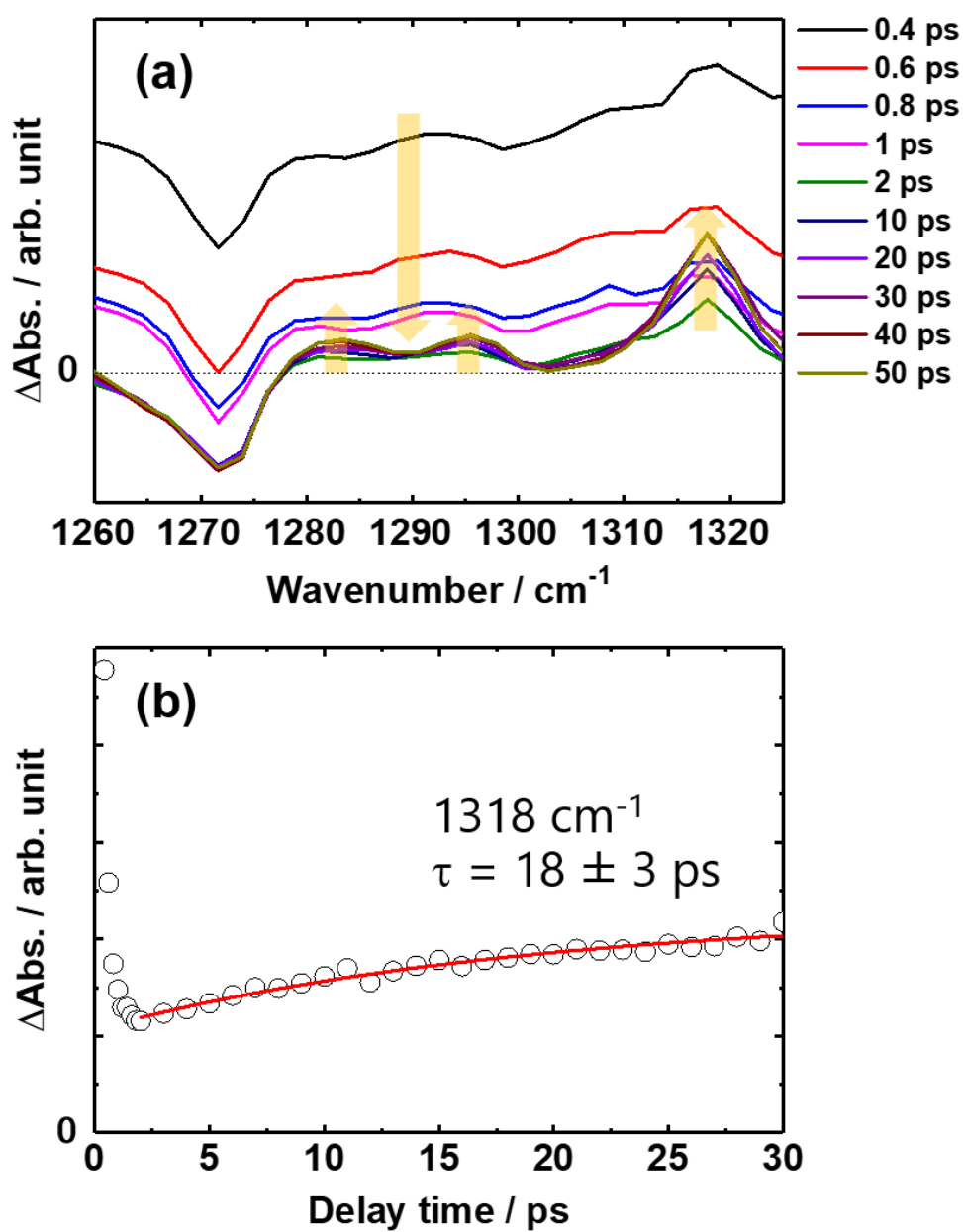


図 3.18: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の $1260 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ における TR-IR スペクトルの時間発展 (400 nm 励起) (b) 1318 cm^{-1} に位置するピークの吸収強度の時間発展

3.5.3 1600 cm⁻¹ 付近に位置するピークが示す特徴的な時間発展

図 3.19(a)に、[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ の MeCN 溶液を 400 nm のポンプ光で励起した際の 1580 - 1620 cm⁻¹における TR-IR スペクトルの時間発展を示す。また、図 3.19(b)は等高線プロットである。光励起直後はこの波数領域においてもブロードな吸収が観測されたが、図 3.18 と同様に 2 ps 以内に減衰し、図 3.9(b)に示した³MLCT 励起状態に特徴的なスペクトル形状となった。光励起後 2 ps 以降、1608 cm⁻¹に位置するピークはその他の領域で観測されるピークと同様に中心波数を変えずにピーク強度が増大しているのに対して、低波数側に位置するピークは 1599 cm⁻¹ から 1603 cm⁻¹ まで高波数シフトするという特徴的な時間発展を示していることが見て取れる。この変化は 50 ps 程度で完了しており、それ以降はスペクトル形状を変化させずに発光寿命と同程度の時定数で減衰した。それぞれのピークの吸収強度と中心波数の時間発展を図 3.20 に示す。なお、図 3.20 において赤丸(○)は低波数側のピーク、黒三角(Δ)は高波数側のピークである。また、吸収強度は 50 ps の値を用いて規格化しており、中心波数は 2 ps の値を基準とした相対値である。これらの時間発展を指数関数でフィッティングしたところ、高波数側のピークの吸収強度増大の時定数を 18 ± 3 ps、低波数側のピークの高波数シフトの時定数を 23 ± 3 ps と求めることができた。図 3.20 に示した実線はフィッティング解析結果である。

この特徴的な時間発展が非線形過程によって起こったものではないことを確認するため、TR-IR スペクトルの励起密度依存性を測定した結果を図 3.21(a)に示す。低波数側に位置するピークの 2 ps および 50 ps における吸収強度の励起密度依存性を図 3.21(b)に示す。図 3.21(a)から、どの励起密度においても図 3.19 と同様の時間発展を示していることがわかる。また、図 3.21(b)から低波数側のピークの吸収強度は、励起密度が 40 mJ/cm² 程度まで線形性を保っていることもわかる。図 3.19 に示したスペクトルは、十分に線形性が保たれている 18 mJ/cm² で測定を行っているため、特徴的な時間発展は非線形過程によるものではないと結論づけることができる。

このような振動ピークの高波数シフトは、一般的には高い振動準位から起こる振動緩和過程に帰属される^[85]。調和振動子近似の元では振動準位の間隔は一定であるが、非調和性が存在する現実の分子では振動準位が高くなるほど振動準位の間隔が狭くなる。そのため、光励起直後に高い振動準位に分布している分子が振動緩和によって振動準位を降りていくにつれて、振動エネルギーが大きくなり、振動ピークは高波数シフトを示す。

高波数シフトが図 3.22 Case1 に示すような³MLCT 励起状態内の振動緩和に起因すると仮定する。前述の通り、[Ru(bpy)₃]²⁺では 1599 cm⁻¹に位置するピークだけが高波数シフトを示しており、このことはポテンシャルエネルギー曲面において 1599 cm⁻¹に存在する基準振動モー

ドの座標に沿った方向のみ非調和性が特異的に大きいことを意味している。しかし、ごく近傍に存在しており、同様の基準振動モードに帰属される 1608 cm^{-1} に位置するピークが高波数シフトを示していないことを踏まえると、そのような状況は考えにくく、この仮説は不適當である。

同一の電子状態における基準振動モードごとの非調和性の違いでは波数シフトを説明できないことから、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態の他に非調和性の異なる別の励起状態も生成しており(図 3.22 Case2)、 1599 cm^{-1} に位置するピークと 1608 cm^{-1} に位置するピークがそれぞれの電子状態に由来するピークであるという仮説を考えることができる。この仮説のもとでは、十分に時間が経過した後に 1603 cm^{-1} と 1608 cm^{-1} に観測されているピークが異なる電子状態に由来する事になる。上述の通り、光励起後 50 ps 以降、 1603 cm^{-1} と 1608 cm^{-1} に位置するピークは $^3\text{MLCT}$ 励起状態のりん光寿命とほぼ同程度の時定数で減衰している。このことは、光励起後 50 ps 以降は $^3\text{MLCT}$ 励起状態だけが観測されていることを意味しており、この仮説も不適當である

また、振動緩和過程では振動ピークの線幅の狭まりも観測されるはずであるが、そのような変化は図 3.18 に示すように 2 ps 以内に完了している。

以上の考察を踏まえると、光励起直後約 2 ps 以内に項間交差、内部転換および振動緩和が完了して $^3\text{MLCT}$ 励起状態および 1599 cm^{-1} にピークを有する別の励起状態の最安定状態へ分布しており、別の励起状態から 50 ps 程度かけて $^3\text{MLCT}$ 励起状態へ緩和した結果、高波数シフトと吸収強度の増大が起こったという仮説を考える事ができる(図 3.23)。ここで、もし単一の別の励起状態から $^3\text{MLCT}$ 励起状態への緩和が起こっているならば、TR-IR スペクトルには等吸収点が観測されるはずであるが、実際にはピークの高波数シフトが観測されている。TR-IR スペクトルの波数分解能の関係上、高波数シフトの原因について詳しく議論することはできないが、図 3.23 に示すように項間交差直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態以外の複数の励起状態に分布しており、それらが全て $^3\text{MLCT}$ 励起状態に緩和した結果として高波数シフトが観測された可能性が考えられる。

光励起直後に 1599 cm^{-1} に現れるピークが別の励起状態に属するならば、測定条件を変えることによって異なる時間発展を示すことが予想される。そこで、下記に示す様々な条件において、 1600 cm^{-1} 付近の TR-IR スペクトルの時間発展を測定した。

- 溶媒と配位子を変える → 3.5.4 節
- 励起波長を変える → 3.5.5 節
- 光化学反応が進行する条件で測定を行う → 3.5.6 節

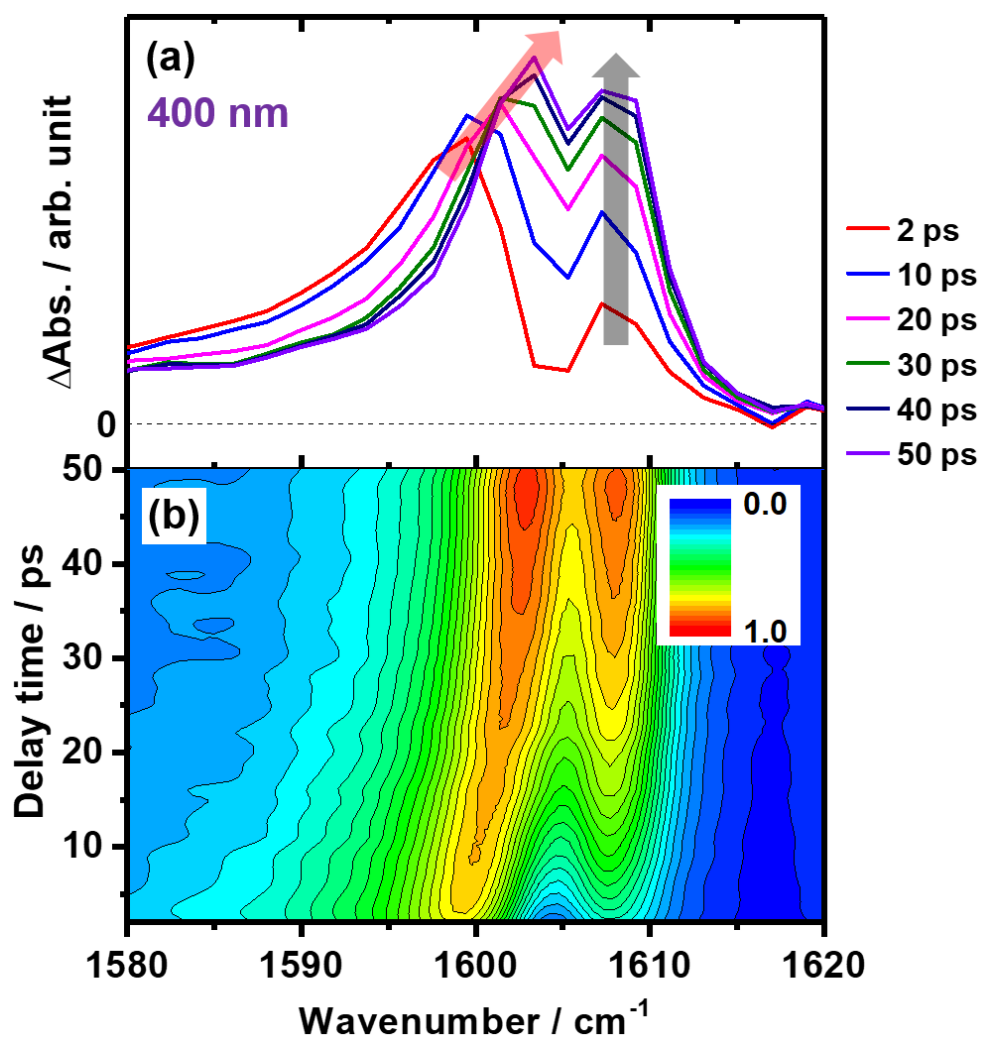


図 3.19: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の $1580 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ における TR-IR スペクトルの時間発展 (400 nm 励起) (b) 等高線プロット

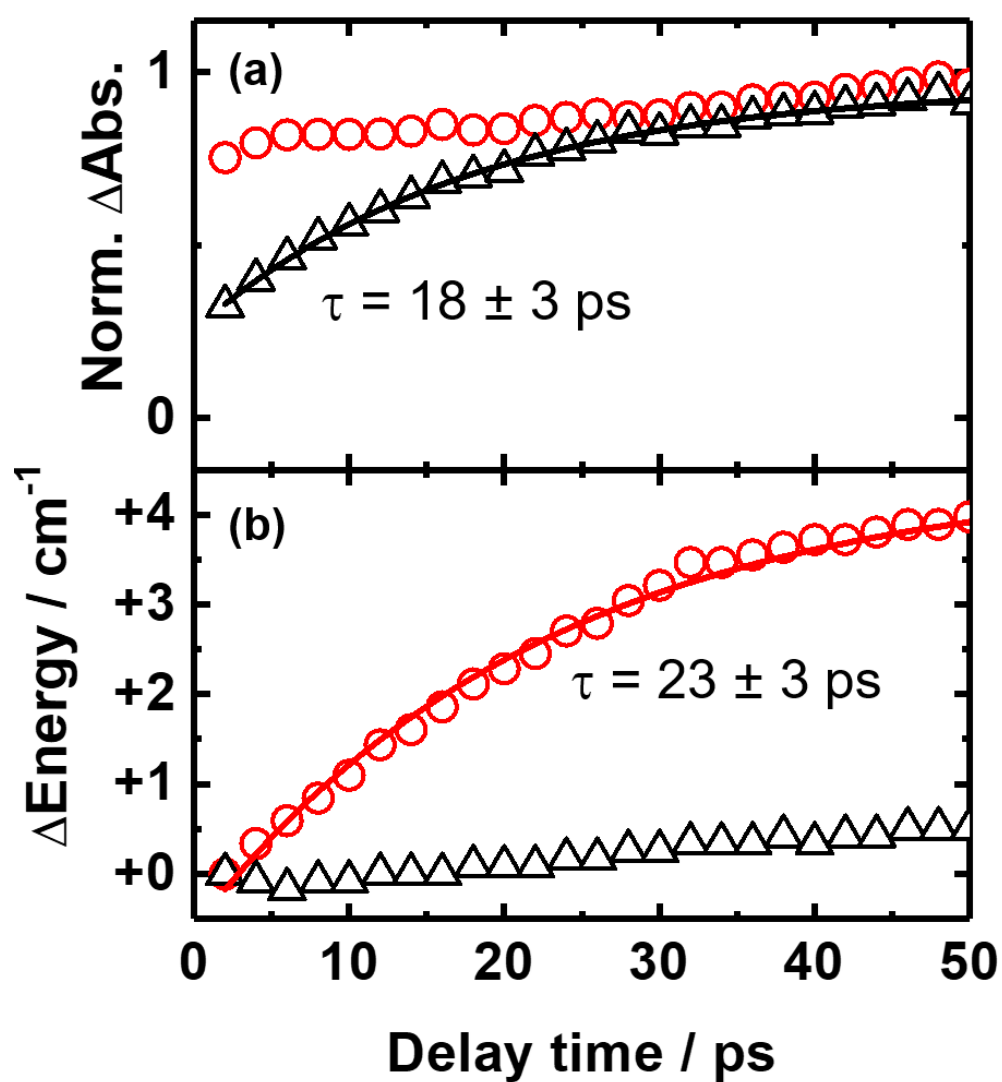


図 3.20: 高波数シフトを示す低波数側のピーク(赤丸○)と
高波数シフトを示さない高波数側のピーク(黒三角△)の時間発展
(a) 50 ps の値によって規格化した吸収強度の時間発展
(b) 2 ps の波数を基準とした中心波数の時間発展

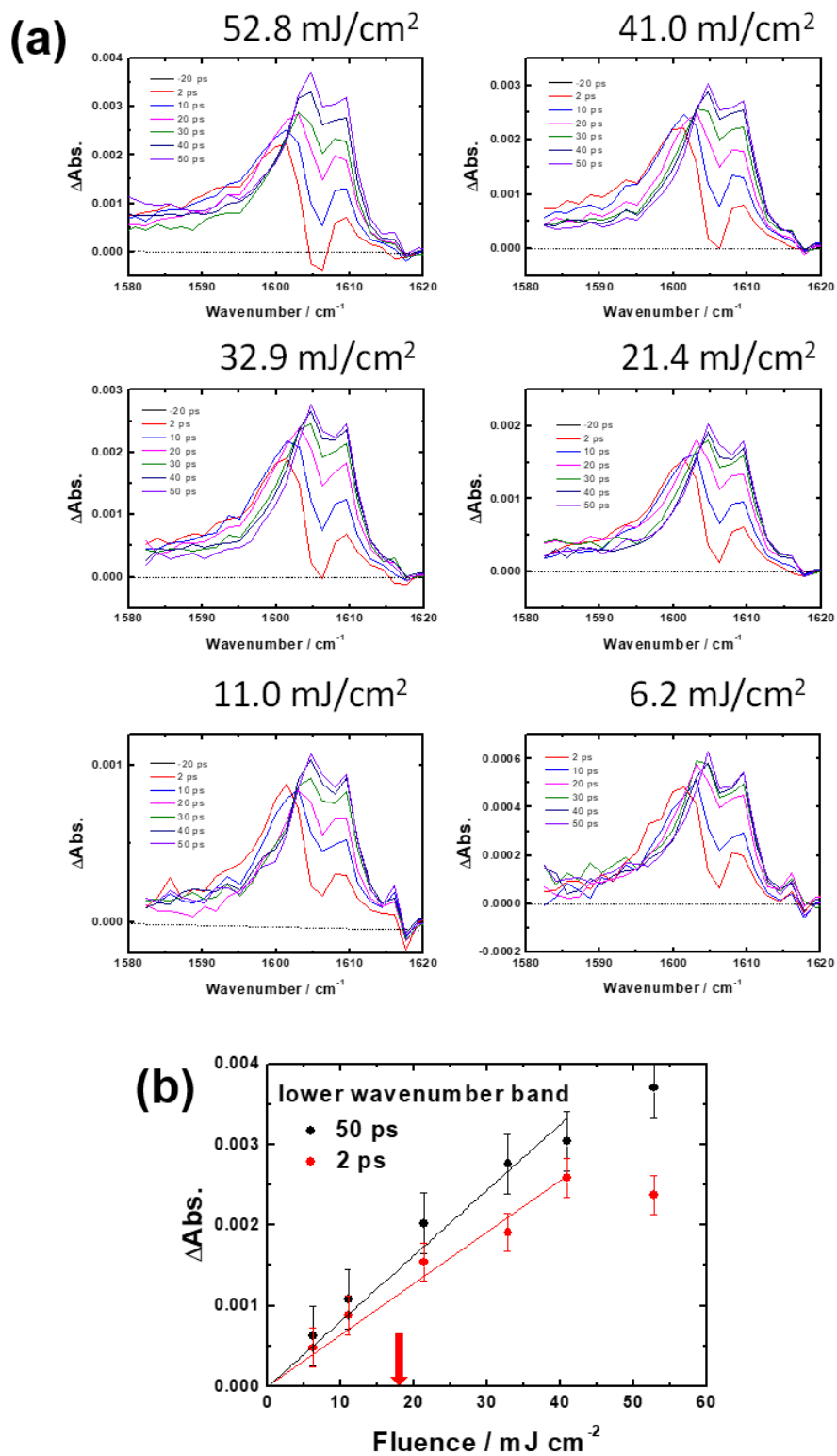


図 3.21: 1580 - 1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの励起密度依存性

(a) 各励起密度における TR-IR スペクトル

(b) 2 ps および 50 ps における低波数側のピークの吸収強度の励起密度依存性

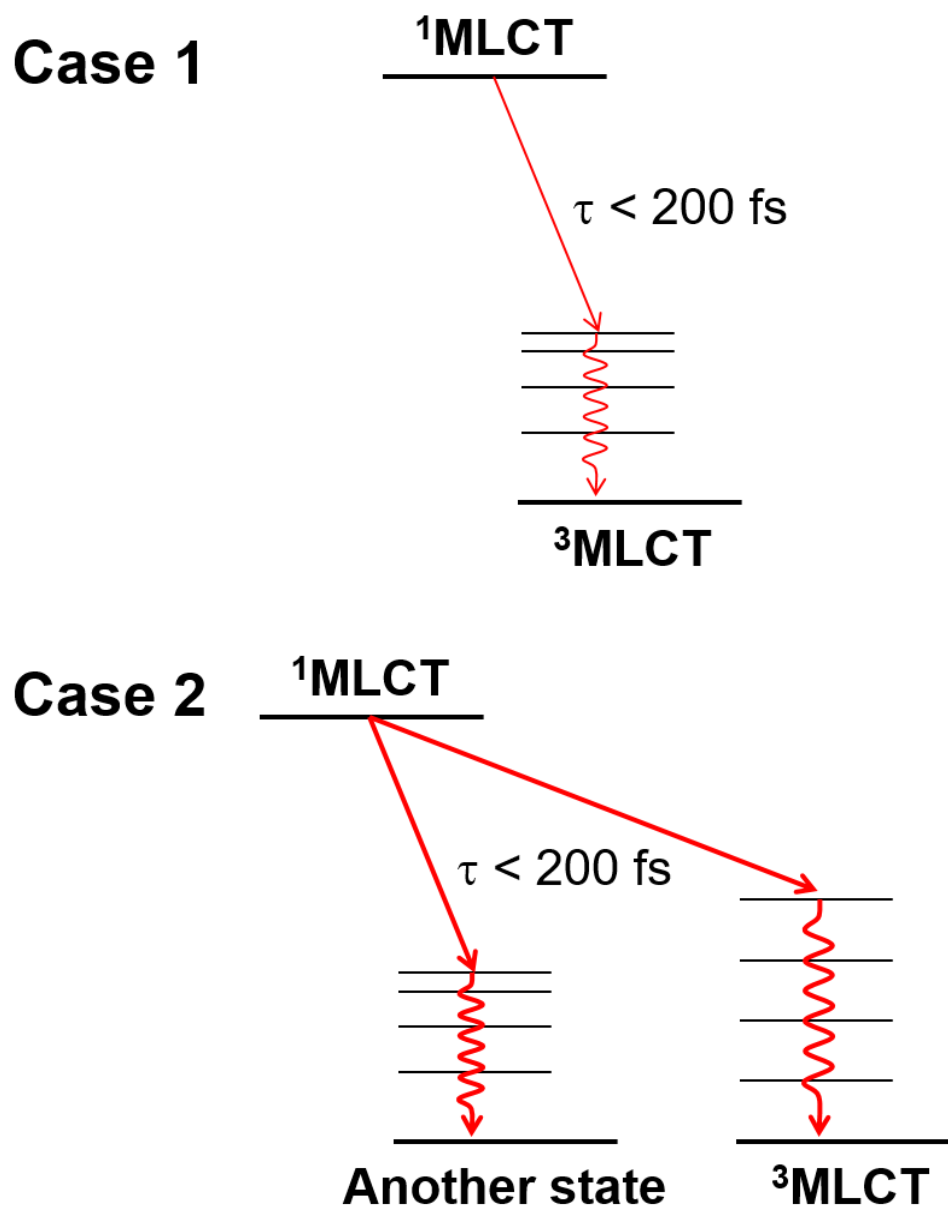


図 3.22: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの時間発展を説明するために考慮した仮説

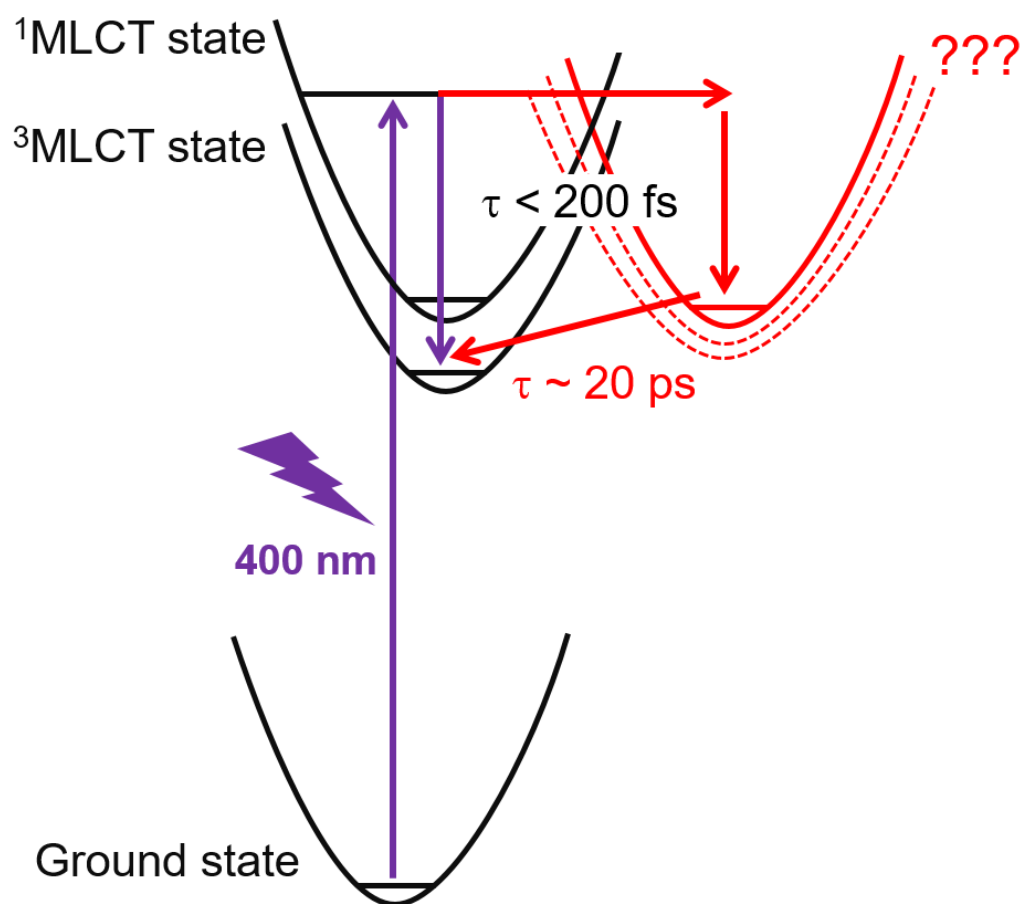


図 3.23: TR-IR スペクトルの時間発展から推定される $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 400 nm のポンプ光で励起した際の光励起状態ダイナミクス

3.5.4 1600 cm⁻¹ 付近のピークが示す特徴的な時間発展の溶媒および

配位子依存性

まずは、別の励起状態の性質を調べるため、溶媒や配位子を変えて TR-IR スペクトルの時間発展を測定した。

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ について、様々な極性と粘性を有する溶媒を使用して 1580 - 1620 cm⁻¹ における TR-IR スペクトルの時間発展を測定した結果を図 3.24 に示す。使用した溶媒は、C₂H₅OH ($\epsilon_r = 25.3$, $\eta = 1.074$)、CH₃OH ($\epsilon_r = 33$, $\eta = 0.544$)、THF (tetrahydrofuran, $\epsilon_r = 5.66$, $\eta = 0.456$) および CH₂Cl₂ ($\epsilon_r = 10.42$, $\eta = 0.413$) である。なお、 ϵ_r は溶媒の誘電率、 η は 25 度における粘度 (mPa·s) である^[86]。

[Ru(bpy)₂(bpm)](PF₆)₂ と bpm 配位子にメチル基を導入した [Ru(bpy)₂(bpm-Me₂)](PF₆)₂ の MeCN 溶液について、1580 - 1620 cm⁻¹ における TR-IR スペクトルの時間発展を測定した結果を図 3.25 に示す。bpy 配位子を bpm 配位子もしくは bpm-Me₂ 配位子に置換すると、³MLCT 状態における電荷の局在化の度合いが変化する。すなわち、bpm 配位子は bpy 配位子に比べて π 電子が不足しているため、[Ru(bpy)₂(bpm)](PF₆)₂ では ³MLCT 励起状態において電荷がより強く局在化する。また、[Ru(bpy)₂(bpm-Me₂)](PF₆)₂ では bpm 配位子に電子供与性の Me 基が導入されるため、[Ru(bpy)₂(bpm)](PF₆)₂ と比較して電荷の局在化の度合いが弱まると予測される。

図 3.24 および図 3.25 から、溶媒や配位子を変えても、低波数側のピークが同様の高波数シフトを示していることが見て取れる。これらの事実は、1599 cm⁻¹ に位置するピークが属している別の励起状態が溶媒や配位子などの要因に依存しないことを意味しており、別の励起状態が中心金属に局在した ³(d-d) 励起状態であることを示唆している。

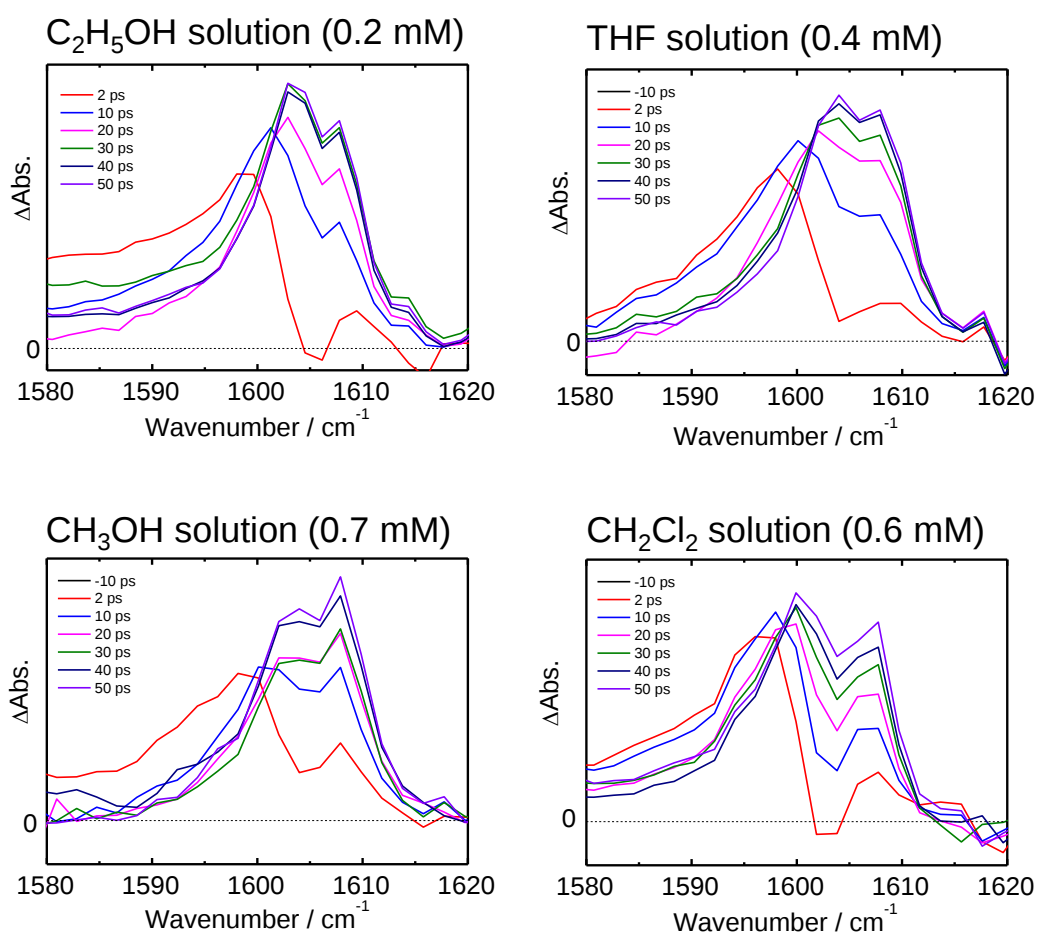


図 3.24: 様々な溶媒中で測定した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の $1580 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ におけるTR-IR スペクトルの時間発展 (400 nm 励起)

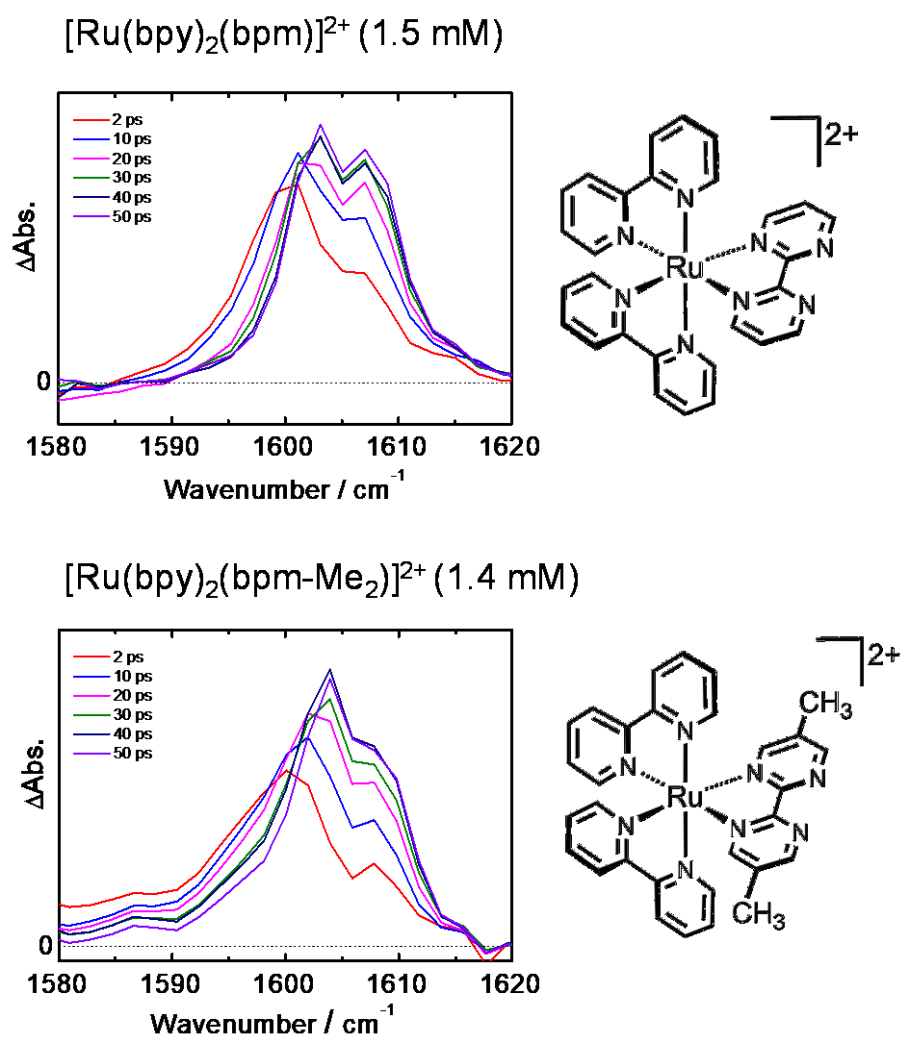


図 3.25: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ および $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-Me}_2)](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の 1580 - 1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展 (400 nm 励起)

3.5.5 1600 cm⁻¹ 付近のピークが示す特徴的な時間発展の励起波長依

存性

3.3 節で述べた通り、³MLCT 励起状態と ³(d-d) 励起状態の間のエネルギー障壁は 3600 cm⁻¹ と報告されている^[81]。また、基底状態と ³MLCT 励起状態の間のエネルギー差(0-0 遷移エネルギー)は、17190 cm⁻¹ (582 nm)と求められている^[54]。以上の事実を踏まえると、基底状態から ³(d-d) 励起状態へ分布させるために必要な最低限のエネルギーは、20790 cm⁻¹ (481 nm)であると推定することができる。図 3.26 に示すように、前節までの実験で使用していた 400 nm (25000 cm⁻¹)のポンプ光は ³(d-d) 励起状態まで到達するのに十分なエネルギーを有しているため、振動緩和、内部転換および項間交差が完了した直後に ³MLCT 励起状態のみならず ³(d-d) 励起状態にも分布できると考えられる。しかし、励起波長を 500 nm (20000 cm⁻¹)に変えた場合は振動緩和、内部転換および項間交差が完了した直後に ³(d-d) 励起状態に分布できず、³MLCT 励起状態だけが観測されると予測される。

そこで、[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ の MeCN 溶液を 500 nm のポンプ光で励起した際の 1580 - 1620 cm⁻¹における TR-IR スペクトルの時間発展を測定した結果を図 3.27(a)に示す。図 3.27(b)は等高線プロットである。予想通り、光励起直後に 1599 cm⁻¹ 付近に高波数シフトを示すピークは現れず、400 nm のポンプ光で励起した後に十分に時間が経過した後とほぼ同じ形状の TR-IR スペクトルが観測されていることがわかる。なお、500 nm のポンプ光で励起した場合の TR-IR スペクトルはピークの線幅がわずかに広がっているが、この点に関しては 3.5.7 節において議論する。また、図 3.27 の TR-IR スペクトルは図 3.19 に示した 400 nm のポンプ光で励起した場合の TR-IR スペクトルと比較してわずかな時間変化しか起こっていないことが見て取れる。このことは、500 nm のポンプ光では錯体に与えられるエネルギーが少なく、項間交差した後に ³MLCT 励起状態の最安定状態に至るまでわずかな緩和過程しか起こらないことに起因すると考えられる。

以上の事実は、別の励起状態が 400 nm 程度のエネルギーを有する光を使わないと到達できず、十分に時間が経過した後は同じ ³MLCT 励起状態に緩和することを示している。

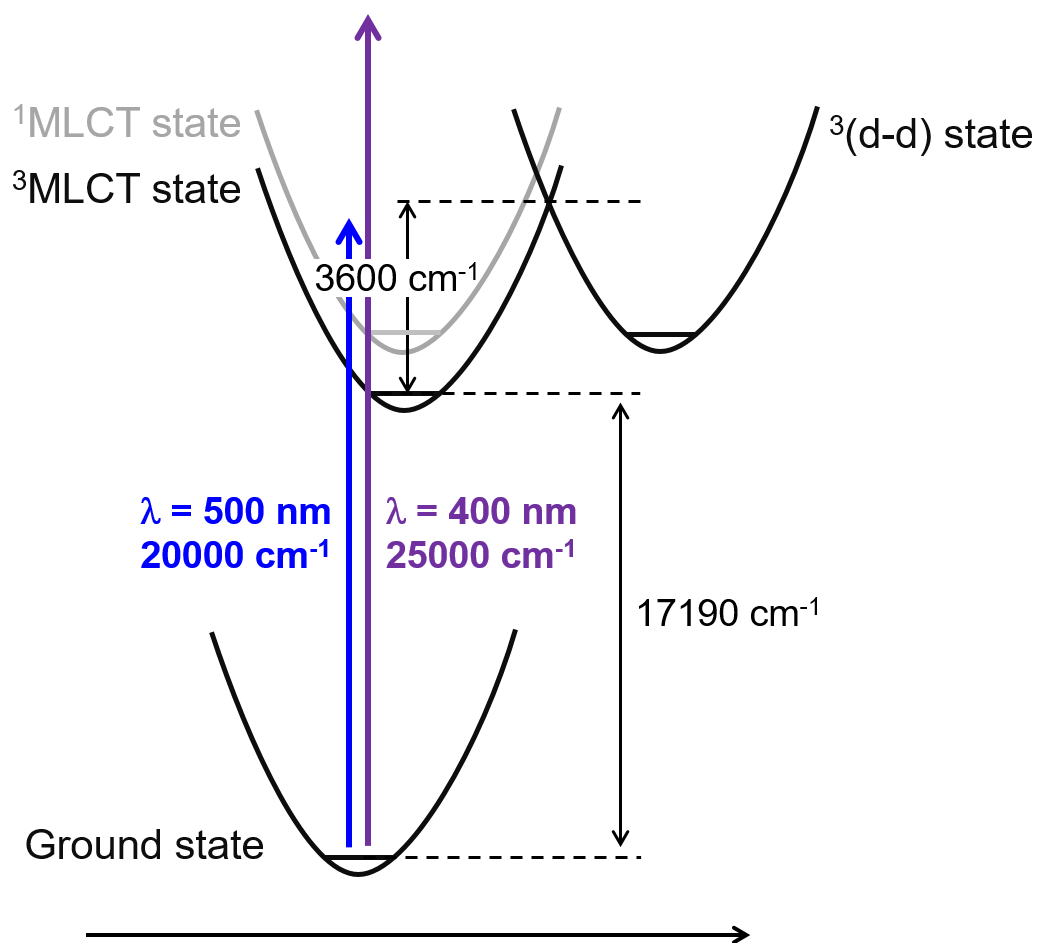


図 3.26: 400 nm のポンプ光と 500 nm のポンプ光で到達できる励起状態の違い

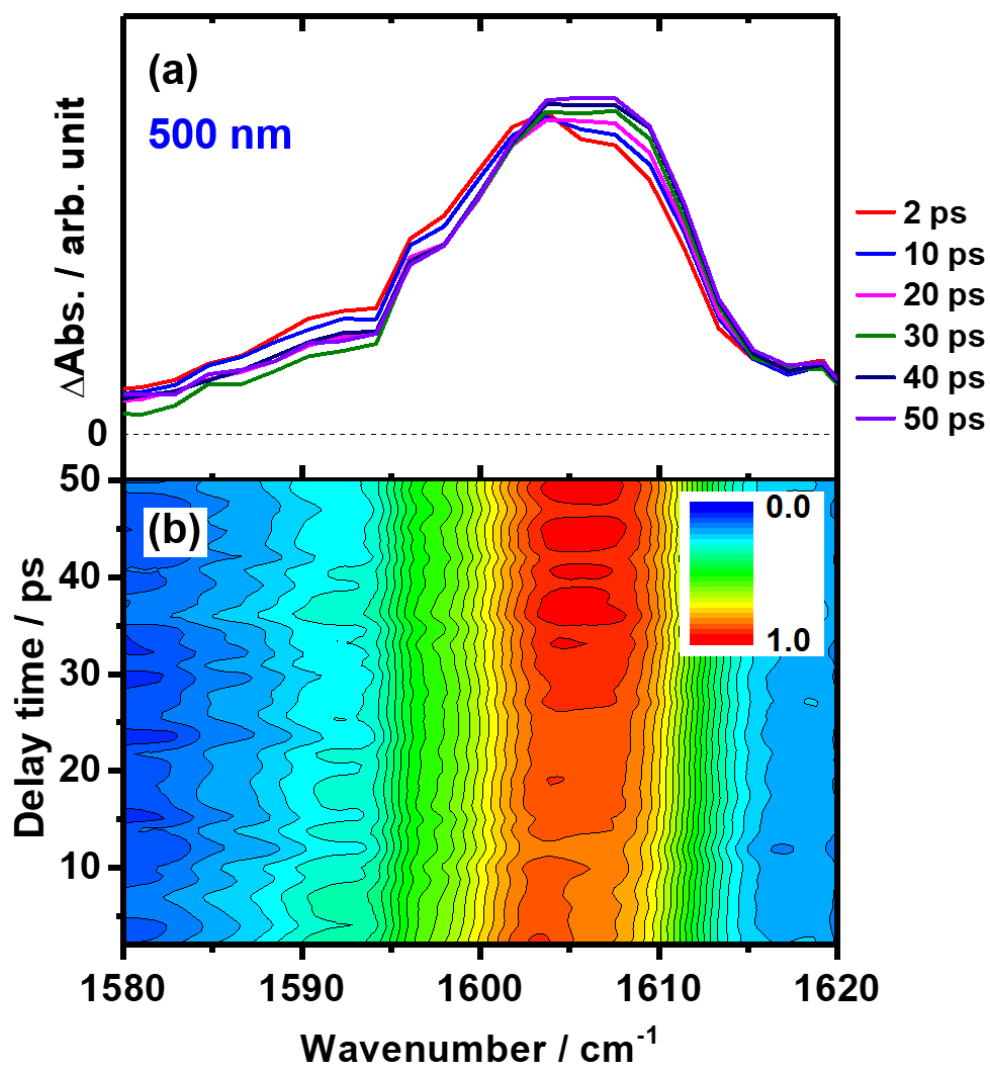


図 3.27: (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の 1580-1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展 (500 nm 励起) (b) 等高線プロット

3.5.6 配位子交換反応が進行する条件における TR-IR 測定

400 nm のポンプ光で励起した場合に分布する別の励起状態が³(d-d)励起状態であれば、³(d-d)励起状態から光化学反応が進行することによって TR-IR スペクトルの時間発展が大きく変化するはずである。³(d-d)励起状態から進行する光化学反応としては、図 3.28 に示す配位子交換反応が挙げられる。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液に可視光を照射すると、³MLCT 励起状態から³(d-d)励起状態への熱的遷移を経て、bpy 配位子が脱離して対アニオンの Cl^- が配位する光配位子交換反応が進行すると報告されている^[87-89]。

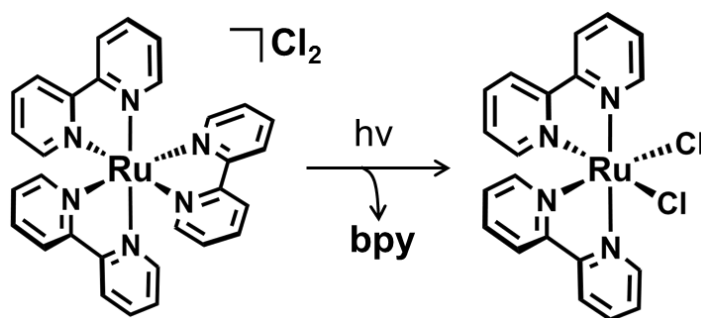


図 3.28: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液の光配位子交換反応

光反応が進行しやすい条件である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液について、400 nm のポンプ光を使用して $1580 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ における TR-IR スペクトルの時間発展を測定した結果を図 3.29(a)に示す。図 3.29(b)は等高線プロットである。光励起直後は、光反応が進行しない条件 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液)と同様に 1599 cm^{-1} にピークが出現したが、その後の時間発展は大きく異なっており、約 20 ps 程度かけて 1599 cm^{-1} に位置するピークが消失していることが見て取れる。また、 1599 cm^{-1} に位置するピークの消失と同時に、 1608 cm^{-1} に存在するピークの吸収強度が増大していることがわかる。十分に時間が経過した後は、光反応が進行しない条件とはわずかに異なるスペクトル形状となった。

これらの事実は、 1599 cm^{-1} に位置するピークが属する別の励起状態から配位子交換反応が進行したことを明確に示しており、別の励起状態が³(d-d)励起状態であるという仮説を強く支持している。

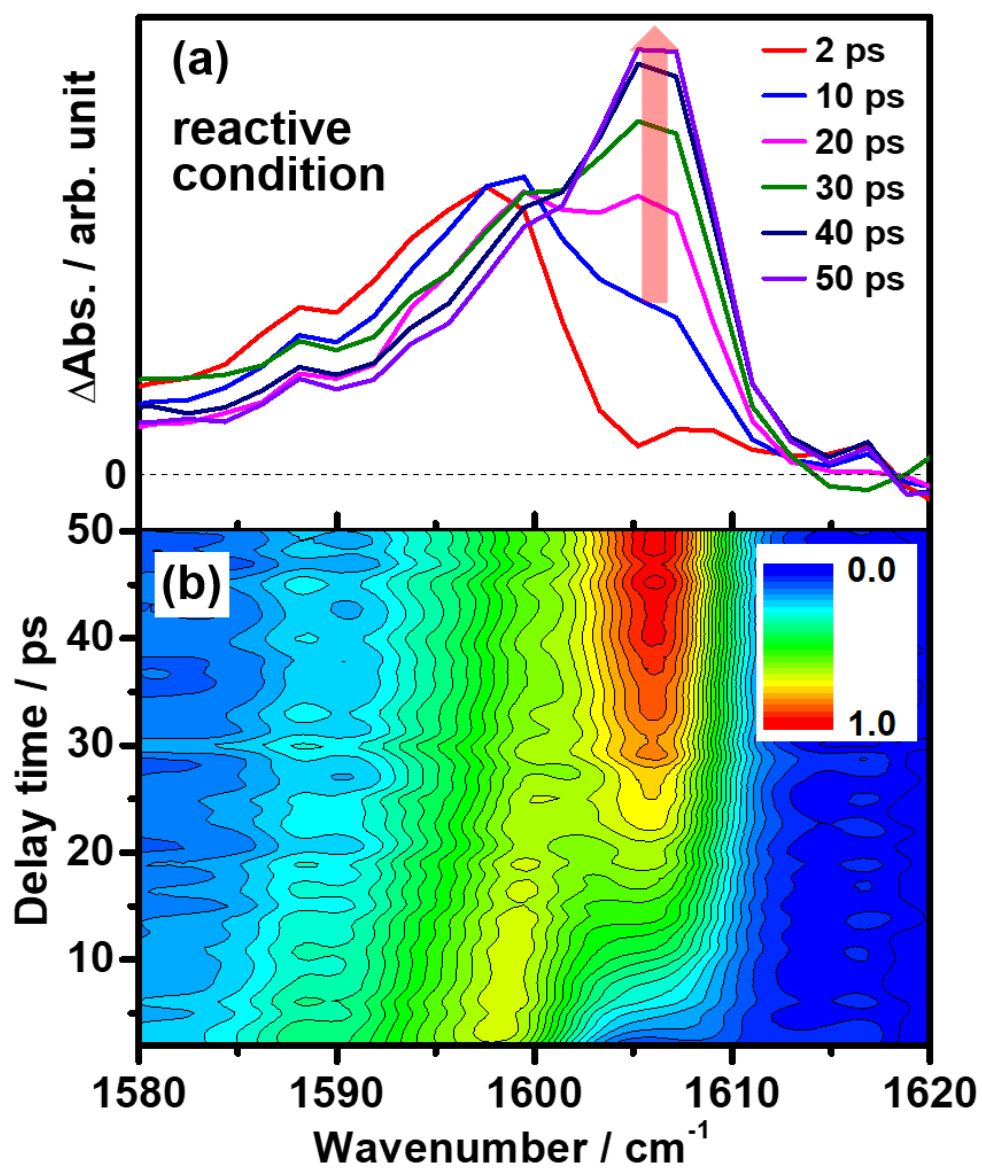


図 3.29: (a) 配位子交換反応が進行しやすい条件である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液の1580 - 1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展 (400 nm 励起) (b) 等高線プロット

3.5.7 各条件で測定した TR-IR スペクトルの比較

図 3.30 に、これまでの節で報告した各条件において測定された光励起後 2 ps および 50 ps における TR-IR スペクトルの比較を示す。400 nm のポンプ光で励起した場合、光反応が進行するしないに関わらず光励起後 2 ps において 1599 cm^{-1} にピークが現れているが、500 nm のポンプ光で励起した場合は 1603 cm^{-1} と 1608 cm^{-1} に 2 つのピークが現れている。光励起後 50 ps では、わずかな形状の違いがあるものの、すべてのピークが同じ位置に現れていることがわかる。 1599 cm^{-1} に位置する $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属されるピークが光励起後 2 ps の時点だけ現れていることは、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態にはわずかな時間しか分布できない事を示している。また、500 nm で励起した際に光励起後 2 ps において観測されるスペクトルは、400 nm および 500 nm で励起した際の光励起後 50 ps において観測されるスペクトル形状と似ている事がわかる。以上の事実は、光励起後 50 ps が経過した時点では条件に関わらず $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態に緩和したことを示唆している。

図 3.30 から、同じ励起状態を観測しているはずのスペクトルであっても、スペクトル形状がわずかに異なっていることがわかる。このことは、低振動数モードとのカップリングの観点から説明することができる。TR-IR スペクトルに現れる振動ピークは、3.2 節で報告した基準振動モードへの帰属からも明らかなように実際にはいくつかの振動遷移から構成されており、それらは全て非調和性に起因して低振動数モードとカップリングしている。1.3 節で述べたように、光励起直後の余剰エネルギーを持った分子は振動緩和過程を経て準安定状態に緩和するが、その際、励起波長や溶媒などの測定条件の違いに応じて低振動数モードへの振動エネルギーの再分配のされ方が異なる可能性がある。低振動数モードへのエネルギー分配のされ方が異なった結果、低振動数モードがカップリングしている 1600 cm^{-1} 付近のスペクトル形状が変化したのであろう。

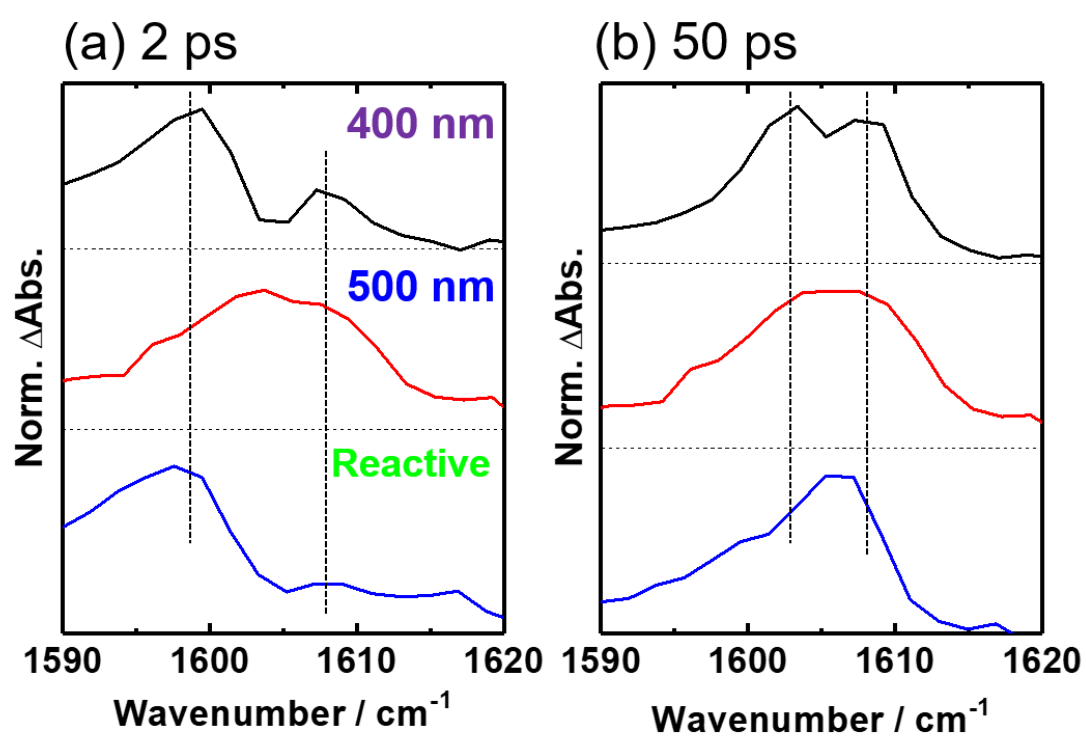


図 3.30: 各条件で測定した TR-IR スペクトルの比較

(a) 光励起後 2 ps (b) 光励起後 50 ps

3.5.8 [Ru(bpy)₃]²⁺ の ³(d-d) 励起状態の量子化学計算

量子化学計算による構造最適化計算では、与えられた初期構造からエネルギーとポテンシャルエネルギー曲面の一次微分係数が小さくなるように構造を徐々に変えていき^{***}、両者の変化量がある一定の閾値を下回った点を最適化構造とする(最急降下法)。そのため、初期構造を変えれば、ポテンシャルエネルギー曲面のローカルミニマムに対応した異なる励起状態が得られる可能性がある。

[Ru(bpy)₃]²⁺ の場合、S₀ 状態の最適化構造を初期構造として T₁ 状態を構造最適化すると、最適化構造として ³MLCT 励起状態が得られる。しかし、S₀ 状態から Ru-N 結合長を伸ばした構造を初期構造とすると、最適化構造として ³(d-d) 励起状態を得ることができた^[83]。図 3.31 に、[Ru(bpy)₃]²⁺ の S₀ 状態の HOMO および ³(d-d) 励起状態の SOMO2 を示す。HOMO は Ru-N 結合に関与しない d 軌道であり、SOMO2 が d₂₂ 軌道から構成される反結合性軌道に対応していることがわかる。基底状態の HOMO は光励起された電子が元々入っていた軌道、励起状態の SOMO2 は光励起された電子が入る軌道に対応するから、計算された状態が確かに ³(d-d) 励起状態である事がわかる。

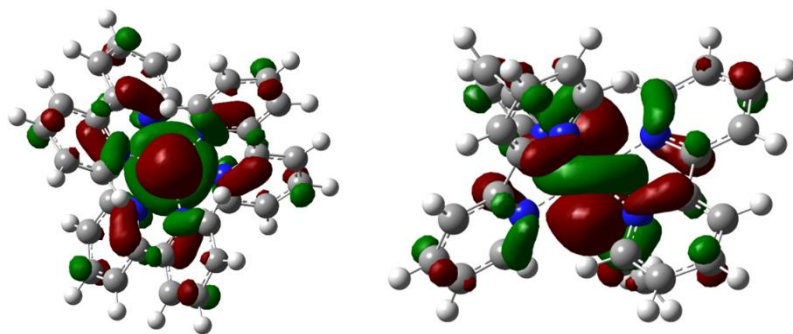
図 3.32 に、S₀ 状態、³MLCT 励起状態および ³(d-d) 励起状態における Ru-N 結合長をまとめた表を示す。³MLCT 励起状態では、基底状態と比較して Ru-N 結合長があまり変化していないことがわかる。しかし、³(d-d) 励起状態では、d₂₂ 軌道から構成される反結合性軌道に電子が分布したことによって、結合長が大きく伸長したことが示唆されている。

図 3.33 に、量子化学計算によって求めた [Ru(bpy)₃]²⁺ の ³MLCT 状態の振動スペクトルと基底状態の振動スペクトルの差、³(d-d) 励起状態の振動スペクトルと基底状態の振動スペクトルの差を示す。両者は、各励起状態の TR-IR スペクトルに対応するスペクトルである。図 3.33(b) は、1600 cm⁻¹ 付近の拡大図である。³(d-d) 励起状態の差スペクトルでは、1600 cm⁻¹ 付近において ³MLCT 励起状態よりも低波数側にピークが位置しており、実測された TR-IR スペクトルにおいて 1599 cm⁻¹ に ³(d-d) 励起状態のピークが現れた事実と合致している事がわかる。以上の事実も、光励起直後に 1599 cm⁻¹ 付近に観測されるピークが ³(d-d) 励起状態に帰属できることを支持するものである。

なお、1600 cm⁻¹ 付近に存在する基準振動モードについては、[Fe(bpy)₃]²⁺ との対比も踏まえて 4.4.4 節において詳しく議論する。

^{***} ポテンシャルエネルギー曲面の極小点、すなわち安定構造ではエネルギーが極小であり、その地点における一次微分係数が 0 となる。

(a) S_0 state HOMO



(b) $^3(d-d)$ state SOMO2

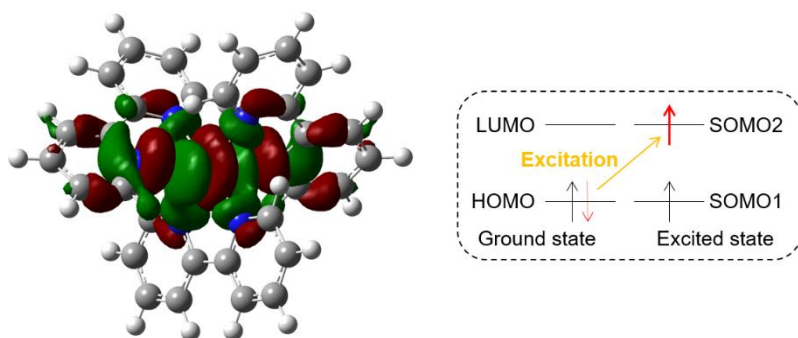
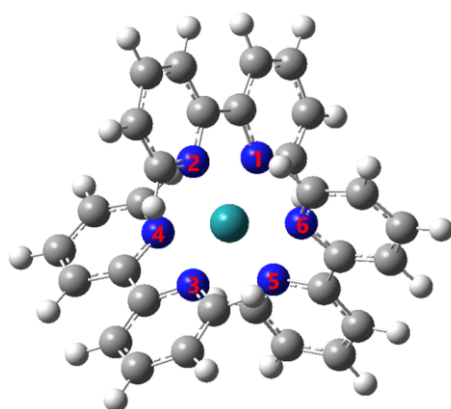


図 3.31: 量子化学計算によって求めた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のフロンティア軌道

(a) S_0 状態の HOMO (b) $^3(d-d)$ 状態の SOMO2



Bond length / Å	S_0	$^3\text{MLCT}$	$^3(d-d)$
Ru-N1	2.07	2.07	2.14
Ru-N2	2.07	2.10	2.14
Ru-N3	2.08	2.07	2.08
Ru-N4	2.07	2.10	2.45
Ru-N5	2.08	2.04	2.08
Ru-N6	2.07	2.04	2.45

図 3.32: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の各電子状態の最適化構造における Ru-N 結合距離の比較

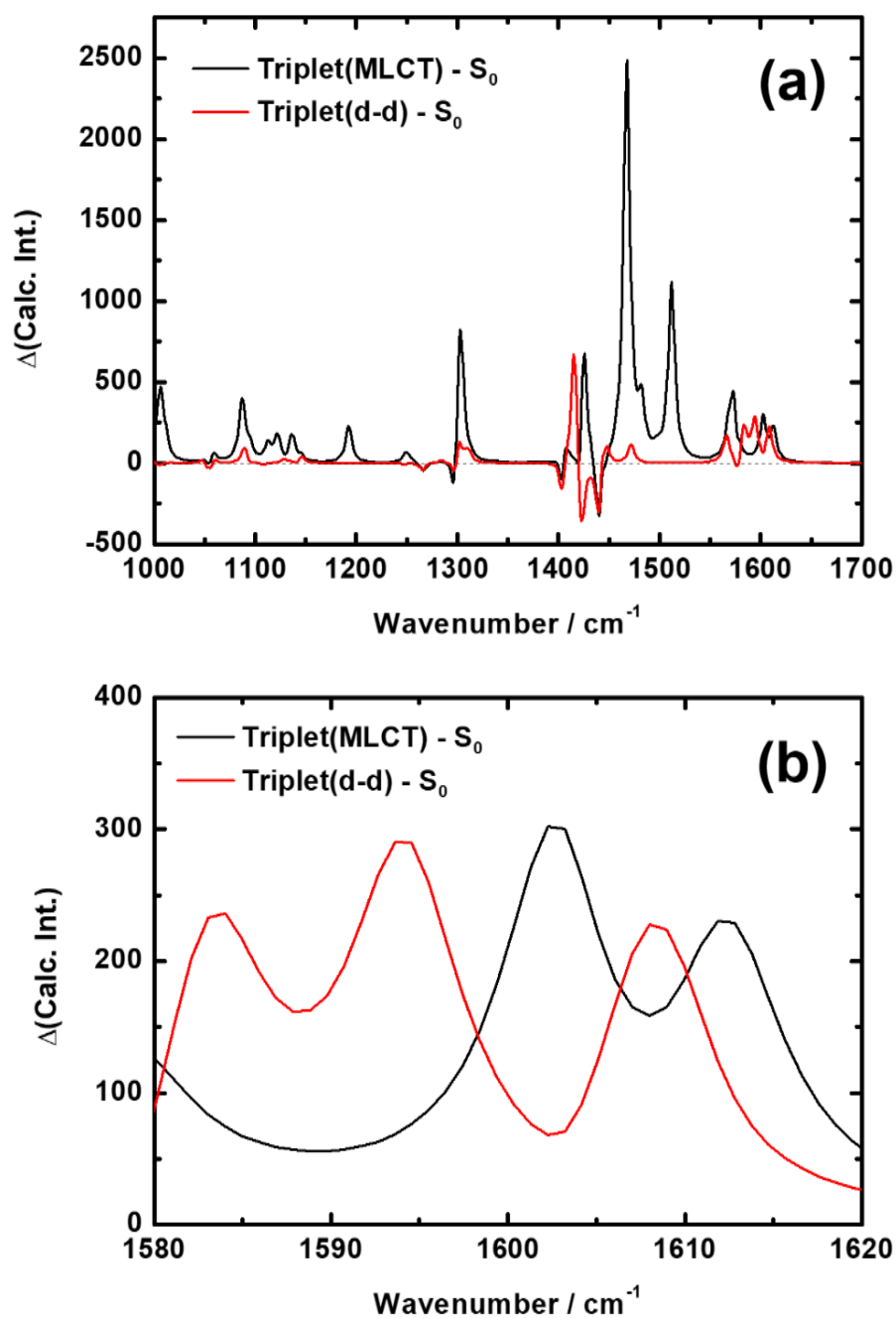


図 3.33: (a) 量子化学計算によって求めた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態および $^3(\text{d-d})$ 励起状態の振動スペクトルと基底状態の振動スペクトルの差 (b) 1600 cm^{-1} 付近の拡大図

3.6 まとめ

本研究では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の準安定な $^3\text{MLCT}$ 励起状態におけるTR-IR スペクトルと基準振動モードへの帰属に関する知見を基にして、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のTR-IR スペクトルの詳細な時間発展を測定した。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ のMeCN溶液を400 nmのポンプ光で励起した場合、光励起直後は 1599 cm^{-1} 付近に位置する振動ピークだけが約23 psの時定数で高波数シフトを示した。振動ピークの高波数シフトは一般に振動緩和過程に帰属される。しかし、ごく近傍に存在するピークが波数シフトを示さないことや、光励起後50 ps以降は $^3\text{MLCT}$ 励起状態の発光寿命と同等の時定数でピークが減衰した事を踏まえると、 1599 cm^{-1} に位置するピークが示す高波数シフトの起源が振動緩和であるとは考えにくい。そこで、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態以外に 1599 cm^{-1} にピークを有する別の励起状態にも分布しているという仮説を立て、様々な条件でTR-IR測定を行うことによって別の励起状態の性質を調べた。溶媒や配位子を変えても同様の時間発展が観測されたが、励起波長を500 nmに変えると 1599 cm^{-1} に位置するピークが観測されなくなった。また、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態から配位子交換反応が進行しやすい条件である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液のTR-IRスペクトルでは、光励起直後に 1599 cm^{-1} 付近に出現したピークが約20 psで消失した。以上の事実は、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態だけでなく $^3(\text{d-d})$ 励起状態も生成しており、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態がポテンシャル障壁のトンネリングによって $^3\text{MLCT}$ 励起状態へ約20 ps程度かけて緩和し、その結果として高波数シフトと吸収強度の増大が起こったことを強く示唆している。図 3.34 および図 3.35 に、本研究を踏まえた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起状態ダイナミクスをまとめる。

図 3.34 は、400 nmの光で励起した場合の光励起状態ダイナミクスの概略図である。400 nmの光は基底状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態へ到達するのに十分なエネルギーを有しているため、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態のみならず $^3(\text{d-d})$ 励起状態へも分布することができる。また、赤外吸収の選択則の関係上、時間分解赤外分光でも観測することができなかった隠れた励起状態(Dark states)へ分布している可能性も否定することはできない。 $^3\text{MLCT}$ 励起状態へ分布した場合、1 ps 以内の素早い振動緩和によって $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態へ至る。 $^3(\text{d-d})$ 励起状態へ分布した場合、素早い振動緩和によって $^3(\text{d-d})$ 励起状態の最安定状態へ至り、エネルギー障壁のトンネリングによって約20 ps程度の時定数で $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態へ至る。TR-IR スペクトルおよび過渡吸収スペクトルにおいて観測された、1 ps 以内に完結する素早い変化が、項間交差直後に各励起状態の最安定状態へ緩和する過程に対応する。また、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態やDark statesが $^3\text{MLCT}$ 励起状態へ緩和するのに伴って、約20 psの時定数で高波数シフトと吸収強度の増大が起こる。配位子交換反応が進行する条件である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液では、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態から $^3\text{MLCT}$ 励起状態へのトンネリングと平行して、配位子交換反応が起こる。

図 3.35 は、500 nm の光で励起した場合の光励起状態ダイナミクスの概略図である。500 nm の光は基底状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態へ到達できるだけのエネルギーを有していないため、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した後は $^3\text{MLCT}$ 励起状態にだけ分布することができる。項間交差した後は、余剰エネルギーが少ないため緩和過程があまり起こらず、TR-IR スペクトル形状はほとんど変化しない。

本研究は、ルテニウムポリピリジル錯体において準安定ではない短寿命の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測に成功した初めての例である。第 4 章では、本章で得た $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態とその TR-IR スペクトルに関する知見をさらに深めるため、類似物質である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR 測定を行った結果を報告する。

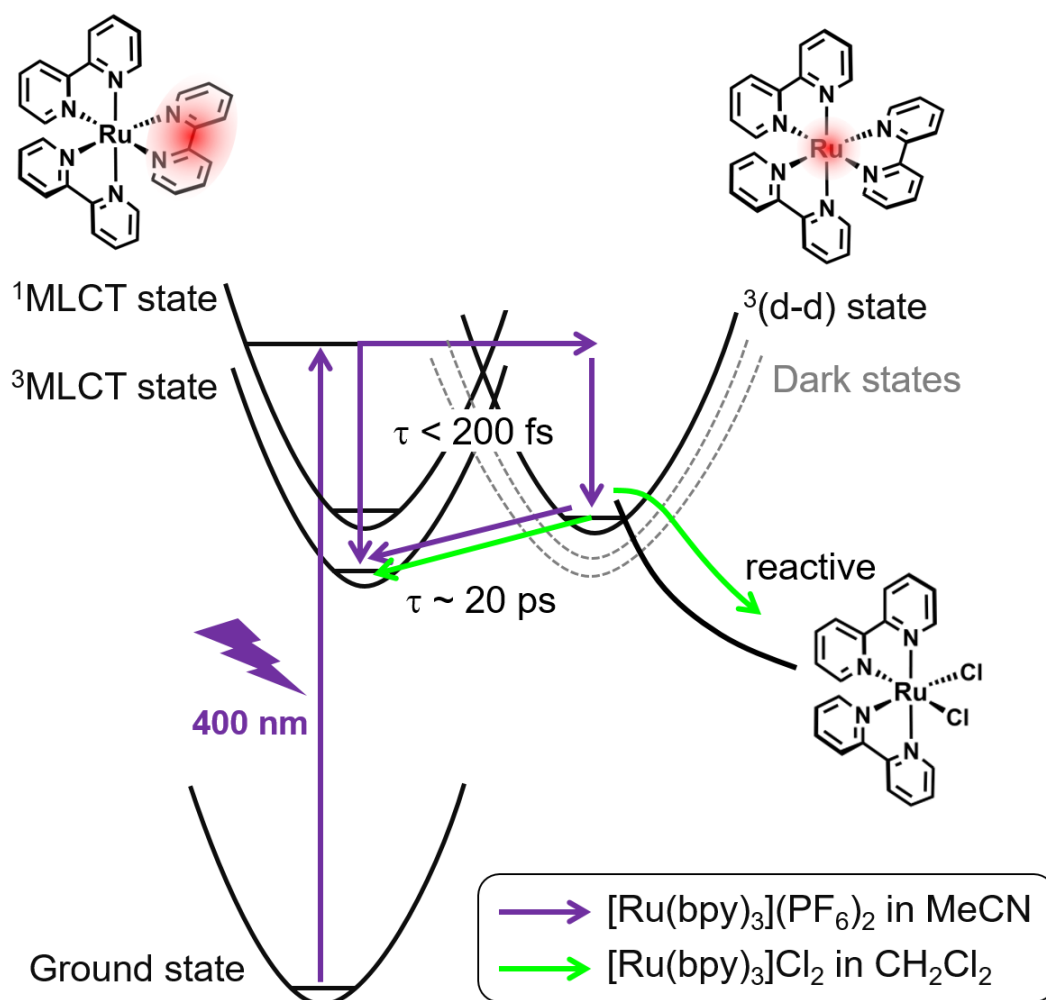


図 3.34: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 400 nm の光で励起した場合の光励起状態ダイナミクス
 紫色の矢印: 光反応が進行しない条件($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液)のダイナミクス
 緑色の矢印: 光反応が進行する条件($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の CH_2Cl_2 溶液)のダイナミクス

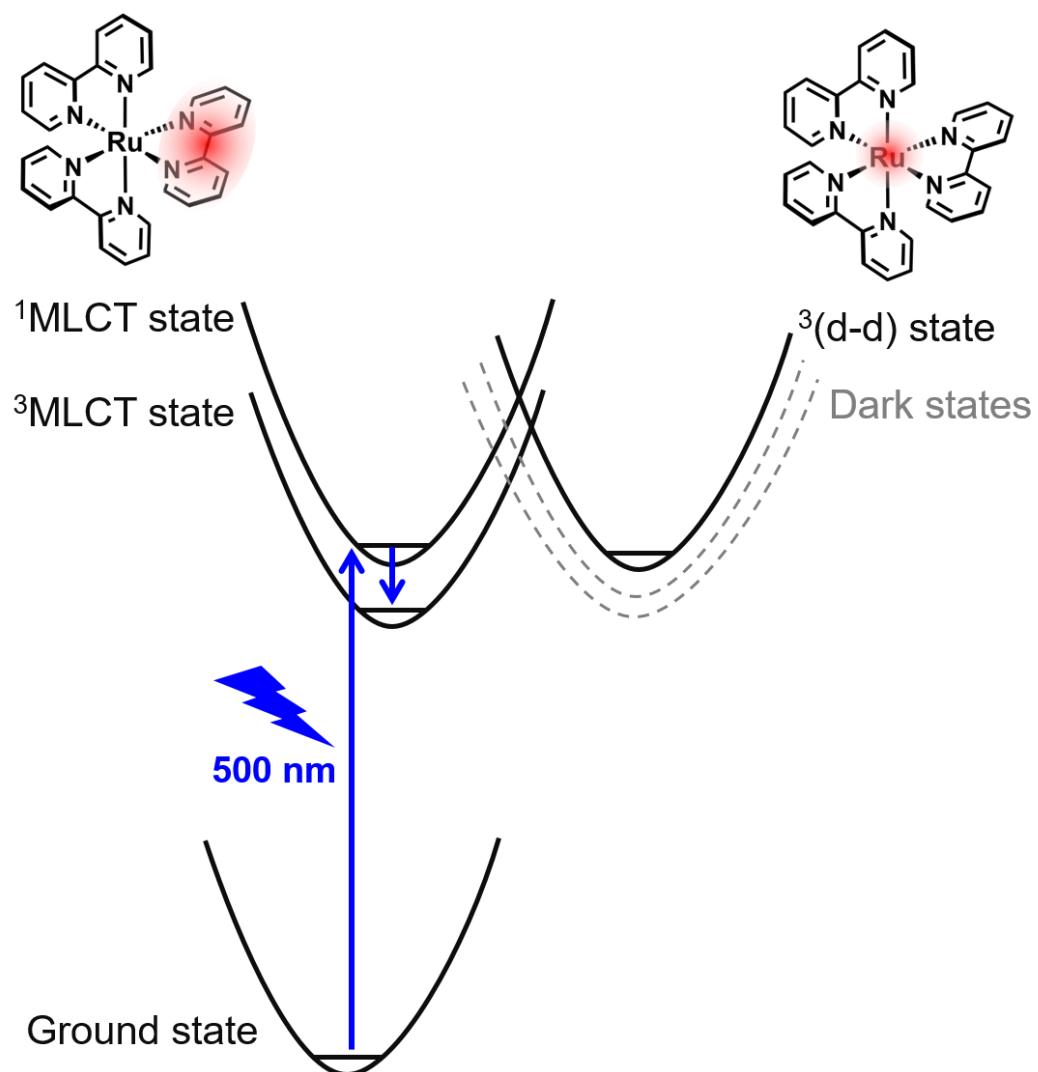


図 3.35: [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ を 500 nm の光で励起した場合の光励起状態ダイナミクス

第4章 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の時間分解赤外分光

第3章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のTR-IR スペクトルにおいて光励起直後に 1599 cm^{-1} 付近に存在するピークが $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属できることを明らかにした。本章では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の類似物質であり、最低励起状態が $^5(\text{d-d})$ 励起状態(高スピン状態)の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR 測定に関する研究結果を報告する。なお、本研究で使用した試料の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ は Sigma-Aldrich 社製であり、さらなる精製等は行わずに使用した。

4.1 鉄錯体のスピントロニクスオーバー転移について

鉄錯体は 3d 軌道を使用して配位子と結合するため、d 軌道の分裂幅が比較的小さい。そのため、d 電子を 6 つ有する 2 価の鉄錯体では、 t_{2g} 軌道に電子が分布することによる安定化と同じ軌道に電子が 2 つ入る事によるクーロン反発が競合し、配位子の種類に応じて図 4.1 に示した 2 種類の電子配置が生じることが知られている。図 4.1(a)に示した電子状態は全スピン量子数が $S=0$ であり、低スピン状態と呼ばれている。また、図 4.1(b)で示した電子状態は全スピン量子数が $S=2$ の 5 重項状態であり、高スピン状態と呼ばれている。このような異なるスピン状態は、熱や圧力、光などの外場によって相互に変換することが可能であり、スピントロニクスオーバー転移と呼ばれている。鉄錯体が光によってスピントロニクスオーバー転移を起こす特長を活かし、光磁性材料への応用が期待されている^[90-95]。

4.2 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起状態ダイナミクスの先行研究について

2 価の鉄錯体の光によるスピントロニクスオーバー転移のダイナミクスは、過渡吸収分光や発光アップコンバージョン法^[34, 96-97]、時間分解ラマン分光^[98]、時間分解赤外分光^[99]、時間分解 X 線分光^[74, 100-103]などによって詳細に調べられている。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ について、報告されている光励起状態ダイナミクスを図 4.2 にまとめる。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の基底状態は低スピン状態である。d-d 遷移は禁制であるため直接励起によって高スピン状態に分布する確率は低いが、可視域に存在する MLCT 吸収帯を励起すると数 100 fs の時間スケールで項間交差が起こり、最低励起状態である高スピン状態へ分布する。Zhang^[102]らは、X 線自由電子レーザーを用いた時間分解 X 線発光分光によって鉄の電子状態を直接観測し、 $150 \pm 50\text{ fs}$ の時定数で 3 重項の中間スピン状態に至り、その後 $70 \pm 30\text{ fs}$ 程度の時間で高スピン状態に至ると報告している。一方、Auböck らは過渡吸収分光^[97]により、50 fs 以内に高スピン状態に至ると報告している。いずれにせよ、数 100 fs 以内に高スピン状態に至る事は確かであろう。高スピン状態はトンネリングによってポテンシャル障壁を越え、基底状態である低スピン状態へと緩和する。室温における高スピン状態の寿命は約 650 ps である。

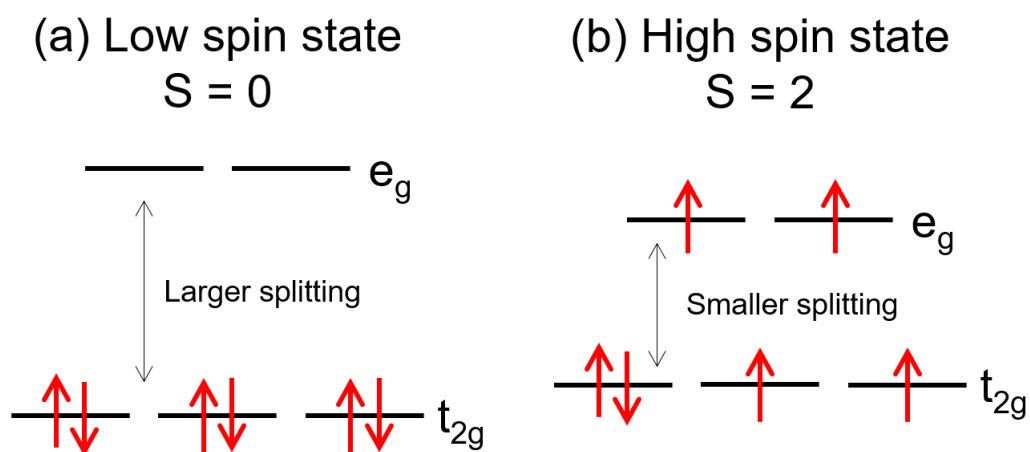


図 4.1: 2 価の鉄錯体の(a)低スピン状態と(b)高スピン状態

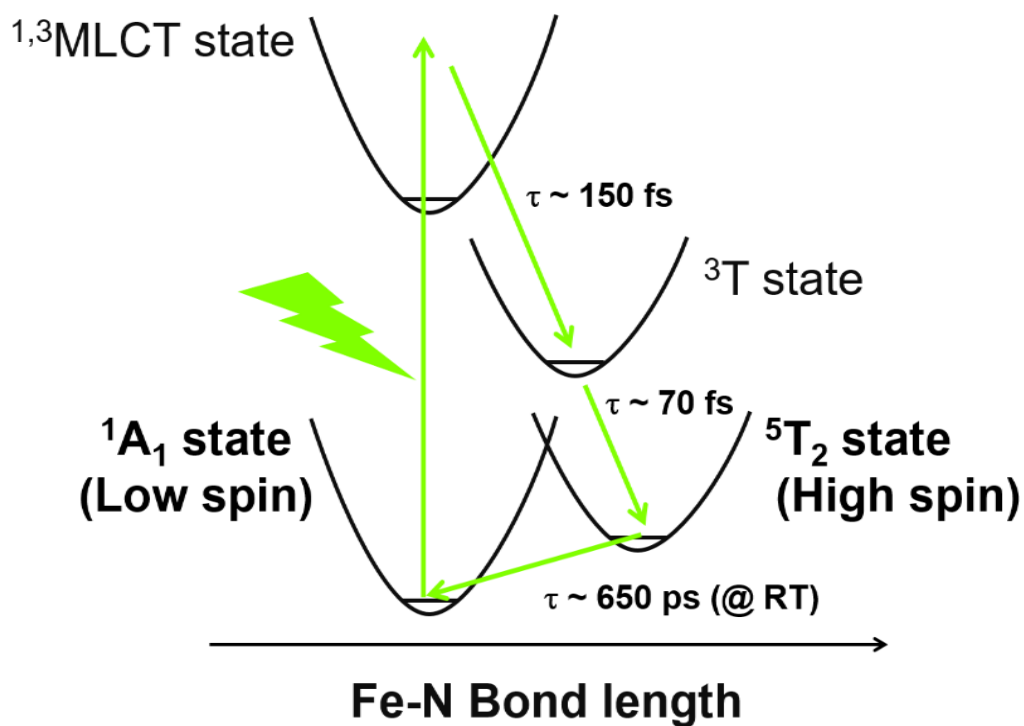


図 4.2: これまでに報告されている $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ の光励起状態ダイナミクス

4.3 研究目的

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の最低励起状態である高スピン状態($^5(\text{d-d})$ 励起状態)は室温において約 650 ps の寿命を有するため、詳細な TR-IR 測定を行う事が可能であり、第 3 章で得た $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態とその TR-IR スペクトルに関する知見をさらに深めることができると期待される。また、鉄錯体は様々な光磁性材料へ応用できるため、その基礎的な光励起状態ダイナミクスに興味を持たれる。その上、近年ではルテニウムやレニウムなどの希少金属を使わない光機能性物質の開発にも注目が集まっており、そのためにも鉄錯体の基礎的な光励起状態ダイナミクスの理解が求められる^[78-79]。

以上のような目的から、本研究では $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の詳細な TR-IR 測定を行った。まずは高スピン状態の最安定状態への緩和が完了していると考えられる光励起後 50 ps において $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の詳細な TR-IR スペクトル測定を行い、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルとの比較を行った。その上で、量子化学計算との比較に基づいて基底状態および高スピン状態における振動スペクトルの基準振動モードへの帰属を行い、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モードの性質について検討を行った。最後に、光励起直後の TR-IR スペクトルの時間発展を測定し、高スピン状態に至るダイナミクスの検討も行った。

4.4 結果と考察

4.4.1 基底状態のスペクトル

図 4.3 に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す。400 – 600 nm に現れている比較的強い吸収帯は MLCT 吸収帯であり、その短波長側には強い π - π^* 吸収帯が存在する。ピコ秒の時間領域の TR-IR 測定では、吸収極大に対応した 520 nm のポンプ光を使用した。また、ナノ秒の時間領域の TR-IR 測定では、Nd:YVO₄レーザーの 2 倍波である 532 nm のポンプ光を使用した。

図 4.4 に、KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトルを示す。両者が同じ配位子から構成されている事に起因して、ほぼ同じスペクトル形状を示していることがわかる。このことは、基底状態では配位子の電荷分布や構造がほぼ同じである事を意味している。

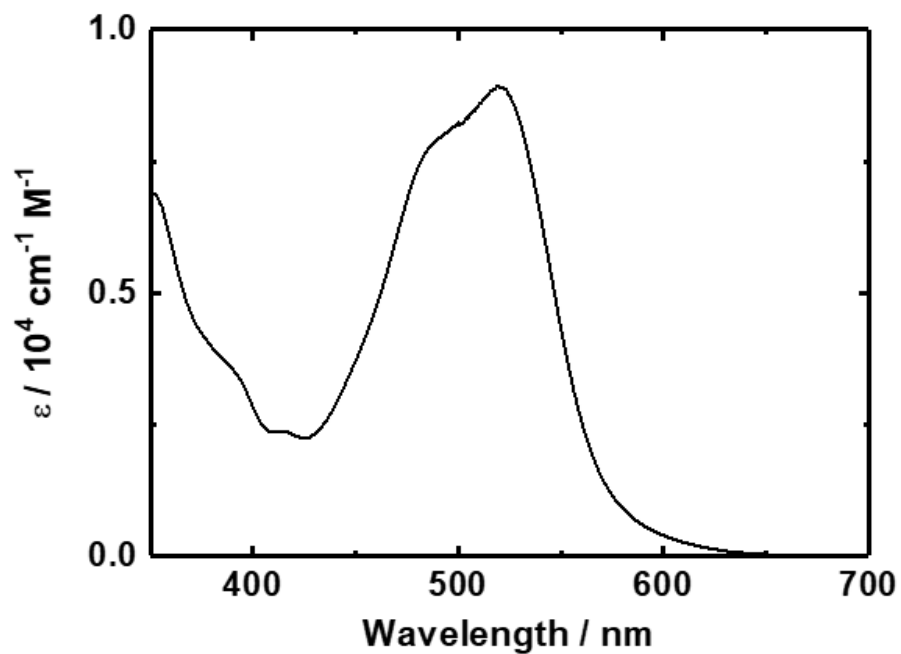


図 4.3: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の MeCN 溶液の UV-VIS スペクトル

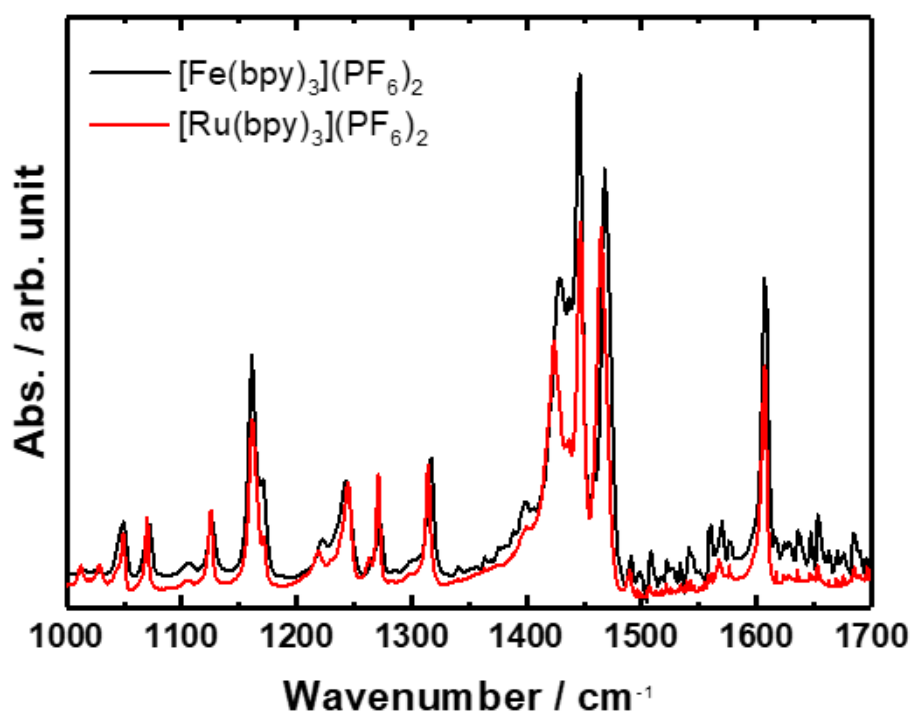


図 4.4: KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトル

4.4.2 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 50 ps における TR-IR 測定

図 4.5(a)に、高スピン状態の最安定状態への緩和が完了していると考えられる光励起後 50 ps における $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の TR-IR スペクトルを示す。なお、図 4.5(a)では比較しやすくするため $1050 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ の領域における吸収強度を 4 倍にして描画してある。図 4.5(b)に、KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトルを示す。MeCN 溶液と KBr ペレットという測定環境の違いに起因したわずかな波数のズレが存在するものの、TR-IR スペクトルのブリーチ(光励起によって消失した基底状態の吸収)と FT-IR スペクトルのピークがほぼ同じ波数に現れていることがわかる。

図 4.6 に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 50 ps における TR-IR スペクトルと、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトルの比較を示す。図 4.4 に示した基底状態の FT-IR スペクトルの比較とは異なり、励起状態ではスペクトル形状が大きく異なっていることがわかる。このことは、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 50 ps は高スピン状態であるが、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後 500 ps は性質の異なる $^3\text{MLCT}$ 励起状態であることを明瞭に示している。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルでは、 $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域では吸収強度が比較的小さいが、 1600 cm^{-1} 付近にのみ強い吸収強度を有するピークが存在していることがわかる。また、 1600 cm^{-1} 付近のピークについて、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態のピークが $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態のピークよりも低波数側に現れているが、このことは $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ において $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属されるピークが $^3\text{MLCT}$ 励起状態のピークよりも低波数側の 1599 cm^{-1} に現れた事実と対応している。以上の事実は、 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型錯体において $1000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ の領域は配位子の変化を鋭敏に反映するが、 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークだけが特に中心金属の電子状態を鋭敏に反映できる事を強く示唆している。

続いて、量子化学計算の結果と比較することで、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の FT-IR スペクトルおよび TR-IR スペクトルの基準振動モードへの帰属を行った結果を 4.4.3 節において述べる。その上で、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ も含めた 1600 cm^{-1} 付近の基準振動モードの性質について 4.4.4 節において議論する。

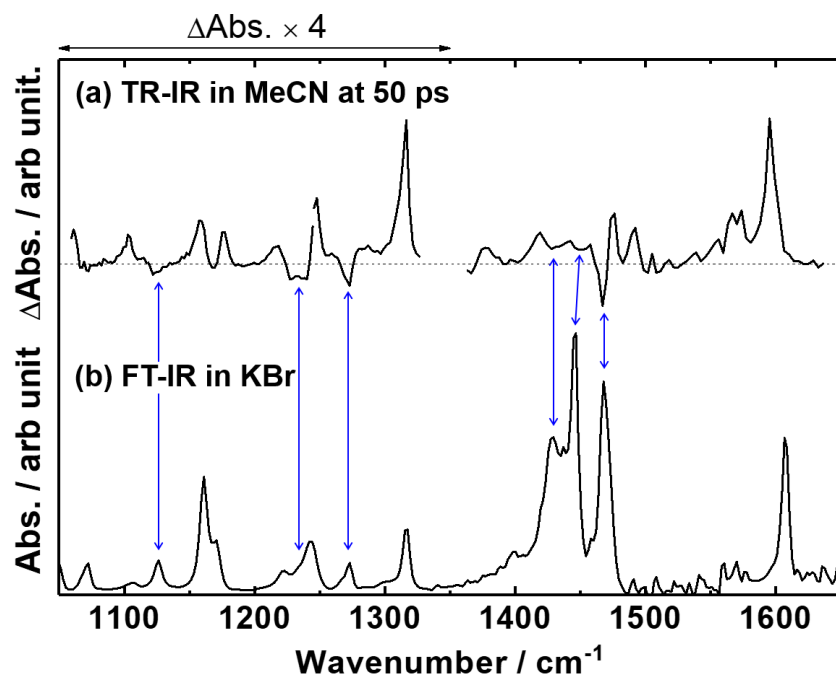


図 4.5: (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 50 ps における TR-IR スペクトル (520 nm 励起) (b) KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトル

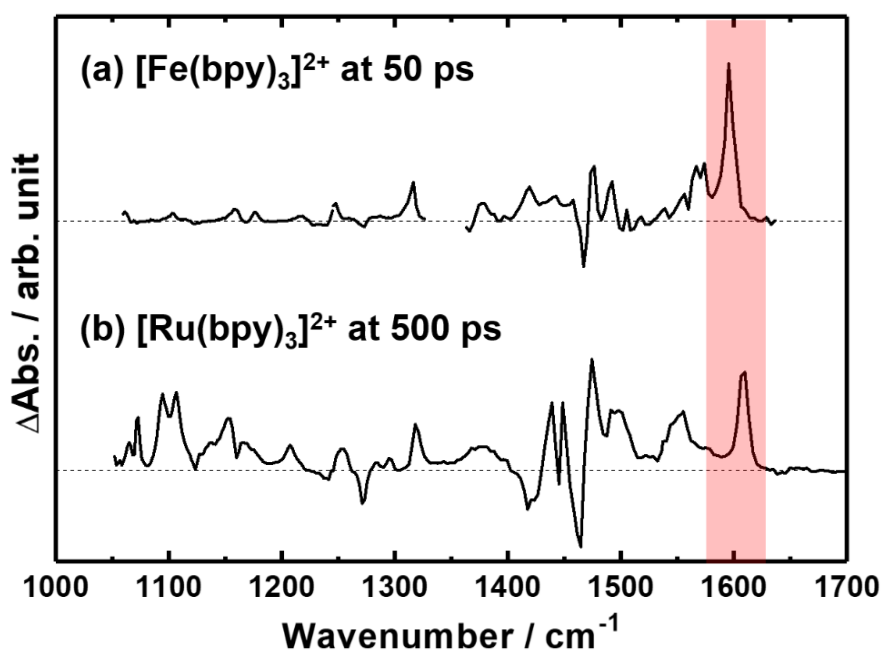


図 4.6: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの比較

- (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 50 ps における TR-IR スペクトル (520 nm 励起)
 (b) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 500 ps における TR-IR スペクトル (400 nm 励起)

4.4.3 量子化学計算によるスペクトルの基準振動モードへの帰属

図 4.7 に、KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトルと、量子化学計算によって求めた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の基底状態の振動スペクトルの比較を示す。なお、図 4.7(b) に示したスペクトルは計算された振動遷移に対して半値幅 10 cm^{-1} のガウス関数型の広がりを仮定して求めた。量子化学計算によって求めた振動スペクトルと FT-IR スペクトルが良い一致を示しており、基底状態の量子化学計算が現実の分子を再現できていることがわかる。図 4.8 に、図 4.7 に示したスペクトルの対応から求めた、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトルにおいて観測された代表的な振動ピークに帰属できる基準振動モードの概略図を示す。

図 4.9 に、計算された $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 5 重項状態のスピン密度^{†††}を示す。スピン密度は中心金属に局在しており、確かに高スピン状態を計算できていることがわかる。図 4.10 に、5 重項状態の振動スペクトルから基底状態の振動スペクトルを引くことによって求めた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 5 重項状態の TR-IR スペクトルのシミュレーション結果と、TR-IR スペクトルの比較を示す。また、図 4.11 は量子化学計算によって求めた 5 重項状態の振動スペクトルと、TR-IR スペクトルの比較である。なお、5 重項状態の計算結果についても、計算された振動遷移に対して半値幅 10 cm^{-1} のガウス関数型の広がりを仮定することによってスペクトルを求めている。図 4.11 では比較しやすくするために TR-IR スペクトルの $1050 - 1350\text{ cm}^{-1}$ の領域における吸収強度を 4 倍にして描画している。図 4.10 および図 4.11 から、量子化学計算結果が強度比を含めて実験を良く再現できており、計算結果が現実の分子を再現できていることがわかる。図 4.12 に、図 4.11 に示したスペクトルの対応から求めた、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルにおいて観測された代表的なピークに帰属できる基準振動モードの概略図を示す。

^{†††} α スピンの電子密度と β スピンの電子密度の差

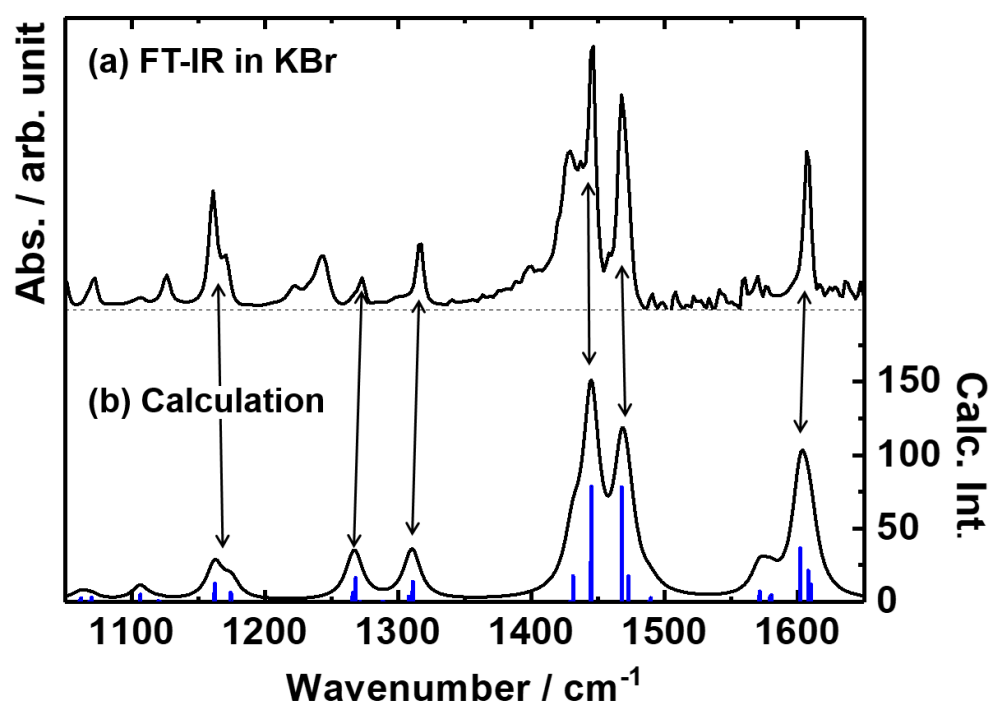


図 4.7: (a) KBr ペレットを作成することによって測定した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の FT-IR スペクトル
 (b) 量子化学計算によって求めた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の基底状態の振動スペクトル

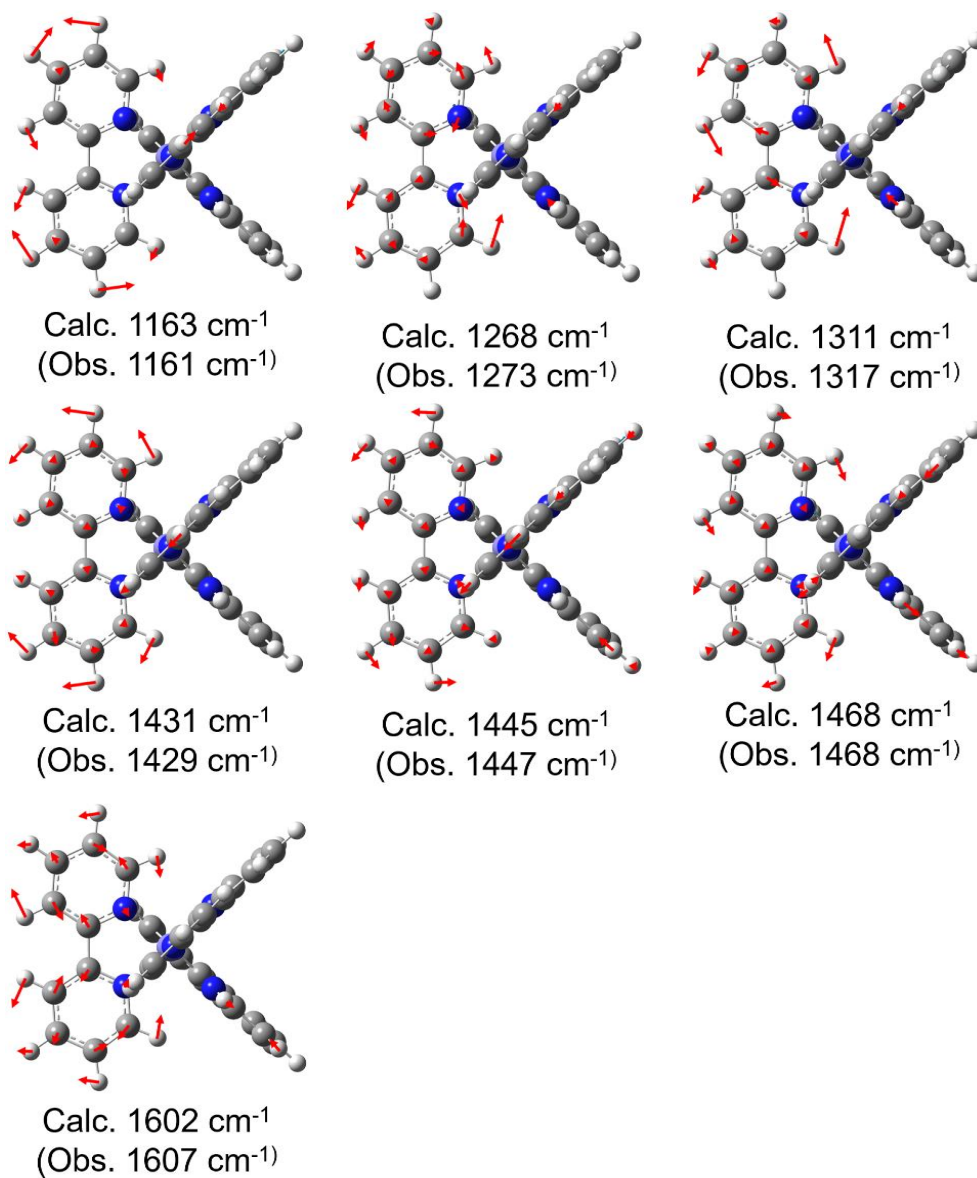


図 4.8: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の FT-IR スペクトルにおいて観測されている代表的な振動ピークに帰属される基準振動モード

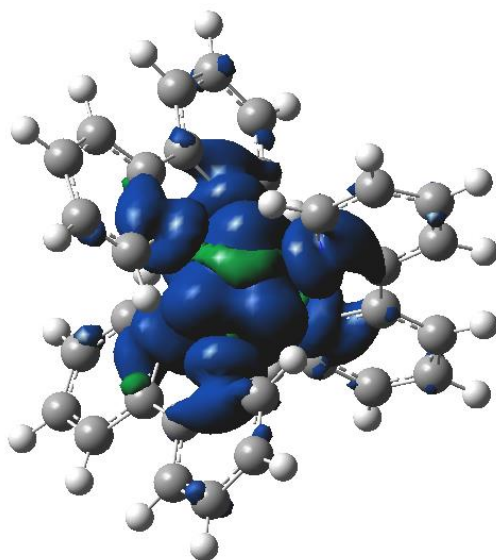


図 4.9: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 5 重項状態の最適化構造におけるスピン密度

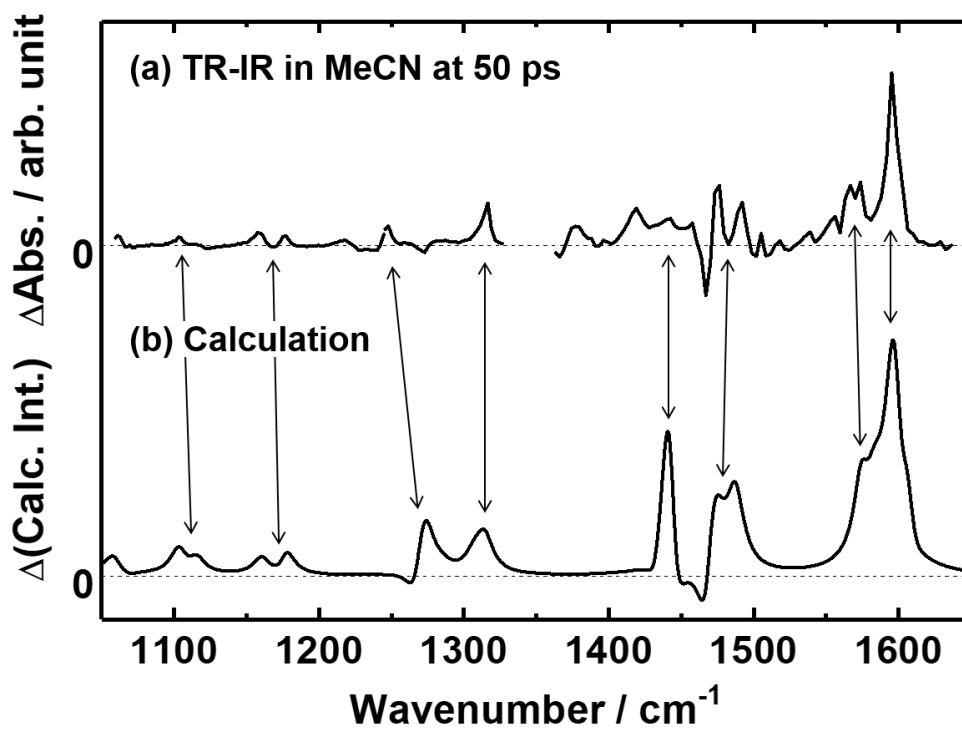


図 4.10: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルと量子化学計算の比較

(a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 50 ps における TR-IR スペクトル (520 nm 励起)

(b) 量子化学計算により求めた TR-IR スペクトルのシミュレーション結果

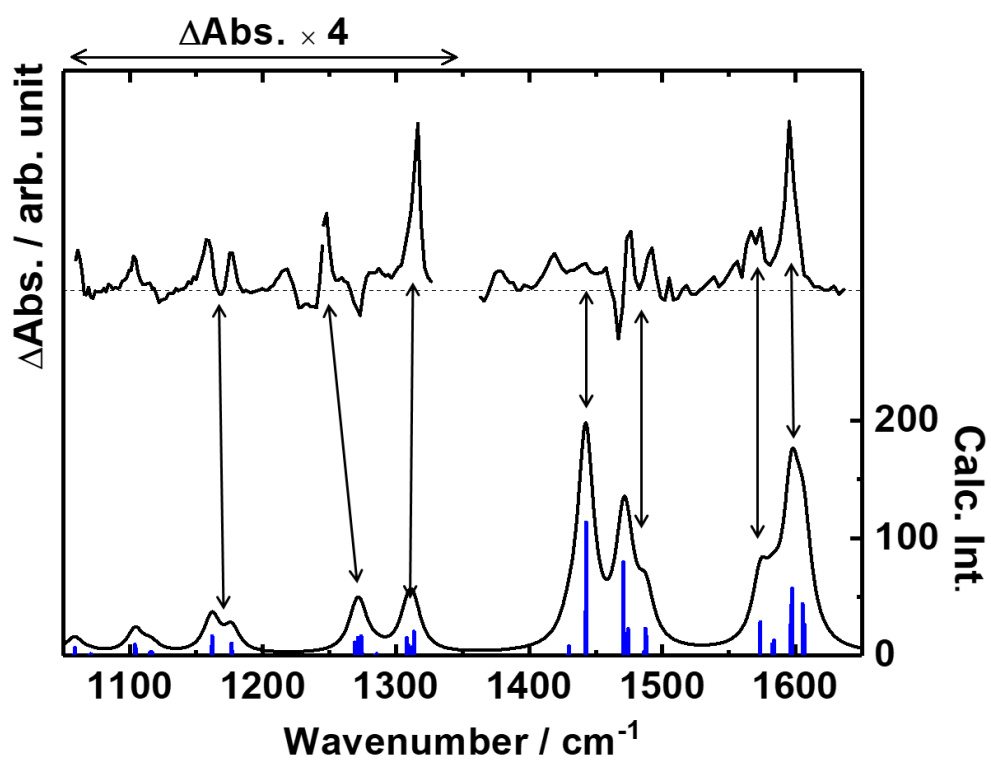


図 4.11: (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の光励起後 50 ps における TR-IR スペクトル
 (b) 量子化学計算により求めた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 5 重項状態の振動スペクトル

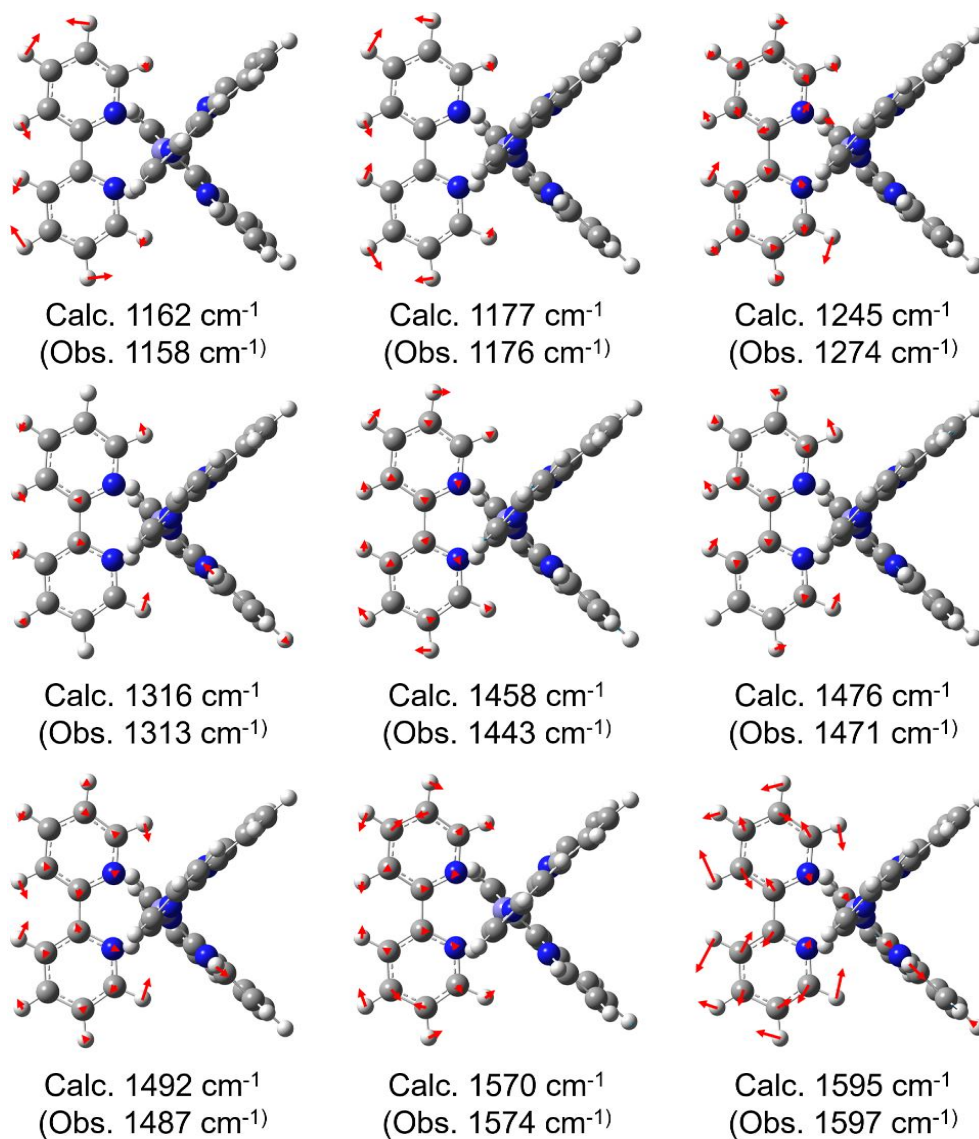


図 4.12: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルにおいて観測されている代表的な振動ピークに帰属される基準振動モード

4.4.4 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ において 1600 cm^{-1} 付近に存在する

基準振動モードに関する考察

第3章および4.4.2節で報告した結果から、 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型錯体において 1600 cm^{-1} 付近に位置する振動ピークが特に中心金属の状態変化を鋭敏に反映することが明らかになった。本節では、量子化学計算の結果を基にその起源について考察する。

図4.13から図4.15に、各錯体の量子化学計算結果において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モードの概略図を示す。図4.13は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態、図4.14は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態、図4.15は $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の基準振動モードである。なお、図4.13に示した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の基準振動モードは、電荷が局在化しない側のbpy配位子に帰属される基準振動モードである。これらの基準振動モードは、全てbpy配位子のC=CおよびC=Nの伸縮振動から構成される基準振動モードであることが見て取れる。

これらの振動モードは多重結合の伸縮振動モードであるため、bpy配位子の π^* 軌道の電荷分布変化に強く影響を受けると考えられる^[104]。そのため、中心金属の価数変化のみならず中心金属の状態変化に伴う配位子のわずかな電荷分布変化も鋭敏に感知し、d-d励起状態のTR-IRスペクトルにおいて比較的大きな吸収強度を有したと考えられる。

また、これらの基準振動モードではC=CおよびC=Nの伸縮振動に付随して、中心金属Mと配位子のNの間の結合もわずかながら伸縮振動していることが見て取れる。3.3.1節で述べた通り、d-d励起状態では中心金属と配位子間の結合長が伸張する。そのため、これらの基準振動モードは中心金属-配位子間の結合距離変化を鋭敏に感知し、d-d励起状態のTR-IRスペクトルにおいて比較的大きな吸収強度を有したと考えられる。

以上の考察を踏まえると、 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型錯体のみならず様々なポリピリジル配位子を有する錯体において、同様のC=CおよびC=N伸縮とそれに付随したM-N伸縮振動から構成される基準振動モードが中心金属の中心金属を特に鋭敏に反映することができ、d-d励起状態のマーカーバンドとして働くことが期待される。

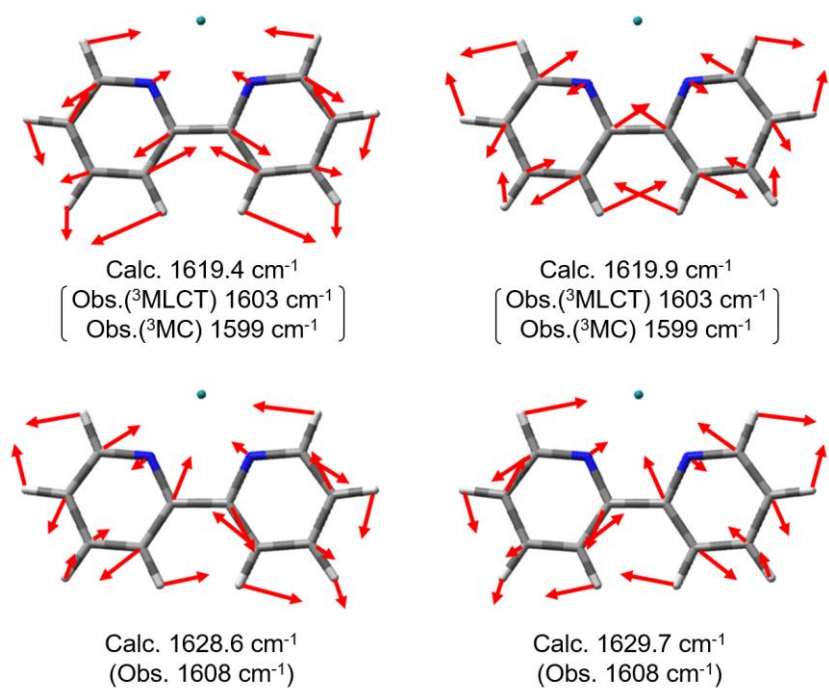


図 4.13: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モード

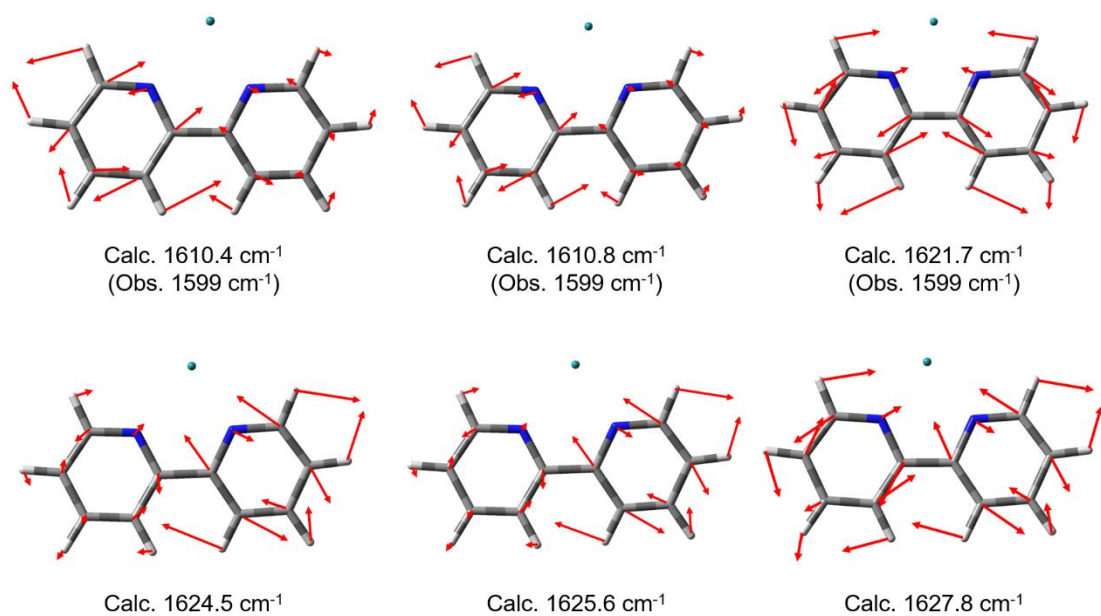


図 4.14: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モード

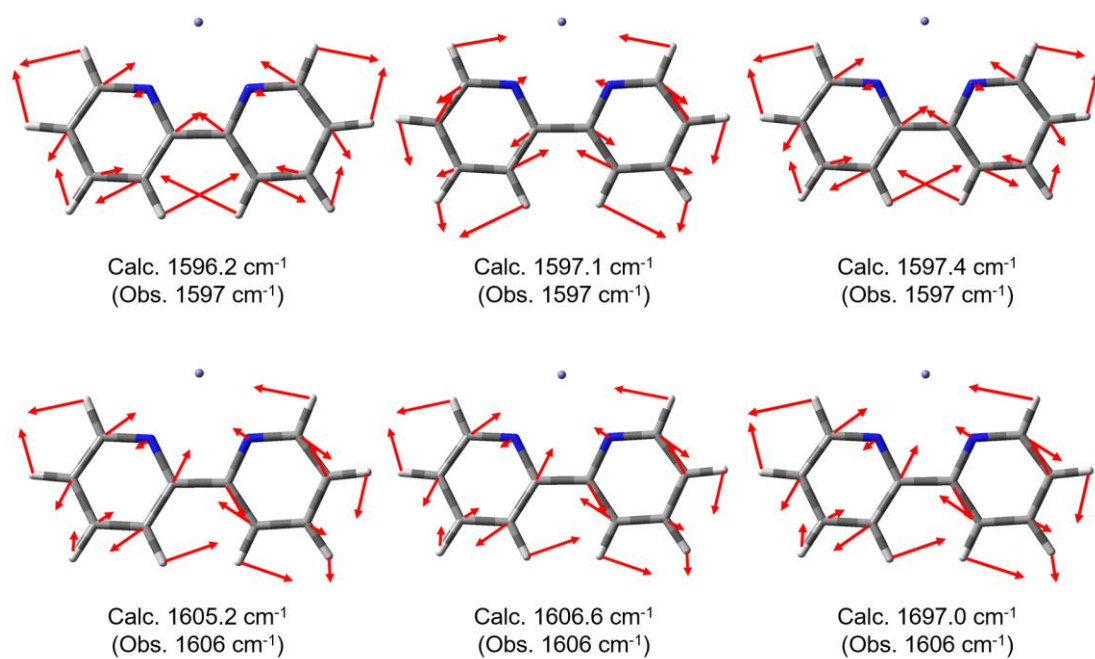


図 4.15: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^5(\text{d-d})$ 励起状態において 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モード

4.4.5 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの時間発展

続いて、高スピン状態に至る緩和過程を検討するため、光励起直後の時間領域における TR-IR スペクトルの時間発展を測定した。図 4.16(a)に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 520 nm のポンプ光で励起した際の 1580 - 1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展を示す。図 4.16(b)は、その等高線プロットである。図 3.19 に示した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 1600 cm^{-1} 付近の TR-IR スペクトルと同様、低波数側の 1597 cm^{-1} に位置する振動ピークが高波数シフトを示していることが見て取れる。また、それに伴って高波数側の 1606 cm^{-1} に新たな振動ピークが出現していることもわかる。図 4.17(a)にそれぞれの振動ピークの吸収強度の時間発展を、図 4.17(b)に 2 ps の値を基準とした低波数側のピークの中心波数の時間発展を示す。なお、図 4.17 では低波数側のピークを赤丸(○)で、高波数側のピークを黒三角(△)で示している。吸収強度と中心波数の時間発展を指数関数によってフィッティングしたところ、低波数側のピークの吸収強度の増加の時定数を 16.4 ± 0.4 ps と求めることができた。また、高波数側のピークの吸収強度増加の時定数を 18.0 ± 0.2 ps、低波数側のピークの吸収強度増加の時定数を 12.4 ± 0.4 ps と求めることができた。図 4.17 に示した実線はフィッティング解析結果である。

図 4.18(a)に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 520 nm のポンプ光で励起した際の 1270 - 1325 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展を示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルと同様、1315 cm^{-1} に存在するピークが中心波数を変えずに吸収強度が増大していることが見て取れる。図 4.18(b)に示した 1315 cm^{-1} における吸収強度の時間依存性を指数関数によってフィッティングすることにより、吸収強度増大の時定数を 5.5 ± 1.7 ps と求めることができた。図 4.18(b)に示した実線はフィッティング解析結果である。

図 4.19(a)に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 532 nm のポンプ光で励起した際のナノ秒の時間領域における時間発展を示す。ナノ秒の時間領域では、スペクトル形状を変えずに減衰していることが見て取れる。図 4.19(b)は、1602 cm^{-1} の吸収強度の時間発展である。吸収強度の時間発展をガウス関数をたたみ込んだ指数関数でフィッティングしたところ、減衰の時定数を 1.36 ± 0.04 ns と求めることができた。図 4.19(b)に示した実線はフィッティング解析結果である。この時定数は、室温における高スピン状態の寿命である 650 ps と同様のオーダーであり、高スピン状態から低スピン状態への緩和を反映していると考えられる。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同様、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルにも高波数シフトを示す振動ピークと示さない振動ピークが存在しており、第 3 章の結果を踏まえると、項間交差直後に高スピン状態だけではなく中間状態が生成している可能性が示唆される。量子化学計算による研究例^[105]を踏まえると、中間状態として考えられる電子状態としては ^5E 状態が挙げられるが、現時点では定かではない。

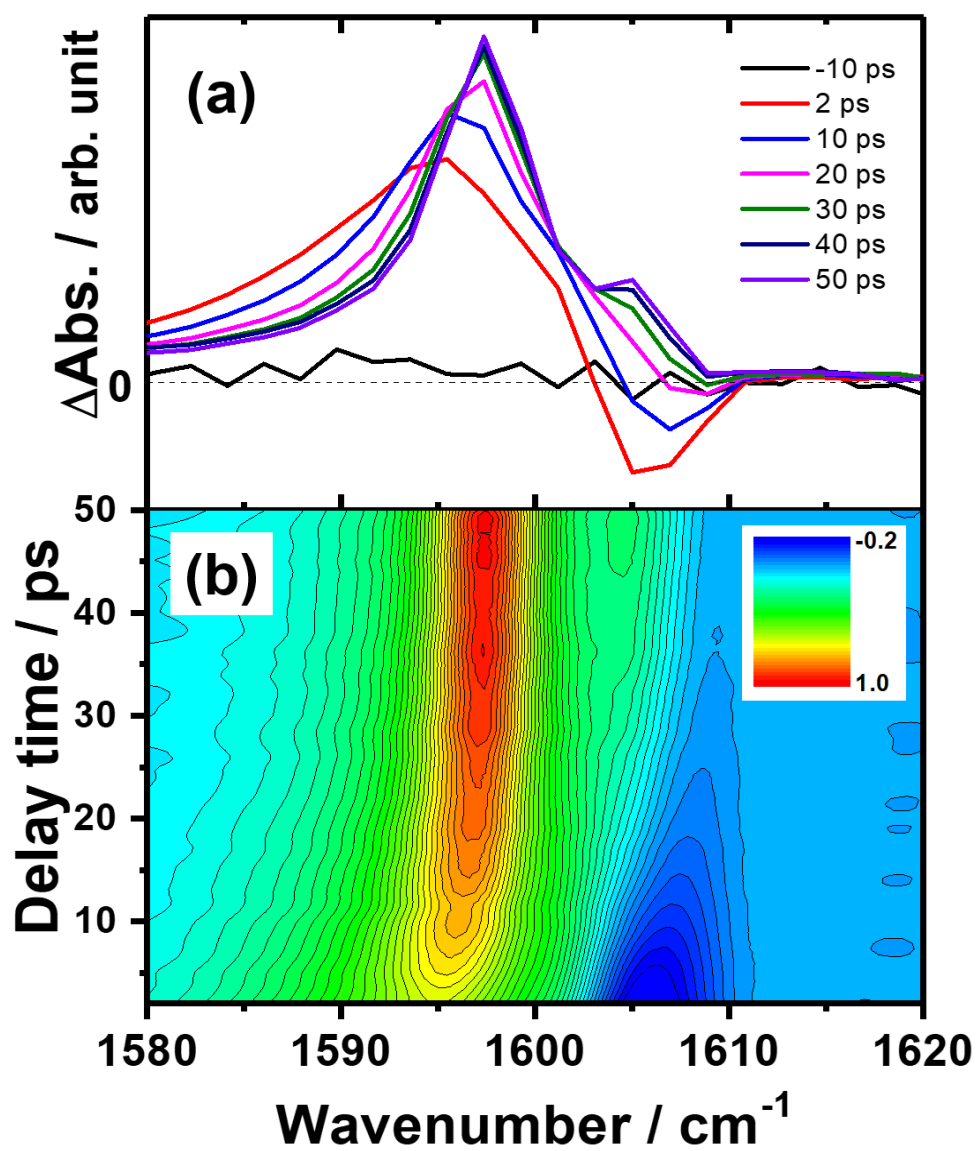


図 4.16: (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の 1580 -1620 cm^{-1} における TR-IR スペクトルの時間発展 (520 nm 励起) (b) 等高線プロット

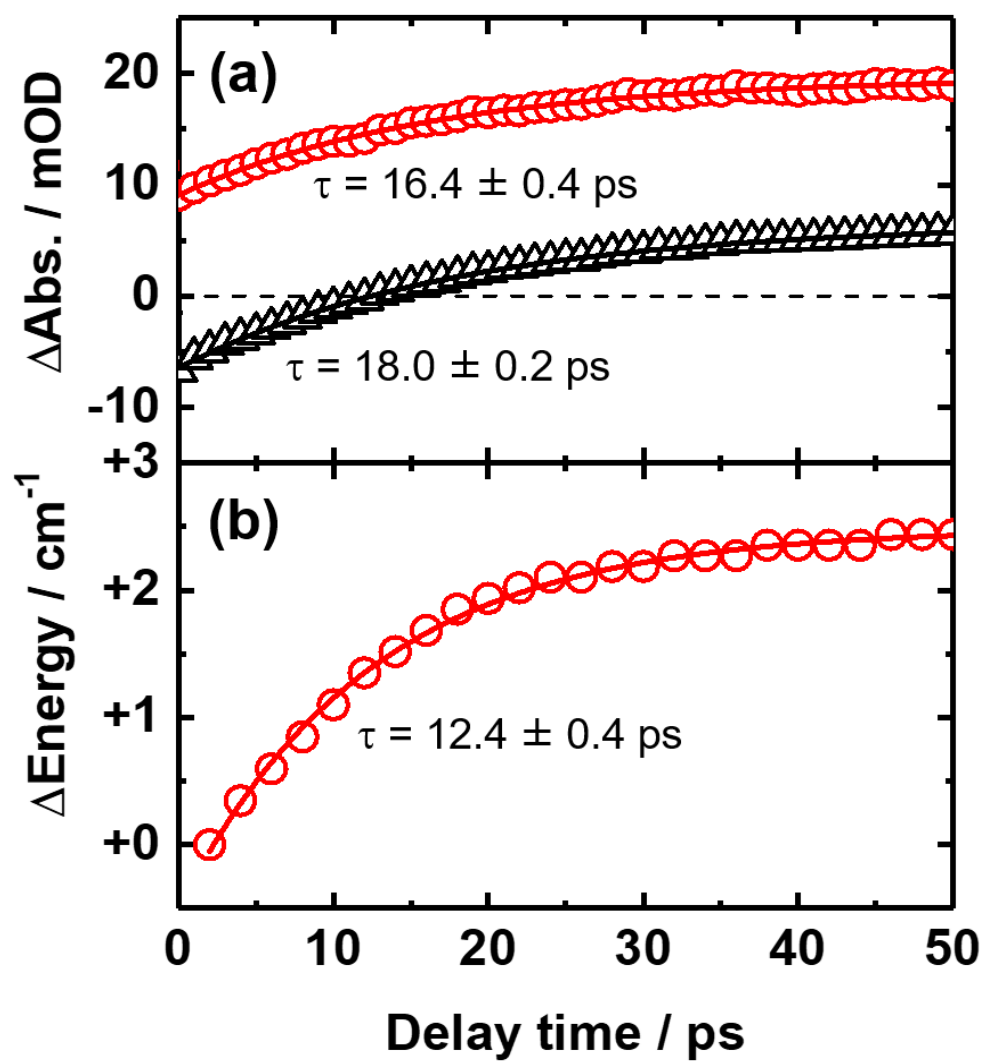


図 4.17: 高波数シフトを示す低波数側(○)のピークと時間と共に現れる高波数側のピーク(△)の時間発展 (a) 吸収強度の時間発展 (b) 中心波数の時間発展

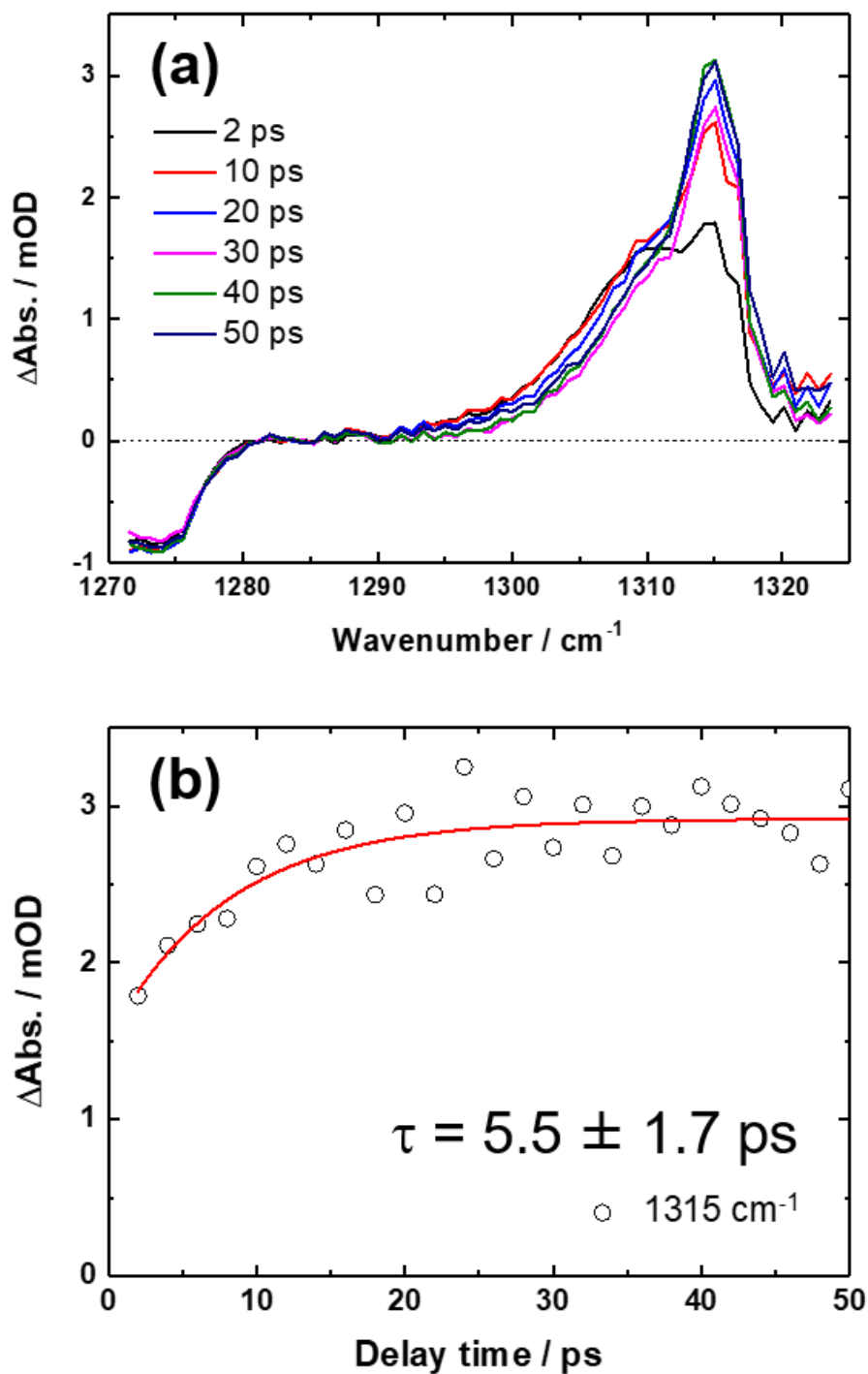


図 4.18: (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 1270 - 1325 cm^{-1} における TR-IR スペクトルのナノ秒の時間発展 (520 nm 励起) (b) 1315 cm^{-1} における吸収強度の時間発展

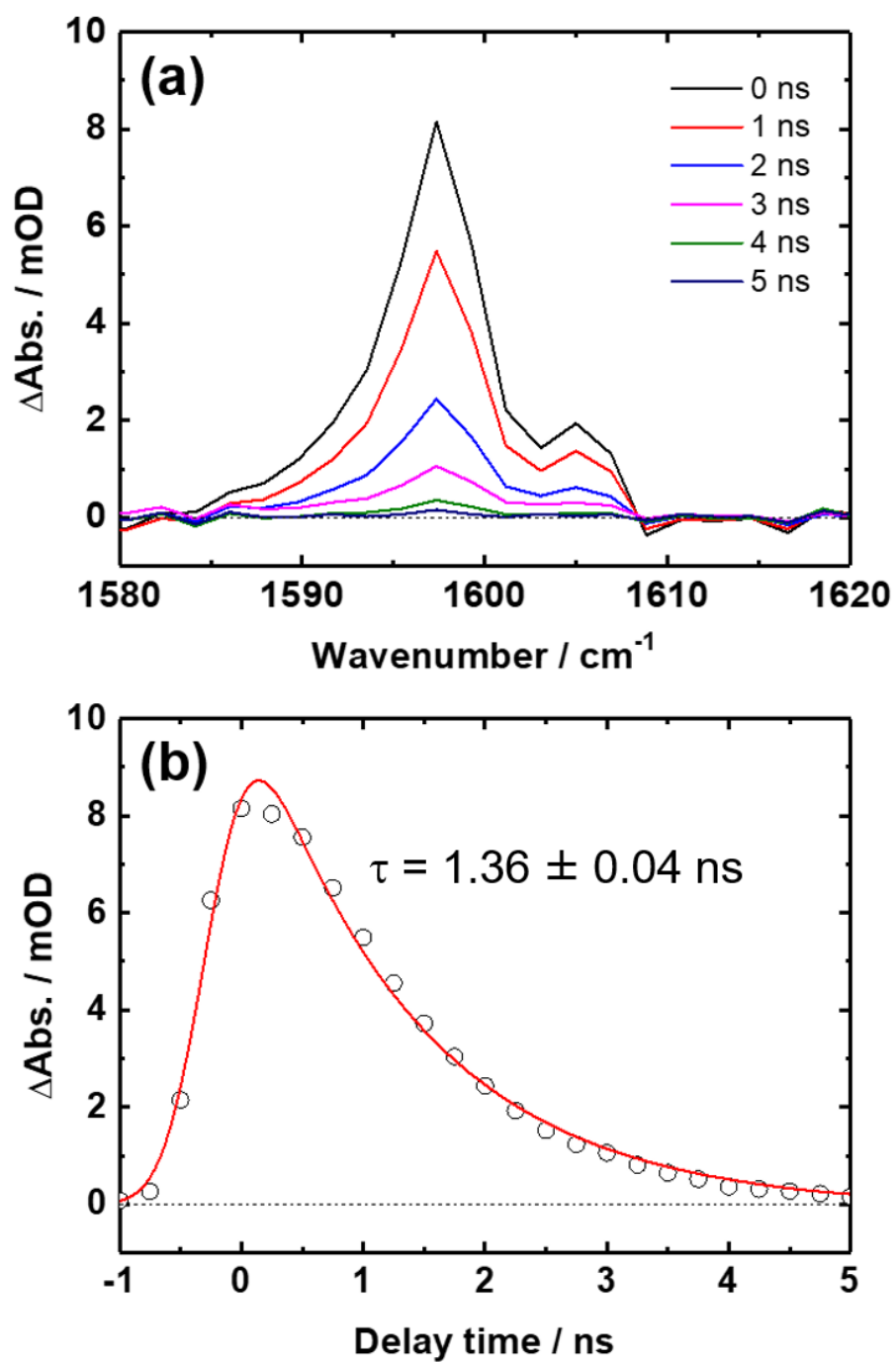


図 4.19: (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MeCN 溶液の $1580 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ における TR-IR スペクトルの時間発展 (532 nm 励起) (b) 1597 cm^{-1} における吸収強度の時間発展

4.5 まとめ

本研究では、第3章で報告した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測に関する研究に関連して、最低励起状態が高スピン状態($^5(\text{d-d})$ 励起状態)である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の詳細な TR-IR スペクトル測定を行った。

まず、高スピン状態の最安定状態への緩和が完了していると考えられる光励起後 50 ps において $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の詳細な TR-IR スペクトル測定を行った。その結果、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルでは、 1600 cm^{-1} 付近に位置する振動ピークだけが比較的強い吸収強度を有することが明らかになった。このことは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルにおいて $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属されるピークが 1599 cm^{-1} に現れた事実に対応しており、 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型錯体において 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークが中心金属の状態変化を特に鋭敏に反映する事を示唆している。

続いて、量子化学計算によって求めた基底状態と 5 重項状態の振動スペクトルを FT-IR スペクトルおよび TR-IR スペクトルと比較することで、観測された振動ピークの基準振動モードへの帰属を行った。3.2 節で報告した $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの基準振動モードへの帰属を踏まえると、 $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 型の錯体の 1600 cm^{-1} 付近に存在する基準振動モードは、励起状態において電荷が局在化しない側の bpy 配位子の C=C および C=N 伸縮振動とそれに付随したわずかな M-N 伸縮振動に対応することが明らかになった。このような基準振動モードは、d-d 遷移に伴う配位子のわずかな電荷分布変化と M-N 結合長の伸長を鋭敏に感知できるため、d-d 励起状態の TR-IR スペクトルにおいて顕著な変化を示したと考えられる。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの時間発展を測定したところ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と同様に 1600 cm^{-1} 付近に存在する振動ピークが高波数シフトを示すことが明らかになった。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の結果を踏まえると、項間交差直後に高スピン状態以外の中間状態にも分布している可能性が考えられるが、現時点ではその詳細は不明である。

第3章および第4章で述べた結果は、ポリピリジル配位子を有する遷移金属錯体において、 1600 cm^{-1} 付近に存在する C=C および C=N 伸縮振動とそれに付随したわずかな M-N 伸縮振動に対応する振動ピークが、中心金属に局在した d-d 励起状態のマーカーバンドとして働く事を示唆している。ポリピリジル配位子を有する様々な錯体について、このマーカーバンドに着目した TR-IR スペクトル測定を行う事で、これまで明らかにできなかった d-d 励起状態に関わる光励起状態ダイナミクスを明らかにできると期待できる。

第5章 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体が示す光配位子交換反応のメカニズム解明

本章では、新規に合成された N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体が示す特異な形式の光配位子交換反応の反応メカニズム解明に関する研究結果を報告する。本研究は Curtin university の Massimiliano massi 博士、東京工業大学の石谷治教授、産業技術総合研究所の小池和英博士との共同研究によって行われた。測定に使用した試料は全て Massimiliano Massi 博士らのグループによって合成されたものである。

5.1 レニウムカルボニル錯体の光配位子交換反応について

ジイミン配位子を有するレニウムカルボニル錯体 $fac-[Re(diim)(CO)_3L]^{n+}$ ($diim$ =ジイミン配位子, L =単座配位子, $n=0$ or 1) に特定の条件下で光を照射すると、1 つの CO が脱離した後に新たに溶媒などが配位する光配位子交換反応が進行する^[106-113]。また、溶媒などの分子が配位する前に、錯体が異性化する例も報告されている。この光配位子交換反応の選択性は熱反応とは異なるため、新たなレニウム錯体の合成手法として有用である。また、ジイミン配位子を有するレニウムカルボニル錯体は、 $diim$ や L を置換することによって容易に物性を制御できたり、 3MLCT 励起状態が良い量子収率で発光したりするため、 CO_2 還元光触媒^[114-116]や有機発光材料^[117-118]などへの応用が期待されている。以上のような背景から、ジイミン配位子を有するレニウムカルボニル錯体が示す様々な光配位子交換反応について精力的な研究がなされており、その反応機構は以下の 2 つのパターンに大別されている。

Type1: 3MLCT 励起状態から $^3(d-d)$ 励起状態への熱的遷移を経て起こる光配位子交換反応

このタイプの反応を引き起こすレニウムカルボニル錯体は、強い σ 供与性の配位子を CO のトランス位に有する錯体である。図 5.1 に、その典型例である $fac-[Re(CO)_3(bpy)PR_3]^+$ の構造と光配位子交換反応を示す^[106]。この錯体の $MLCT$ 吸収帯を励起すると、強い σ 供与性の配位子である PR_3 のトランス位に存在する CO が選択的に置換され、新たに溶媒が配位した生成物を与える反応が進行する。

この反応の選択性は、トランス効果と呼ばれる概念を用いて説明することができる。 PR_3 は CO と共通の d 軌道に配位するが、 PR_3 が多くの電子を d 軌道に供与してしまうため、 CO は Re に十分に電子を供与する事ができない。その結果、 PR_3 のトランス位に存在する $Re-CO$ 結合は比較的弱くなっており、この現象をトランス効果と呼ぶ。 3MLCT 励起状態から $^3(d-d)$ 励起状

態へ熱的に遷移した際、 PR_3 のトランス位に位置する比較的弱い Re-CO 結合がさらに弱まるため、 PR_3 のトランス位に存在する CO が選択的に脱離する。その結果生じた配位不飽和種は反応性が高いため、速やかに溶媒と反応して生成物を与える。

図 5.2 に、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{PR}_3]^+$ の発光量子収率、発光寿命および光配位子交換反応の量子収率の温度依存性を示す。温度の上昇に伴って発光寿命および発光量子収率が減少し、同時に光配位子交換反応の反応量子収率が上昇しており、最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態への熱的遷移を経て無輻射失活および反応が進行している事が明瞭に示されている。

図 5.3 に、この反応を TR-IR によって実時間観測した結果を示す。光励起後 50 ns (図 5.3(a))の時点ではレニウムカルボニル錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態に典型的な TR-IR スペクトル形状(詳細は 5.4.2 節において後述する)を示しているが、基底状態への失活および反応の進行に従ってピークとブリーチが減衰し、それに伴って 1871 cm^{-1} と 1950 cm^{-1} にピークを持つ生成物のピークが出現していることが見て取れる。反応が進行して原料が消費されたことに対応して、 2050 cm^{-1} に位置するブリーチは十分に時間が経過した光励起後 5 μs (図 5.3(b))においても 0 まで回復しきっていない。また、反応の時定数は熱励起が必要なことに対応して比較的遅く、約 1.3 μs である。

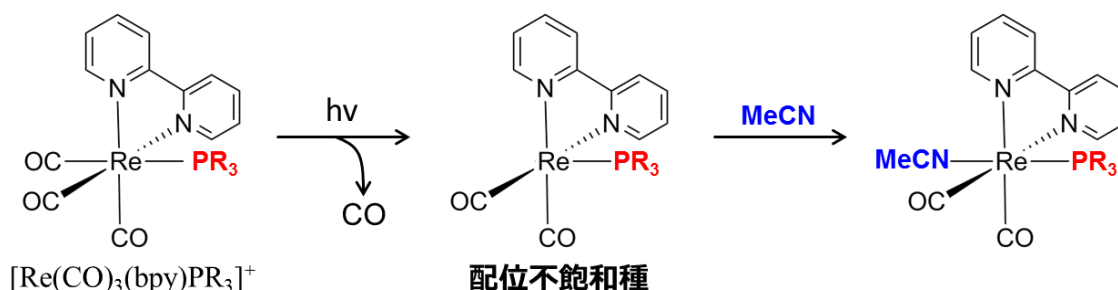


図 5.1: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{PR}_3)]^+$ の構造と光配位子交換反応

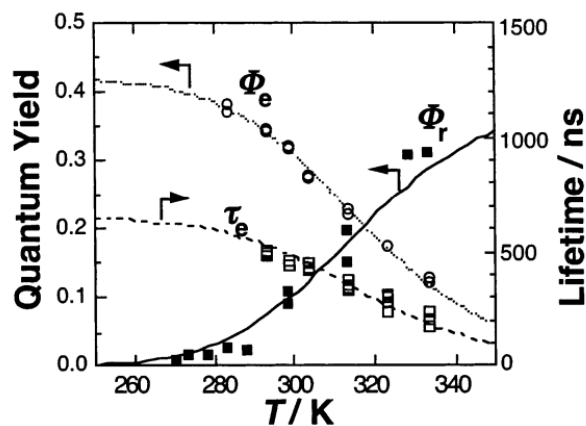


図 5.2: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{PR}_3)]^+$ が示す光配位子交換反応の量子収率(Φ_r)、発光寿命(τ_e)、および発光の量子収率(Φ_e)の温度依存性 Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11448-1455. Copyright 2002 American Chemical Society

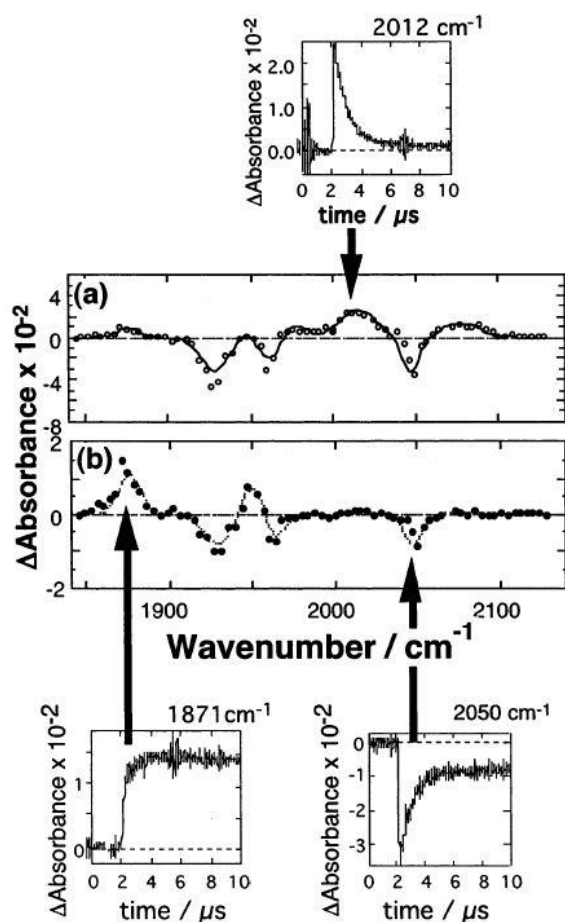


図 5.3: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{PR}_3)]^+$ の MeCN 溶液の TR-IR スペクトル (a) 光励起後 50 ns (b) 光励起後 5 μs Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11448-1455. Copyright 2002 American Chemical Society

Typell: 高い励起状態への直接励起による光配位子交換反応

このタイプの光配位子交換反応を示す典型的な錯体は、*fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]である^[107-108, 110]。この錯体は強いσ供与性の配位子を持たないため Re-CO 結合が比較的強く、³MLCT 励起状態から ³(d-d)励起状態へ熱励起されても光配位子交換反応は進行しない。しかし、短波長の光によって高い励起状態へ直接励起すると、図 5.4 のような光配位子交換反応が進行することが明らかになっている。

fac-[Re(CO)₃(bpy)Cl]型錯体の配位子交換反応は、溶媒に応じて異なる機構で反応が進行し、異なる生成物を与えるという特徴を持つ。MeCN 溶媒中で高い MLCT 励起状態へ直接励起された場合、会合機構によって溶媒の MeCN が配位した 7 配位中間体 1d を経て、生成物 2a を与える反応が進行する(process A)。高い(d-d)励起状態へと直接励起された場合は解離機構によってひとつの CO が脱離し、配位不飽和種を形成する。その後、MeCN 溶媒中では異性化反応を経て生成物 2b を(process B)、THF 中では再度 CO が配位した生成物 1b を与える反応が進行する(process C)。

図 5.5 に、*fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]の THF 溶液を 266 nm のポンプ光で励起した際の TR-IR スペクトルを示す。光励起直後(0 ps)は過剰なエネルギーを持ったホットな状態の吸収に対応するブロードな TR-IR スペクトルが観測されているが、1 ps 以内に緩和し、光励起後 3 ps の時点では ³MLCT 励起状態に特徴的なスペクトル形状が観測されている。その後、配位子交換反応の進行に伴って、1828 cm⁻¹ に反応中間体に帰属されるピークが出現していることが見て取れる。これらの反応は、高い励起状態から熱的遷移を経ずに反応が進行するため反応速度は比較的早く、典型的には数 10 ps 程度の時定数である。

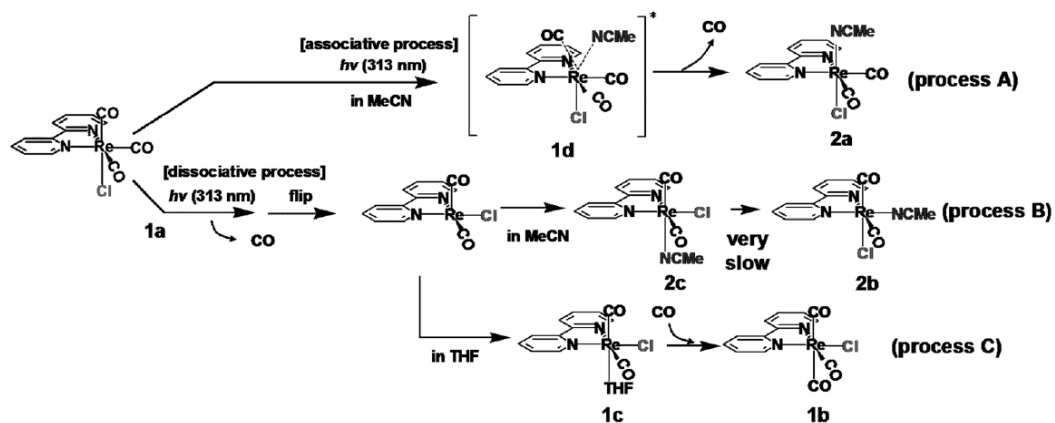


図 5.4: *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]の構造と高い励起状態への直接励起による光配位子交換反応
 Reprinted with permission from *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15722-15734. Copyright 2012 John Wiley and Sons.

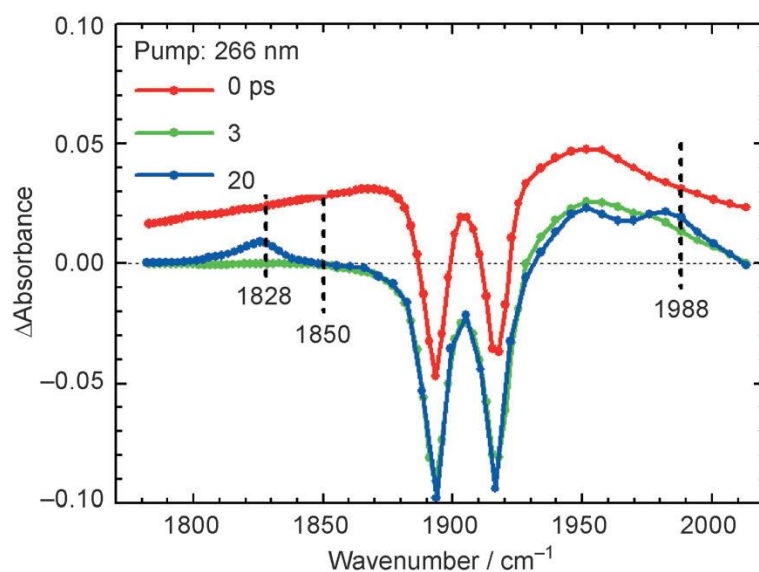


図 5.5: *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]の THF 溶液を 266 nm の光で励起した際の TR-IR スペクトル
 Reprinted with permission from *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15722-15734. Copyright 2012 John Wiley and Sons.

5.2 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯

体について

N-ヘテロ環状カルベンとは、図 5.6 のような構造の物質であり、一重項カルベンが隣接する窒素原子の π 軌道との共役効果によって安定化されているという特徴を持つ。この共役効果に加えて窒素原子からカルベンへ電子が σ 供与されるため、N-ヘテロ環状カルベンの非共有電子対は強いルイス塩基性を示し、様々な金属イオンと強固な配位結合を作ることができる。その際、N-ヘテロ環状カルベンから金属中心へ電子が強く供与されるため、様々な触媒反応の活性が向上することが知られている。そのため、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有する金属錯体は均一系触媒として広く使われている^[119]。

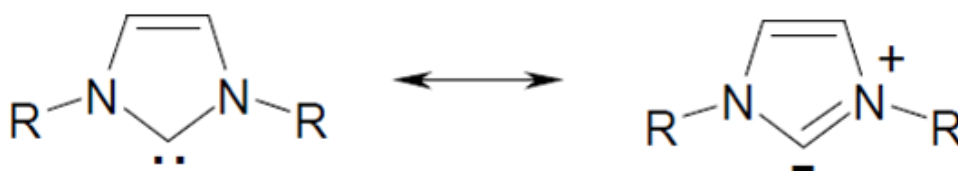


図 5.6: N-ヘテロ環状カルベンの構造

N-ヘテロ環状カルベンを遷移金属錯体に導入すると、強い σ 供与性によって HOMO となる中心金属の d 軌道のエネルギーを制御することができる。また、置換基 R を変える事によって、LUMO となる配位子の π^* 軌道のエネルギーも制御することができる。そのため、N-ヘテロ環状カルベン配位子は有機発光材料への応用を指向した新規遷移金属錯体の開発においても有用であると期待されるが、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有する遷移金属錯体の光物性はこれまであまり研究されていなかった^[76]。以上のような背景から、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体の発光特性を研究するため、図 5.7 に示すような *fac*-[Re(CO)₃(PyImPh)X] (X=Br,Cl) が合成された^[120-122]。

この錯体に紫外光を照射して MLCT 吸収帯を励起したところ、これまでに報告例のない、図 5.7 に示すような 3 種類の生成物を与える光配位子交換反応が進行することが明らかになった。Product1 は、カルベンのトランス位に位置する CO が脱離して溶媒が配位したと考えられる生成物である。Product2 は、ハロゲンが脱離して溶媒が配位したカチオン性の錯体である。Product3 は、Product2 からカルベンのトランス位に位置する CO が脱離し、さらに溶媒が配位したカチオン性の錯体である。この反応は、以下のような特徴を有することが明らかになっている。

- ✓ MeCN 溶媒中でのみ反応が進行し、CH₂Cl₂ 溶媒やアセトン溶媒中では反応が進行しない
- ✓ *fac*-[Re(CO)₃(bpy)(PR₃)]⁺が示す配位子交換反応(TypeI)とは異なり、アセトニトリルの凝固点付近の 233 K 程度まで温度を下げても反応が進行する
- ✓ *fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]が示す配位子交換反応(TypeII)とは異なり、波長 400 nm 程度の紫外光で最低励起状態へ励起しても反応が進行する

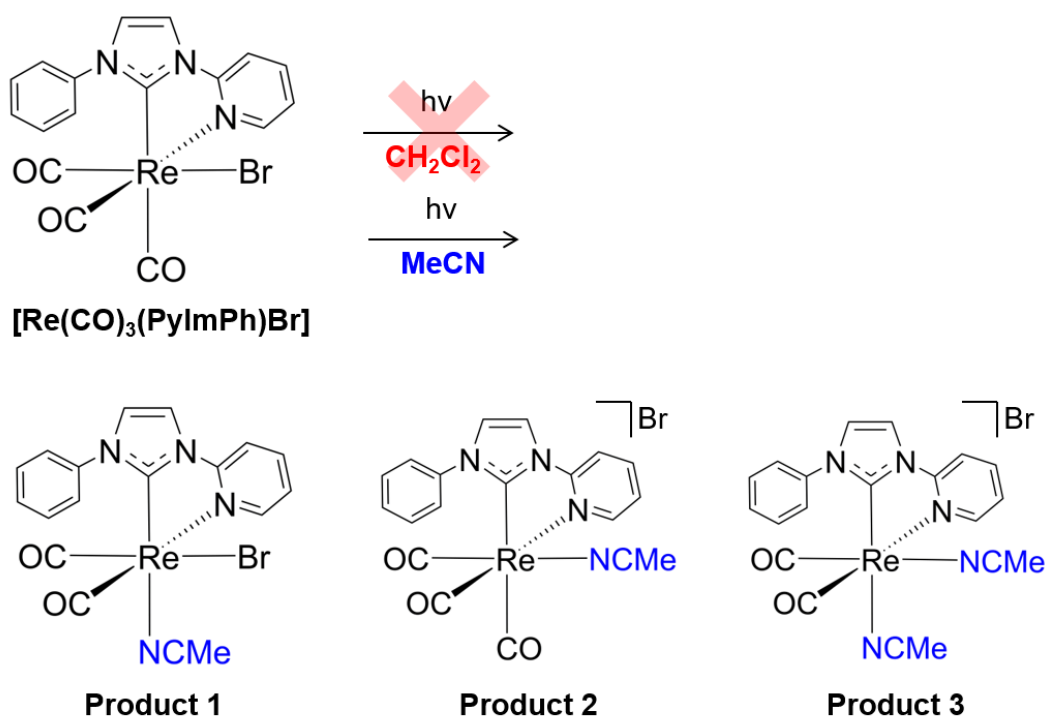


図 5.7: N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体 *fac*-[Re(CO)₃(PyImPh)Br]が示す光配位子交換反応

5.3 研究目的

レニウムカルボニル錯体の光配位子交換反応は新規レニウムカルボニル錯体の合成に有用^[112]であるため、その反応機構に興味を持たれる。そこで本研究では、*fac*-[Re(CO)₃(PyImPh)Br]が示す特異な光配位子交換反応のメカニズムを解明するため、TR-IR 測定と発光寿命の温度依存性測定を行った。光反応が進行する条件を明確にするため、全ての測定を光配位子交換反応が進行しない CH₂Cl₂ 溶液(非反応条件と呼ぶ)と光配位子交換反応が進行する MeCN 溶液(反応条件と呼ぶ)において行い、両者の結果を比較した。

5.4 結果と考察

5.4.1 基底状態のスペクトル

図 5.8 に、[Re(CO)₃(PyImPh)Br]の CH₂Cl₂ 溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。300 - 450 nm に比較的強い吸収帯が現れているが、5.4.2 節において後述する量子化学計算の結果、この吸収帯は Re から PyImPh への MLCT 遷移と、Br から PyImPh への電子遷移(LLCT: Ligand to Ligand Charge Transfer)が重なった遷移に帰属されている。本研究では、ピコ秒の時間領域の TR-IR 測定では 400 nm のポンプ光、ナノ秒の時間領域の TR-IR 測定では 355 nm のポンプ光、発光寿命測定では 371 nm のパルス光を励起光として使用したが、図 5.8 からどの波長もこの MLCT 吸収帯を励起する事がわかる。

図 5.9 に、[Re(CO)₃(PyImPh)Br]の MeCN 溶液の 1800 – 2100 cm⁻¹における FT-IR スペクトルを示す。この波数領域には、CO の伸縮振動に由来する 3 本のピークが現れていることが見て取れる。本研究では、CO 配位子の光配位子交換反応を実時間観測することを目的としているため、TR-IR 測定ではこの 3 本のピークに着目して測定を行った。

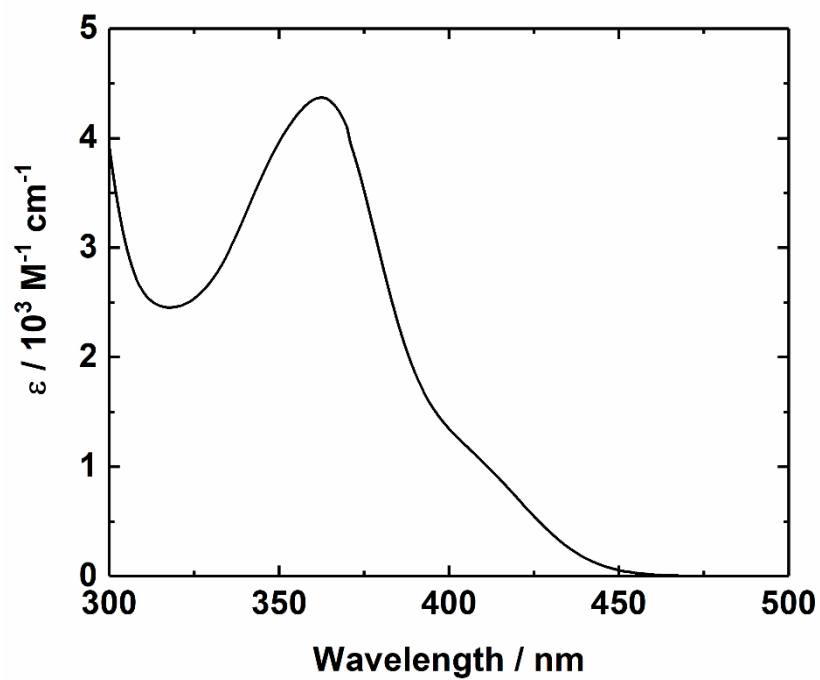


図 5.8: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の CH_2Cl_2 溶液の紫外・可視吸収スペクトル

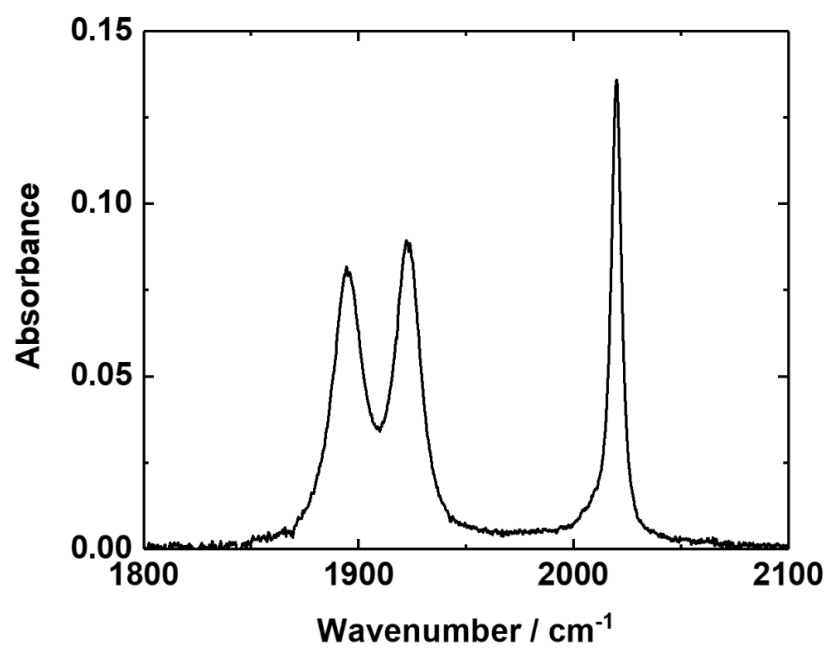


図 5.9: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の MeCN 溶液の FT-IR スペクトル

5.4.2 ピコ秒の時間領域における TR-IR 測定

図 5.10 に、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ を 400 nm のポンプ光で励起した際のピコ秒の時間領域における TR-IR スペクトルを示す。図 5.10(a) は非反応条件の TR-IR スペクトル、図 5.10(b) は反応条件の TR-IR スペクトルである。反応条件の TR-IR 測定では、測定の前後で紫外・可視吸収スペクトルを測定することによって、TR-IR 測定中に反応が進行しきっておらず、生成物ではなく $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の光励起状態を測定できていることを確認した。図 5.10 から、以下の二点を議論することができる。

- どちらの条件でも、励起状態のピークが基底状態のブリーチよりも $30 - 70 \text{ cm}^{-1}$ 程度高波数側に現れている

これは CO 配位子を有する遷移金属錯体の $^3\text{MLCT}$ 励起状態が示す典型的な TR-IR スペクトル形状^[26, 30, 123-125]であり、 π 逆供与と呼ばれる概念を用いて理解することができる。図 5.11 に、CO 配位子を有する遷移金属錯体のフロンティア軌道の概略図を示す。CO の π^* 軌道と中心金属の t_{2g} 軌道が相互作用した結果、中心金属の t_{2g} 軌道の電子が CO の π^* 軌道に流れ込むため、CO の結合は比較的弱まっている。この現象を π 逆供与 (π backdonation) と呼ぶ。

$^3\text{MLCT}$ 励起状態では、中心金属が形式的に酸化されるため CO の π^* 軌道への π 逆供与が減少し、基底状態に比べて CO の結合は強固になる。その結果、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態における CO 伸縮振動ピークは基底状態に比べて高エネルギー側に現れ、図 5.10 に示すような TR-IR スペクトル形状となる。

- どちらの条件でも TR-IR スペクトルがほとんど変化していない

このことは、ピコ秒の時間領域においては光配位子交換反応が進行しておらず、光励起後 2 ps 以内に準安定な $^3\text{MLCT}$ 励起状態へと緩和したことを意味している^{†††}。すなわち、*fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ 錯体が示す光配位子交換反応 (Type II) のように、高い励起状態から反応が進行するわけではないことがわかる。

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態の性質をさらに検討するため、量子化学計算を行った。図 5.10(c) に、 T_1 状態の振動スペクトルから S_0 状態の振動スペクトルを引くことによって求めた TR-IR スペクトルのシミュレーション結果を示す。図 5.10(c) において、赤色のバーは

^{†††} 約 2 ps 以内に反応が完了していれば、ピコ秒の時間領域においてスペクトルは変化しない。しかし、高い励起状態から直接的に反応が進行する場合、配位子の脱離自体は光励起後 1 ps 以内に完了するが、その後の溶媒の配位に数 10 ps 程度の時間がかかることが報告されており、約 2 ps 以内に全ての反応が完了するとは考えにくい。

T₁ 状態の赤外吸収を、緑色のバーは S₀ 状態の赤外吸収を表している。また、黒線は各振動遷移が 15 cm⁻¹ の半値幅のガウス関数型の広がりを持っていると仮定して求めたスペクトルである。図 5.10(a)(b)と(c)の対比から、量子化学計算の結果が実験を再現できており、この計算結果をもとにして ³MLCT 励起状態の性質を議論することができるがわかる。

図 5.12 に、S₀ 状態および T₁ 状態のフロンティア軌道を示す。S₀ 状態の HOMO はレニウムの d 軌道、イミダゾール環(Im)の π 軌道および Br の p 軌道から構成された軌道である。また、T₁ 状態の SOMO2 は主にピリジン環(Py)とイミダゾール環の π^* 軌道、CO の π^* 軌道および Br の p 軌道から構成された軌道である。S₀ 状態の HOMO は光励起された電子が元々入っていた軌道、T₁ 状態の SOMO2 は光励起された電子が入った軌道に対応するから、この錯体の最低励起状態が LC 遷移や LLCT 遷移の寄与がある MLCT 励起状態であることがわかる。

図 5.13 に S₀ 状態と T₁ 状態の最適化構造における主な結合長と結合角をまとめた表を示す。S₀ 状態と T₁ 状態の最適化構造の主要な変化は、図 5.14 において赤色で示したアキシアル方向の Br-Re-CO 結合の 11° 程度の屈曲である。[Re(CO)₂(diim)(PR₂)]型錯体^[126]やリング状レニウム 2 核錯体^[127]においても、光励起に伴ってアキシアル方向の結合が曲がる事が報告されており、CO の π^* 軌道への逆供与が減少したことに起因した変化であると考えられる。

図 5.15 に、FT-IR スペクトルおよび TR-IR スペクトルにおいて観測された振動ピークに帰属される基準振動モードの模式図を示す。Mode1 と Mode2 は反対称伸縮振動、Mode3 は対称伸縮振動である。T₁ 状態と S₀ 状態における振動エネルギーのシフト量 $\Delta(T_1-S_0)$ は、前述のように CO の π^* 軌道への π 逆供与の大きさに依存するが、振動モードにも大きく依存しており、Mode1,2,3 でそれぞれ +64 cm⁻¹、+27 cm⁻¹、+8 cm⁻¹ であった。このような振動モードごとのシフト量の違いは、T₁ 状態の SOMO2 の分布から説明することができる^[26]。図 5.12 から、T₁ 状態の SOMO2 はピリジン環とイミダゾール環の π^* 軌道だけでなく、これらの環と同一平面上にある CO(1)と CO(3)の π^* 軌道にも分布していることがわかる。その結果、³MLCT 励起状態では、ピリジン環およびイミダゾール環と同一平面上にある CO(1)と CO(2)の π^* 軌道の電子密度は Br のトランス位に存在する CO(3)に比べて相対的に高くなっており、各基準振動モードにおける CO(1)、CO(2)、CO(3)の寄与の大きさに対応して $\Delta(T_1-S_0)$ が変化したと考えられる。

図 5.10 から、ピコ秒の時間領域では配位子交換反応が進行しないことが明らかになったため、続いてナノ秒の時間領域における TR-IR 測定を行った。5.4.3 節において非反応条件における測定結果を、5.4.4 節において反応条件における測定結果を述べる。

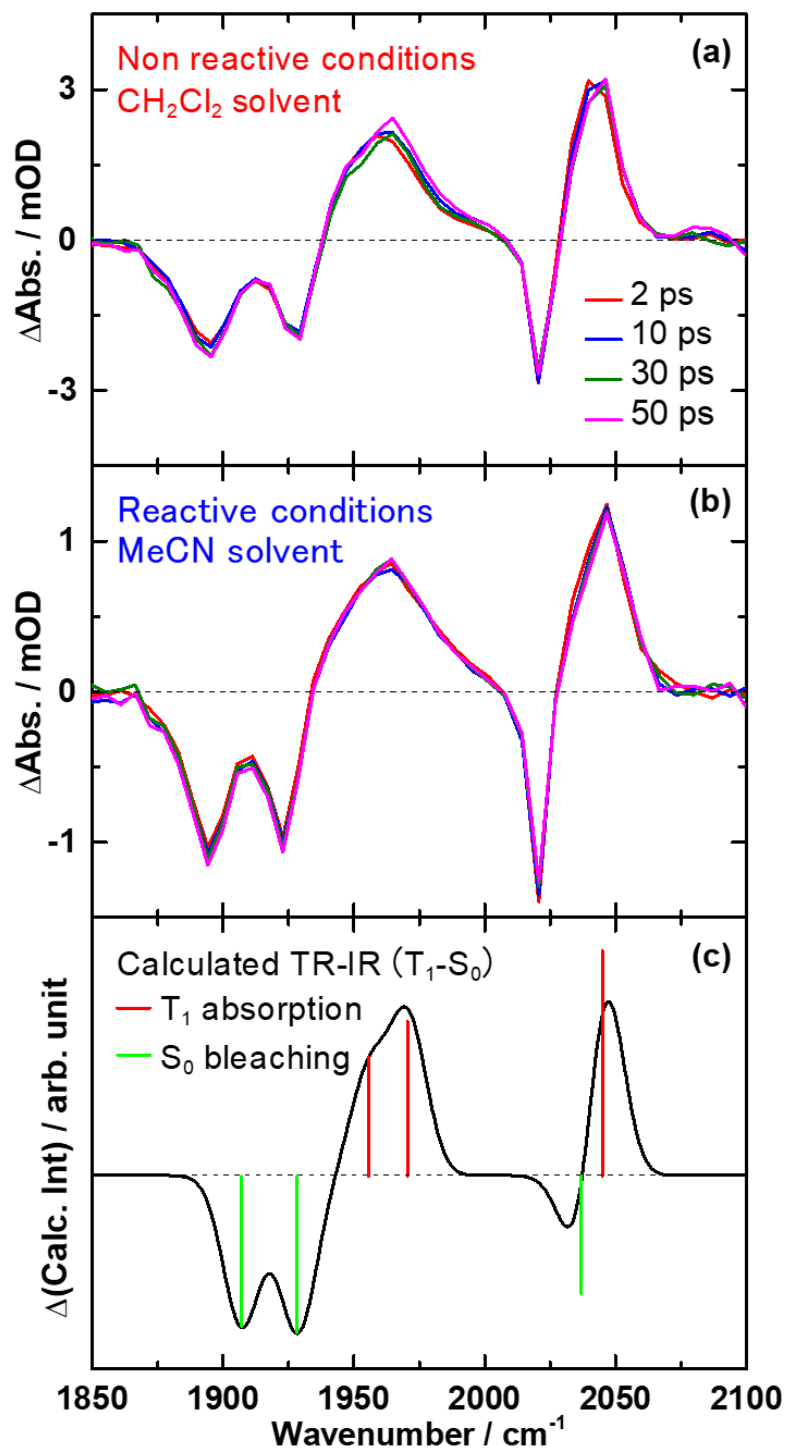


図 5.10: ピコ秒の時間領域における $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の TR-IR スペクトル (400 nm 励起)

(a) 光配位子交換反応が進行しない条件 (CH_2Cl_2 溶液)

(b) 光配位子交換反応が進行する条件 (MeCN 溶液)

(c) 量子化学計算により求めた TR-IR スペクトルのシミュレーション結果

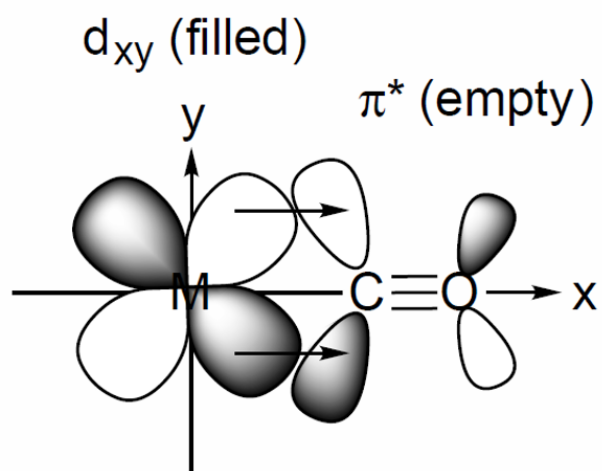
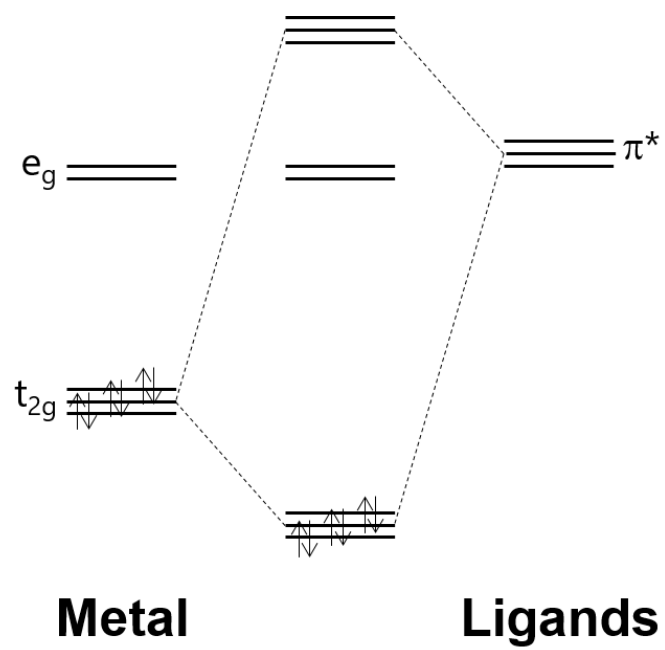
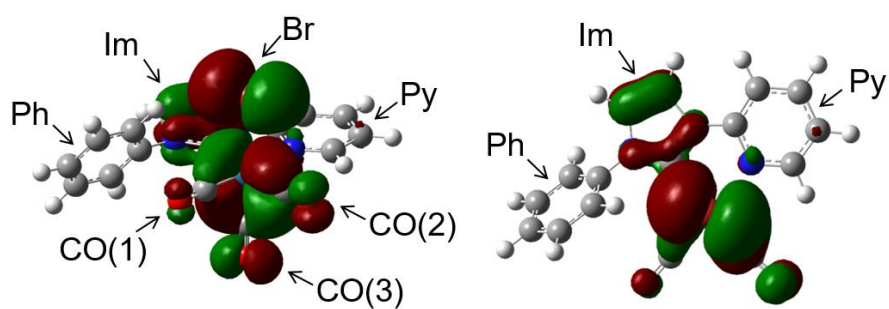
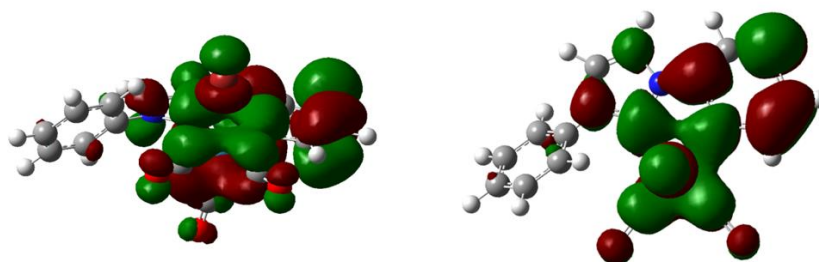


図 5.11: CO 配位子を有する遷移金属錯体のフロンティア軌道および π 逆供与の模式図

(a) S_0 state HOMO

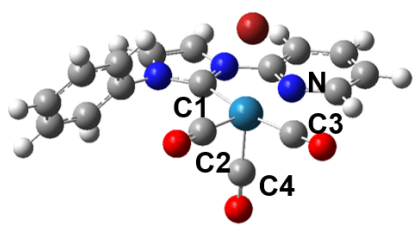


(b) T_1 state SOMO2



S_0 state	T_1 state
LUMO —	SOMO2 $\uparrow$
HOMO $\uparrow\downarrow$	SOMO1 $\uparrow$

図 5.12: 量子化学計算により求めた $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ のフロンティア軌道
(a) S_0 状態の HOMO (b) T_1 状態の SOMO2

	Bond lengths/ Å	S ₀ calc.	T ₁ calc.	Difference
	Re-C1	2.13	2.11	-0.02
	Re-C2	1.90	1.96	0.06
	Re-C3	1.94	1.97	0.03
	Re-C4	1.88	1.93	0.05
	Re-N	2.21	2.09	-0.12
	Re-Br	2.69	2.65	-0.044

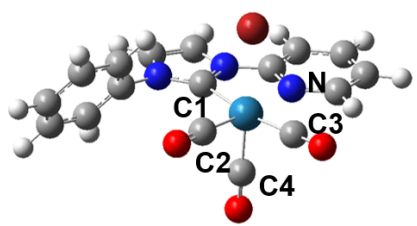
	Angles / °	S ₀ calc.	T ₁ calc.	Difference
	Br-Re-C1	85.5	86.9	1.4
	Br-Re-C2	93.0	86.4	-6.6
	Br-Re-C3	90.4	90.7	0.3
	Br-Re-N	85.0	92.3	7.3
	C4-Re-C1	93.2	85.8	-7.4
	C4-Re-C2	88.7	85.4	-3.3
	C4-Re-C3	90.7	98.1	7.3
	C4-Re-N	93.3	95.9	2.6
	C4-Re-Br	178	167	-11

図 5.13: [Re(CO)₃(PyImPh)Br]の S₀ 状態と T₁ 状態の最適化構造における構造パラメータ

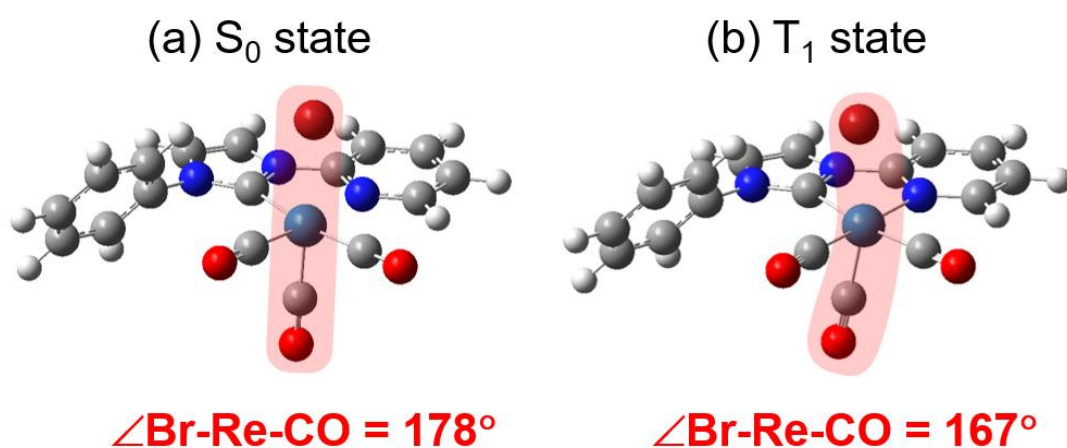
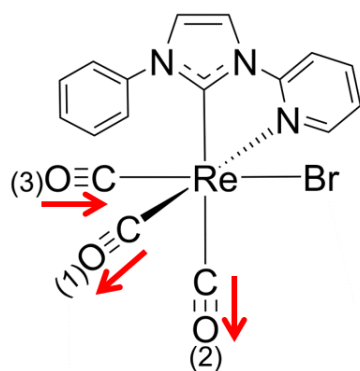


図 5.14: [Re(CO)₃(PyImPh)Br]の光励起に伴う代表的な構造変形

(a) S₀ 状態の最適化構造 (b) T₁ 状態最適化構造

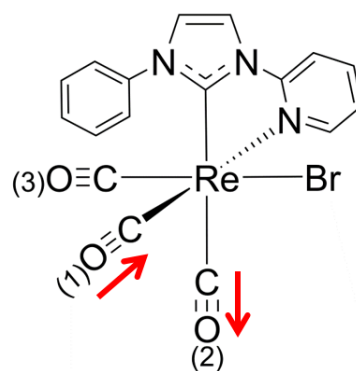


Mode 1

S_0 : 1907 cm^{-1}

T_1 : 1971 cm^{-1}

$\Delta(T_1-S_0) = 64 \text{ cm}^{-1}$

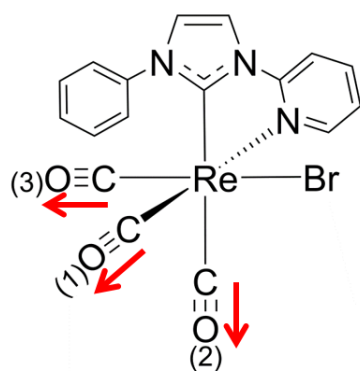


Mode 2

S_0 : 1929 cm^{-1}

T_1 : 1956 cm^{-1}

$\Delta(T_1-S_0) = 27 \text{ cm}^{-1}$



Mode 3

S_0 : 2037 cm^{-1}

T_1 : 2045 cm^{-1}

$\Delta(T_1-S_0) = 8 \text{ cm}^{-1}$

図 5.15: CO 伸縮振動の領域に存在する基準振動振動モードの模式図と T_1 状態と S_0 状態における振動数の差 $\Delta(T_1-S_0)$

5.4.3 ナノ秒の時間領域における TR-IR 測定(非反応条件)

図 5.16(a)に、非反応条件において $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ を 355 nm のポンプ光で励起した際のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトルを示す。図 5.16(a)から、ナノ秒の時間領域ではスペクトル形状を変化させることなく、時間とともにピークとブリーチが減衰していることが見て取れる。図 5.16(b)に、 1962 cm^{-1} に位置するピーク(赤丸○)と 1926 cm^{-1} に位置するブリーチ(黒丸○)の吸収強度の時間発展を示す。これらの吸収強度の時間発展をガウス関数を畳み込んだ指数関数でフィッティング解析したところ、減衰の時定数を $22.9 \pm 0.5\text{ ns}$ と求めることができた。なお、図 5.16(b)に示した実線はフィッティング解析結果である。この時定数は、既に報告されている発光寿命($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ において 22.4 ns)^[121]とおおむね一致しており、非反応条件のナノ秒の時間領域では最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態から基底状態へ緩和する過程が起こっていることがわかる。

なお、図 5.16 の TR-IR スペクトルにおいて測定時間内には緩和しない 100 ns 以上の寿命を有する成分が観測されたが、これは熱によって現れたアーティファクトである。ナノ秒の時間領域では、光励起によって分子に与えられたエネルギーのうち、発光に使われなかった部分が溶媒中に散逸しており、その熱エネルギーによって局所的に溶液の温度が上昇する。その結果として、TR-IR スペクトルが変化することが知られている^[128-129]。

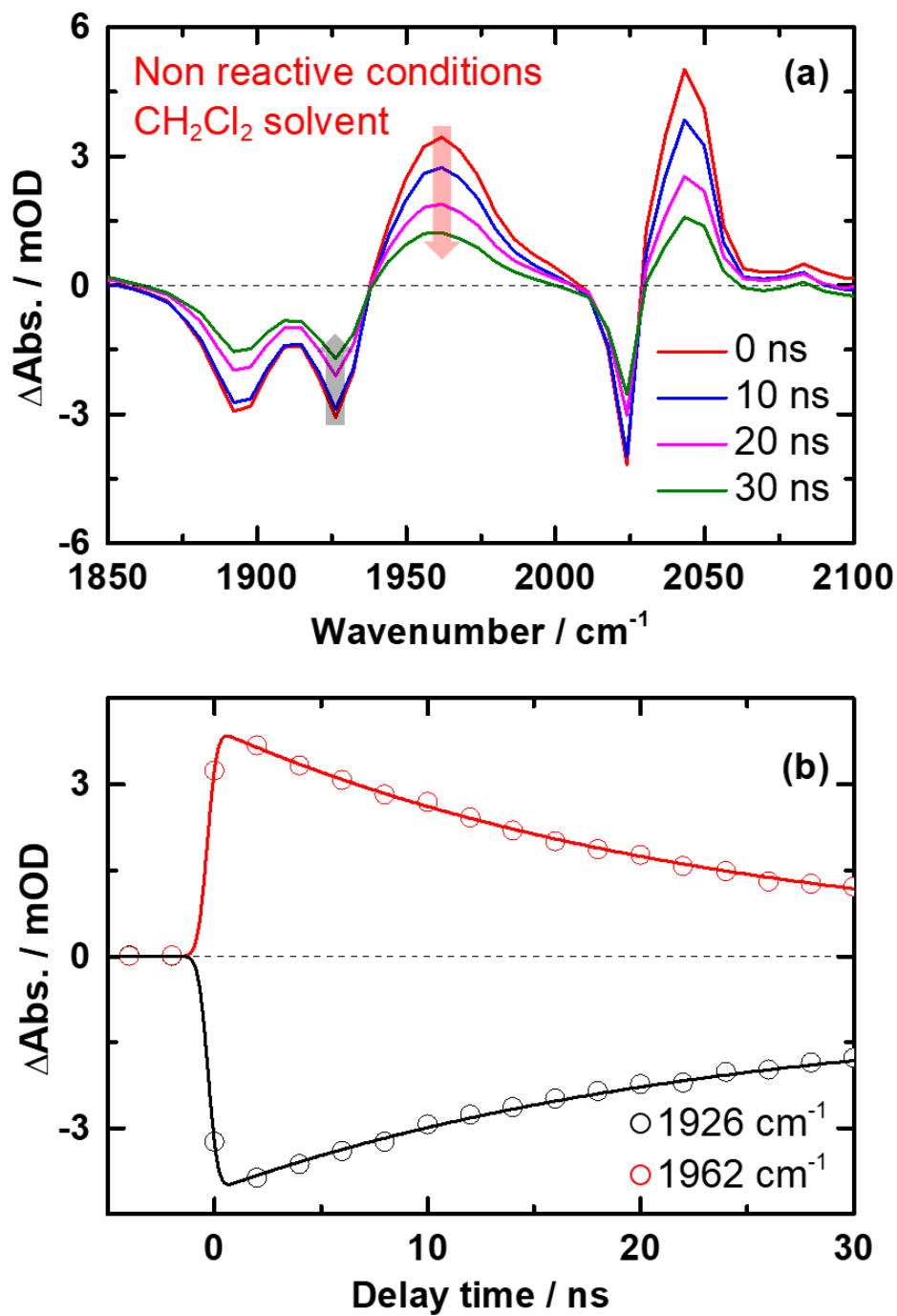


図 5.16: (a) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の非反応条件におけるナノ秒の時間領域の TR-IR スペクトル (355 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

5.4.4 ナノ秒の時間領域における TR-IR 測定(反応条件)

図 5.17(a)に、反応条件において $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ を 355 nm のポンプ光で励起した際のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトルを示す。図 5.16 に示した非反応条件のスペクトルと比較して、スペクトルの減衰速度が速く、 1941 cm^{-1} と 2037 cm^{-1} に測定時間内に緩和しない成分が観測されていることが見て取れる。また、十分に時間が経過してもブリーチが 0 まで戻りきっておらず、光励起によって $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ が減少したこともわかる。このことは、反応条件では 1941 cm^{-1} と 2037 cm^{-1} にピークを有する生成物を与える反応が進行したことを意味している。図 5.17(c)に、 1923 cm^{-1} (黒丸○)、 1941 cm^{-1} (赤丸●)、 1959 cm^{-1} (青丸●)における吸収強度の時間発展を示す。これらの吸収強度の時間発展をガウス関数を畳み込んだ指数関数でフィッティング解析したところ、スペクトル減衰の時定数を約 4.3 ns と求めることができた。なお、図 5.17(c)に示した実線はフィッティング解析結果である。また、図 5.18 にさらに高い波数分解能で測定した TR-IR スペクトルを示したが、基底状態のブリーチよりも低波数側には生成物に帰属できる明瞭なピークが現れていないことがわかる。

図 5.17 および図 5.18 に示した TR-IR スペクトルでは、原料となる $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の励起状態のピークと生成物のピークが重なっている事に加え、生成物のピーク強度が小さい事に起因して、反応の進行に伴う生成物のピークの出現を捉えることはできなかった。しかしながら、5.4.2 節で述べたようにピコ秒の時間領域では反応が進行していないことから、ナノ秒の時間領域において反応が進行していることは確かである。そのため、図 5.17 および図 5.18 における励起状態のピークの減衰が反応の進行に対応すると考えられる。その上、図 5.17 および図 5.18 に示したスペクトルにおいてピークの減衰速度(反応もしくは失活によって励起状態にある分子数が減少する速度)とブリーチの減衰速度(失活によって回復する基底状態の分子数)が変わらなかったことから、基底状態への失活と反応の速度がほぼ同一であることがわかる。以上の事実は、反応条件のナノ秒の時間領域では、基底状態への失活と競合して 1941 cm^{-1} と 2037 cm^{-1} にピークを有する生成物を与える反応が約 4.3 ns の時定数で起こっていることを意味している。

なお、励起状態もしくは生成物のピークの重なりが比較的少ないと考えられる 1895 cm^{-1} のブリーチの光励起前後の吸収強度変化から、十分に時間が経過した後も光励起された分子のうち 15 %程度が基底状態に戻っておらず、反応していると見積もることができる。

上述の通り、生成物のピークは基底状態よりも高エネルギー側の 1941 cm^{-1} と 2037 cm^{-1} に現れている。このことは、図 5.11 に示した π 逆供与の概念を踏まえると、基底状態に比べて生成物ではレニウムの電子密度が減少していることを意味している。図 5.7 に示した 3 つの生成物の中で、Product1 と Product3 は π 受容配位子である CO が脱離しているため、レニウムの電子密度は増加すると考えられる。そのため、Product1 と Product3 の CO 伸縮振動ピークは基底状態よりも低波数側に現れるはずであり、観測された生成物の候補としては不適當である。一方、Product2 は Br⁻ 配位子が中性の MeCN によって置換された結果としてカチオン性の錯体となっているため、レニウムの電子密度が減少しており、生成物の候補になりうる。そこで、観測された生成物が Product2 であることを確認するため、熱反応により合成した $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ の MeCN 溶液の FT-IR スペクトルと TR-IR スペクトルの比較を行った(図 5.17(b))。なお、Product2 は単離されていないため、カウンターアニオンが異なる $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ を比較対象とした。新たに生成したピークと、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ の FT-IR スペクトルのピーク位置が良く一致していることから、 1941 cm^{-1} と 2037 cm^{-1} にピークを持つ生成物は Product2 であると結論づけることができる。すなわち、図 5.17 に示したスペクトルは、Product2 の生成過程を実時間観測していることがわかる。

続いて、ナノ秒の時間領域における反応過程をさらに詳しく検討するため、非反応条件と反応条件において発光寿命の温度依存性測定を行った

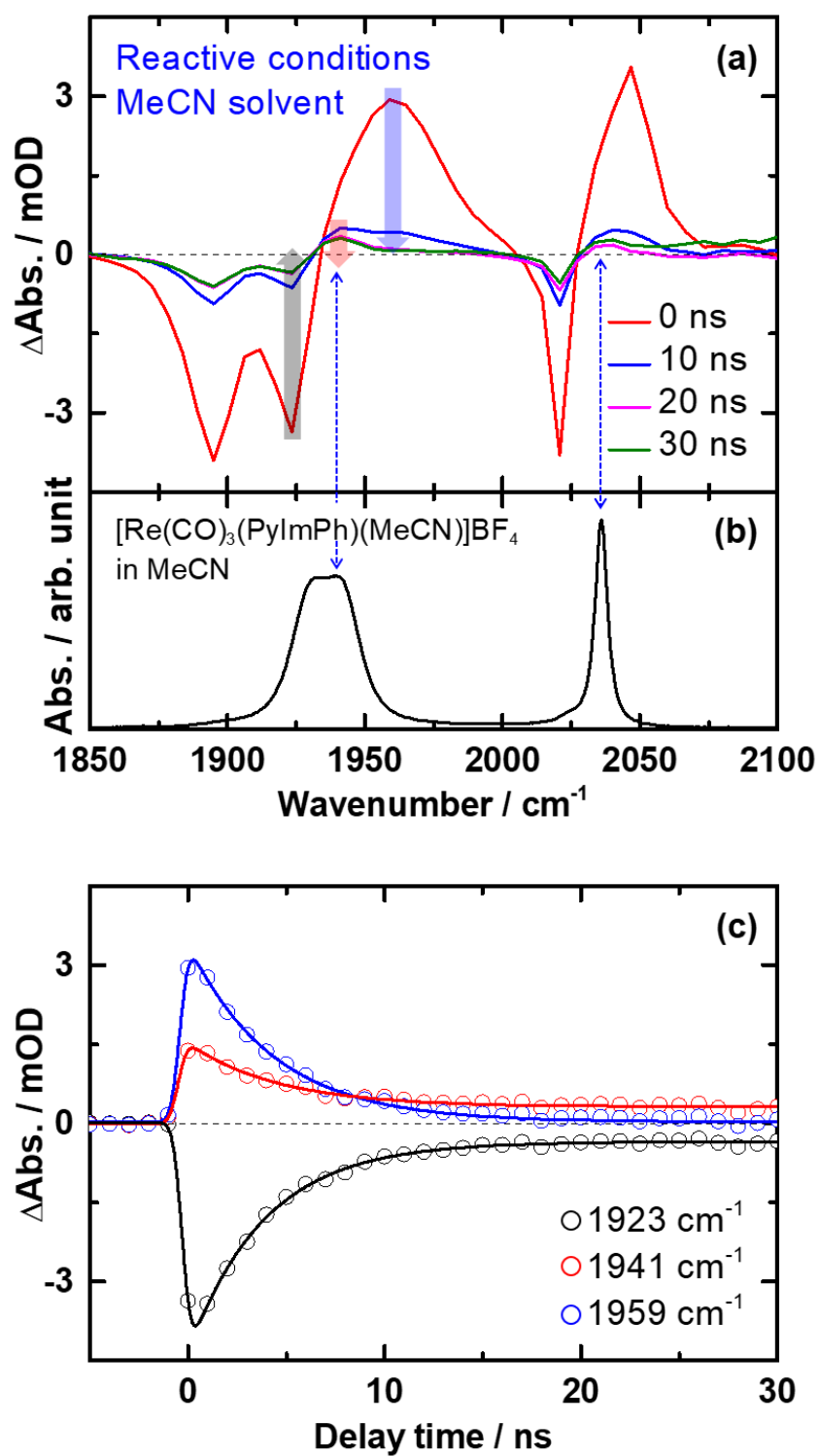


図 5.17: (a) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の反応条件におけるナノ秒の時間領域の TR-IR スペクトル (355 nm 励起) (b) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ の MeCN 溶液の FT-IR スペクトル (c) 特徴的なピークおよびブリーチの吸収強度の時間発展

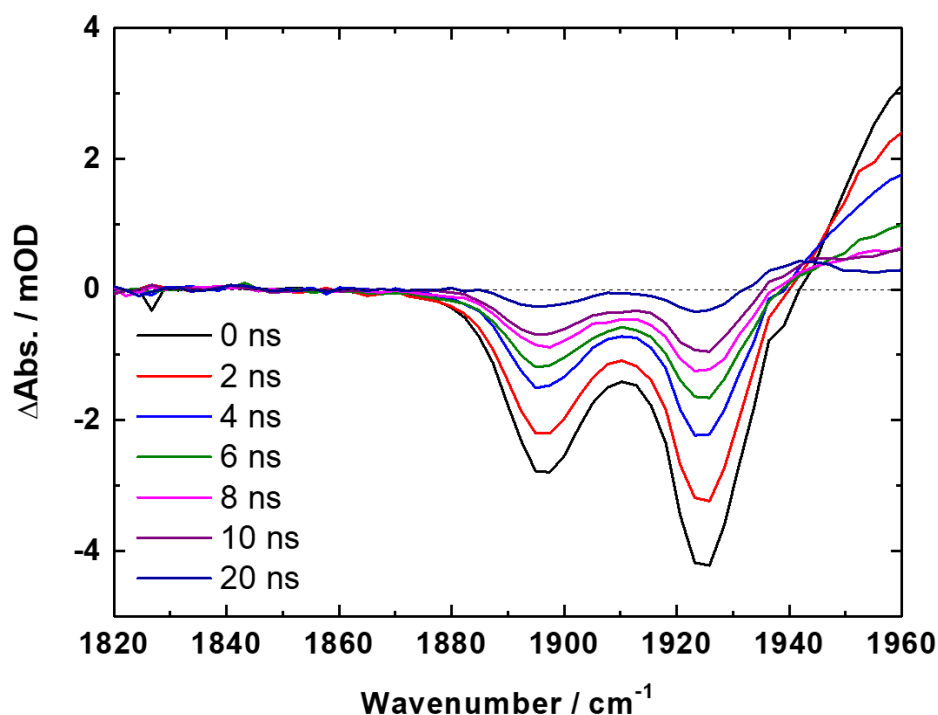


図 5.18: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の反応条件におけるナノ秒の時間領域の TR-IR スペクトル (355 nm 励起)

5.4.5 発光寿命の温度依存性測定

図 5.19(a)に、非反応条件および反応条件において測定した $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の発光寿命の温度依存性を示す。なお、発光寿命の温度依存性測定では凍結脱気によって溶存酸素を取り除いた。図 5.19(b)は、発光寿命の逆数(k_{obs})の自然対数を温度の逆数(T^{-1})に対してプロットしたアレニウスプロットである。図 5.19 から、どちらの条件でも温度の上昇に伴って発光寿命が指数関数的に減少していることが見て取れる。このことは、最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態から熱励起によって近傍に存在する別の励起状態(以降、 ^3X 励起状態と呼ぶ)に遷移し、別の励起状態から非反応条件では基底状態への無輻射失活が、反応条件では基底状態への無輻射失活と並行して配位子交換反応が進行することを意味している。そこで、1 つ上の励起状態への熱的遷移におけるエネルギー障壁や遷移状態に関する情報を得るため、図 5.20 に示すようなスキームを仮定して発光寿命の温度依存性を解析した。

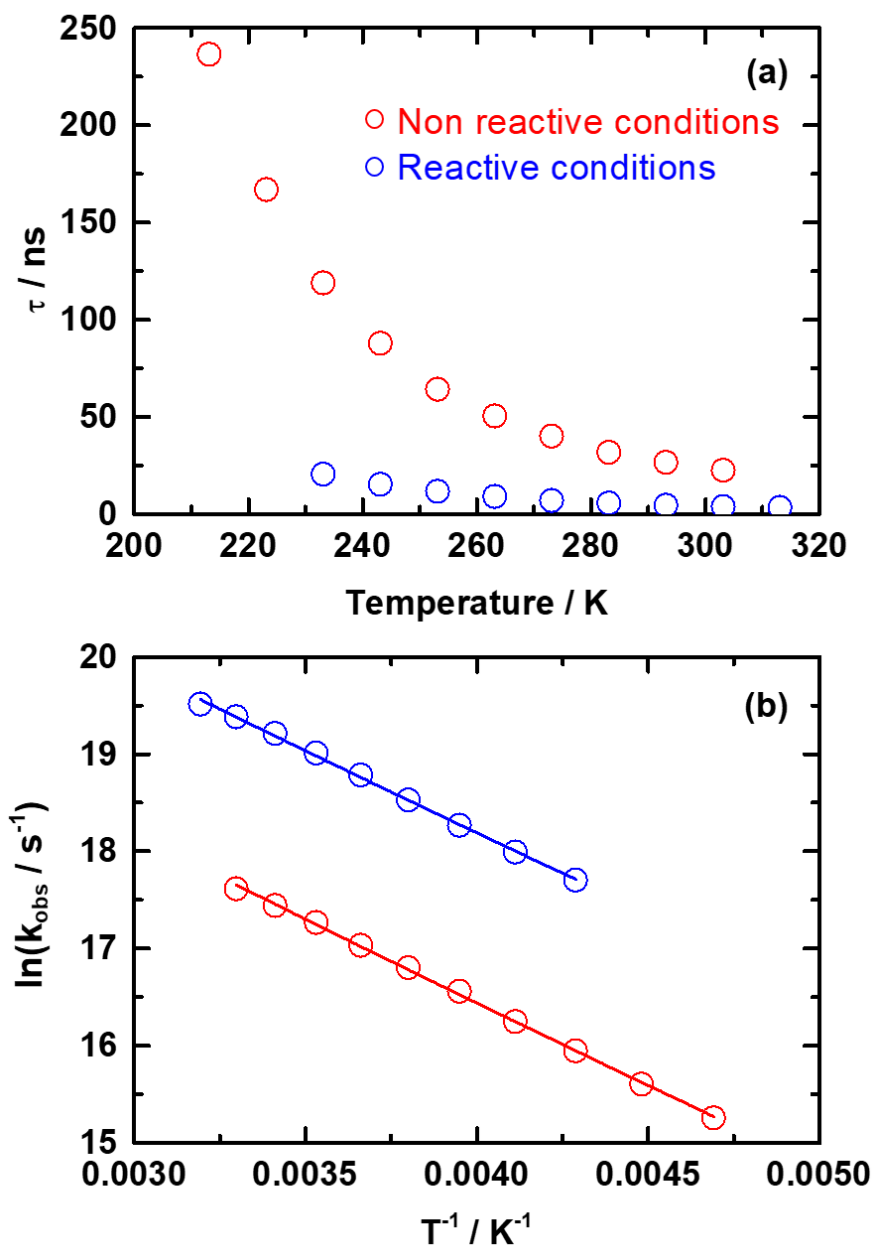


図 5.19: (a) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の非反応条件および反応条件における発光寿命の温度依存性 (b) アレニウスプロット

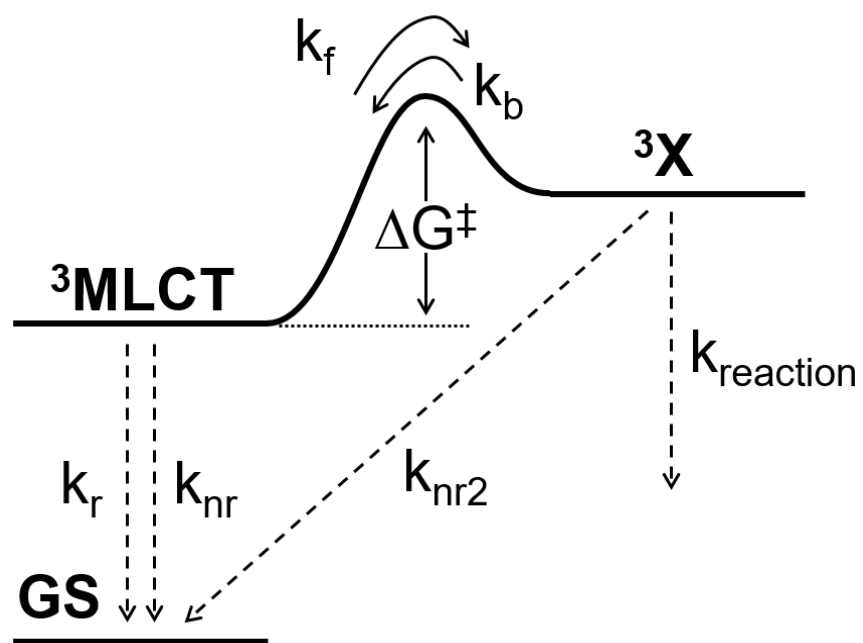


図 5.20: 発光寿命の温度依存性の解析のために仮定した反応スキーム

まず、図 5.20 に示した反応スキームを用いて発光寿命を表す式を導出する。³MLCT 励起状態にある分子の濃度を[M]、³X 励起状態にある分子の濃度を[X]とおく。³MLCT 励起状態から基底状態へのりん光の速度定数を k_r 、無輻射失活の速度定数を k_{nr} とおき、それらをまとめて $k_1=k_r+k_{nr}$ とする。また、³X 励起状態から進行する基底状態への無輻射失活の速度定数を k_{nr2} 、配位子交換反応の速度定数を $k_{reaction}$ とおき、それらをまとめて $k_2=k_{nr2}+k_{reaction}$ とする。³MLCT 励起状態から ³X 励起状態への遷移の速度定数を k_f 、³X 励起状態から ³MLCT 励起状態への遷移の速度定数を k_b とおく。項間交差終了直後の時刻を $t=0$ として反応速度式を立てると、(5.1)式および(5.2)式を得ることができる。

$$\frac{d[M]}{dt} = -(k_1 + k_f)[M] + k_b[X] \cdots (5.1)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_f[M] - (k_2 + k_b)[X] \cdots (5.2)$$

TR-IR スペクトルにおいて、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の³MLCT 励起状態と Product2 のピーク以外は観測されていないことから、³X 励起状態が生成したとしてもすぐに反応・無輻射失活してしまうか、³MLCT 励起状態に戻ってしまうと考えられる。そこで、[X]に定常状態近似を適用し、 $d[X]/dt=0$ として(5.2)式を(5.1)式に代入すると、(5.3)式を得ることができる。

$$\frac{d[M]}{dt} = \left(-k_1 - \frac{k_2}{k_2+k_b} k_f \right) [M] \cdots (5.3)$$

項間交差直後を時刻 $t=0$ とし、項間交差直後に³MLCT 励起状態にある分子の濃度を $[M]_0$ として(5.3)式を解くと、(5.4)式を得ることができる。

$$[M] = [M]_0 \exp \left\{ \left(-k_1 - \frac{k_2}{k_2+k_b} k_f \right) t \right\} \cdots (5.4)$$

発光強度は発光性の³MLCT 励起状態の濃度[M]に比例するから、(5.4)式は発光強度の減衰を表すことになり、発光寿命 τ とその逆数 k_{obs} は(5.5)式のような関係となる。

$$\frac{1}{\tau} = k_{obs} = k_1 + \frac{k_2}{k_2+k_b} k_f \cdots (5.5)$$

(5.5)式について、 $k_2 \ll k_b$ (Case1)と $k_2 \gg k_b$ (Case2)の二つの場合を仮定し、さらに簡略化する。

Case1: この仮定は、 3X 励起状態から 3MLCT 励起状態へ戻る過程が速く、 3X 励起状態に遷移したとしてもすぐに 3MLCT 励起状態へ戻ってしまうような場合である。この仮定のもとでは、(5.5)式は(5.6)式に書き直すことができる。 k_1 は 3MLCT 励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー曲線の位置関係で決まる定数であるため、温度には依存しない。今回測定された発光寿命が明確な温度依存を示していることから、Case1 の仮定は不適当であることがわかる。

$$k_{obs} = k_1 \cdots (5.6)$$

Case2: この仮定は、 3X 励起状態から反応もしくは無輻射失活が素早く進行するため、 3MLCT 励起状態から 3X 励起状態に遷移すると必ず反応もしくは無輻射失活してしまう場合である。この仮定のもとでは、(5.5)式は(5.7)式のように書き直すことができる。 k_f は熱的にエネルギー障壁を越える速度定数であるから温度依存性を示すはずであり、実験事実と合致する。そのため、これ以降(5.7)式を採用して解析を進める。

$$k_{obs} = k_1 + k_f \cdots (5.7)$$

3MLCT 励起状態から 3X 励起状態へ至る遷移状態に関する情報を得るため、速度定数 k_f に遷移状態理論^[130]を適用すると、(5.8)式を得ることができる。(5.8)式において、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 $\Delta S^\ddagger$ は活性化エントロピー、 $\Delta H^\ddagger$ は活性化エンタルピー、 R は気体定数である。今回の測定温度域(213 – 313 K)では、図 5.19(b)から明らかなように温度に依存する項だけが観測されている。また、定数項 k_1 を含めた式(5.8)によって温度依存性のフィッティング解析を行ったところ、 k_1 として有意な値を得ることができなかった。これらの事実は、今回の測定温度領域では(5.8 式の第 1 項) $\ll$ (5.8 式の第 2 項)であることを示しており、 $k_1=0$ として温度依存性のフィッティング解析を行った。図 5.19(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。得られた遷移状態の熱力学的パラメータを表 5-1 にまとめる。

$$k_{obs} = k_1 + \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdots (5.8)$$

表 5-1: *fac*-[Re(CO)₃(PyImPh)Br]の遷移状態の熱力学的パラメータ

	$\Delta S^\ddagger$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta G^\ddagger_{298}$ / cm ⁻¹
Non reactive condition	-58.9 ± 0.7	11.9 ± 0.2	2460 ± 20
Reactive condition	-44.8 ± 0.7	11.8 ± 0.3	2100 ± 20

表 5-1 から、ナノ秒の時間領域で起こる過程について、以下の 3 点を議論できる。

(1) どちらの条件においても $\Delta S^\ddagger$ と $\Delta H^\ddagger$ がほぼ同じ値をとっている

このことは、どちらの条件でも似た遷移状態を経由して³X 励起状態に遷移していることを意味している。しかしながら、 $\Delta S^\ddagger$ の値はわずかに異なっており、非反応条件と反応条件では遷移状態において周辺の溶媒も含めた構造がわずかに異なっている可能性がある。このわずかな構造の違いが、基底状態へと無輻射失活するか反応するかを決めていると考えられる。

(2) どちらの条件においても $\Delta S^\ddagger$ が負である

このことは、³MLCT 励起状態と³X 励起状態の間の遷移状態は配位子が脱離して系が乱雑になるような構造を取っておらず、³MLCT 励起状態に比べて秩序だった構造を取っていることを意味している。すなわち、遷移状態では錯体の周囲に存在する溶媒が配位ないしは近づくような構造をとっていることを意味している。そのため、Product2 を与える反応機構としては、解離機構よりも会合機構が適当であると考えられる。このことは、配位能力をもつ MeCN 溶媒中でのみ反応が進行する結果と一致している。

(3) どちらの条件においても $\Delta G^\ddagger$ が比較的小さい

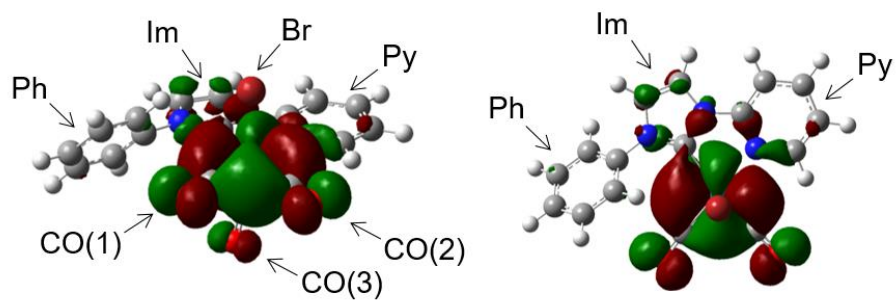
³X 励起状態の性質は、 $\Delta G^\ddagger$ の値から推測することができる。³MLCT 励起状態の近傍に存在する³X励起状態の候補としては、1.4 節で述べたように、一般的には³(d-d)励起状態もしくは³MLCT 励起状態が挙げられる^[61]。今回求めた $\Delta G^\ddagger$ の値(2460 cm⁻¹もしくは 2100 cm⁻¹)は、Koikeらによって報告されている[Re(X₂bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺の³MLCT 励起状態から³(d-d)励起状態への熱的遷移における $\Delta G^\ddagger$ (約 4000 cm⁻¹)と比較して小さい^[106]。[Re(CO)₃(PyImPh)Br]は、[Re(X₂bpy)(CO)₃(PR₃)]⁺と同様に強い σ 供与性配位子を持つ錯体であるから、d 軌道の分裂幅は同程度であると予想される^[131]。すなわち、³MLCT 励起状態から³(d-d)励起状態への $\Delta G^\ddagger$ も同程度であると予想されるため、別の励起状態の候補として³(d-d)励起状態は不適當であり、³X 励起状態の帰属としては³MLCT 性の励起状態が妥当であると考えられる。

3X 励起状態の性質をさらに調べるため、TD-DFT 計算による検討も行った。表 5-2 に、 T_1 状態の最適化構造における TD-DFT 計算の結果を示す。図 5.21 に、表 5-2 に示した TD-DFT 計算結果に関わる分子軌道の図を示す。最低励起状態である T_1 状態の 0.43 eV (= 3200 cm^{-1}) だけ高エネルギー側に T_2 状態が存在しており、分子軌道からレニウムに局在化した d 軌道および Br の p 軌道からピリジン環とイミダゾール環に電子が遷移した、MLCT 性の励起状態であることがわかる。この計算結果も、 3X 励起状態が $^3\text{MLCT}$ 性の励起状態であることを支持しているため、今後は 3X 励起状態を $^3\text{MLCT}(2)$ 励起状態と呼ぶ。

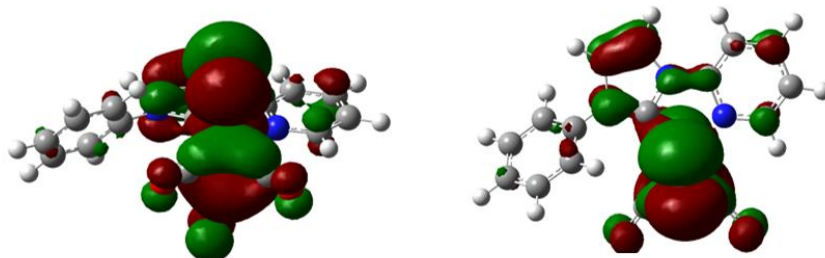
表 5-2: *fac*-[Re(CO)₃(PyImPh)Br] の T_1 状態の最適化構造における TD-DFT 計算結果

	Transition energy / eV	Main components	%	Assignment
T_1	2.35	HOMO $\rightarrow$ LUMO	93.7	MLCT
T_2	2.78	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	95.7	MLCT
		HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	12.3	
T_3	3.27	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	61.7	MLCT
		HOMO $\rightarrow$ LUMO	3.1	

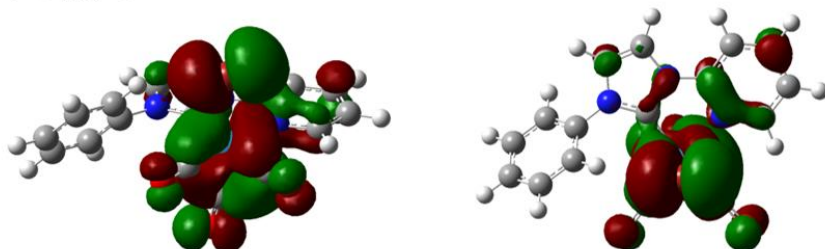
HOMO-2



HOMO-1



HOMO



LUMO

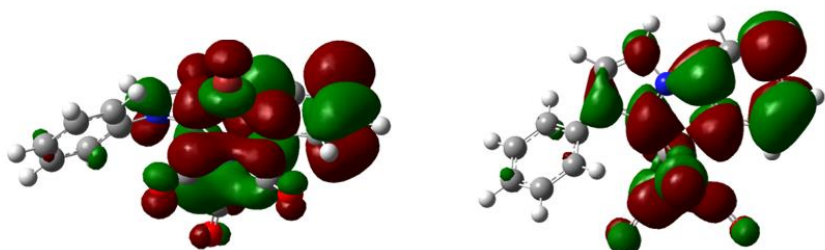


図 5.21: T_1 状態の最適化構造における TD-DFT 計算結果に関わる S_0 状態のフロンティア軌道

5.4.6 Product1 および Product3 を与える反応過程

定常光による光反応実験では Product1 および Product3 の生成が確認されているにもかかわらず、本研究では 5.4.4 節に示したように Product2 の生成だけを観測することができた。この事実から、Product2 が共通の中間体であり、さらなる光反応を経て Product1 および Product3 が生成するという仮説を立てることができる。

この仮説を検証するため、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の MeCN 溶液に波長 355 nm のパルスレーザーを照射し、FT-IR スペクトルの経時変化を測定した結果を図 5.22 に示す。光照射実験開始 15 分後には Product2 のピークが現れているにもかかわらず、60 分程度が経過しないと Product1 と Product3 のピークが出現しないことがわかる。この事実は、Product2 が共通の中間体であり、さらなる光反応を経て Product1 および Product3 が生成するという仮説を支持するものである。

また、Product2 が共通の中間体である仮説を確認するため、熱反応により合成した *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ の MeCN 溶液に一等量の Et_4NBr を加えた溶液に対して、355 nm のパルスレーザーを照射する実験を行った結果を図 5.22(b) に示す。光照射実験開始 300 分後では、Product3 に対応するピークが現れており、少なくとも Product2 から Product3 が生成しうることがわかる。なお、本実験においても Product1 の生成を検出することができなかったが、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ は厳密には Product2 と対アニオンが異なっており、Product1 の生成過程において対アニオンが重要な役割を果たしている事などが原因として考えられる。

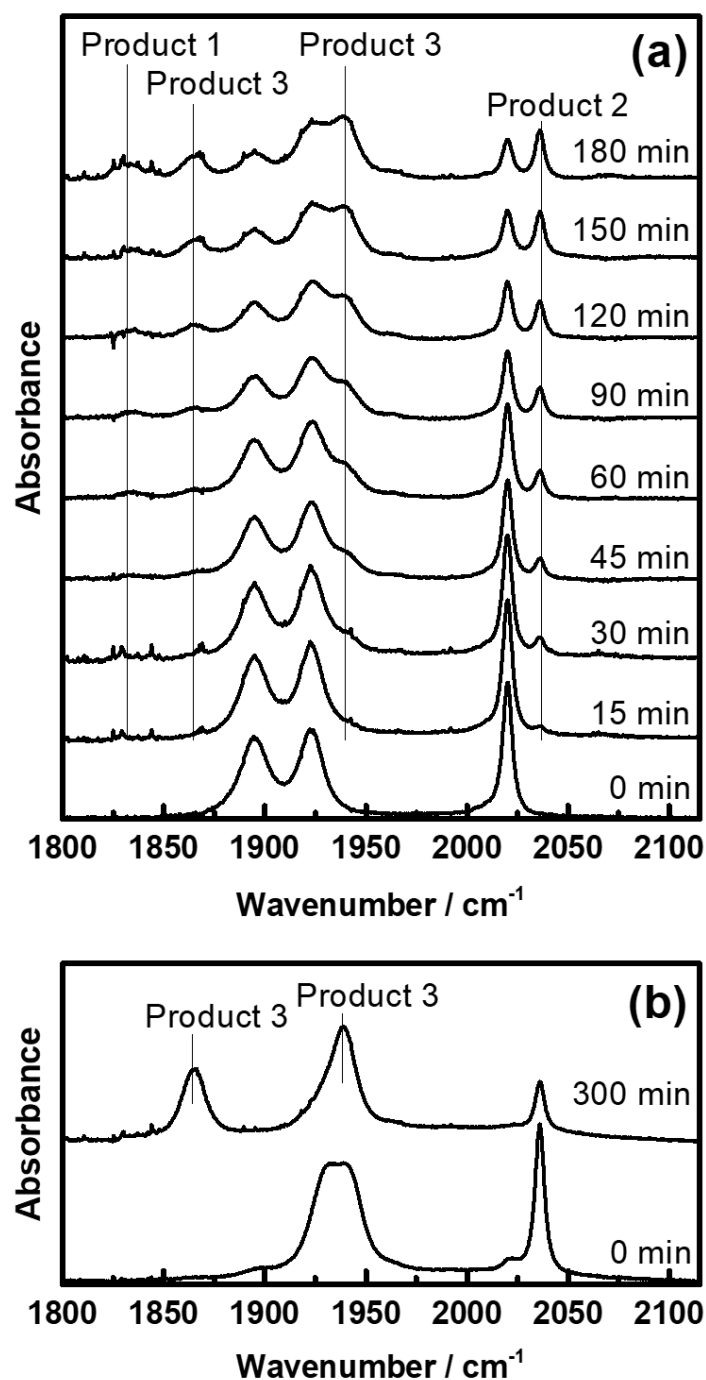


図 5.22: (a) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ に波長 355 nm のレーザーを照射しながら測定した FT-IR スペクトルの経時変化 (b) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)$ の波長 355 nm のレーザーを照射しながら測定した FT-IR スペクトルの経時変化

5.4.7 [Re(CO)₃(PyImPh)Br]の光励起状態ダイナミクス

本研究の結果明らかになった[Re(CO)₃(PyImPh)Br]の光励起状態ダイナミクスを図 5.23 にまとめる。赤線で非反応条件(CH₂Cl₂ 溶液)におけるダイナミクス、青線で反応条件(MeCN 溶液)におけるダイナミクスを示している。

[Re(CO)₃(PyImPh)Br]に波長 400 nm もしくは 355 nm のポンプ光を照射すると、1 ps 以内に振動緩和、振動緩和および項間交差が進行し、³LC および ³LLCT 励起状態の寄与がある ³MLCT 励起状態へ至る。³MLCT 励起状態の近傍には、もう一つの ³MLCT 性の励起状態である ³MLCT(2)励起状態が存在しており、熱的に遷移することができる。³MLCT 励起状態の励起寿命が長く、³MLCT(2)励起状態へのエネルギー障壁が約 2000 cm⁻¹と比較的小さいため、緩和および反応プロセスは ³MLCT(2)励起状態への熱的遷移を経て進行する。³MLCT(2)状態へ至る遷移状態はどちらの条件でも共通であり、溶媒が配位ないしは近づくことによる秩序だった構造をとっていると考えられる。この遷移状態のわずかな構造の違いが遷移状態を超えた先の反応性を左右する。非反応条件では、³MLCT(2)励起状態への遷移が起これば、CH₂Cl₂ が中心金属への配位能力を持たないことに起因して、直ちに基底状態へと無輻射失活する。反応条件では、³MLCT(2)励起状態への遷移が起これば、基底状態への無輻射失活と、MeCN によって Br が置換されて Product2 を与える反応が競合して進行する。

次節以降、この特異な反応性が発現した要因とこれまでに報告されている反応との比較について考察する。

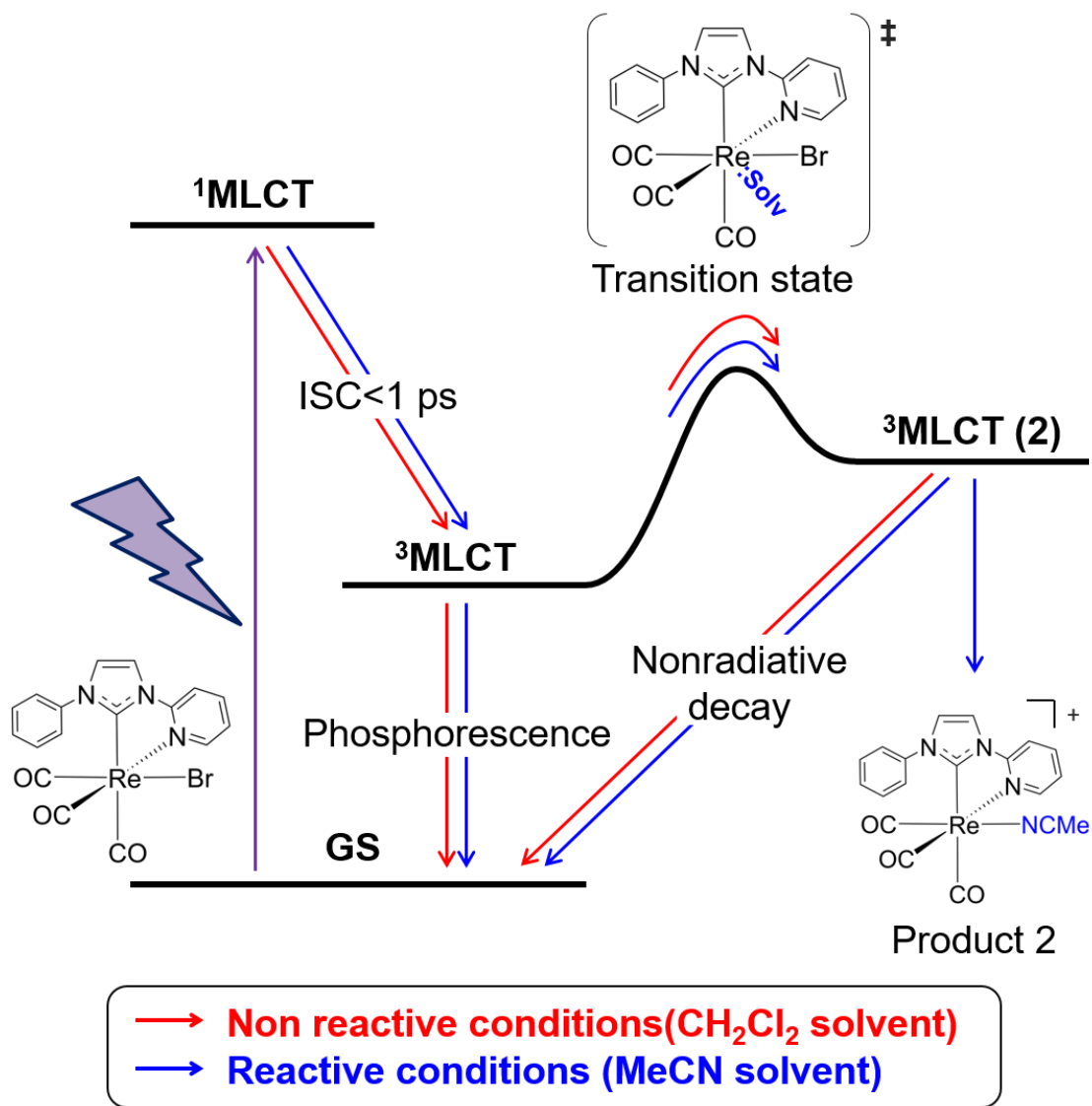


図 5.23: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の光励起状態ダイナミクス

赤線: 非反応条件におけるダイナミクス

青線: 反応条件のダイナミクス

5.4.8 特異な反応性を示す要因に関する考察

この錯体の配位子交換反応は最低励起状態の 1 つ上の励起状態への遷移状態を超えた先で進行するため、本研究で得られた結果だけから断言することはできないが、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ において特異な反応性が発現した原因としては $^3\text{MLCT}$ 励起状態における構造変形が考えられる。

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の $^3\text{MLCT}$ 励起状態では、図 5.14 に示したように光励起に伴ってアキシアル方向の Br-Re-CO 結合が 11 度程度曲がった構造をとることが量子化学計算から示唆されている。この構造変形により、溶媒が中心金属を求核攻撃する空間が生まれ、会合機構によって反応が進行した可能性が考えられる。

一方、光化学的に安定な $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ や $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}]$ では、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態においても基底状態と同様の C_s 対称性を保っており、アキシアル方向の X-Re-CO 結合角はあまり変化しないことが予測される。そのため、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態が溶媒の求核攻撃を受けにくく、配位子交換反応を起こしにくいと考えられる。

5.4.9 これまでに報告されている光配位子交換反応との比較

5.1 節で述べたように、レニウムカルボニル錯体が示す光配位子交換反応は 2 つのパターンに大別されている。本節では、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ が示す配位子交換反応と、これまでに報告されている反応について比較を行う。

TypeI: $^3\text{MLCT}$ 励起状態から $^3(\text{d-d})$ 励起状態への熱的遷移を経て起こる光配位子交換反応
fac- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{PR}_3]$ を光励起すると、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態の最安定状態に緩和した後、 4000 cm^{-1} 程度高エネルギー側に存在する $^3(\text{d-d})$ 励起状態への熱励起を経由し、解離機構で配位子交換反応が進行する。 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の配位子交換反応と TypeI の反応は、最低励起状態から熱的遷移を経て反応が進行するという点は共通である。しかし、熱的遷移のエネルギー障壁の高さが異なっており、*fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{PR}_3]$ は 4000 cm^{-1} であるのに対して $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ では約 2000 cm^{-1} 程度と小さい。反応の時定数も、TypeI の反応では約 $1.6\text{ }\mu\text{s}$ であるが、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ では約 23 ns と大幅に短くなっている。また、TypeI の反応が $^3(\text{d-d})$ 励起状態から解離機構で進行するが、 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ の場合は反応が $^3\text{MLCT}$ 性の励起状態から会合機構で進行するという点も異なっている。

Typell: 高い励起状態への直接励起による光配位子交換反応

このタイプの配位子交換反応は、270 nm 程度の高エネルギーの光を必要とし、高い励起状態から反応が進行する。*fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]の MeCN 溶液では、高い励起状態から MLCT 性の励起状態へ素早く遷移した後に近傍の MeCN 溶媒と七配位中間体を形成し、数 100 ps かけて反応が進行する(会合機構)。高い励起状態から d-d 性の励起状態に遷移した場合、10 ps 程度かけて CO が脱離する(解離機構)。*fac*-[Re(CO)₃(bpy)Cl]の THF 溶液の場合、d-d 性の励起状態から CO が脱離して 10 ps 程度かけて CO が配位する(解離機構)。この反応は、MLCT 性の励起状態から会合機構で進行するという点は共通している。しかし、[Re(CO)₃(PyImPh)Br]では反応に高エネルギーの励起光を必要とせず、最低励起状態へ励起しても反応が進行する点が異なっている。

以上の対比を踏まえると、[Re(CO)₃(PyImPh)Br]が示す光配位子交換反応は、新しいタイプの反応であると言える。

5.5 まとめ

本研究では、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyImPh})\text{Br}]$ が示す特異な形式の光配位子交換反応の機構を解明することを目的として、時間分解分光測定を行った。

光配位子交換反応が進行しない条件 (CH_2Cl_2 溶媒) と、進行する条件 (MeCN 溶媒) において TR-IR 測定を行ったところ、ピコ秒の時間領域では反応が進行しておらず、光励起後 2 ps 以内に $^3\text{MLCT}$ 励起状態に緩和している事が明らかになった。その後、ナノ秒の時間領域でも TR-IR スペクトルを測定したところ、非反応条件では発光寿命と同程度の 22.4 ns の時定数でスペクトルが減衰したのに対し、反応条件では減衰の時定数が 4.3 ns に短くなり、測定時間内に緩和しない Product2 に対応するピークが出現することが明らかになった。このことは、4.3 ns の時定数で Product2 が生成したことを意味している。

さらに、ナノ秒の時間領域における過程を明らかにするため、非反応条件と反応条件で発光寿命の温度依存性測定を行い、遷移状態理論に基づいた解析を行った。その結果、反応するしないにかかわらず、同様の遷移状態を経由して最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態から一つ上の $^3\text{MLCT}(2)$ 励起状態に遷移していることが明らかになった。遷移状態のわずかな構造の違いが反応性を決めていることや、遷移状態の活性化エントロピーが負であることから反応が会合機構で進行している可能性が示唆された。

このような特異な反応性を示した原因としては、 $^3\text{MLCT}$ 励起状態においてアキシアル方向の Br-Re-CO 結合が大きく屈曲したことなどが考えられる。

本研究の結果は、新規レニウム錯体の設計する上で基礎となる知見である。また、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体は、 CO_2 還元触媒^[132-134]や発光材料^[135]への応用が研究され始めており、そのような光機能性物質を開発する際にも役立つと期待される。

第6章 リング状レニウム多核錯体の分子内励起エネルギー移動過程の観測

本章では、リング状レニウム多核錯体における分子内励起エネルギー移動過程の観測に関する研究結果を報告する。本研究は、東京工業大学の石谷教授らのグループ、Queen Mary University of London の Antonin Vlcek 教授らのグループと共同で行ったものであり、使用した試料は全て石谷教授らのグループに提供していただいた。また、一部の実験は英国 Rutherford Appleton Laboratory の LIFETIME と呼ばれる施設を使用して行った。LIFETIME の詳細は末尾の補遺において述べる。

6.1 リング状レニウム多核錯体について

太陽光のエネルギー密度は低いため、太陽光エネルギーを利用して光エネルギー変換を行うためには効率良く光を捕集する仕組みが必要不可欠である。紅色光合成細菌では、リング状にバクテリオクロフィル、カルテノイドおよびタンパク質が集積した LH2 および LH1 (Light Harvesting Complex) と呼ばれる光捕集アンテナを用い、太陽光エネルギーを捕集していることが知られている^[136-137]。図 6.1 に、紅色光合成細菌の光捕集アンテナと反応中心の概略図を示す。光捕集アンテナ LH2 が LH1 を取り囲んでおり、LH1 の中心には光合成反応中心が存在している。LH2 を構成するカルテノイドが励起されると、サブピコ秒の時間領域で励起エネルギーが LH1 へ集積され、その後 20 – 40 ps 程度かけて光合成反応中心へと励起エネルギーが移動する。光合成反応中心 RC は、励起エネルギーを用いて電荷分離状態を形成し、電子伝達反応を駆動する。

本研究で扱うリング状レニウム多核錯体は、このような植物の光捕集アンテナを模し、*cis,trans*-[Re(**diim**)(CO)₂(PR₃)₂]⁺ (**diim**=ジイミン配位子)型錯体をリング状に繋いだ錯体である^[116, 138-140]。このリング状レニウム多核錯体は、以下のような優れた特性を有しているため、人工光合成系の光捕集アンテナへの応用が期待されている錯体である。(i) PR₃を有するレニウムカルボニル錯体は、 π - π 相互作用によってその物性を制御できるため、リング状レニウム多核錯体の物性も同様に制御することができる^[116, 139-141]。(ii) ³MLCT 励起状態から高い量子収率で発光を示す。(iii) 図 6.2 に示すような CO₂還元光触媒反応において良い光増感剤として働くことができる^[116]。(iv) リング上に多数の電子を蓄積することができる^[138]。

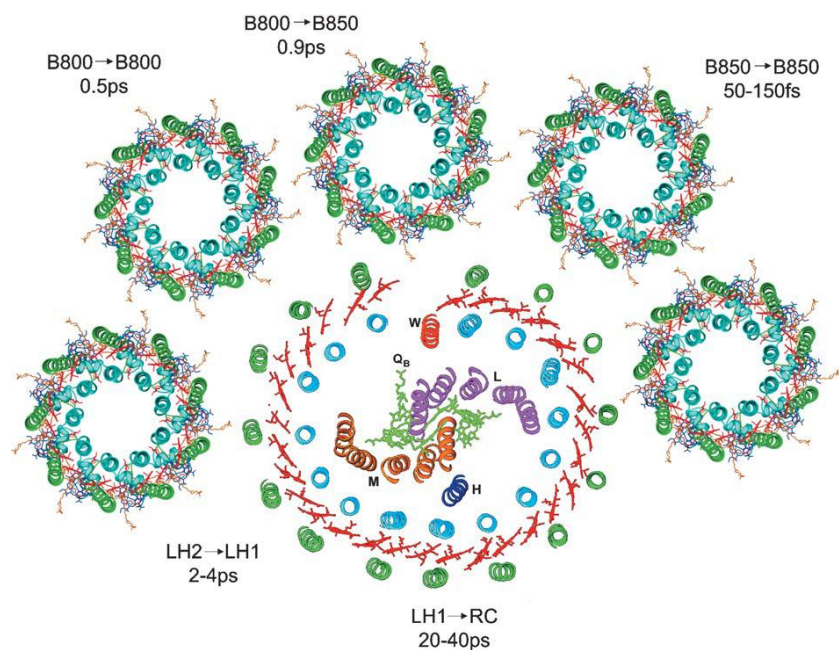


図 6.1: 紅色光合成細菌の光捕集系と反応中心の概略図 Reprinted with permission from Springer Nature: R. J. Cogdell et al., *Photosynth. Res.*, 81, 207 (2004). Copyright 2004

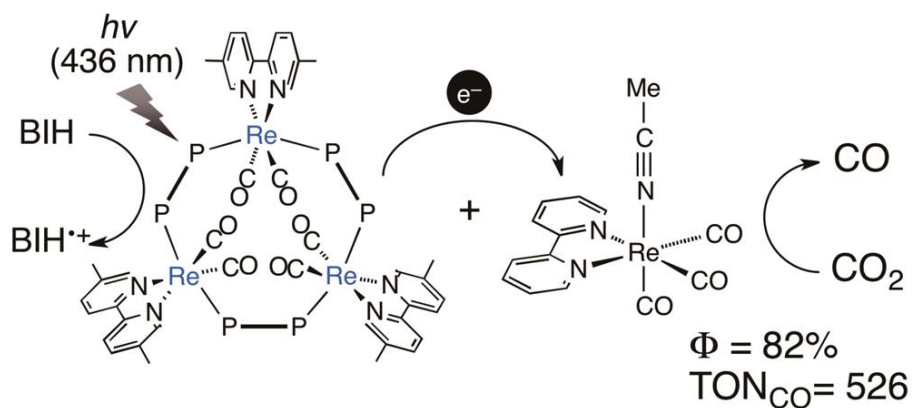


図 6.2: リング状レニウム多核錯体がレドックス光増感剤として働く光触媒的な CO_2 還元反応
 Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13266-13269. Copyright 2013 American Chemical Society

6.2 研究目的

植物の光捕集アンテナと同様、リング状レニウム多核錯体の構成ユニットが励起されると、その他のユニットへ分子内励起エネルギー移動反応が進行することが知られている。光エネルギー捕集の観点からこの過程に興味を持たれており、従来は発光測定による研究がなされてきた^[142]。しかし、1.1 節で述べたように、発光測定では基底状態への電子遷移が許容となる励起状態しか観測できないため、分子内励起エネルギー移動過程以外に非発光性の励起状態を形成する過程が起こっている場合は観測できないという欠点がある。例えば、 CF_3 基を導入した直鎖状レニウムカルボニル多核錯体においてエネルギー移動と競合して電子移動による消光が起こる例が報告されているが^[143]、この過程は発光測定では観測することができない。

本研究では、リング状レニウム多核錯体における分子内励起エネルギー移動のダイナミクスを調べることを目的として詳細な TR-IR 測定を行った。対象物質としては、bpy 配位子に CF_3 基を導入したレニウムカルボニル錯体を含む、新たに合成されたリング状レニウム多核錯体を使用した。本研究で測定対象とした R2bCF_3 、 R3PhCF_3 および R4bCF_3 の構造を図 6.3 に示す。以降、リング状多核錯体を構成している bpy 配位子を有するレニウムカルボニル錯体を $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニット、 bpyCF_3 配位子を有するレニウムカルボニル錯体を $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットと呼ぶ。bpy 配位子に CF_3 基を導入することで、 $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットの $^3\text{MLCT}$ 励起状態のエネルギーが低下するため、 $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニットから $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットへの分子内励起エネルギー移動が進行すると期待される。また、各ユニットに特徴的な吸収帯がエネルギー的に分離されるため、各ユニットを選択的に励起し、選択的に観測することが可能となる。

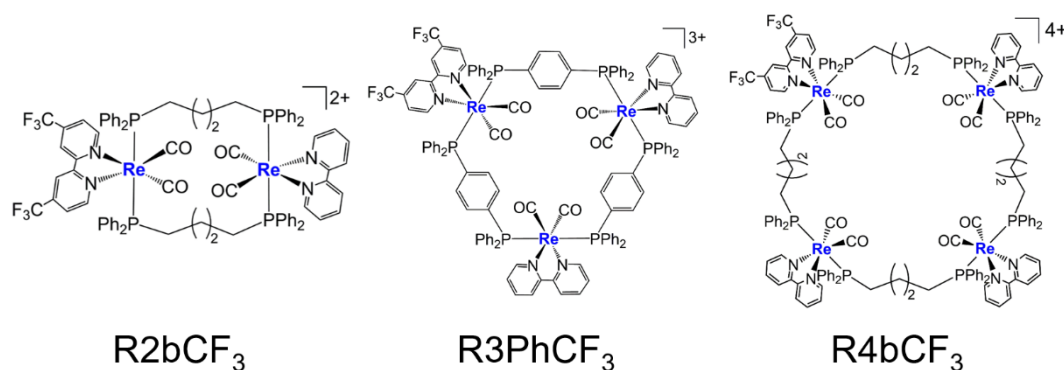


図 6.3: 本研究で測定対象とした複数のレニウム錯体ユニットを含んだリング状レニウム多核錯体 R2bCF_3 、 R3PhCF_3 および R4bCF_3 の構造

6.3 R2bCF₃ および R3PhCF₃ に関する結果と考察

まず、核数が少ないため構造変形の自由度が小さく、リジットなリングを構成していると考えられる R2bCF₃ および R3PhCF₃ の測定結果について報告する。なお、本節における大部分の測定は東京工業大学において行ったものであるが、1 部の測定は Rutherford Appleton Laboratory において行ったものである。

6.3.1 基底状態のスペクトル

図 6.4 に R2bCF₃ および R3bCF₃ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す。250 – 350 nm に存在する比較的強い吸収帯は配位子の π - π^* 吸収帯、350 – 550 nm に存在する吸収帯は Re から bpy もしくは bpyCF₃ への MLCT 吸収帯である。すでに報告されている bpy 配位子に CF₃ 基が導入されていない等価なリング状レニウム多核錯体と比較して、長波長側まで MLCT 吸収帯が続いており、低エネルギー側に Re(bpyCF₃) ユニットの MLCT 吸収帯が現れたことがわかる^[116]。この吸収のレッドシフトは、電子求引性である CF₃ 基を導入したことにより、bpyCF₃ 配位子の π^* 軌道のエネルギーが低下したことにより起因すると考えられる。この紫外・可視吸収スペクトルから、400 nm 付近のポンプ光を照射することによって主として Re(bpy) ユニットの、500 nm 付近のポンプ光を照射することによって Re(bpyCF₃) ユニットを選択的に励起できることがわかる。

図 6.5 に R2bCF₃ および R3PhCF₃ の MeCN 溶液の FT-IR スペクトルを示す。また、比較のため構成要素である *cis,trans*-[Re(bpy)(CO)₂(PR₃)₂]⁺ 単核錯体の FT-IR スペクトルを図 6.6 に示す。5.4.2 節で述べたように、レニウムから CO の π^* 軌道への π 逆供与が存在するため、レニウムカルボニル錯体の CO 伸縮振動の波数はレニウムの電子密度を鋭敏に反映する。bpy 配位子に強い電子吸引性基である CF₃ 基を導入すると、レニウム中心の電子密度が減少するため、Re(bpyCF₃) ユニットの CO 伸縮振動は Re(bpy) ユニットに比べて高波数側に現れる。すなわち、Re(bpyCF₃) ユニットを導入したリング状多核錯体では、図 6.6 に示した単核錯体の振動ピークの高波数側に Re(bpyCF₃) ユニットの振動ピークが現れたようなスペクトル形状になると予測される。しかし、図 6.5 で示した R2bCF₃ および R3PhCF₃ の FT-IR スペクトルは、このような π 逆供与に基づいた単純な解釈では説明することができないことがわかる。このことは、リジットなリングを構成するリング状レニウム多核錯体では各レニウム錯体ユニット間の相関が強く、それぞれのユニットに属する CO の振動を独立に扱えない事を意味している^[127]。

リング状レニウム多核錯体の FT-IR スペクトルの性質を検討するため、量子化学計算によるシミュレーションを行った。図 6.7 に、 R2bCF_3 の FT-IR スペクトルと、量子化学計算によって求めた R2bCF_3 の基底状態における振動スペクトルの比較を示す。なお、図 6.7(b) は計算された振動遷移に対して幅 4 cm^{-1} のローレンツ関数型の広がりを仮定して求めた。図 6.8 に、計算された基準振動モードの振動の位相と振動遷移双極子モーメントの模式図を示す。図 6.8 は、bpy 配位子に対して鉛直な方向から R2bCF_3 を見た図であり、簡略化のために架橋配位子を除いて描画している。FT-IR スペクトルと量子化学計算によって求めた基底状態の振動スペクトルが良く一致しているため、計算結果が実際の分子を良く再現できていることがわかる。図 6.8 に示すように、CO 伸縮振動の領域には 4 つの基準振動モードが存在しており、一般的なレニウムカルボニル錯体と同様、低波数側の 2 つの基準振動モードは反対称伸縮、高波数側の 2 つの基準振動モードは対称伸縮振動である。 R2bCF_3 では各レニウム錯体ユニット間の相関が強いため、全ての CO 伸縮振動モードで両方のユニットの CO が振動しているが、各ユニットの振動の位相が異なっていることが見て取れる。その結果として、 1894 cm^{-1} と 1936 cm^{-1} に位置するピークでは CO 伸縮振動の遷移双極子モーメントが打ち消されないが、 1873 cm^{-1} と 1951 cm^{-1} に位置する基準振動モードでは分子全体としての CO 伸縮振動の遷移双極子モーメントが打ち消されることがわかる。赤外スペクトルの強度は遷移双極子モーメントの大きさの 2 乗に比例するため、図 6.8 に示した CO 伸縮振動の位相と遷移双極子モーメントの関係を反映し、図 6.7(a) のような強度分布のスペクトルを与えたと考えられる。なお、計算コストの問題から R3PhCF_3 については振動スペクトルのシミュレーションを行えていないが、同様の議論が成立すると考えられる。

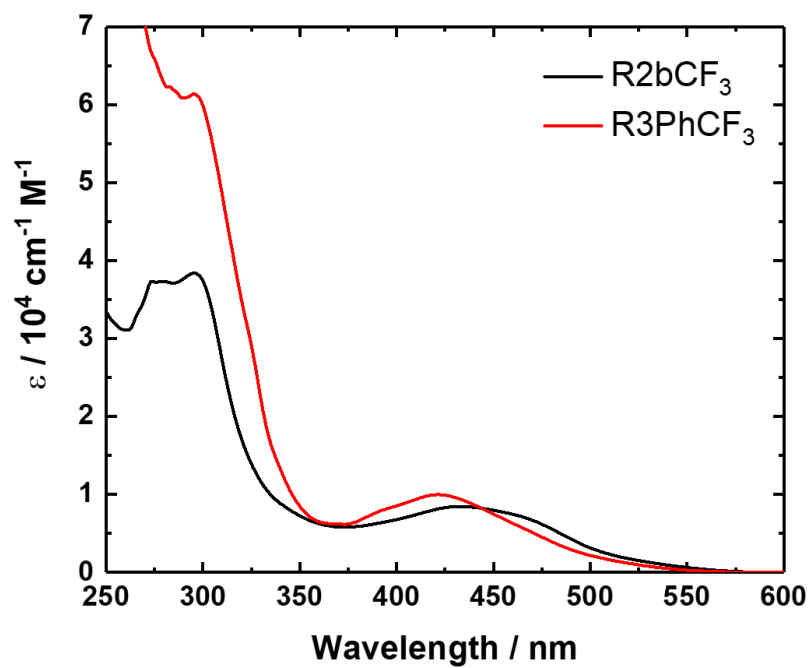


図 6.4: R2bCF₃ および R3PhCF₃ の MeCN 溶液の紫外・可視吸収スペクトル

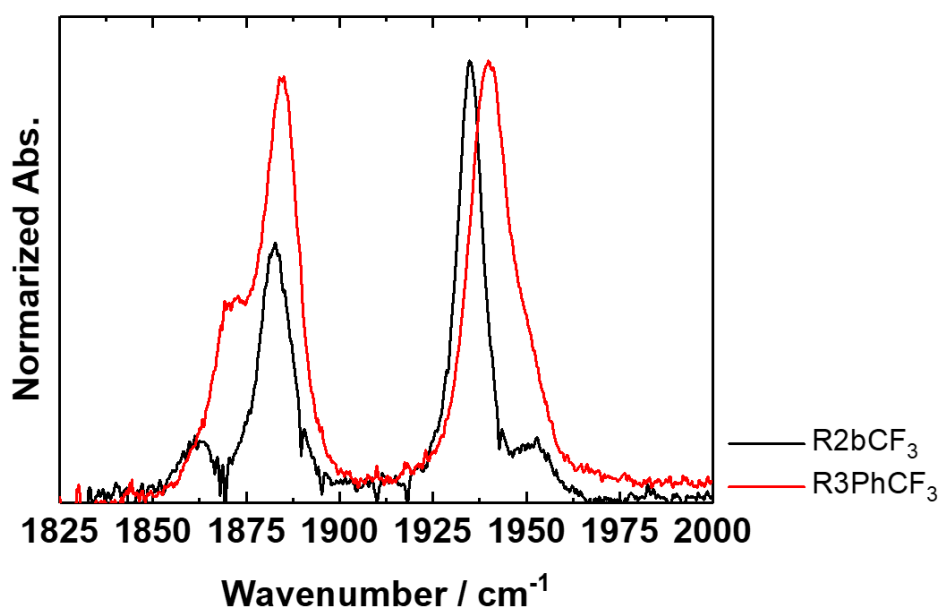


図 6.5: R2bCF₃ および R3PhCF₃ の MeCN 溶液の CO 伸縮振動の領域における FT-IR スペクトル

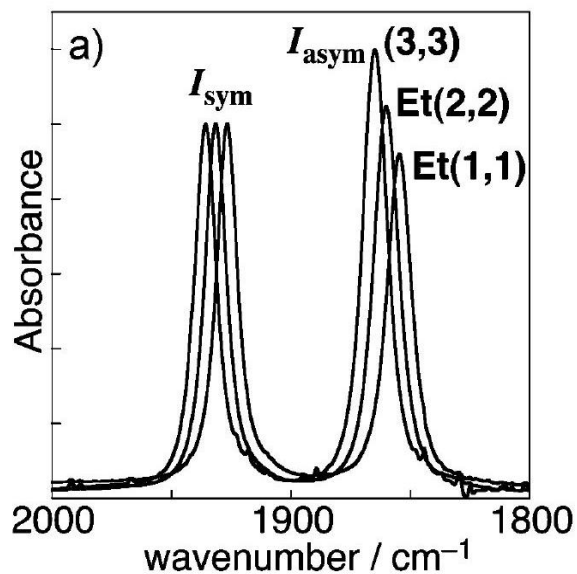


図 6.6: $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ 単核錯体の FT-IR スペクトル

(3,3): $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ Et(2,2): $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$ Et(1,1): $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_2(\text{PPhEt}_2)_2]$

Reprinted with permission from *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 3292-3304, Copyright 2012 John Wiley and Sons.

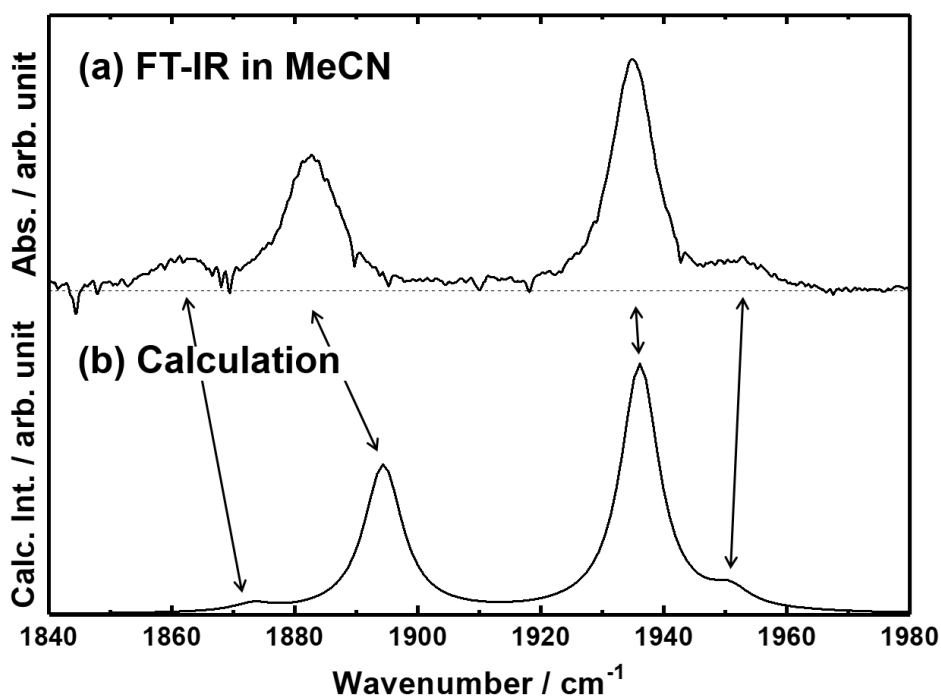


図 6.7: (a) R_2bCF_3 の MeCN 溶液の FT-IR スペクトル

(b) 量子化学計算により求めた R_2bCF_3 の基底状態の赤外スペクトル

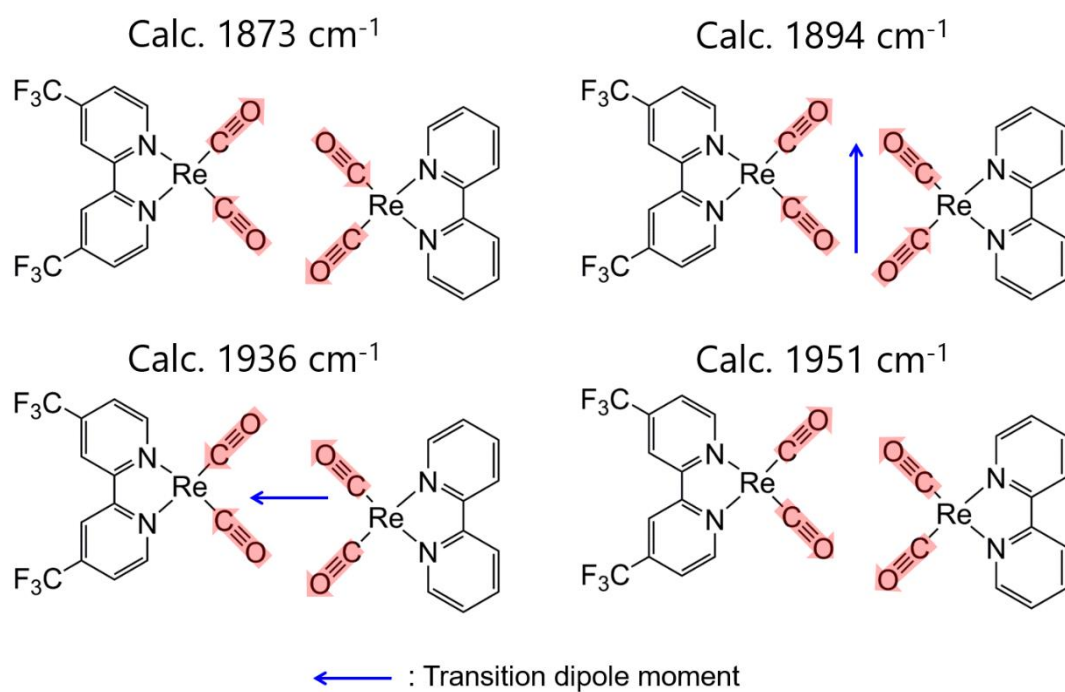


図 6.8: R_2bCF_3 の CO 伸縮領域の基準振動モードと遷移双極子モーメントの概略図

6.3.2 R2bCF₃ のピコ秒の時間領域における TR-IR 測定

図 6.9(a)に、400 nm のポンプ光によって R2bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起後 2 ps から 50 ps における TR-IR スペクトルを示す。第 5 章で示した[Re(CO)₃(PyImPh)Br]の TR-IR スペクトルと同様、基底状態のブリーチに対して高波数側に励起状態のピークが現れており、レニウムカルボニル錯体の ³MLCT 励起状態に特徴的な TR-IR スペクトル形状となっている。なお、基底状態において対称伸縮に帰属される高波数側のブリーチに対して、1945 cm⁻¹、1989 cm⁻¹、2002 cm⁻¹ の 3 カ所にピークが現れているが、これは 400 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットのみならず Re(bpyCF₃)ユニットも同時に励起された事に起因すると考えられる。また、レニウムカルボニル錯体の ³MLCT 励起状態の一般的な TR-IR スペクトル形状とは異なり、基底状態のブリーチよりも低波数側の 1855 cm⁻¹ 付近にも励起状態のピークが現れていることも見て取れる。このようなピークは、CF₃ 基が導入されていない二核錯体である R2b の TR-IR 測定と量子化学計算による研究から、光励起に伴うリングの構造のゆがみに起因して現れたことが明らかになっている^[127]。

光励起直後に 1945 cm⁻¹ に位置するピークが時間とともに吸収強度の増大と高波数シフトを示しており、その吸収強度の時間発展を一成分の指数関数によってフィッティング解析したところ、その時定数は 1.2 ± 0.7 ps であった。一般的に、CO 伸縮振動ピークが光励起直後に示すこのような吸収強度の増大と高波数シフトは、³MLCT 励起状態における振動緩和に帰属される^[124]。

図 6.9(b)に、400 nm のポンプ光によって R2bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起後 20 ps から 500 ps における TR-IR スペクトルを示す。図 6.9 から、光励起直後に数 ps 程度で上述の変化が完了した後、スペクトル形状は時間変化していないことがわかる。この事は、ピコ秒の時間領域では分子内励起エネルギー移動が起こっておらず、光励起後数 ps 程度で Re(bpy)ユニットもしくは Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態へ緩和した事を意味している。

なお、図 6.9(b)に示した光励起後 20 ps から 500 ps までのスペクトルにおいて、各ピークおよびブリーチの吸収強度がわずかな時間変化を示しているが、Magic Angle によって打ち消されなかった分子回転の影響であると考えられる。補遺では、R2bCF₃ の分子回転によって過渡的な異方性が解消される際の典型的な時間スケールについて議論する。

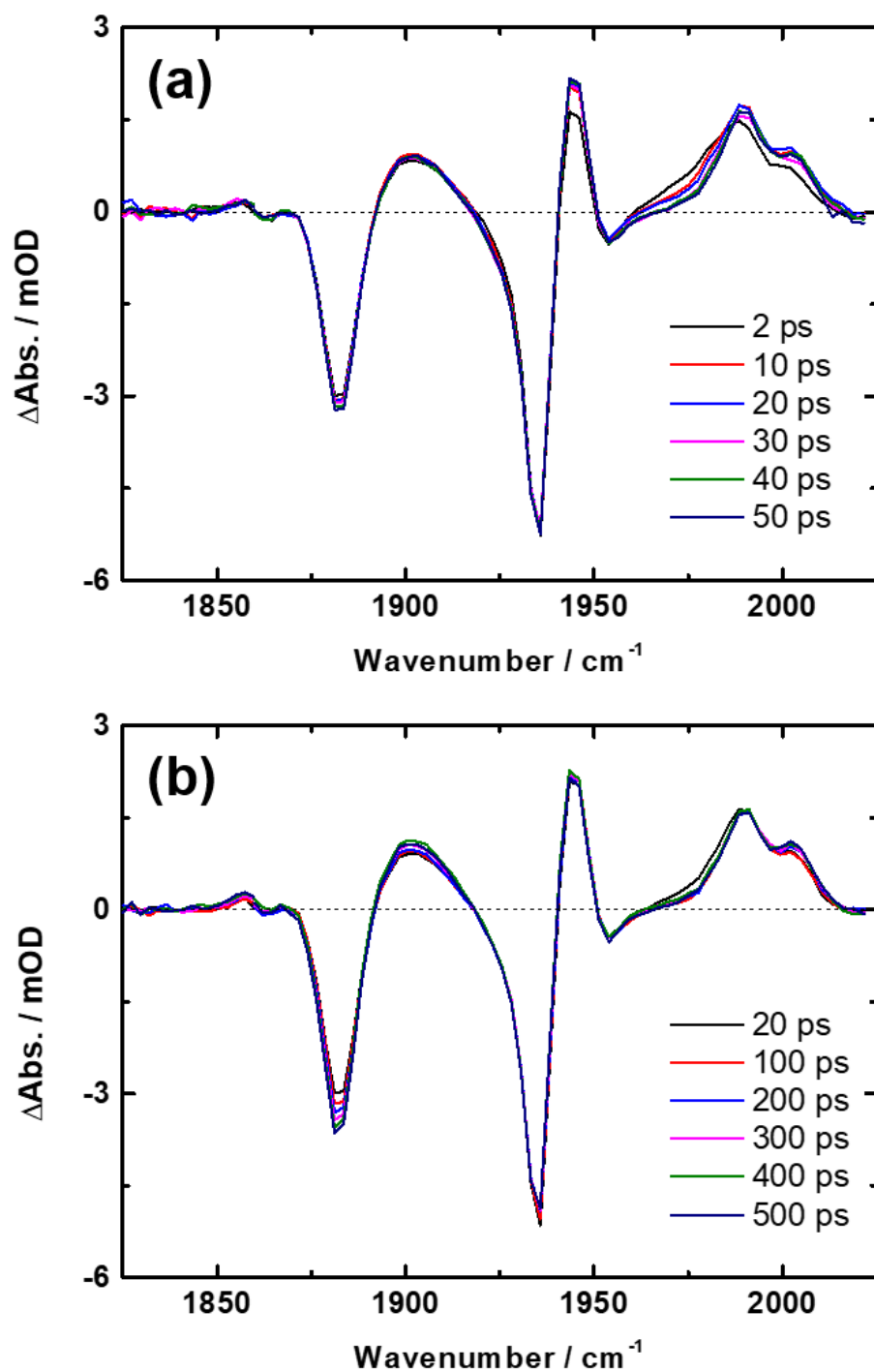


図 6.9: R2bCF₃ の MeCN 溶液のピコ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (400 nm 励起) (a)光励起後 2 ps ~ 50 ps (b)光励起後 20 ps ~ 500 ps

6.3.3 R2bCF₃ のナノ秒の時間領域における TR-IR 測定

図 6.10(a)に、410 nm のポンプ光によって R2bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起直後から 20 ns 後における TR-IR スペクトルを示す。図 6.10(a)に、代表的なピーク(1945 cm⁻¹、2005 cm⁻¹)およびブリーチ(1937 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展を示す。なお、400 nm は OPO の十分な出力が得られなかったため、410 nm のポンプ光を使用した。光励起直後は図 6.9 に示したピコ秒の時間領域における TR-IR スペクトルとほぼ同じ形状であり、励起波長を変えた事による差は少ないと考えられる。図 6.10(a)から、ピコ秒の時間領域のスペクトルとは異なり、ナノ秒の時間領域ではスペクトル形状が大きく時間変化していることが見て取れる。この変化の時定数を求めるため、吸収強度の時間発展についてガウス関数をたたみ込んだ一成分の指数関数でフィッティング解析を行ったところ、時定数を 7.4 ± 0.4 ns と求めることができた。図 6.10(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。

図 6.11(a)に、500 nm のポンプ光によって R2bCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の光励起直後から 20 ns 後における TR-IR スペクトルを示す。図 6.11(b)に、代表的なピーク(2005 cm⁻¹)およびブリーチ(1937 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展を示す。主として励起されるユニットが異なるため、410 nm のポンプ光で励起した場合のスペクトル(図 6.10(a))とは異なる形状を示していることが見て取れる。

図 6.12 に、410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した場合の光励起後 0 ns および 20 ns における TR-IR スペクトルと、500 nm のポンプ光で Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合の光励起後 0 ns における TR-IR スペクトルの比較を示す。410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した場合の光励起後 20 ns におけるスペクトルと、500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合の 0 ns のスペクトルが良い一致を示していることがわかる。このことは、410 nm のポンプ光で励起した後、十分に時間が経過した後は Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態に緩和した事を意味している。すなわち、図 6.10(a) に示したナノ秒の時間領域における変化は、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動に由来すると結論づけることができる。

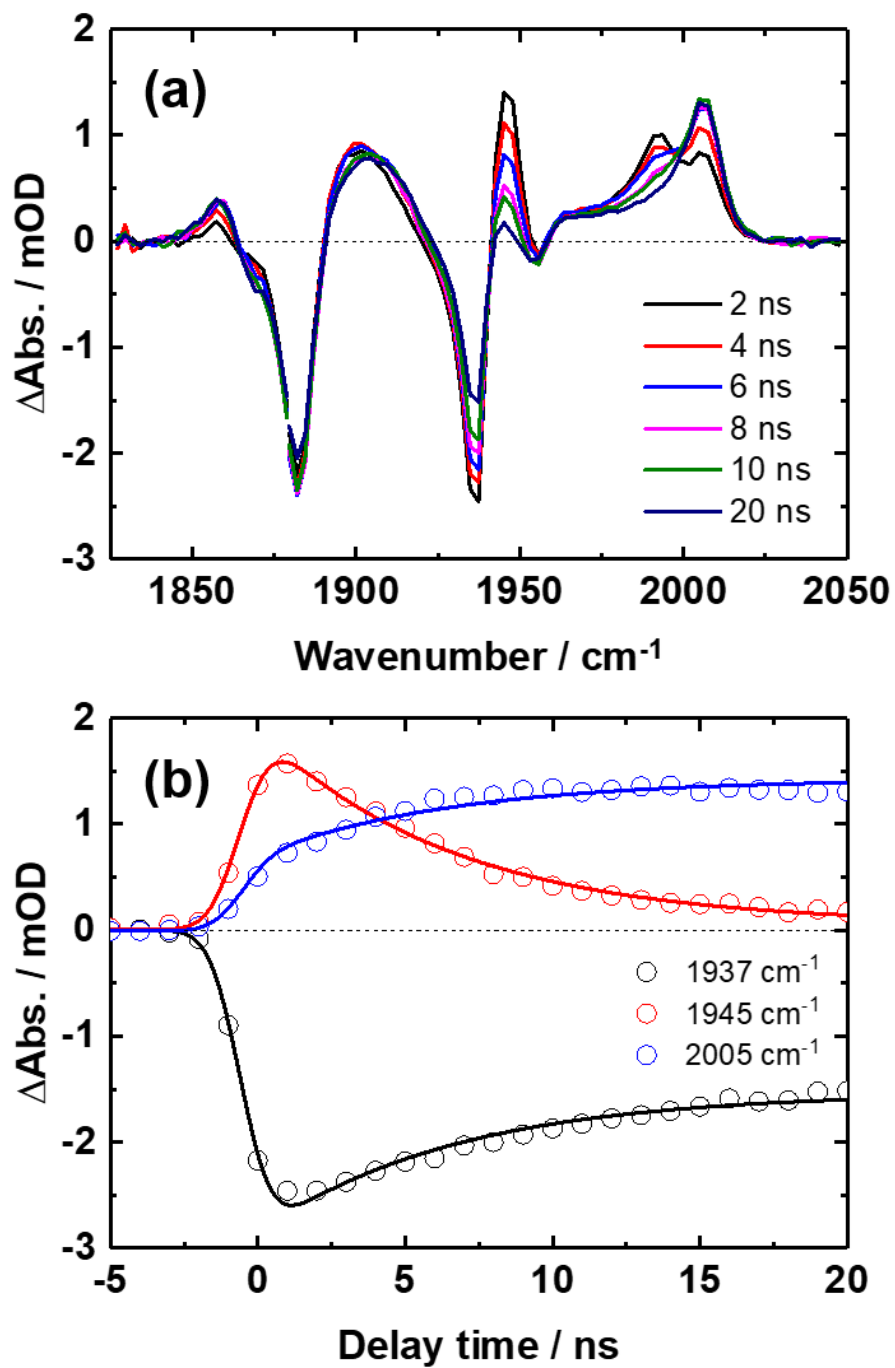


図 6.10: (a) R2bCF₃ の MeCN 溶液のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (410 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

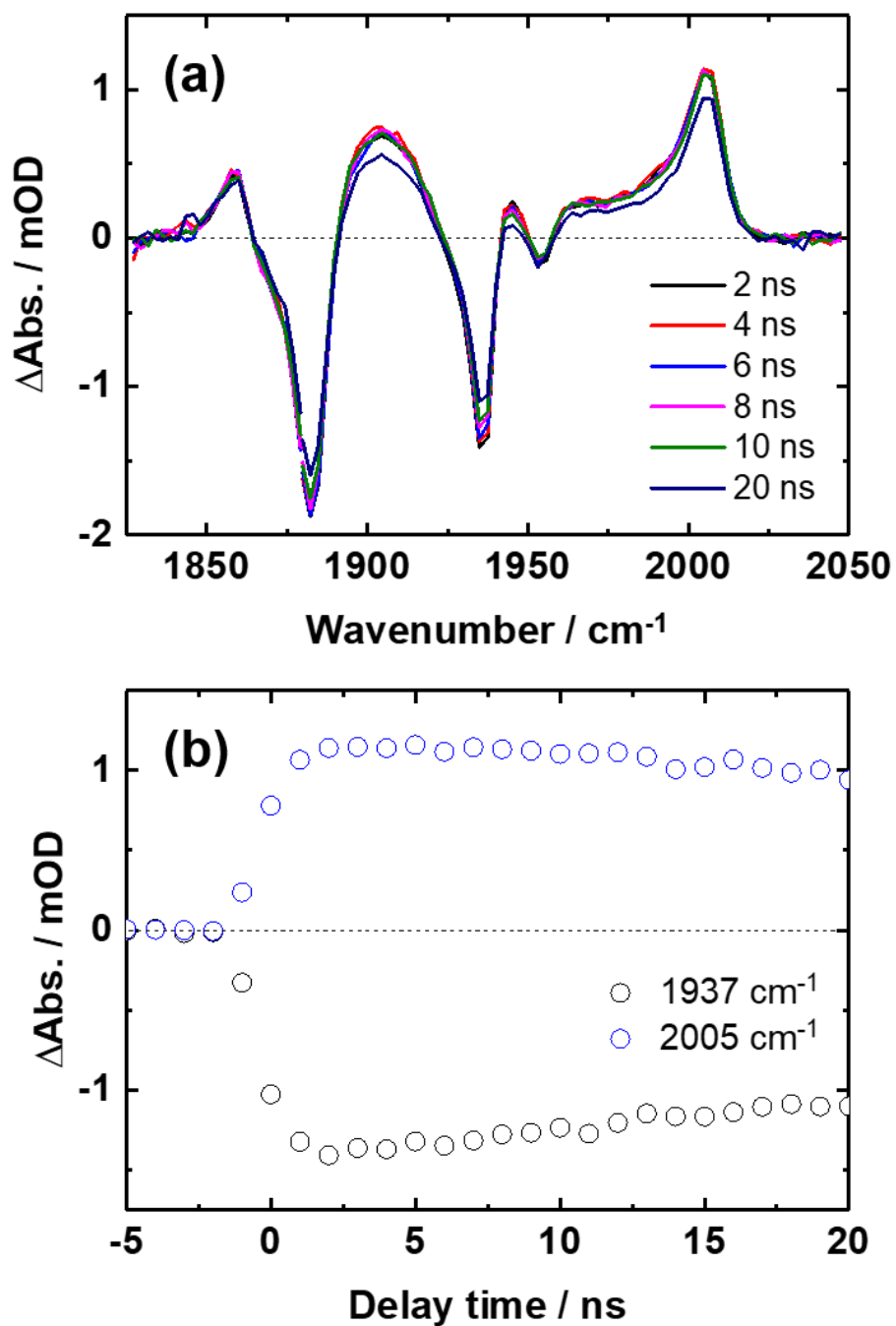


図 6.11: (a) R2bCF_3 の MeCN 溶液のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (500 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

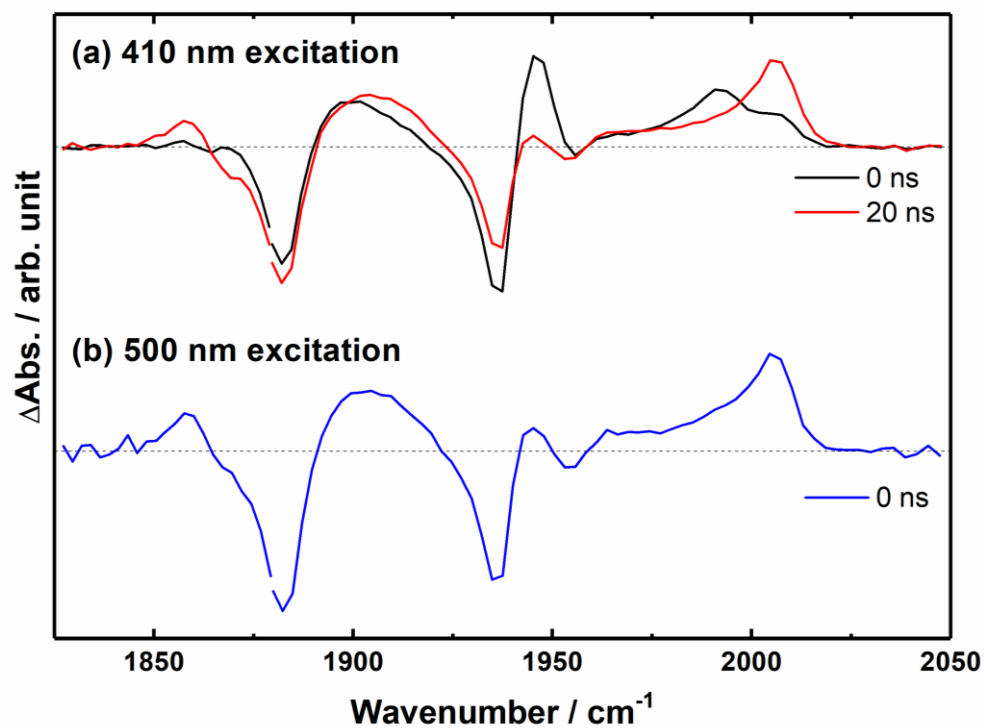


図 6.12: R2bCF₃ の MeCN 溶液の TR-IR スペクトルの比較
(a) 410 nm のポンプ光によって主として Re(bpy)ユニットを励起した場合
(b) 500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合

図 6.13(a)に、410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起直後から 200 ns における TR-IR スペクトルを示す。代表的なピーク(1991 cm^{-1} 、 2007 cm^{-1})およびブリーチ(1937 cm^{-1})の吸収強度の時間発展を図 6.13(b)に示す。図 6.13 から、分子内励起エネルギー移動が完了した後の時間領域では、全てのピークおよびブリーチが形状を変えることなく減衰しており、十分に時間が経過した後は有意なピークおよびブリーチが観測されていないことがわかる。観測されているわずかな変化は、熱によるアーティファクトであろう。図 6.13(b)に示したピークおよびブリーチの吸収強度の時間発展をガウス関数をたたみ込んだ指数関数によってフィッティング解析したところ、減衰の時定数を $70 \pm 2\text{ ns}$ と求めることができた。図 6.13(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。この時定数は、発光測定によって求められた Re(bpyCF₃)ユニットに由来するりん光寿命(75 ns)とほぼ一致している^[144]。

図 6.14(a)に、500 nm のポンプ光によって R2bCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の光励起直後から 200 ns における TR-IR スペクトルを示す。図 6.14(b)に、代表的なピーク(1935 cm^{-1})およびブリーチ(2005 cm^{-1})の吸収強度の時間発展を示す。図 6.14(a)において、光励起後 200 ns の時点では R2bCF₃ に由来する有意なピークおよびブリーチは観測されておらず、観測されている変化は熱によるアーティファクトであると考えられる。スペクトルの減衰の時定数を求めるため、ピークおよびブリーチの吸収強度の時間発展を一成分の指数関数によってフィッティング解析を行ったところ、時定数は $77 \pm 4\text{ ns}$ であった。図 6.14(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。

以上の事実は、分子内励起エネルギー移動が完了して Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態が形成された後は、りん光を発して基底状態へ緩和することを意味している。

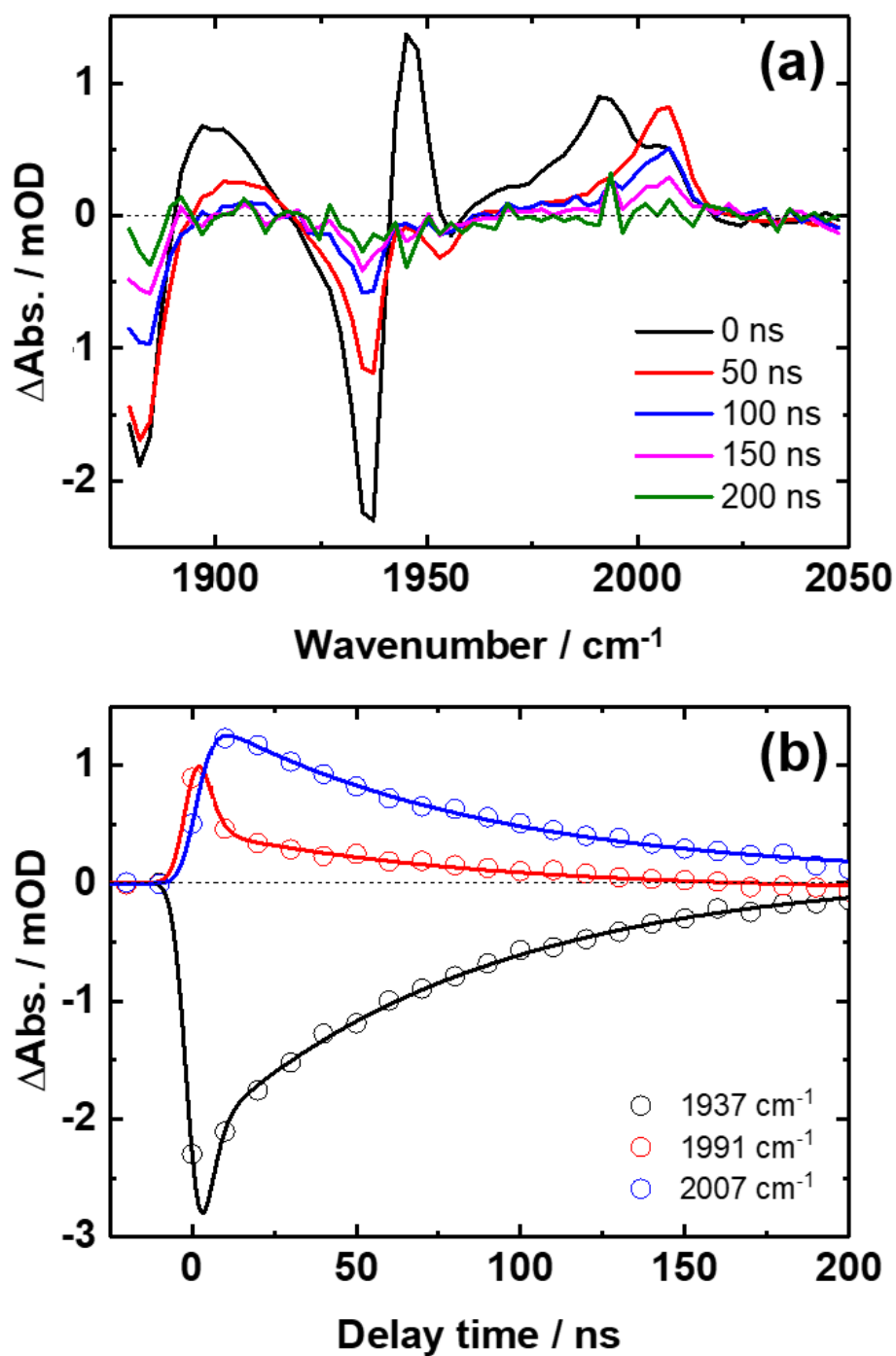


図 6.13: (a) R2bCF₃ の MeCN 溶液の分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトル (410 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

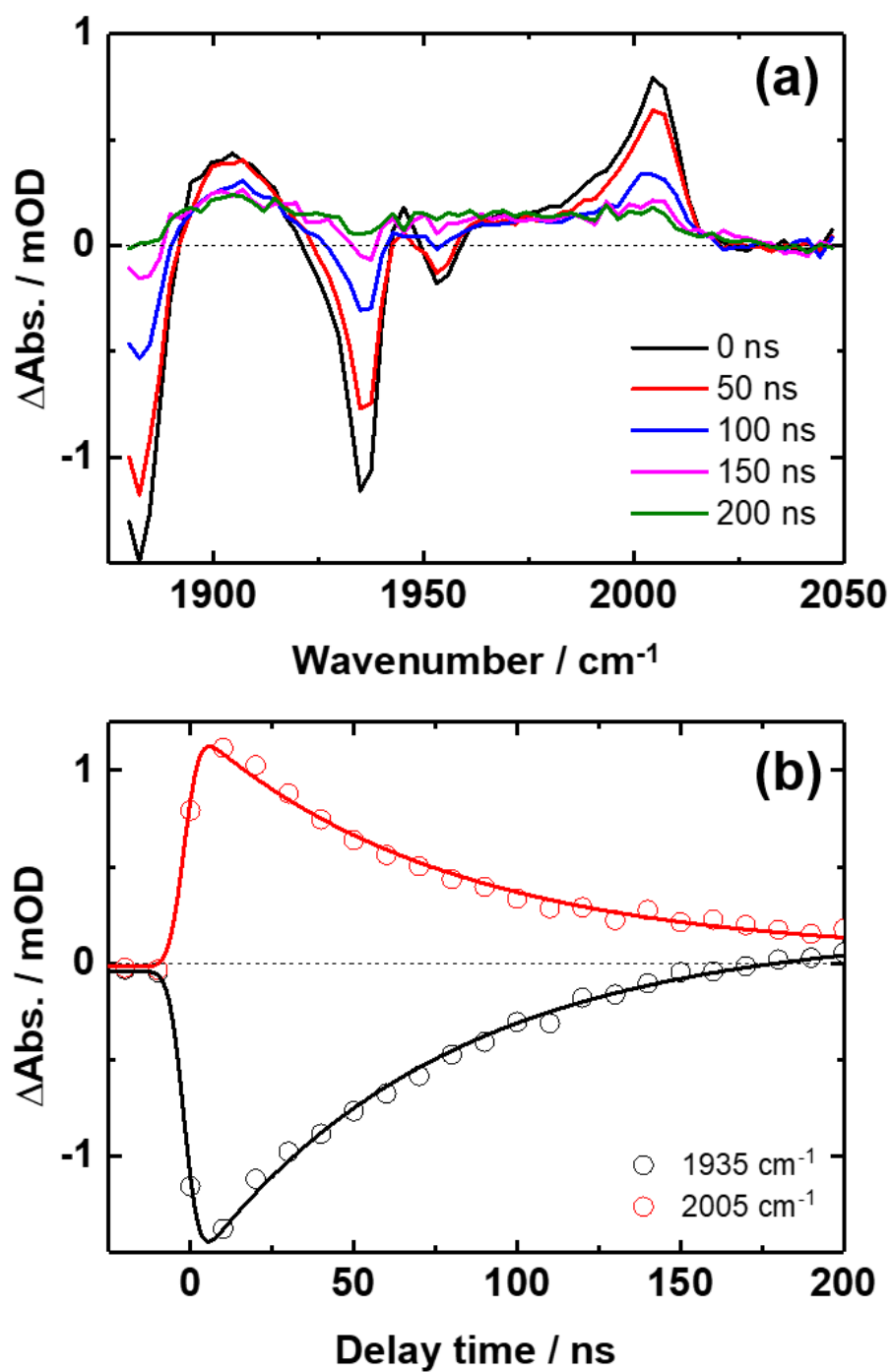


図 6.14: (a) R2bCF₃ の MeCN 溶液の分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトル (500 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

6.3.4 R2bCF₃ の光励起状態ダイナミクス

図 6.15 に、本研究によって明らかになった R2bCF₃ の光励起状態ダイナミクスをまとめる。400 nm もしくは 410 nm のポンプ光によって主として Re(bpy) ユニットの MLCT 吸収帯を励起した場合、素早い項間交差、内部転換および振動緩和が起こり、約 1.2 ps の時定数で Re(bpy) ユニットの ³MLCT 励起状態が形成される。その後、Re(bpy) ユニットから Re(bpyCF₃) ユニットへ約 7.4 ns の時定数で分子内励起エネルギー移動が進行し、それに伴って TR-IR スペクトル形状が大きく変化する。410 nm のポンプ光によって主として Re(bpy) ユニットを励起した際の光励起後 20 ns における TR-IR スペクトルと、500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃) ユニットを励起した際の光励起後 0 ns における TR-IR スペクトルが良い一致を示したことから、確かに Re(bpy) ユニットから Re(bpyCF₃) ユニットへの分子内励起エネルギー移動が進行していることを確認できた。Re(bpyCF₃) ユニットへの分子内エネルギー移動が完了した後の時間領域では、Re(bpyCF₃) ユニットの ³MLCT 励起状態に由来するピークとブリーチが約 70 ns の時定数で減衰し、十分に時間が経過した後にピークやブリーチは残らなかった。このことは、酸化的消光などの過程は起こっておらず、Re(bpyCF₃) の ³MLCT 励起状態がりん光を放出して基底状態に失活したことを示している。

500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃) ユニットを励起した場合、Re(bpyCF₃) ユニットの ³MLCT 励起状態が形成され、約 70 ns の時定数で減衰する(図 6.15(b))。

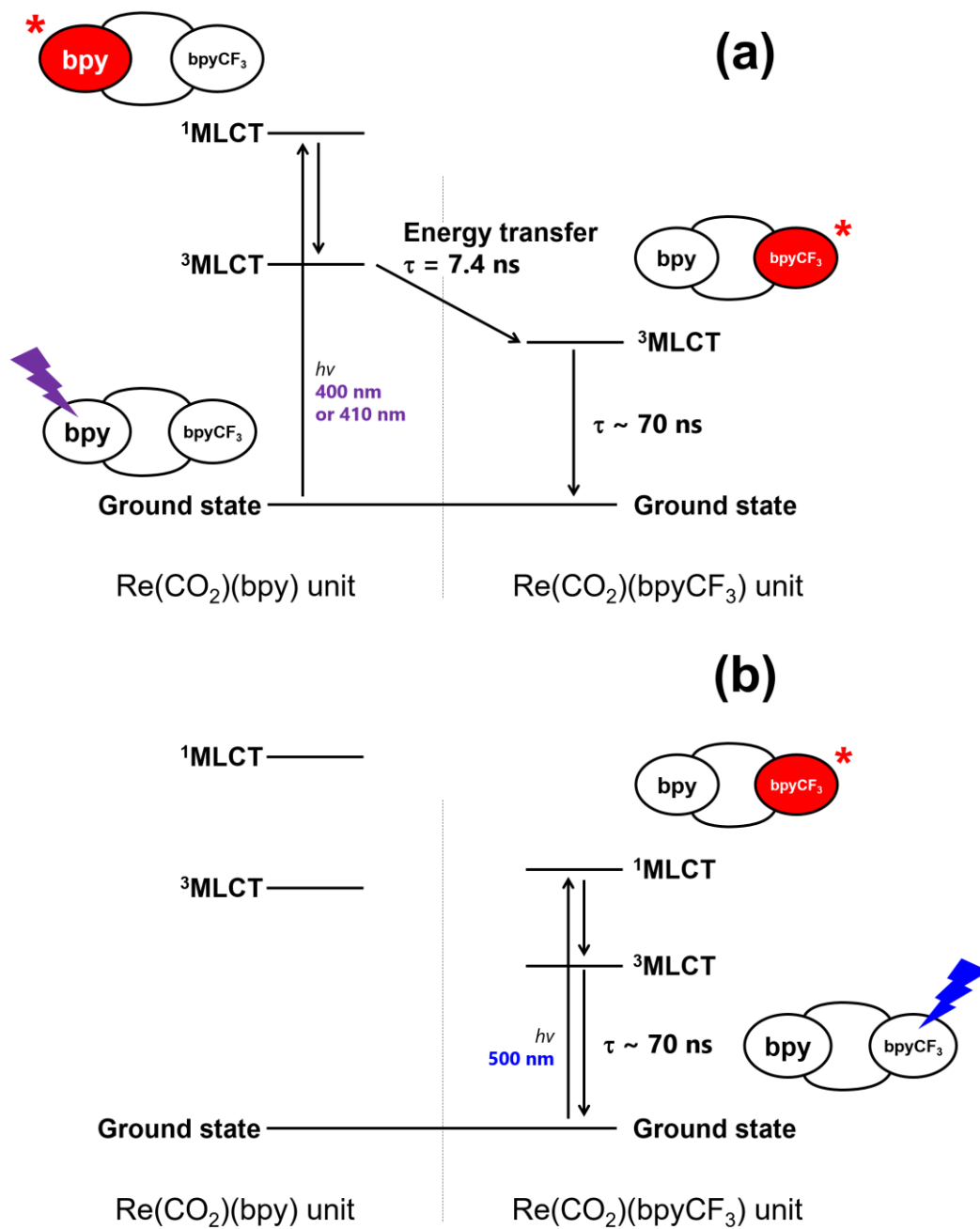


図 6.15: (a) R2bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した場合の光励起状態ダイナミクス
 (a) R2bCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合の光励起状態ダイナミクス

6.3.5 R3PhCF₃ のピコ秒の時間領域における TR-IR 測定

図 6.16(a)に、400 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起後 2 ps から 50 ps における TR-IR スペクトルを示す。[Re(CO)₃(PyImPh)Br]や R2bCF₃と同様、基底状態のブリーチに対して励起状態のピークが高波数側に現れており、レニウムカルボニル錯体の ³MLCT 励起状態に特徴的なピーク形状となっている。光励起直後の時間領域において 1988 cm⁻¹に位置するピークが時間と共に吸収強度の増大及び高波数シフトを示しており、その吸収強度の時間発展を一成分の指数関数によってフィッティング解析したところ、その時定数は 1.5 ± 0.7 ps であった。R3PhCF₃ についても、この変化は ³MLCT 励起状態における振動緩和に帰属できると考えられる。

図 6.16(b)に、400 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起後 20 ps から 500 ps における TR-IR スペクトルを示す。図 6.16 から、R2bCF₃ の場合と同様にピコ秒の時間領域ではスペクトル形状が時間変化していないことがわかる。以上の事実は、ピコ秒の時間領域ではエネルギー移動が起こっておらず、光励起直後に数 ps 程度かけて Re(bpy)ユニットもしくは Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態へ緩和した事を意味している。

なお、図 6.16(b)に示した光励起後 20 ps から 500 ps におけるスペクトルではピークおよびブリーチの吸収強度が数 100 ps 程度かけてわずかに変化しているが、R2bCF₃ の場合と同様、Magic angle で打ち消しきれなかった分子回転の影響に由来する変化であると考えられる。

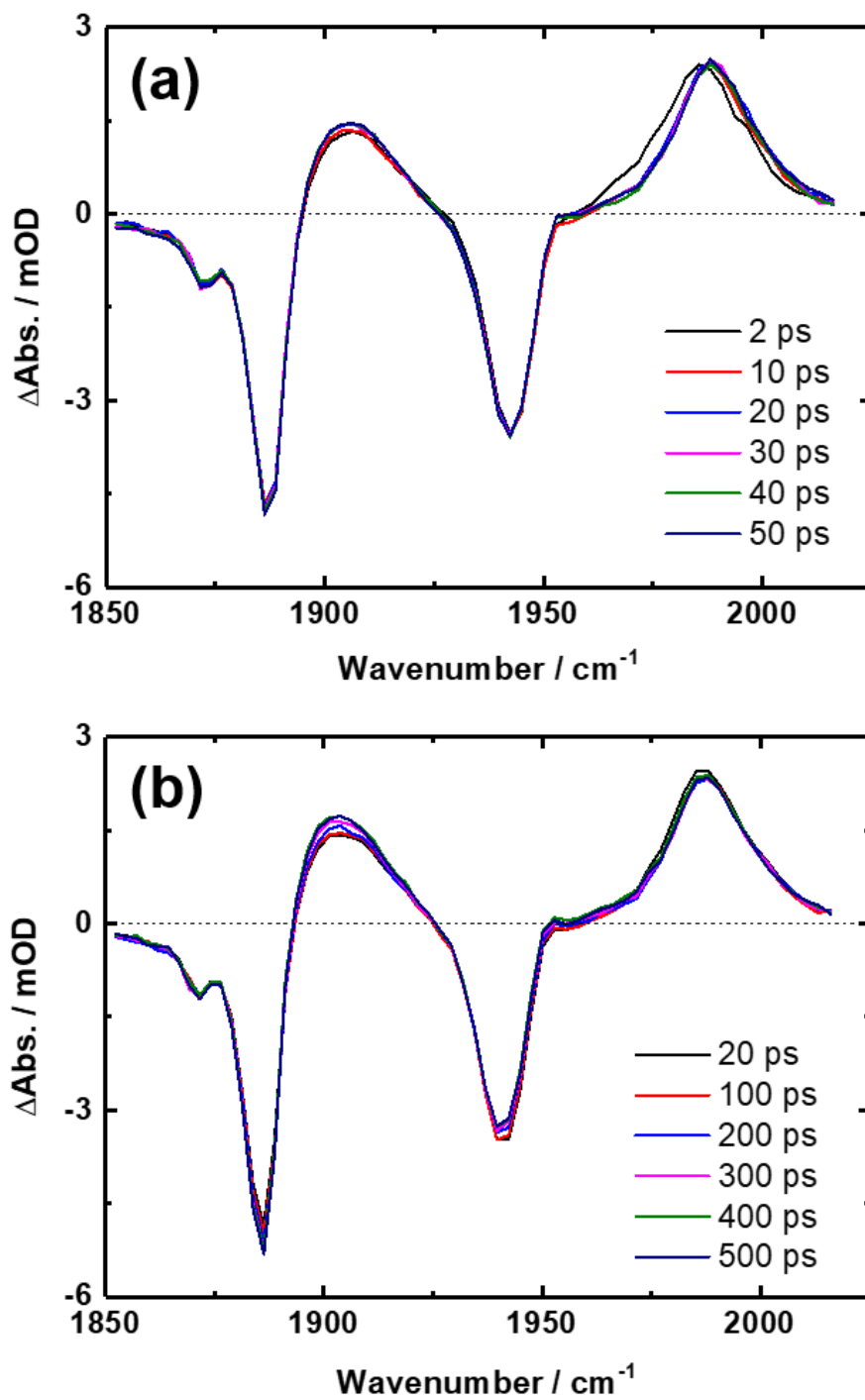


図 6.16: R3PhCF₃ の MeCN 溶液のピコ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (400 nm 励起) (a)光励起後 2 ps ~ 50 ps (b)光励起後 20 ps ~ 500 ps

6.3.6 R3PhCF₃ のナノ秒の時間領域における TR-IR 測定

図 6.17(a)に、410 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起直後から 50 ns における TR-IR スペクトルを示す。図 6.17(b)は、代表的なピーク(1985 cm⁻¹、1996 cm⁻¹)およびブリーチ(1938 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展である。光励起直後は図 6.16 に示したピコ秒の時間領域における TR-IR スペクトルとほぼ同じ形状を示しており、励起波長を変えた事による影響は軽微であると考えられる。ピコ秒の時間領域のスペクトルとは異なり、図 6.17(a)では時間とともにスペクトル形状が大きく変化していることがわかる。このスペクトル変化の時定数を求めるため、吸収強度の時間発展をガウス関数をたたみ込んだ指数関数でフィッティング解析したところ、時定数を 30 ± 0.4 ns と求めることができた。図 6.17(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。

図 6.18(a)に、500 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の光励起直後から 50 ns における TR-IR スペクトルを示す。図 6.18 (b)は、代表的なピーク(1993 cm⁻¹)およびブリーチ(1939 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展である。異なるユニットが励起されたことに起因して、410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した場合のスペクトル(図 6.17 (a))とは異なるスペクトル形状になっていることがわかる。

図 6.19 に、410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した際の光励起後 0 ns および 50 ns における TR-IR スペクトルと、500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の光励起後 0 ns における TR-IR スペクトルの比較を示す。410 nm で励起した際の光励起後 50 ns のスペクトルと、500 nm で励起した際の光励起後 0 ns におけるスペクトルが良い一致を示したことから、図 6.17(a)に示した 30 ns の時定数で起こるスペクトル変化は、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動に由来することが確認された。

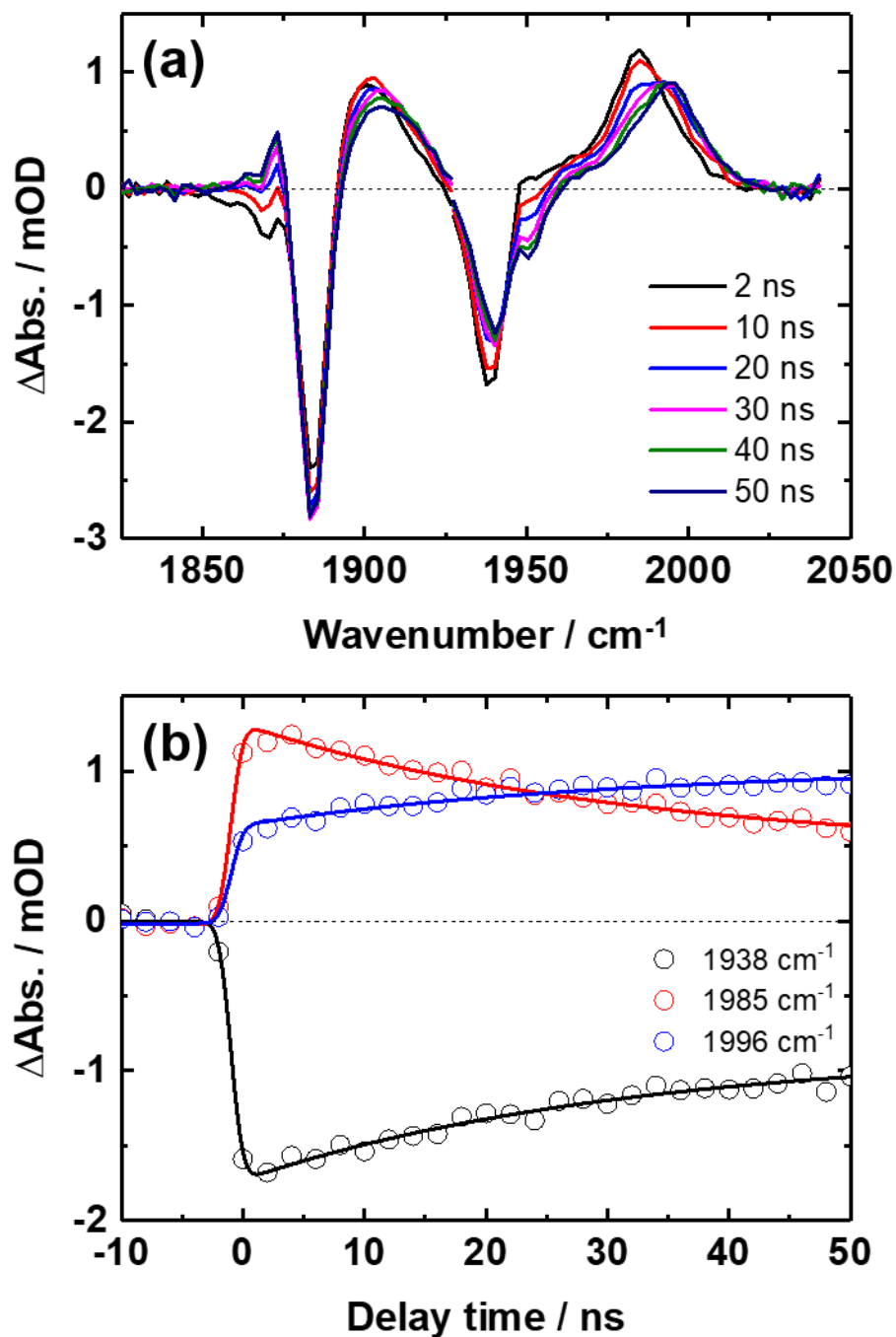


図 6.17: (a) R3PhCF₃ の MeCN 溶液のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (410 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

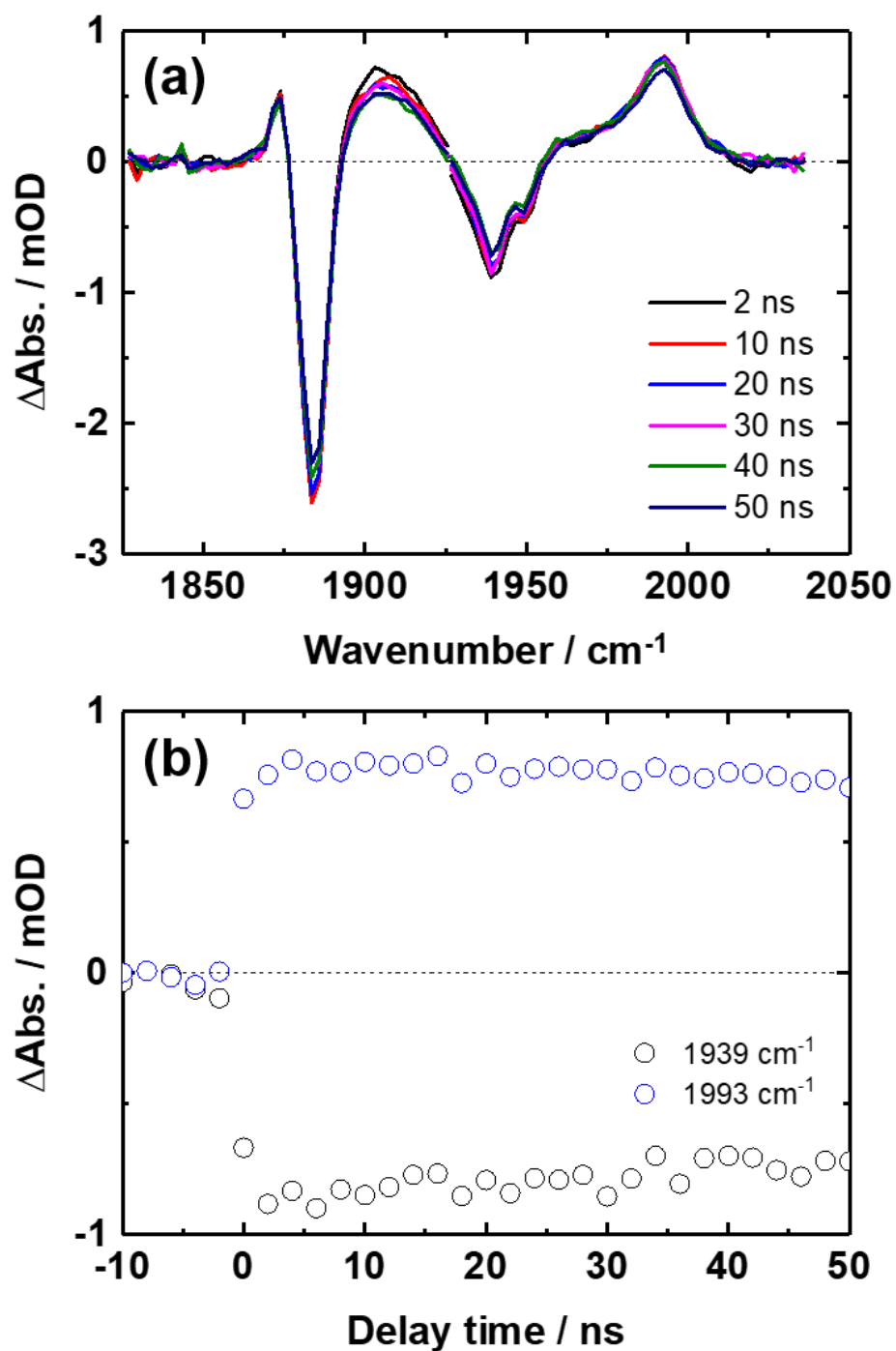


図 6.18: (a) R3PhCF₃ の MeCN 溶液のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトル (500 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

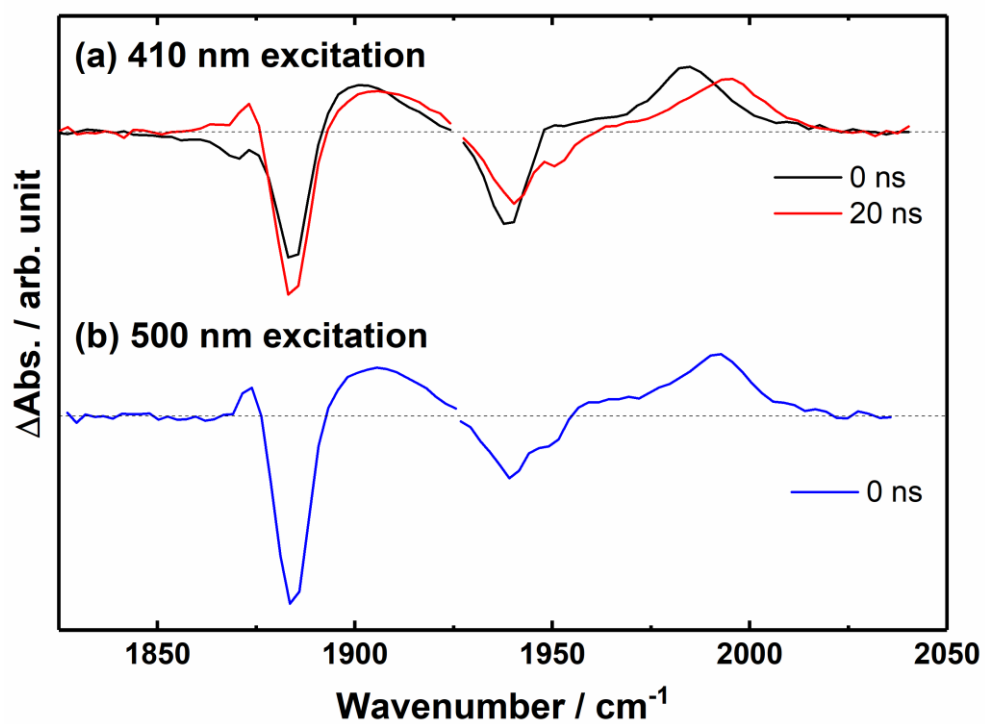


図 6.19: R3PhCF₃ の MeCN 溶液のナノ秒の時間領域における TR-IR スペクトルの比較

(a) 410 nm のポンプ光によって Re(bpy)ユニットを励起した場合

(b) 500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合

図 6.20(a)に、410 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起し、Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトルを示す。図 6.20(b)は、代表的なピーク(1874 cm⁻¹、1903 cm⁻¹)とブリーチ(1883 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展である。図 6.20(a)では、Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態に帰属されるピークとブリーチが減衰しているが、1885 cm⁻¹に位置するブリーチが測定時間内に減衰しきっておらず、1870 cm⁻¹に測定時間内に緩和しないピークが残っている事が見て取れる。スペクトル変化の時定数を求めるため、吸収強度の時間発展を指数関数によってフィッティング解析したところ、時定数は 550 ± 20 ns であった。図 6.20(b)に示した時定数は、フィッティング解析結果である。この時定数は、発光測定によって求められた Re(bpyCF₃)ユニットに由来するりん光寿命(410 ns)とほぼ一致しているが、発光測定では 410 ns より長い寿命の成分は観測されていない^[144]。

図 6.21(a)に、R3PhCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを 500 nm のポンプ光によって励起した際のマイクロ秒の時間領域における TR-IR スペクトルの時間発展を示す。図 6.21(b)は、代表的なピーク(1874 cm⁻¹、1903 cm⁻¹)とブリーチ(1883 cm⁻¹)の吸収強度の時間発展である。500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを直接励起した場合も、Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態に帰属されるピークとブリーチが減衰した後、1885 cm⁻¹に位置するブリーチが測定時間内に減衰しきっておらず 1870 cm⁻¹に測定時間内に緩和しないピークが出現していることが見て取れる。この減衰の時定数を求めるため、吸収強度の時間発展をガウス関数をたたみ込んだ指数関数でフィッティング解析したところ、時定数は 490 ± 30 ns であった。図 6.21(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。

R3PhCF₃ の TR-IR スペクトルは、英国の Rutherford Appleton Laboratory でも測定を行っている。図 6.22(a)に、Rutherford Appleton Laboratory において測定された 400 nm のポンプ光によって R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の TR-IR スペクトルを示す。図 6.22(b)は、代表的なピーク(1902 cm⁻¹)およびブリーチ(1883 cm⁻¹)と、測定時間内に緩和しないピークの中心波数(1867 cm⁻¹)における吸収強度の時間発展である。基本的には、東京工業大学において測定されたスペクトルと同様のスペクトルが得られていることが見て取れる。測定時間内に緩和しないピークは、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへのエネルギー移動と並行して出現しており、両者の時間発展にはほとんど違いがなかった。吸収強度の時間発展を指数関数によってフィッティング解析したところ、エネルギー移動の時定数は 36 ± 3 ns、スペクトル減衰の時定数は 450 ± 20 ns であり、こちらも東京工業大学において測定されたスペクトルの解析結果とほぼ同じであった。図 6.22(b)に示した実線は、フィッティング解析結果である。

以上の事実を総合すると、 R3PhCF_3 では $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニットから $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットへのエネルギー移動が完了した後、数 μs 以上の寿命を有する励起状態が形成されていることが強く示唆される。発光測定では、数 μs 以上の寿命を有する成分が観測されていないことから、この励起状態は非発光性の励起状態であると考えられる。非発光性の励起状態に由来するピークと $^3\text{MLCT}$ 励起状態のピークが重なっているため解析が難しく、非発光性の励起状態の形成過程について現時点では断言することはできない。しかし、東京工業大学での実験において 410 nm で励起した場合も 500 nm で励起した場合も 1870 cm^{-1} 付近に測定時間内に緩和しないピークが現れたこと等を踏まえると、 $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットの励起が鍵となっていることは確かであろう。

核数が少なくリジットなリング状レニウム多核錯体では、複数のユニットに属する CO が同時に振動するため、複雑なスペクトル形状を与える。そのため、 π 逆供与の観点から生じている非発光性の状態が何であるか帰属することは難しいが、測定時間内に緩和しないピークが元のピークの低波数側に現れていることや、 500 nm のポンプ光で $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットの励起した場合も測定時間内に緩和しないピークが現れることを踏まえると、 1870 cm^{-1} にピークを持つ成分の候補としては $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットの $^3\text{MLCT}$ 励起状態が $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニットによって酸化的に消光されて生成した電荷分離状態などが考えられる。

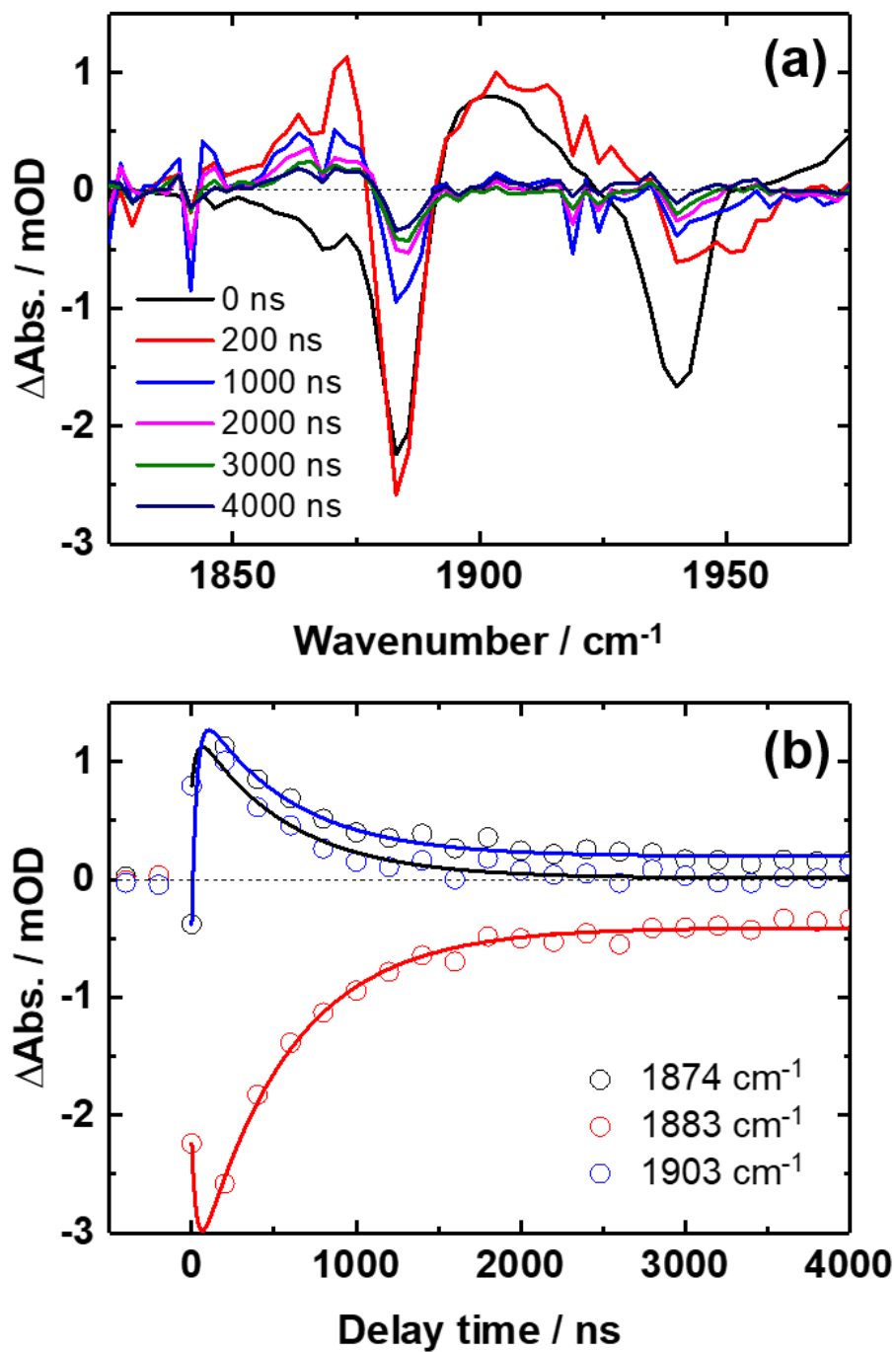


図 6.20: (a) R3PhCF₃ の MeCN 溶液の分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトル (410 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

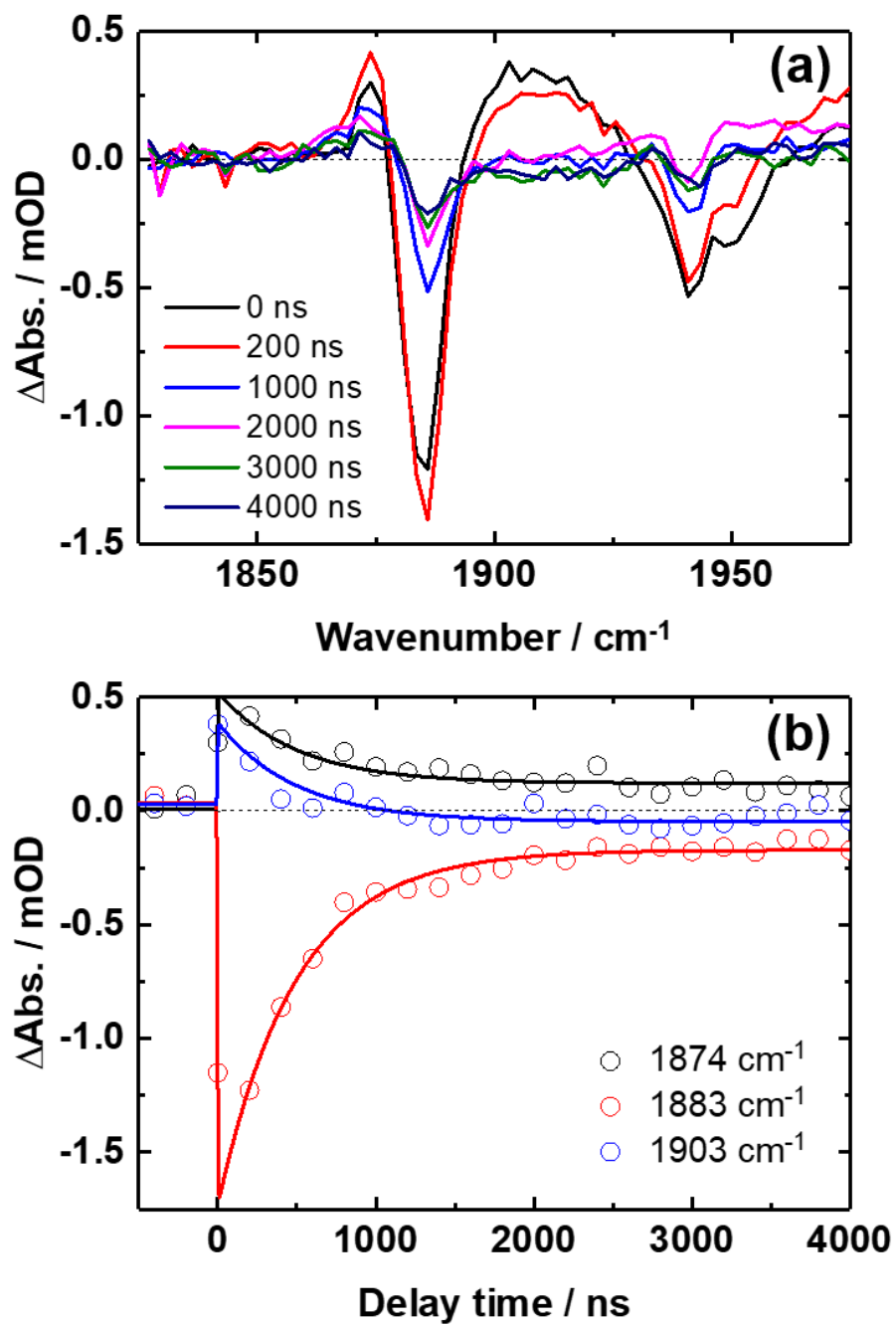


図 6.21:(a) R3PhCF_3 の MeCN 溶液の分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトル (500 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの吸収強度の時間発展

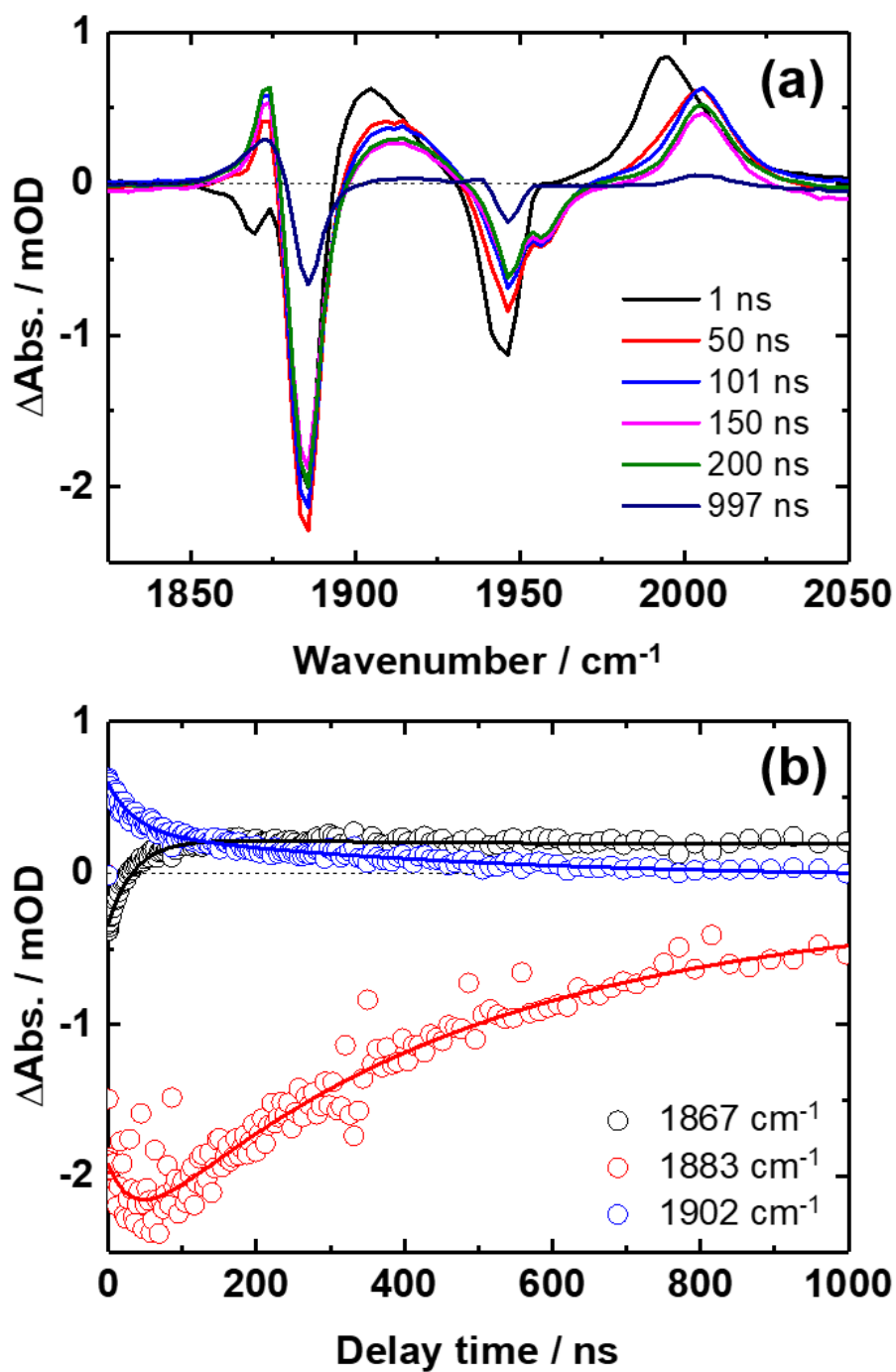


図 6.22: (a) Rutherford Appleton Laboratory において測定された R3PhCF₃ の MeCN 溶液の TR-IR スペクトル (400 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチおよび測定時間内に緩和しないピークの吸収強度の時間発展

6.3.7 R3PhCF₃ の光励起状態ダイナミクス

図 6.25 に、本研究によって明らかになった R3PhCF₃ の光励起状態ダイナミクスをまとめる。400 nm もしくは 410 nm のポンプ光によって主として Re(bpy) ユニットの MLCT 吸収帯を励起した場合、素早い項間交差、振動緩和および内部転換が起こり、約 1.7 ps 程度の時定数で Re(bpy) ユニットの ³MLCT 励起状態へ至る。その後、Re(bpy) ユニットから Re(bpyCF₃) ユニットへ 30 ns の時定数で分子内励起エネルギー移動が進行する。410 nm のポンプ光によって Re(bpy) ユニットを励起した際の光励起後 50 ns における TR-IR スペクトルと、500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃) ユニットを励起した際の光励起後 0 ns における TR-IR スペクトルが良い一致を示したため、確かに Re(bpy) ユニットから Re(bpyCF₃) ユニットへ分子内励起エネルギー移動が進行している事を確認できた。

410 nm のポンプ光によって Re(bpy) ユニットを励起した場合、Re(bpyCF₃) ユニットへの分子内励起エネルギー移動が完了した後、約 500 ns の時定数でスペクトルが減衰したが、測定時間内には緩和しない成分が現れた。500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃) ユニットを直接励起した場合も、同様に約 500 ns の時定数でスペクトルが減衰し、測定時間内に緩和しない成分が現れた。Rutherford Appleton Laboratory において行われた測定でも、同様の結果が得られているが、このような長寿命成分は発光測定では観測されていない。

このことは、Re(bpyCF₃) ユニットが励起された場合、長寿命かつ非発光性の励起状態が生成することを示唆している。非発光性の励起状態のピークと ³MLCT 励起状態のピークが重なっているため解析が難しく、現時点では非発光性の励起状態の形成過程についてこれ以上議論することはできない。また、核数が少なくリジットなリング状レニウム多核錯体では複数のユニットに属する CO が同時に振動するため、 π 逆供与の観点に基づいた単純な帰属はできないが、非発光性の励起状態の候補としては Re(bpyCF₃) ユニットの ³MLCT 励起状態が Re(bpy) ユニットによって酸化的に消光された電荷分離状態などが挙げられる。

R3PhCF₃ の非発光性の励起状態については、他の時間分解分光との比較等を行う事により、さらなる検討が必要である。

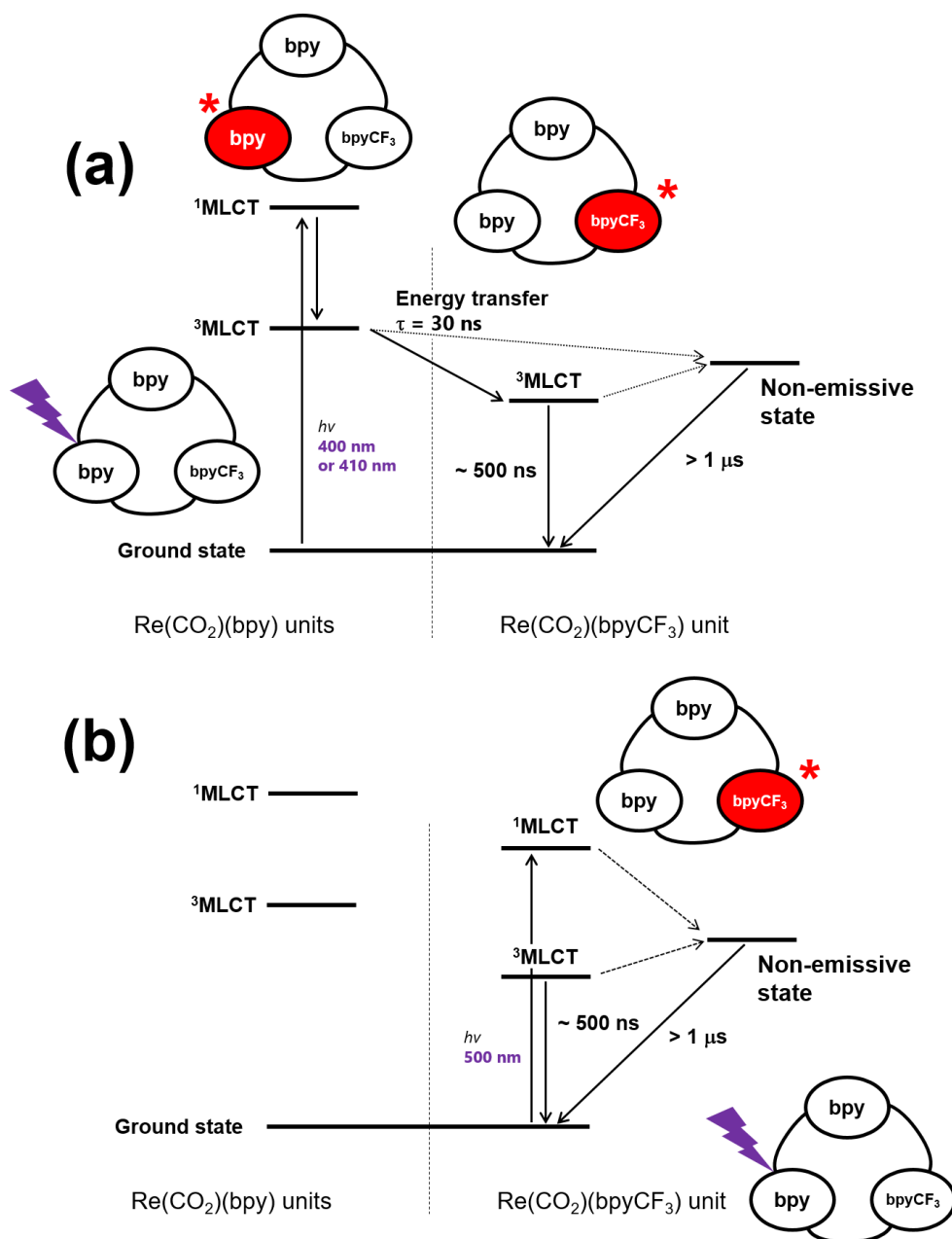


図 6.23: (a) R3PhCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した場合の光励起状態ダイナミクス
(b) R3PhCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合の光励起状態ダイナミクス

6.4 R4bCF₃に関する結果と考察

本節では、核数が多くブチル基で架橋されているため構造変形の自由度が多く、比較的フレキシブルなリングを構成していると考えられる R4bCF₃ の TR-IR 測定結果について述べる。なお、R4bCF₃ の測定は全て Rutherford Appleton Laboratory において行った。

6.4.1 基底状態のスペクトル

図 6.24 に、R4bCF₃ の MeCN 溶液の FT-IR のスペクトルを示す。図 6.5 に示した R2bCF₃ や R3PhCF₃ の FT-IR スペクトルと比較してピークの線幅が広いが、R4bCF₃ がフレキシブルな構造を取っており、構造の自由度が大きいことに起因していると考えられる。また、スペクトルが複雑な分裂を示していないことは、各レニウム錯体ユニット間の相関が比較的小さい事を示唆している。そのため、R4bCF₃ の FT-IR スペクトルは π 逆供与を用いた単純な議論で解釈することが可能であり、図 6.24 において赤矢印で示した高波数側に現れているわずかな肩が Re(bpyCF₃) の吸収に対応すると考えられる。

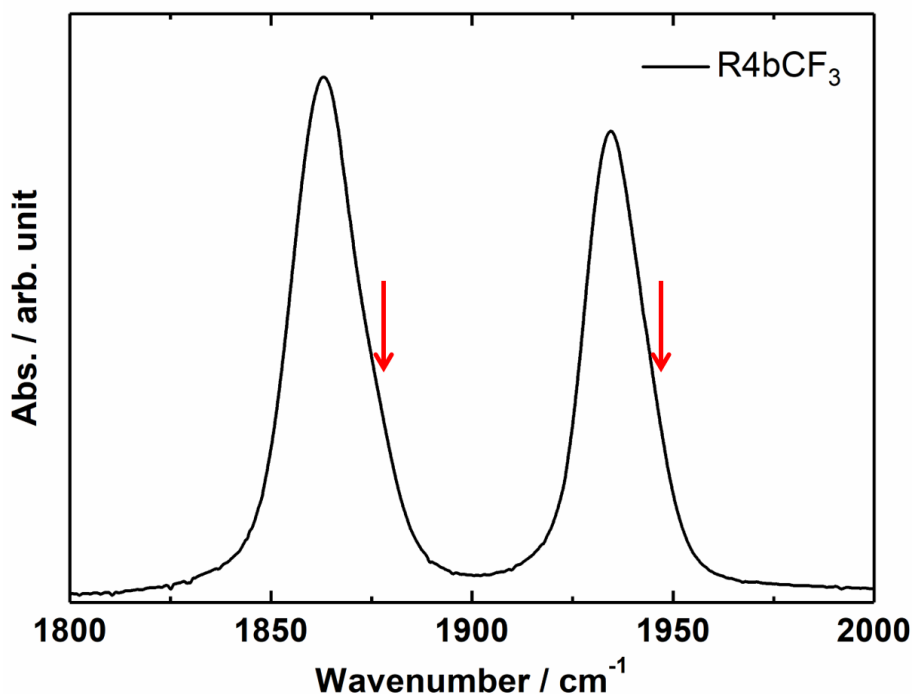


図 6.24: R4bCF₃ の MeCN 溶液の FT-IR スペクトル

6.4.2 R4bCF₃ の TR-IR 測定

図 6.25 に、380 nm のポンプ光によって R4bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した際の TR-IR スペクトルを示す。図 6.25(a)は光励起直後から 50 ps における TR-IR スペクトル、図 6.25(b)は光励起後 1 ns から 5 ns における TR-IR スペクトルである。1900 cm⁻¹と 1987 cm⁻¹に位置するピークが高波数シフトおよびピークの増大を示していることが見て取れる。この時定数を求めるため、吸収強度の時間発展を指数関数によってフィッティング解析したところ、時定数を 5.0 ± 0.3 ps と求めることができた。R2bCF₃ および R3PhCF₃ と同様に、この変化も ³MLCT 励起状態内における振動緩和に帰属できると考えられる。

図 6.25(b)から、³MLCT 励起状態の最安定状態への緩和が完了した時間領域において、数 ns かけてピークの高波数側の吸収強度が増大していることが見て取れる。レニウムカルボニル錯体の CO 伸縮振動のピークは、特に強く偏光解消の影響が現れるため、Magic angle に設定したとしても完全にその影響を打ち消すことが難しい。実際、図 6.25 に示したスペクトルにおいても偏光解消に由来する変化が現れている可能性は否定できない。しかしながら、偏光解消による変化であれば中心波数を変えずにピークおよびブリーチの吸収強度が変化するはずであるが、図 6.25 に示したスペクトルでは元のピークの中心波数と異なる波数において変化が起こっているため、偏光解消以外の過程が起こっていることがわかる。

図 6.26 に、500 nm のポンプ光によって R4bCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の TR-IR スペクトルを示す。図 6.26(a)は光励起直後から 50 ps までのスペクトル、図 6.26(b)は光励起後 1 ns から 5 ns までの TR-IR スペクトルである。異なるユニットが励起された事に起因して、図 6.23 に示した 380 nm のポンプ光で励起した場合のスペクトルとは形状が異なっていることがわかる。なお、図 6.26(b)において観測されているわずかな吸収強度変化は、長いデレイステージを使用したことによって、レーザー照射位置がわずかに変わり、ポンプ光とプローブ光の重なりが変化した事に起因すると考えられる。

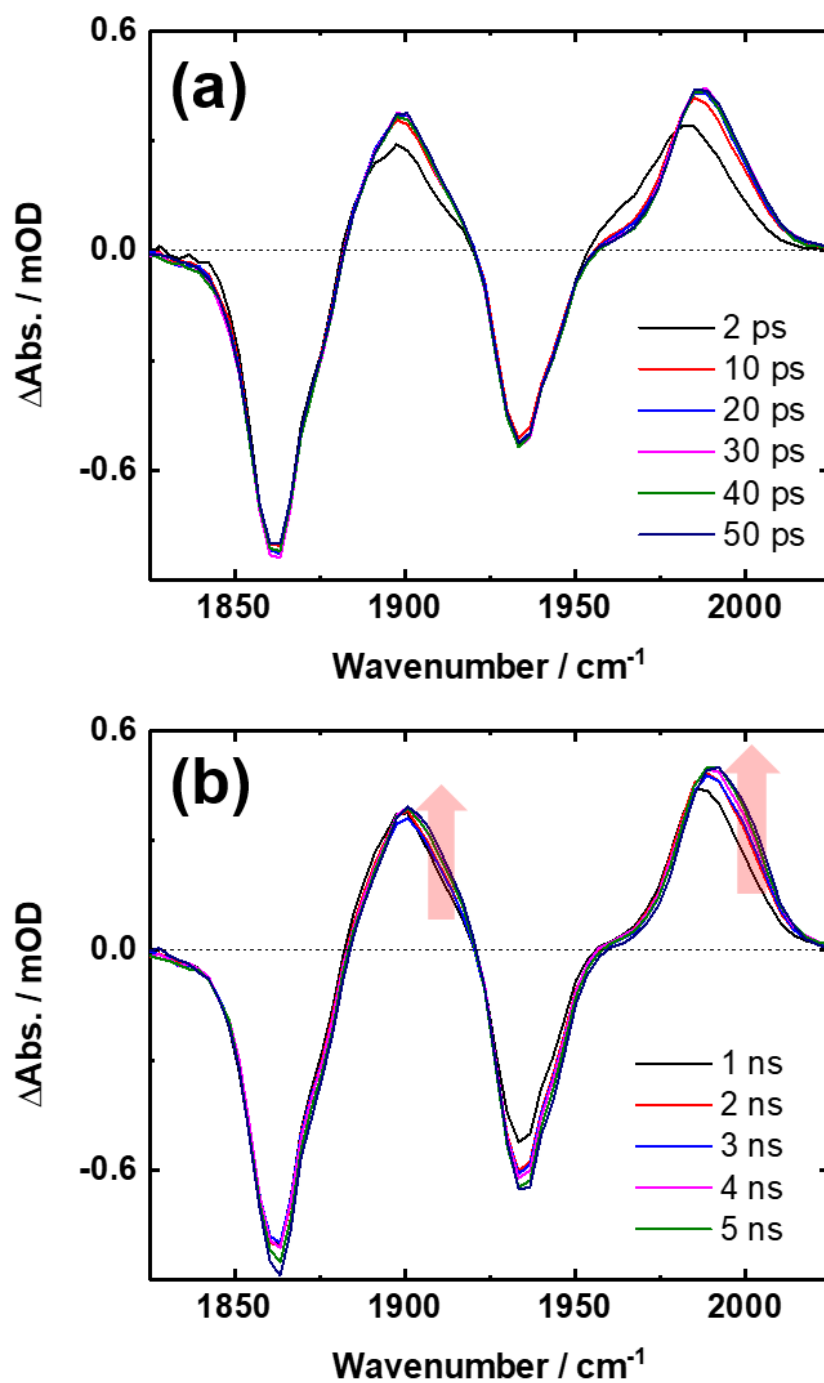


図 6.25: R4bCF₃ を 380 nm のポンプ光で励起した際の TR-IR スペクトル
 (a) 光励起後 2 ps ~ 50 ps (b) 光励起後 1 ns ~ 5 ns

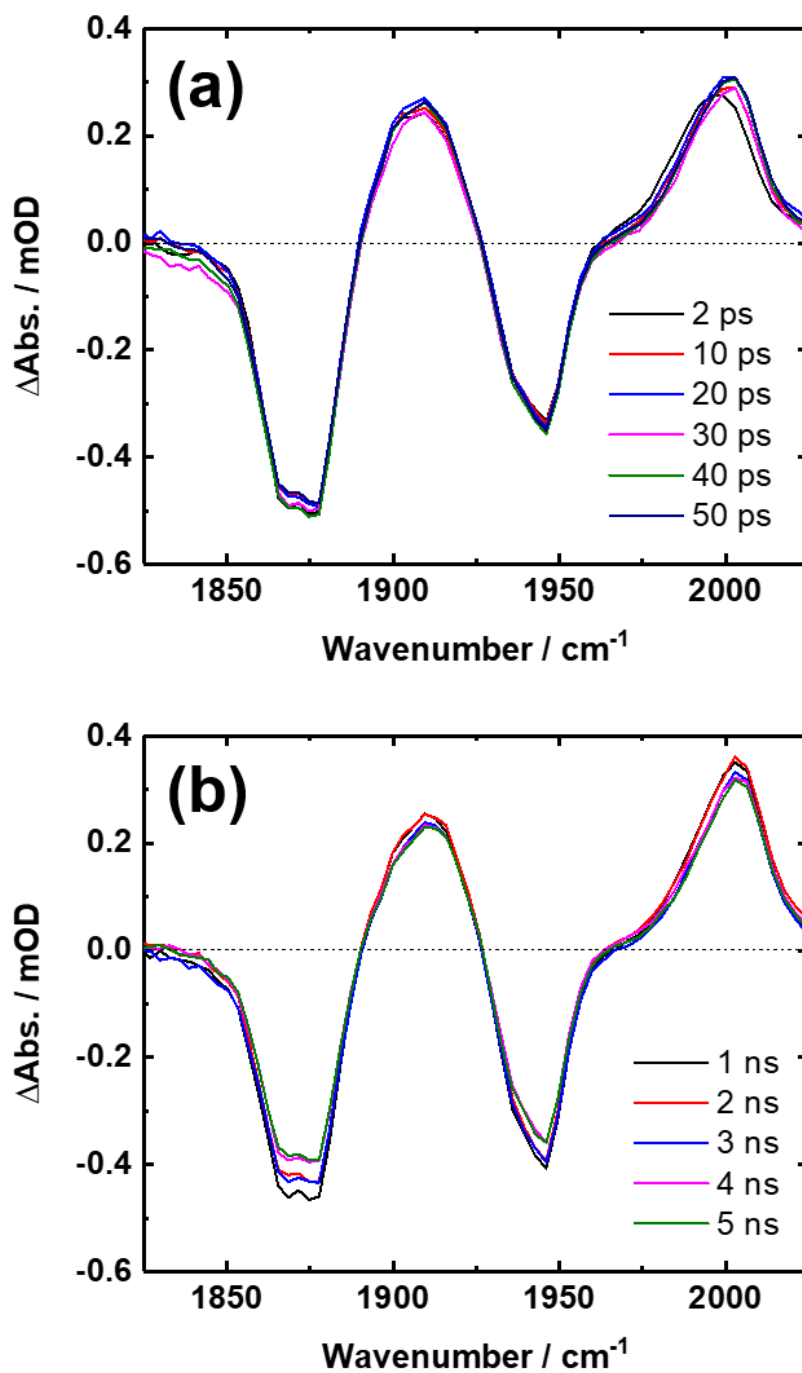


図 6.26: R4bCF₃ を 500 nm のポンプ光で励起した際の TR-IR スペクトル
 (a) 光励起後 2 ps ~ 50 ps (b) 光励起後 1 ns ~ 5 ns

R2bCF₃やR3PhCF₃の結果を踏まえると、図 6.25(b)に現れている変化は Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動に由来すると考えられるが、スペクトルの変化量がわずかであるため定かではない。そこで、図 6.25(b)に示したスペクトルの時間発展を明瞭にするため、各波数における吸収強度の時間発展に対して緩和寿命 τ を共通変数とした 1 成分の指数関数((6.1)式)を用いたグローバルフィッティング解析を行った。(6.1)式において、 $A_0(\omega)$ は光励起直後のスペクトル形状に対応した時間変化しない成分である。また、 $A_1(\omega)$ は時定数 τ で変化する成分である。

$$\Delta\text{Abs.} = A_0(\omega) + A_1(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdots (6.1)$$

図 6.27(a)に、グローバルフィット解析の結果を示す。共通成分とした τ は、 1160 ± 60 ps と求めることができた。 A_1 のスペクトルにおいて、負の成分は時間と共に増加する成分、正の成分は時間と共に減少する成分を意味している。 A_1 のスペクトルと、図 6.27(b)に示した 500 nm のポンプ光で Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合のスペクトルが良く一致していることがわかる。このことは、図 6.25(b)のスペクトルに現れている変化が Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動に対応することを意味している。

R4bCF₃の Re(bpy)ユニットを 400 nm のポンプ光によって励起し、Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトルの時間発展を図 6.28(a)に示す。図 6.27(b)は、 1939 cm^{-1} のブリーチと 1998 cm^{-1} のピークの吸収強度の時間発展である。光励起後 1 ns 以降、ほとんどスペクトル形状を変えずにスペクトルが減衰しており、遅い時間領域においてエネルギー移動が起こっていないことがわかる。図 6.28(b)に示した吸収強度の時間発展を指数関数によってフィッティング解析したところ、減衰の時定数を $\tau = 52 \pm 2$ ns と求めることができた。図 6.28(b)において示した実線は、フィッティング解析結果である。なお、本実験では実験設備の都合上 Ar バブリングを行っていないため、数 10 ナノ秒以降の緩和過程の寿命は信頼することができない。しかしながら、長寿命の非発光性の励起状態を与える過程が進行していない事は確かであろう。

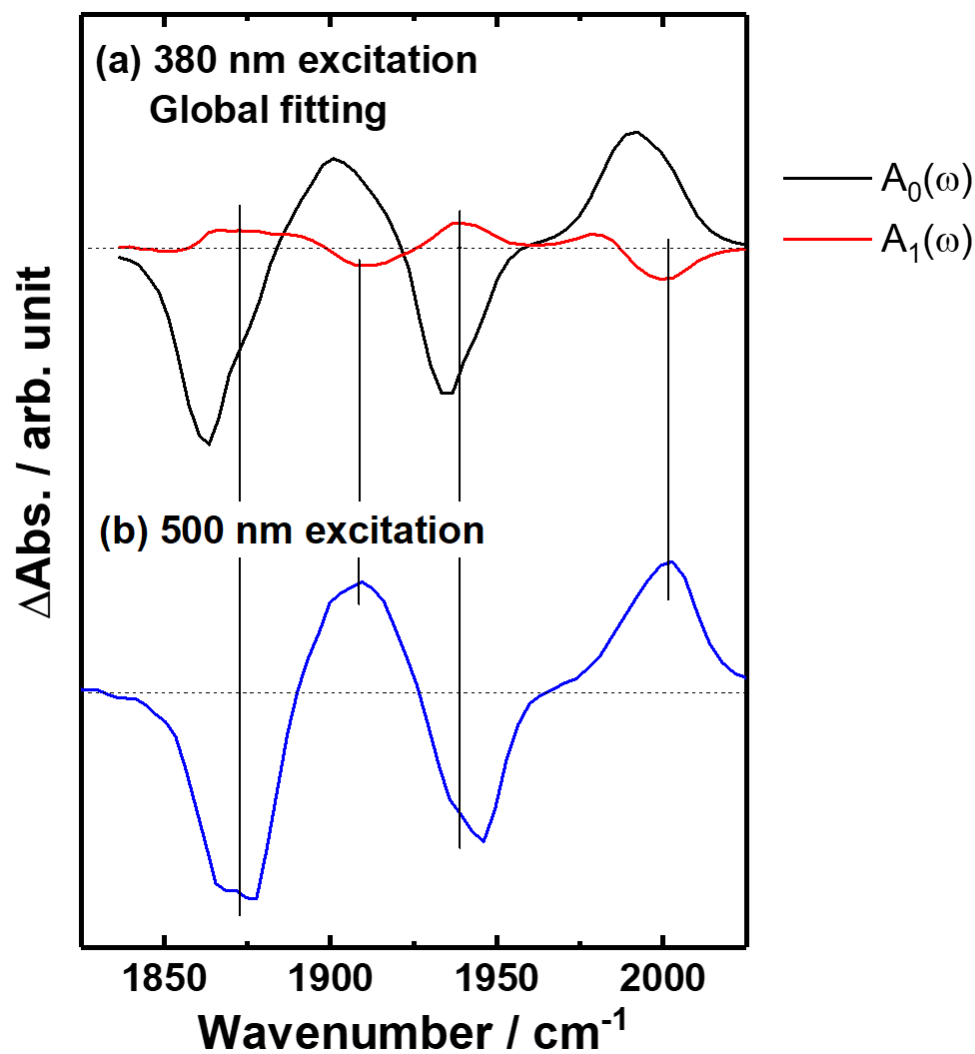


図 6.27: (a) R4bCF₃ を 380 nm のポンプ光で励起した際の TR-IR スペクトルのグローバルフィット解析結果 (b) R4bCF₃ を 500 nm のポンプ光で励起した際の TR-IR スペクトル

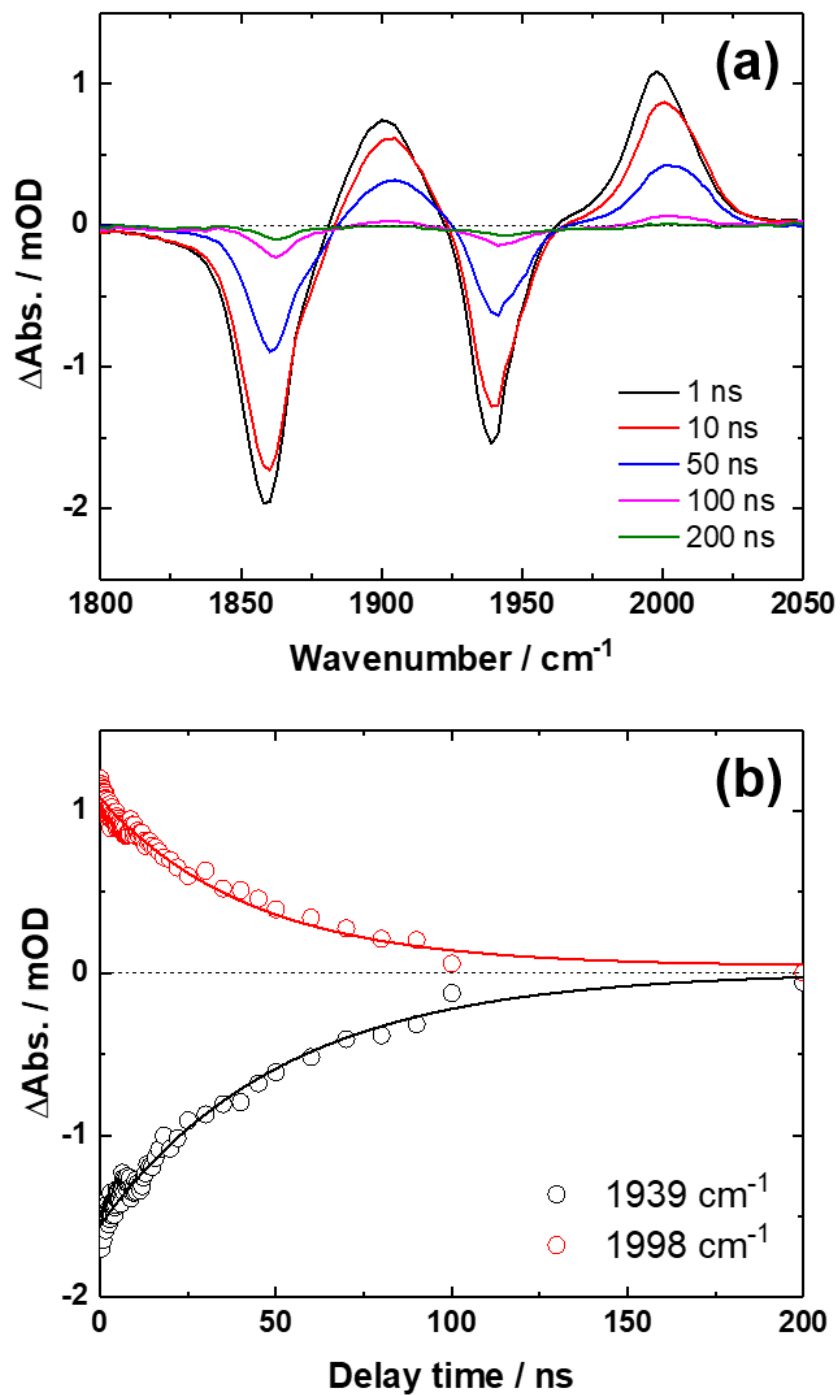


図 6.28: (a) R4bCF₃ の MeCN 溶液の分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域における TR-IR スペクトル (400 nm 励起) (b) 代表的なピークとブリーチの時間発展

6.4.3 R4bCF₃ の分子内励起エネルギー移動メカニズムに関する考察

図 6.25(b)のスペクトルは、ほぼ定量的に分子内励起エネルギー移動が進行する R2bCF₃ や R3PhCF₃と比較してスペクトルの変化量が少なく、R4bCF₃では分子内励起エネルギー移動効率が低いことを意味している。

図 6.29 に、CF₃ 基が導入されていない 4 核錯体である R4b の X 線結晶構造解析結果について、隣接する 2 つのユニットの拡大図を示す。簡略化のため、図 6.29 では架橋配位子に存在するフェニル基を省略している。また、赤矢印で各ユニットの MLCT 遷移の遷移双極子モーメントの方向の模式図を示している。図 6.29 から、立体障害を避けるため、R4bCF₃ の隣接するユニットが MLCT 遷移の遷移双極子モーメントが直交するような配座を取っていることが見て取れる^[142]。

分子内励起エネルギー移動がフェルスター機構によって進行する場合、ドナーの発光の遷移双極子モーメントとアクセプターの吸収の遷移双極子モーメントが相互作用することによってエネルギーが移動する。そのため、図 6.29 に示すように隣り合うユニット間の MLCT 遷移の双極子モーメントが直交するような配座をとっている場合は、フェルスター機構による分子内励起エネルギー移動は起こりにくいと考えられる。

R4bCF₃ は核数が多くブチル基によって架橋されているため、比較的自由に構造変形を起こすことができると考えられる。このことは、リジットな 2 核および 3 核錯体では配座が固定されるため FT-IR スペクトル(図 6.7)ではシャープなピークが複雑に分裂しているのに対し、R4bCF₃ の FT-IR スペクトルではブロードなピークが観測されている(図 6.24)ことから明かである。この構造のフレキシブルさに起因して、R4bCF₃ では対面に存在するユニットが接近できると予測される。隣接する 2 つのユニットは、ブチル基の炭素鎖を大きく曲げる必要があるため、接近することは困難であろう。その結果、図 6.30 のように Re(bpyCF₃)ユニットの対面に存在する Re(bpy)ユニットが励起され、分子運動によって Re(bpyCF₃)と Re(bpy)が近接するような配座を取った場合のみ、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへデクスター機構によってエネルギー移動が進行し、スペクトル形状が変化したと考えられる^[142]。Re(bpyCF₃)の対面に存在しない Re(bpy)ユニットが励起された場合、対面に存在する Re(bpy)ユニットにだけエネルギー移動を起こすことが可能であり、Re(bpyCF₃)の励起状態が形成されず、スペクトル形状は変化しない。すなわち、スペクトル形状の変化が小さいことと辻褃があっている。

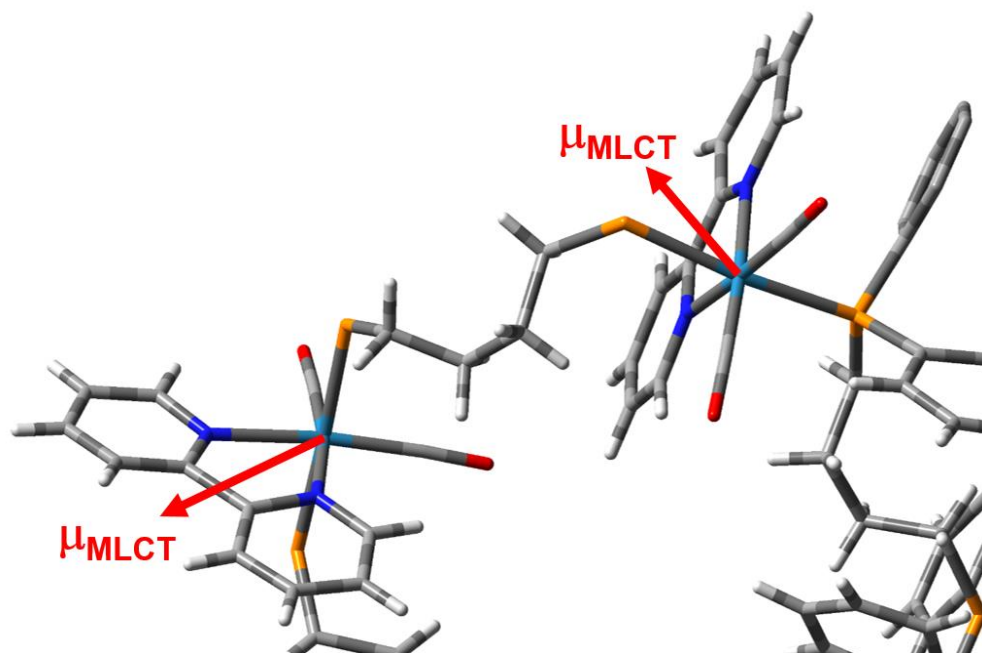


図 6.29: R4b の X 線結晶構造解析の結果と隣接する 2 つのユニットの MLCT 遷移の遷移双極子モーメントの向きの関係

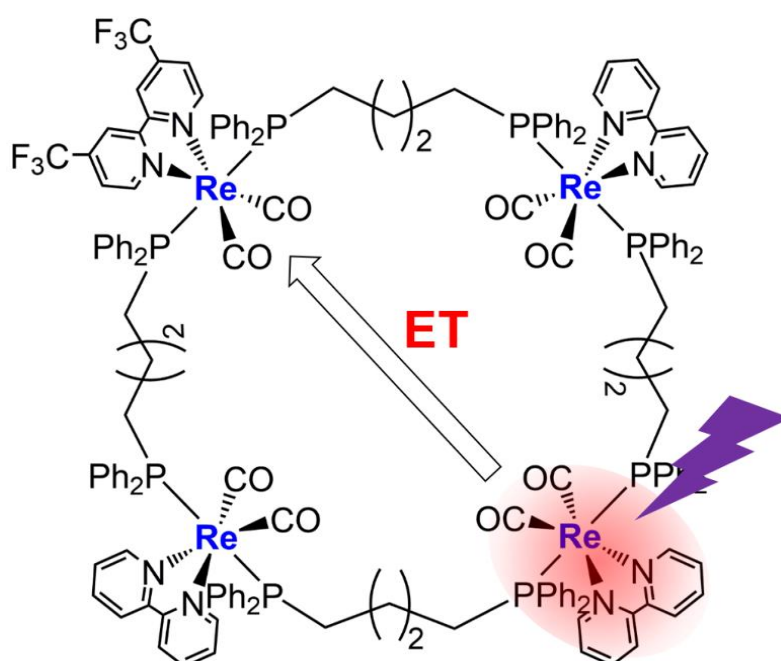


図 6.30: R4bCF₃ において推定される分子内励起エネルギー移動経路

6.4.4 R4bCF₃ の光励起状態ダイナミクス

図 6.31 に、本研究によって明らかになった R4bCF₃ の Re(bpy)ユニットを光励起した場合の光励起状態ダイナミクスをまとめる。Re(bpy)ユニットを励起すると、素早い項間交差、内部転換および振動緩和が起こり、約 5 ps 程度かけて Re(bpy)ユニットの ³MLCT 励起状態へ至る。その後、Re(bpyCF₃)への分子内励起エネルギー移動が進行するに伴って約 1160 ps の時定数でスペクトル形状が変化するが、その度合いは R2bCF₃ や R3PhCF₃ と比較して小さい。

Re(bpy)ユニットを励起した際の TR-IR スペクトルのグローバルフィット解析結果と、Re(bpyCF₃)ユニットを励起した際の TR-IR スペクトルを比較することで、わずかな変化が Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動に対応することを確認できた。

R4bCF₃ の分子内励起エネルギー移動効率が悪い理由として、MLCT 励起状態の遷移双極子モーメントの方向の関係から隣接するユニットでフェルスター機構による分子内励起エネルギー移動が起こりにくく、対面に存在するユニット間でデクスター機構による分子内励起エネルギー移動が起こった可能性が考えられる。

Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動が完了した後、スペクトルは約 50 ns の時定数で減衰し、十分に時間が経過した後には有意なピークやブリーチは残らなかった。これらの事実は、R4bCF₃ では非発光性の励起状態を与える過程が進行していない事が示唆している。

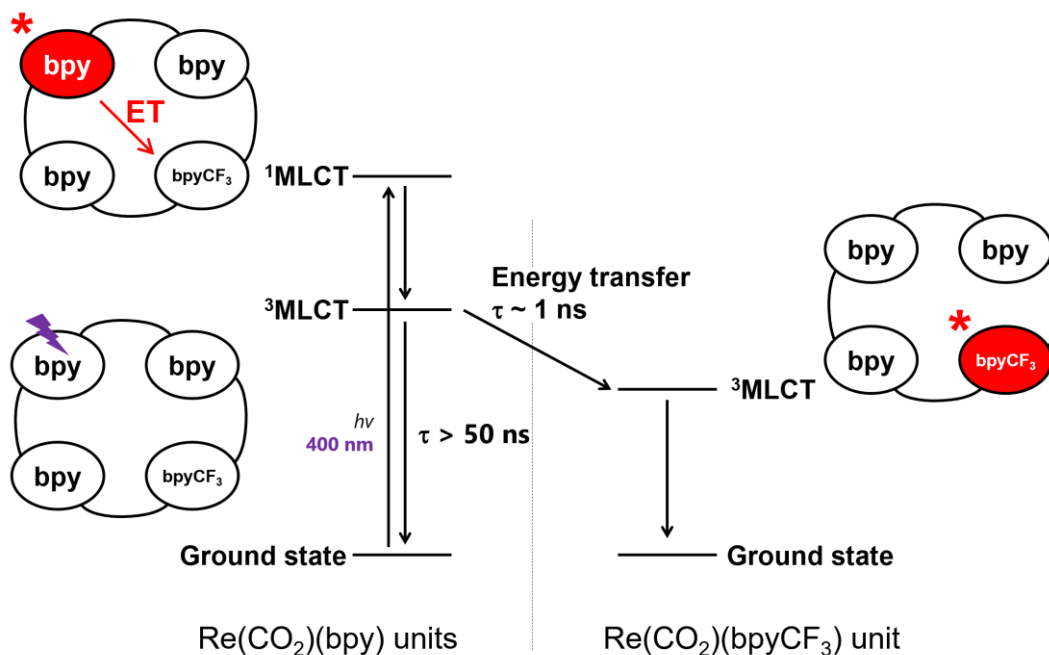


図 6.31: R4bCF₃ の Re(bpy)ユニットを励起した場合の光励起状態ダイナミクス

6.5 3 種類の錯体の分子内励起エネルギー移動速度の比較

これまでの節で報告したように、R2bCF₃、R3PhCF₃、R4bCF₃において観測された分子内エネルギー移動速度は大きく異なっている。フェルスター機構によるエネルギー移動の速度定数は、下式に従うことが知られている^[3]。

$$k_{ET} = \frac{9000c^4 \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_0} \frac{k^2}{R^6} \int f_d(\tilde{\nu}) \varepsilon_a(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \cdots (6.2)$$

(6.2)式において、 n は屈折率、 N_A はアボガドロ数、 R はドナーとアクセプター間の距離、 τ_0 はドナーの自然寿命、 k_2 はドナーとアクセプターの遷移双極子モーメントの相対配向因子である。(6.2)式の積分項は、面積 1 に規格化された波数あたりのドナーの発光強度 f_d とアクセプターの吸光係数 ε_a および $\tilde{\nu}^4$ の積をとり、全ての波数について足し合わせたものである。すなわち、分子内励起エネルギー移動がフェルスター機構によって起こっているならば、その速度はドナーとアクセプター間の距離の⁻⁶乗と、ドナーの発光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルの重なりに依存する。

図 6.32 に、CF₃ が導入されていないリング状レニウム多核錯体の結晶構造解析結果から求めた各レニウムユニット間の平均距離の⁻⁶乗に対して、観測されたエネルギー移動速度をプロットした図を示す。R2bCF₃と R3PhCF₃の分子内エネルギー速度の序列は、 R^{-6} に比例(赤線)しており、式(6.2)に示したフェルスター機構の理論式に従っていることがわかる。R2bCF₃と R3PhCF₃は架橋配位子が異なっているものの、基本的には同じドナー(Re(bpy)ユニット)からアクセプター(Re(bpyCF₃)ユニット)へのエネルギー移動であるため、式(6.2)において R^{-6} 以外の項はさほど変わらないと考えられる。すなわち、R2bCF₃と R3PhCF₃における分子内励起エネルギー移動のメカニズムとしては、フェルスター機構が妥当であろう。

一方、R4bCF₃では、レニウムユニット間の平均距離が R3PhCF₃と近いにもかかわらず分子内励起エネルギー移動速度が 10 倍近く速く、 R^{-6} の直線から大きく外れている事がわかる。この事実も、R4bCF₃ではフェルスター機構以外の機構、すなわちデクスター機構によって分子内励起エネルギー移動が進行したことを支持している。

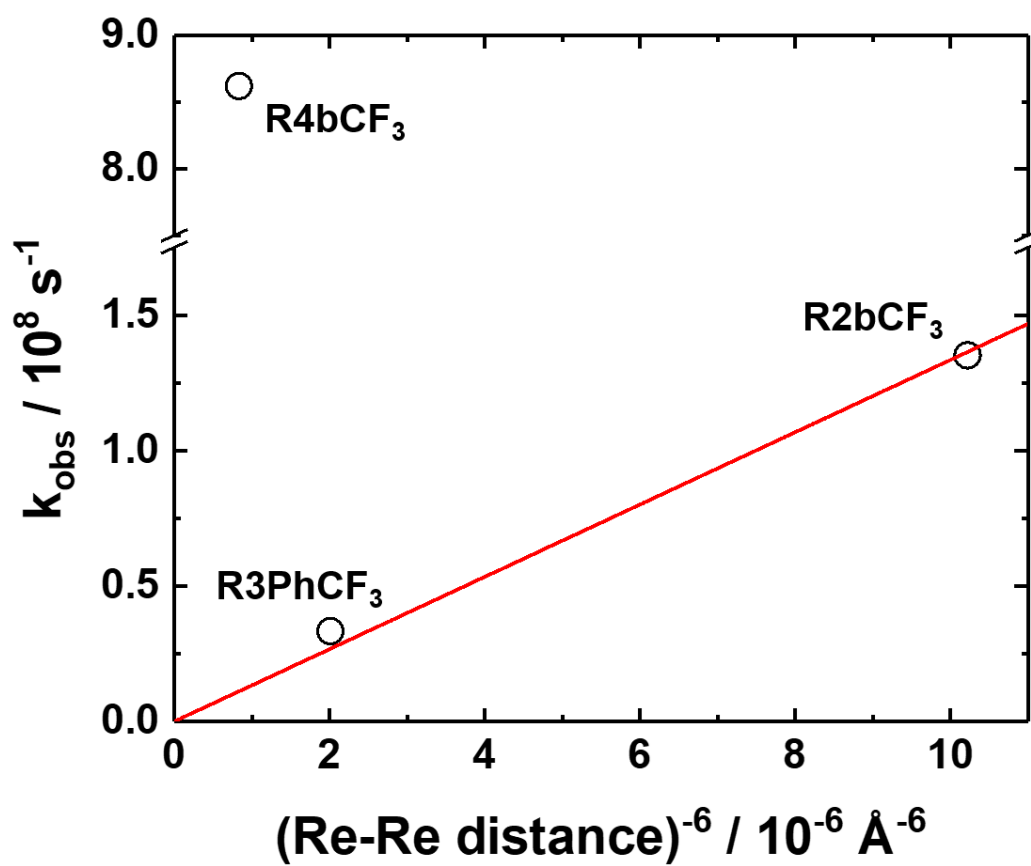


図 6.32: 3 種類のリング状レニウム多核錯体のレニウムユニット間距離の-6 乗と観測された分子内励起エネルギー移動速度の相関

6.6 まとめ

本研究では、新規に合成された bpy 配位子に CF₃ 基を導入したレニウムカルボニル錯体ユニットを含むリング状レニウム多核錯体(R2bCF₃、R3PhCF₃ および R4bCF₃)の分子内励起エネルギー移動過程を観測することを目的とし、詳細な TR-IR スペクトル測定を行った。測定は、380 nm、400 nm もしくは 410 nm のポンプ光を用いて主として Re(bpy)ユニットを選択的に励起する場合と、500 nm のポンプ光を用いて主として Re(bpyCF₃)ユニットを選択的に励起した場合について行った。

➤ 核数が少なくリジットな環を構成している R2bCF₃ および R3PhCF₃ について

R2bCF₃ および R3PhCF₃ について、400 nm のポンプ光によって主として Re(bpy)ユニットを励起した場合、ピークの吸収強度の増大および波数シフトが数 ps 程度で完了し、Re(bpy)ユニットの ³MLCT 励起状態に特徴的なスペクトル形状となった。光励起後 10 ps 以降、1 ns 程度まではスペクトルが変化しておらず、この時間領域では分子内励起エネルギー移動が起こっていないことがわかった。

続いて、ナノ秒の時間領域でも TR-IR スペクトル測定を行ったところ、ピコ秒の時間領域とは異なり、スペクトルが明確な時間発展を示した。410 nm のポンプ光を用いて主として Re(bpy)ユニットを励起した後、十分に時間が経過すると、500 nm のポンプ光を用いて Re(bpyCF₃)ユニットを励起した場合のスペクトル形状と一致するようになった。このことから、ナノ秒の時間領域において Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内励起エネルギー移動が起こる事がわかった。吸収強度の時間発展についてフィッティング解析を行うことにより、分子内励起エネルギー移動の時定数を R2bCF₃ の場合は約 7.4 ns、R3PhCF₃ の場合は約 30 ns と求めることができた。

R2bCF₃ では、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへの分子内エネルギー移動が完了した後、約 70 ns でスペクトルが減衰した。この時定数は発光測定の結果と一致しており、遅い時間領域における酸化的消光などの過程がほとんど起こっておらず、Re(bpyCF₃)ユニットの ³MLCT 励起状態がりん光を放出して失活したことを示している。

R3PhCF₃ では、410 nm のポンプ光によって励起し、Re(bpy)ユニットから Re(bpyCF₃)ユニットへエネルギー移動が完了した後、発光測定の結果と同程度の約 500 ns でスペクトルが減衰したが、ブリーチが 0 まで回復しきらずに 1870 cm⁻¹ に測定時間内に緩和しないピークが出現した。500 nm のポンプ光によって Re(bpyCF₃)ユニットを直接励起した場合や、Rutherford Appleton Laboratory における測定でも、同様に 1870 cm⁻¹ に測定時間内に緩和しないピークが現れた。以上の事実は、R3PhCF₃ の Re(bpyCF₃)ユニットが励起された場合、何らかの非発光性の励起状態が生成することを意味している。リジットなリング状レニウム多核錯体では、全てのユニットに属する CO 配位子が振動するため解釈が難しく、現時点では非発光性の励起

状態の形成過程や帰属を断定することはできないが、その候補としては $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットが $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニットによって酸化的に消光された電荷分離状態などが挙げられる。

➤ 核数が多くフレキシブルな環を構成している R4bCF_3 について

380 nm のポンプ光によって $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニートを励起した場合、素早い項間交差と振動緩和を経て、約 5 ps の時定数で $^3\text{MLCT}$ 励起状態に至った。その後、約 5 ns 程度かけてスペクトル形状が変化した、その変化量はわずかであった。スペクトル形状の時間発展を明確にするため、グローバルフィット解析を行った。その結果、1160 ps の時定数で変化する成分のスペクトルが 500 nm のポンプ光によって $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニートを励起した場合の TR-IR スペクトルと一致したため、観測されたスペクトル形状の変化が $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニットから $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニットへの分子内励起エネルギー移動に対応することがわかった。

R4bCF_3 では、分子内励起エネルギー移動に伴うスペクトル形状変化が R2bCF_3 や R3PhCF_3 の場合よりも小さく、分子内励起エネルギー移動の効率が低いことが示唆された。その理由としては、 R2bCF_3 や R3PhCF_3 ではフェルスター機構によって分子内励起エネルギー移動が進行したのに対し、 R4PhCF_3 では対面に存在するユニット間でデクスター機構による分子内励起エネルギー移動が進行した事などが考えられる。

本研究の結果は、リング状レニウム多核錯体の分子内励起エネルギー移動過程を理解する上の基礎となるものである。架橋配位子を変えた錯体や、核数の異なる錯体についても同様の測定を行う事で、リング状レニウム多核錯体の分子内励起エネルギー移動に関する知見を蓄積することができ、より高い光捕集能力を有するリング状レニウム多核錯体の開発に役立つ情報が得られると期待できる。

第7章 総括

本研究では、時間分解赤外分光によって遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを実時間観測し、その過程を理解することを目的として研究を行った。

第1章では、本研究の意義と遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスに関する基礎事項について概説した。

第2章では、本研究で用いた時間分解赤外分光と量子化学計算について概説した。

第3章では、基礎的なルテニウムポリピリジル錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を対象として、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測を行った研究結果を報告した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルの時間発展を測定したところ、ほとんどのピークが中心波数を変えずに約 20 ps 程度の時定数で吸収強度が増大したのに対し、光励起直後に 1599 cm^{-1} に現れるピークだけが高波数シフトすることが明らかになった。溶媒を変えた測定、配位子を変えた測定、配位子交換反応が進行しやすい条件における測定など、様々な条件で測定を行い、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態だけでなく $^3(\text{d-d})$ 励起状態も生成しており、特徴的な時間発展を示すピークが $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属できることを明らかにした。

第4章では、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態($^5(\text{d-d})$ 励起状態)の詳細な TR-IR スペクトル測定を行った結果を報告した。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルでは、強い吸収強度を有するピークが 1600 cm^{-1} 付近にのみ存在しており、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態のピークが 1599 cm^{-1} に現れたことも踏まえると、ポリピリジル配位子を有する金属錯体において 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークが中心金属の状態変化を鋭敏に反映する事が明らかになった。さらに、量子化学計算による基準振動モードへの帰属結果から、中心金属の状態変化を鋭敏に反映する振動ピークが、励起状態において電荷が局在しない側の bpy 配位子の C=C および C=N 伸縮振動とそれに付随した M-N 伸縮振動に帰属できることが明らかになった。このような基準振動モードは、中心金属の状態変化に伴う bpy 配位子のわずかな電荷分布変化と、d-d 励起状態における M-N 結合長の伸長を鋭敏に反映したため、d-d 励起状態の TR-IR スペクトルにおいて顕著な変化を示したと考えられる。

第5章では、これまででない形式の配位子交換反応を引き起こす N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するルテニウムカルボニル錯体を対象とし、光反応機構の解明を目指して TR-IR 測定と発光寿命の温度依存性測定を行った結果を報告した。光反応が進行しない条件と進行する条件において TR-IR 測定を行ったところ、ピコ秒の時間領域では反応が進行しなかったが、

ナノ秒の時間領域で約 4 ns の時定数で Product2 を与える反応が進行する過程を観測することができた。発光寿命の温度依存性を測定し、遷移状態理論による解析を行ったところ、反応が最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態の 1 つ上の $^3\text{MLCT}$ 励起状態への熱的遷移を経て、会合機構によって進行することを明らかにした。

第 6 章では、新規に合成された $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニートを有するリング状レニウム多核錯体である R2bCF_3 、 R3PhCF_3 、 R4bCF_3 を対象として、分子内エネルギー移動過程の観測を行った結果を報告した。励起波長を変えることで、 $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニートと $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニートを選択的に励起し、分子内励起エネルギー移動過程の観測を試みた。分子内励起エネルギー移動の時定数は、 R2bCF_3 の場合は約 7.4 ns、 R3PhCF_3 の場合は約 30 ns、 R4bCF_3 の場合は約 1.2 ns であった。分子内エネルギー移動速度が大きく異なっていることなどから、 R2bCF_3 と R3PhCF_3 ではフェルスター機構に従って分子内励起エネルギー移動が進行するが、 R4bCF_3 ではデクスター機構によって対面に存在するユニット間で分子内励起エネルギー移動が進行する事が示唆された。 R3PhCF_3 では、 $\text{Re}(\text{bpy})$ ユニートから $\text{Re}(\text{bpyCF}_3)$ ユニートへのエネルギー移動が完了した時間領域において、発光寿命と同程度の約 500 ns の時定数でスペクトルが減衰した後、測定時間内に緩和しない成分が観測された。測定時間がないに緩和しない成分の候補としては、酸化的消光による電荷分離種などが考えられる。

以上のように、本研究では時間分解赤外分光法の特性を活かして遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを実時間観測し、今後の光機能性物質開発に役立つ様々な知見を得ることができた。

補遺

1. Rutherford Appleton Laboratory における TR-IR 測定について

第6章で報告した一部の実験では、英国の Rutherford Appleton Laboratory の Central Laser Facility が保有する LIFETIME と呼ばれる施設を使用して測定を行った。ここでは、LIFETIME の概要について述べる。

光を吸収した分子が示す現象は、フェムト秒からピコ秒程度の早い時間領域で起こる電子状態や分子構造の変化から、ナノ秒からミリ秒の時間領域で起こる光化学反応まで様々なものがあるため、分子の光励起状態ダイナミクスを統一的に理解するためには早い時間領域から遅い時間領域まで一貫して時間分解分光測定を行う必要がある。しかし、第2章で述べたように、光学遅延回路による遅延時間制御と複数のレーザーの電氣的同期を切り替える必要がある遅延時間数ナノ秒付近に「ギャップ」が存在しており、早い時間領域から遅い時間領域まで一貫した時間分解分光測定を行うことは困難であった。そのため、本論文の第5章や第6章で報告した実験のように、異なるレーザーを用いて実験を行って得られた結果を比較する必要があり、しばしば条件の違いが問題となっていた。

これを解決する手法の一つが、TRMPS(Time-resolved multiple probe spectroscopy)と呼ばれる分光法である^[40-42]。図 S1 に、TRMPS 測定の概念図を示す。また、図 S2 は LIFETIME の概略図である。TRMPS 測定では、共通のシード光によって駆動する、くり返し周波数の異なる2つの再生増幅器の出力をポンプ光およびプローブ光として使用する。LIFETIME では、プローブ光のくり返し周波数は 100 kHz であり、ポンプ光のくり返し周波数は 3 Hz から 100 kHz まで可変することができる。そのため、ポンプ光が1パルス照射されると、次のポンプ光が照射されるまで 10 μ s ごとにプローブ光が照射され続けることになる。

LIFETIME では、あるポンプ光と次に照射されるプローブ光の遅延時間は、光学遅延回路と電氣的制御を組み合わせることで制御されている。LIFETIME には長い光学遅延回路が導入されており、フェムト秒から 16 ns まで遅延時間を可変することができる。さらに、オシレーターのくり返し周波数が 80 MHz であることを利用して、増幅するシード光パルスを変えることによって 12.5 ns ごとに遅延時間を調節する。例えば、ポンプ光の再生増幅器において増幅するシード光パルスを1つ前のパルスに変える事によって、12.5 ns だけ遅延時間を増やす事ができる。これらを組み合わせることで、フェムト秒から 10 μ s まで一貫して遅延時間を可変することができる。

10 μs ごとに照射されるプローブ光を次のポンプ光が照射されるまで全て検出することにより、10 μs 間隔で TR-IR スペクトルを測定することができる。すなわち、ポンプ光と 1 パルス目のプローブ光の遅延時間を x とすると、 i 番目のプローブ光の遅延時間は

$$\text{delay time} = x + (i - 1) \times 10 \mu\text{s}$$

と表すことができる。測定できる最大の遅延時間は、ポンプ光のくり返し周波数によって決まる。例えば、ポンプ光のくり返し周波数が 3 Hz の場合、理論上は光励起後 333 ms まで TR-IR スペクトルを一挙に測定することができる。ポンプ光と 1 パルス目のプローブ光の間の遅延時間 x はフェムト秒から 10 μs まで一貫して可変することができるから、2 番目以降のプローブ光も検出することで、フェムト秒からミリ秒まで一貫した時間分解分光測定が可能となる。

ポンプ光のくり返し周波数を落とすと処理するデータ量が増えるため(例えば、くり返し周波数が 3 Hz のポンプ光の場合はポンプ光 1 パルスあたり 33333 パルス分のプローブ光を処理する必要がある)、現時点ではポンプ光のくり返し周波数は 3 Hz が下限である。今後、データ処理能力の向上に伴い、さらに長い時間領域まで一貫して測定できるようになるであろう。

第 5 章で示した R4bCF_3 の TR-IR 測定では、1 発目のプローブ光だけを使用しており、TRMPS 測定を行っているわけではない。LIFETIME では、プローブ光のくり返し周波数の高さを活かしてパルス成形機を用いた基底状態の 2D-IR 測定^[145]を行う事が可能であり、最先端の時間分解赤外分光装置の 1 つであると言える。

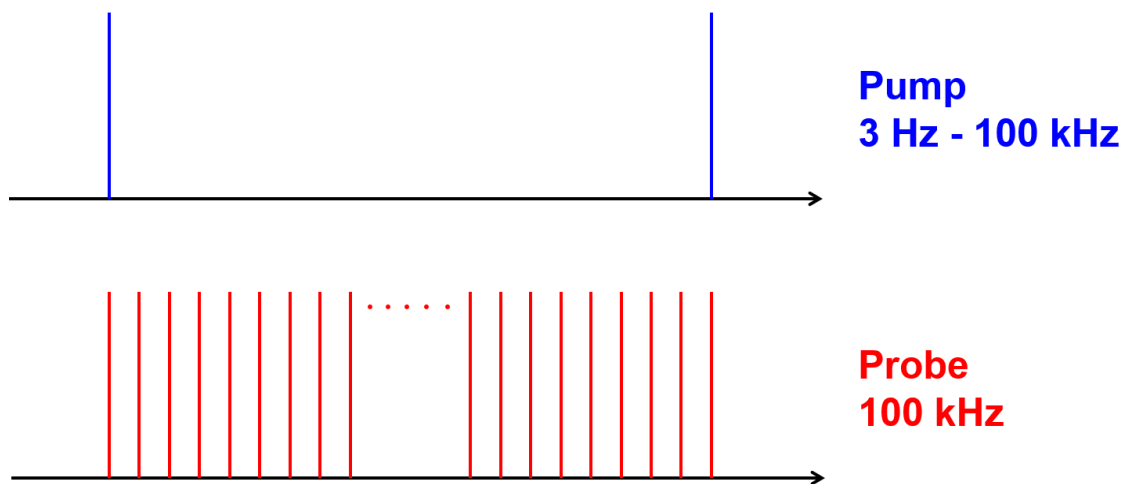


図 S1: TRMPS 分光の概略図

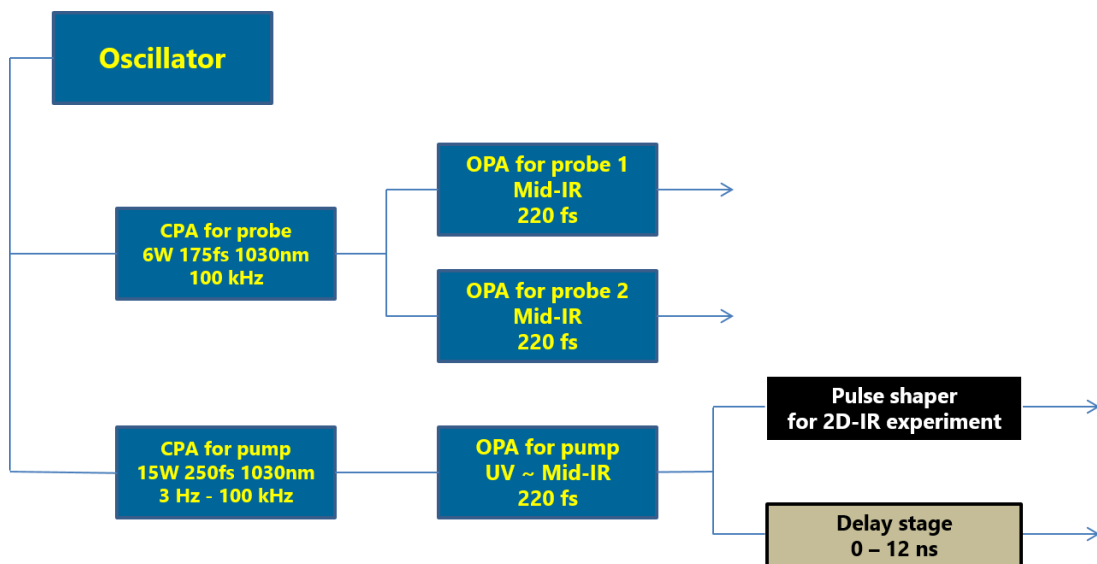


図 S2: LIFETIME の装置図

2. 溶液中における分子回転の典型的時間スケールについて

2.2 節では、直線偏光のプロープ光によって溶液試料に過渡的に誘起された異方性が分子回転によって解消し(回転緩和)、赤外吸収強度を時間変化させることについて述べた。このような異方性の影響は、CO 配位子を有する遷移金属錯体において顕著に観測され、実際に第 6 章で報告したピコ秒の時間領域のスペクトルでは、ポンプ光とプロープ光の偏光関係を Magic angle に設定したにもかかわらず、わずかながら回転緩和の影響が観測されている。

回転する球状分子の過渡的な異方性が解消される時定数(回転相関時間)は、下式から求めることができる^[146]。Dr は回転の拡散係数、V が球状分子の体積、η が溶媒の粘度、k_B がボルツマン定数、T が温度である。ここでは、R2bCF₃ の室温のアセトニトリル溶液について、回転緩和に伴う異方性解消の典型的時間スケールを導出する。DFT 計算によって求めた R2bCF₃ の体積^{§§§}は、 $1.66 \times 10^{-33} \text{ m}^3$ であった。溶媒のアセトニトリルの 25 度における粘度は 0.369 (mPa・s)であるから、R2bCF₃ が球状であると仮定すると、回転相関時間を約 150 ps と試算できる。実際に観測された回転緩和に由来すると考えられる吸収強度変化の時定数は 320 ± 30 ps であり、オーダーとして良く一致している。この式から、分子体積が小さくなるに従って回転相関時間 τ_{rot} が短くなることがわかる。そのため、単核錯体では数 10 ps 程度の時定数で回転緩和の影響が現れる。

$$\tau_{rot} = \frac{1}{6D_r} = \frac{V\eta}{k_B T}$$

§§§ 電子密度が 0.001 個/bohr³ になるような面で囲まれた領域の体積。

参考文献

- [1] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
- [2] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 904-906.
- [3] 金属錯体の光化学, 三共出版, **2007**.
- [4] 人工光合成: 光エネルギーによる物質変換の化学, 三共出版, **2015**.
- [5] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 56-58.
- [6] S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2007**, 6, 454-461.
- [7] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2023-2031.
- [8] Y. Tamaki, K. Watanabe, K. Koike, H. Inoue, T. Morimoto, O. Ishitani, *Faraday Discussions* **2012**, 155, 115-127.
- [9] Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, Y. Yamazaki, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11902-11909.
- [10] R. Okazaki, S. Masaoka, K. Sakai, *Dalton. Trans* **2009**, 6127-6133.
- [11] S. Tanaka, S. Masaoka, K. Yamauchi, M. Annaka, K. Sakai, *Dalton. Trans* **2010**, 39, 11218-11226.
- [12] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 7431-7434.
- [13] K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, H. Yamashita, *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18, 415-418.
- [14] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- [15] M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1788-1798.
- [16] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構[編], NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版, http://www.nedo.go.jp/library/ne_hakusyo_index.html
- [17] 日本化学会, 人工光合成と有機系太陽電池: 最新の技術とその研究開発, 化学同人, **2010**.
- [18] 坂本章, 赤外分光測定法-基礎と最新手法 第2部 各種測定法 時間分解赤外分光法, 分光研究 第60巻4号, 145p
- [19] W. Henry, C. G. Coates, C. Brady, K. L. Ronayne, P. Matousek, M. Towrie, S. W. Botchway, A. W. Parker, J. G. Vos, W. R. Browne, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4537-4544.
- [20] A. W. Adamson, *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 797.
- [21] P. Glyn, M. W. Geroge, P. M. Hodges, J. J. Turner, *Journal of the Chemical Society*,

Chemical Communications **1989**, 1655-1657.

- [22] W. K. Smothers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1067-1069.
- [23] D. R. Gamelin, M. W. George, P. Glyn, F.-W. Grevels, F. P. A. Johnson, W. Klotzbuecher, S. L. Morrison, G. Russell, K. Schaffner, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3246-3250.
- [24] O. Ishitani, M. W. George, T. Ibusuki, F. P. A. Johnson, K. Koike, K. Nozaki, C. Pac, J. J. Turner, J. R. Westwell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4712-4717.
- [25] J. R. Schoonover, C. A. Bignozzi, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 239-266.
- [26] D. M. Dattelbaum, K. M. Omberg, J. R. Schoonover, R. L. Martin, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6071-6079.
- [27] A. Gabrielsson, S. Záliš, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7380-7388.
- [28] J. M. Butler, M. W. George, J. R. Schoonover, D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 492-514.
- [29] A. Gabrielsson, M. Towrie, S. Záliš, A. Vlček, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4236-4242.
- [30] G. Li, K. Parimal, S. Vyas, C. M. Hadad, A. H. Flood, K. D. Glusac, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11656-11657.
- [31] J. A. Weinstein, D. C. Grills, M. Towrie, P. Matousek, A. W. Parker, M. W. George, *Chem. Commun.* **2002**, 382-383.
- [32] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, **2009**.
- [33] A. Cannizzo, F. van Mourik, W. Gawelda, G. Zgrablic, C. Bressler, M. Chergui, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 3246-3248.
- [34] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8199-8206.
- [35] M. Iwamura, *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry* **2009**, *53*, 58-59.
- [36] O. Bräm, F. Messina, A. M. El-Zohry, A. Cannizzo, M. Chergui, *Chemical Physics* **2012**, *393*, 51-57.
- [37] M. Chergui, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 801-808.
- [38] A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Záliš, A. Vlček, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8967-8974.
- [39] I. Tavernelli, B. F. E. Curchod, U. Rothlisberger, *Chemical Physics* **2011**, *391*, 101-109.
- [40] G. M. Greetham, P. Burgos, Q. Cao, I. P. Clark, P. S. Codd, R. C. Farrow, M. W. George, M. Kogimtzis, P. Matousek, A. W. Parker, M. R. Pollard, D. A. Robinson, Z.-J. Xin, M. Towrie, *Appl. Spectrosc.* **2010**, *64*, 1311-1319.
- [41] G. M. Greetham, D. Sole, I. P. Clark, A. W. Parker, M. R. Pollard, M. Towrie, *Review of Scientific Instruments* **2012**, *83*, 103107.

- [42] G. M. Greetham, P. M. Donaldson, C. Nation, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, D. J. Shaw, A. W. Parker, M. Towrie, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *70*, 645-653.
- [43] T. Nakagawa, K. Okamoto, H. Hanada, R. Katoh, *Opt. Lett.* **2016**, *41*, 1498-1501.
- [44] H. E. Lessing, A. von Jena, M. Reichert, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 517-522.
- [45] H. E. Lessing, A. Von Jena, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 213-217.
- [46] Desmond V. O'Connor, David Phillips, ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法, 学会出版センター
- [47] 三沢和彦, 竹内佐年, 小林孝嘉, *日本物理学会誌* **1995**, *50*, 463-469.
- [48] N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S.-y. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, K. Onda, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5892-5899.
- [49] J. B. Foresman, AEleen Frisch, 電子構造論による化学の探究 第2版
- [50] P. J. Hay, W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270-283.
- [51] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999-3094.
- [52] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, revision A.2.; Gaussian Inc: Wallingford, CT, 2009.
- [53] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 117-214.
- [54] D. W. Thompson, A. Ito, T. J. Meyer, *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1257-1395.
- [55] A. Inagaki, S. Yatsuda, S. Edure, A. Suzuki, T. Takahashi, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2432-2445.
- [56] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220-1239.
- [57] K. Mori, M. Kawashima, H. Yamashita, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14501-14503.
- [58] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [59] H.-Y. Hsu, C.-W. Cheng, W.-K. Huang, Y.-P. Lee, E. W.-G. Diau, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 16904-16911.

- [60] R. W. Harrigan, G. A. Crosby, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 59, 3468-3476.
- [61] R. M. O'Donnell, P. G. Johansson, M. Abrahamsson, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6839-6848.
- [62] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, 275, 54-57.
- [63] A. T. Yeh, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **2000**, 289, 935-938.
- [64] Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, L. M. Lawson Daku, L. Guénée, H. A. Goodwin, E. Vauthey, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13660-13663.
- [65] A. C. Bhasikuttan, M. Suzuki, S. Nakashima, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8398-8405.
- [66] W. R. Browne, C. G. Coates, C. Brady, P. Matousek, M. Towrie, S. W. Botchway, A. W. Parker, J. G. Vos, J. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1706-1707.
- [67] P. G. Bradley, N. Kress, B. A. Hornberger, R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7441-7446.
- [68] P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7613-7616.
- [69] K. M. Omberg, J. R. Schoonover, J. A. Treadway, R. M. Leasure, R. B. Dyer, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7013-7018.
- [70] S. Tanaka, K. Takahashi, M. Hirahara, M. Yagi, K. Onda, *J. Photochem. Photobiol., A* **2015**, 313, 87-98.
- [71] T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S.-y. Koshihara, H. Fujii, S.-i. Adachi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 14232-14236.
- [72] T. Schönherr, J. Degen, E. Gallhuber, G. Hensler, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 519-524.
- [73] D. P. Strommen, P. K. Mallick, G. D. Danzer, R. S. Lumpkin, J. R. Kincaid, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 1357-1366.
- [74] W. Gawelda, V.-T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, C. Bressler, M. Chergui, *Physical Review Letters* **2007**, 98, 057401.
- [75] S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6896-6898.
- [76] L. Mercks, M. Albrecht, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 1903-1912.
- [77] D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12354-12357.
- [78] T. C. B. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca Jr, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, K. Wärnmark, *Nature Chemistry* **2015**, 7, 883.

- [79] P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, 543, 695.
- [80] B. S. Howerton, D. K. Heidary, E. C. Glazer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8324-8327.
- [81] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4803-4810.
- [82] A. Islam, N. Ikeda, K. Nozaki, T. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 209-214.
- [83] Q. Sun, B. Dereka, E. Vauthey, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, *Chemical Science* **2017**, 8, 223-230.
- [84] P. Hamm, *Chemical Physics* **1995**, 200, 415-429.
- [85] E. M. S. Maçôas, S. Mustalahti, P. Myllyperkiö, H. Kunttu, M. Pettersson, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 2727-2734.
- [86] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press.
- [87] J. Van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4853-4858.
- [88] J. Van Houten, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3381-3385.
- [89] M. Gleria, F. Minto, G. Beggiano, P. Bortolus, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1978**, 285a-285a.
- [90] 日本化学会, スピン化学が拓く分子磁性の新展開: 設計から機能化まで, 化学同人, **2014**.
- [91] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704-705.
- [92] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, H. Takagi, *Physical Review Letters* **2000**, 84, 3181-3184.
- [93] S.-i. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nat Chem* **2011**, 3, 564-569.
- [94] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S.-i. Ohkoshi, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 2089-2093.
- [95] *Spin-Crossover Materials, Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**.
- [96] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. ElNahhas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo, M. Chergui, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7184-7187.
- [97] G. Auböck, M. Chergui, *Nature Chemistry* **2015**, 7, 629.
- [98] A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14105-14107.
- [99] M. M. N. Wolf, Gro, C. Schumann, J. A. Wolny, V. Schunemann, A. Dossing, H. Paulsen, J. J. McGarvey, R. Diller, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 4264-4273.
- [100] C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui, *Science* **2009**, 323, 489-492.

- [101] S. Nozawa, T. Sato, M. Chollet, K. Ichiyanagi, A. Tomita, H. Fujii, S.-i. Adachi, S.-y. Koshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 61-63.
- [102] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjaer, K. Kubicek, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vanko, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney, *Nature* **2014**, *509*, 345-348.
- [103] H. T. Lemke, K. S. Kjær, R. Hartsock, T. B. van Driel, M. Chollet, J. M. Glowacka, S. Song, D. Zhu, E. Pace, S. F. Matar, M. M. Nielsen, M. Benfatto, K. J. Gaffney, E. Collet, M. Cammarata, *Nature Communications* **2017**, *8*, 15342.
- [104] N. Fukazawa, T. Tanaka, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S.-y. Koshihara, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, K. Onda, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 13187-13196.
- [105] C. de Graaf, C. Sousa, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 4550-4556.
- [106] K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I. P. Clark, M. W. George, F. P. A. Johnson, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11448-11455.
- [107] S. Sato, A. Sekine, Y. Ohashi, O. Ishitani, A. M. Blanco-Rodríguez, A. Vlček, T. Unno, K. Koike, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3531-3540.
- [108] S. Sato, T. Morimoto, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9051-9053.
- [109] C.-C. Ko, L. T.-L. Lo, C.-O. Ng, S.-M. Yiu, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 13773-13782.
- [110] S. Sato, Y. Matubara, K. Koike, M. Falkenström, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Fukazawa, S. Koshihara, K. Onda, O. Ishitani, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 15722-15734.
- [111] L. Tso-Lun Lo, S.-W. Lai, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2311-2313.
- [112] S. Sato, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 50-59.
- [113] K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 17557-17564.
- [114] Y. Yamamoto, S. Sawa, Y. Funada, T. Morimoto, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Shishido, T. Ozeki, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14659-14674.
- [115] Y. Yamamoto, Y. Tamaki, T. Yui, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11743-11752.
- [116] T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266-13269.
- [117] Vivian W.-W. Yam, B. Li, Y. Yang, Ben W.-K. Chu, Keith M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 4035-4042.
- [118] T. Yu, D. P.-K. Tsang, V. K.-M. Au, W. H. Lam, M.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 13418-13427.

- [119] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [120] L. A. Casson, S. Muzzioli, P. Raiteri, B. W. Skelton, S. Stagni, M. Massi, D. H. Brown, *Dalton. Trans* **2011**, *40*, 11960-11967.
- [121] J. G. Vaughan, B. L. Reid, S. Ramchandani, P. J. Wright, S. Muzzioli, B. W. Skelton, P. Raiteri, D. H. Brown, S. Stagni, M. Massi, *Dalton. Trans* **2013**, *42*, 14100-14114.
- [122] J. G. Vaughan, B. L. Reid, P. J. Wright, S. Ramchandani, B. W. Skelton, P. Raiteri, S. Muzzioli, D. H. Brown, S. Stagni, M. Massi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3629-3641.
- [123] P. Glyn, M. W. George, P. M. Hodges, J. J. Turner, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 1655-1657.
- [124] D. J. Liard, M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2363-2369.
- [125] J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 990-991.
- [126] M. Funaki, Master thesis, Tokyo Institute of Technology, 2015
- [127] S. Tanaka, Y. Matsubara, T. Asatani, T. Morimoto, O. Ishitani, K. Onda, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *662*, 120-126.
- [128] T. Yuzawa, C. Kato, M. W. George, H.-O. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 684-690.
- [129] S. E. Bromberg, H. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. K. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilkens, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260-263.
- [130] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**.
- [131] Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, Y.-L. Chang, Z.-H. Lu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13930-13933.
- [132] A. J. Huckaba, E. A. Sharpe, J. H. Delcamp, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 682-690.
- [133] N. P. Liyanage, H. A. Dulaney, A. J. Huckaba, J. W. Jurss, J. H. Delcamp, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6085-6094.
- [134] C. J. Stanton, C. W. Machan, J. E. Vandezande, T. Jin, G. F. Majetich, H. F. Schaefer, C. P. Kubiak, G. Li, J. Agarwal, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3136-3144.
- [135] X.-W. Li, H.-Y. Li, G.-F. Wang, F. Chen, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Y.-X. Zheng, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2012**, *31*, 3829-3835.
- [136] R. J. Cogdell, A. T. Gardiner, A. W. Roszak, C. J. Law, J. Southall, N. W. Isaacs, *Photosynthesis Research* **2004**, *81*, 207-214.
- [137] P. D. Harvey, C. Stern, C. P. Gros, R. Guilard, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102*, 395-405.
- [138] T. Asatani, Y. Nakagawa, Y. Funada, S. Sawa, H. Takeda, T. Morimoto, K. Koike, O.

- Ishitani, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7170-7180.
- [139] J. Rohacova, A. Sekine, T. Kawano, S. Tamari, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8769-8777.
- [140] T. Morimoto, O. Ishitani, *Accounts of Chemical Research* **2017**, 50, 2673-2683.
- [141] T. Morimoto, M. Ito, K. Koike, T. Kojima, T. Ozeki, O. Ishitani, *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18, 3292-3304.
- [142] Y. Funada, Master thesis, Tokyo Institute of Technology 2009
- [143] O. Ishitani, K. Kanai, Y. Yamada, K. Sakamoto, *Chem. Commun.* **2001**, 1514-1515.
- [144] Y. Yamazaki, O. Ishitani, private communication
- [145] P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.
- [146] M. Roy, S. Doraiswamy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 181-185.

研究発表リスト

投稿論文

[1] “Investigation of excited state, reductive quenching, and intramolecular electron transfer of Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using time-resolved IR measurements”

Kazuhide Koike, David C. Grills, Yusuke Tamaki, Etsuko Fujita, Kei Okubo, Yasuomi Yamazaki, Masaki Saigo, Tatsuhiko Mukuta, Ken Onda, and Osamu Ishitani
Chemical Science, Accepted

[2] “Photochemical Processes in a Rhenium(I) Tricarbonyl N-Heterocyclic Carbene Complex Studied by Time-Resolved Measurements”

Tatsuhiko Mukuta, Peter V. Simpson, Jamila G. Vaughan, Brian W. Skelton, Stefano Stagni, Massimiliano Massi, Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, Ken Onda
Inorganic Chemistry, **2017**, 56, 3404-3413.

[3] “Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in [Ru(bpy)₃]²⁺ Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy”

Tatsuhiko Mukuta, Sei'ichi Tanaka, Akiko Inagaki, Shin-ya Koshihara, Ken Onda
Chemistry Select, **2016**, 2802-2806.

[4] “Femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy for spatiotemporal imaging of photogenerated carrier dynamics in semiconductors”

Keiki Fukumoto, Ken Onda, Yuki Yamada, Takashi Matsuki, Tatsuhiko Mukuta, Sei-ichi Tanaka, and Shin-ya Koshihara
Review of Scientific Instrument, 85, 083705 (2014).

[5] “Infrared Vibrational Spectroscopy of [Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺ and [Ru(bpy)₃]²⁺ in the Excited Triplet State”

Tatsuhiko Mukuta, Naoto Fukazawa, Kei Murata, Munetaka Akita, Sei'ichi Tanaka, Shin-ya Koshihara, Ken Onda
Inorganic Chemistry, **2014**, 53, 2481-2490

国際学会発表

- [1] (Poster) Tatsuhiko Mukuta, Masayuki Miyaji, Ken Sakai, Ken Onda
22nd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination
Compounds (Oxford, United Kingdom, July 2017)
- [2] (Oral) Tatsuhiko Mukuta, Kei Murata, Akiko Inagaki, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
The Fifth International Education Forum on Environment and Energy Science (San Diego,
United States, December 2016)
Best Collaboration Award を受賞
- [3] (Oral) Tatsuhiko Mukuta, Sei'ichi Tanaka, Shin-ya Koshihara, Ken Onda
The Fourth International Education Forum on Environment and Energy Science (Maui, Hawaii,
December 2015)
- [4] (Poster) Tatsuhiko Mukuta, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi,
Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, Shin-ya Koshihara, Ken Onda
21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination
Compounds (Krakow, Poland, July 2015)
- [5] (Poster) Tatsuhiko Mukuta, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
Asian Academic Seminar and School (Kolkata, India, March 2015)
- [6] (Oral) Tatsuhiko Mukuta, Kei Murata, Akiko Inagaki, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
The Third International Education Forum on Environment and Energy Science (Perth, Australia,
December 2014)
- [7] (Poster) Tatsuhiko Mukuta, Naoto Fukazawa, Kei Murata, Akiko Inagaki, Munetaka Akita,
Shin-ya Koshihara, and Ken Onda
Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Kobe, Japan, Augst
2013)

国内学会発表

[1](ポスター) 向田達彦, 宮地勝将, 酒井健, 恩田健

第 29 回配位化合物の光化学討論会(2017 年 8 月, 宮崎大学木花キャンパス)

[2] (口頭) Tatsuhiko Mukuta, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi,

Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, Shin-ya Koshihara, Ken Onda

Annual Meeting on Photochemistry 2016 (Tokyo, Japan, August 2016)

[3] (ポスター) 向田達彦, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi, 小池和英,

石谷治, 腰原伸也, 恩田健

第 28 回配位化合物の光化学討論会 (2016 年 8 月, 京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス)

[4] (ポスター) 向田達彦, 田中誠一, 腰原伸也, 恩田健

第 9 回分子科学討論会 (2015 年 10 月, 東京工業大学大岡山キャンパス)

[5] (口頭) 向田達彦, 腰原伸也, 恩田健

日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月, 日本大学船橋キャンパス)

[6] (ポスター) 向田達彦, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi, 小池和英,

石谷治, 腰原伸也, 恩田健

第 4 回 CSJ 化学フェスタ (2014 年 10 月, タワーホール船堀)

[7] (ポスター) 向田達彦, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi, 小池和英,

石谷治, 腰原伸也, 恩田健

2014 年光化学討論会 (2014 年 10 月, 北海道大学札幌キャンパス)

[8] (口頭) 向田達彦, Jamila G. Vaughan, Stefano Stagni, Massimiliano Massi, 小池和英,

石谷治, 腰原伸也, 恩田健

日本化学会第 94 春期年会 (2014 年 3 月, 名古屋大学東山キャンパス)

[9] (ポスター) 向田達彦, 村田慧, 稲垣昭子, 穂田宗隆, 腰原伸也, 恩田健

2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月, 愛媛大学松山キャンパス)

[10] (口頭) 向田達彦, 深澤直人, 村田慧, 稲垣昭子, 梶田宗隆, 腰原伸也, 恩田健
日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月, 立命館大学びわこ草津キャンパス)

[11] (ポスター) 向田達彦, 深澤直人, 村田慧, 稲垣昭子, 梶田宗隆, 腰原伸也, 恩田健
第 23 回光物性研究会 (2012 年 12 月, 大阪市立大学杉本キャンパス)

その他の受賞

2015 年物質科学専攻春季学生研究交流会優秀ポスター賞

謝辞

本博士論文は、東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻腰原・沖本研究室において行った研究をまとめたものです

腰原伸也教授には、研究を進める上で常に熱心に指導していただきました。また、幅広い視野を持って科学界の発展に貢献する活動を進める姿に感銘を受けました。

沖本洋一准教授、石川忠彦助教には、研究室セミナーや議論を通じてお世話になりました。研究に関する鋭い指摘を数多くいただくことができ、感謝しています。

恩田健 九州大学教授には、本研究について直接的に指導していただきました。先生にご迷惑をおかけすることの方が多かったと思いますが、物理化学やレーザー分光実験、研究の進め方などについて数多くのことを学ばせていただきました。

元博士研究員の田中誠一博士には、レーザー分光実験や分子科学の基本的な考え方について、数多くのことを教えていただきました。本研究で行った実験の多くは、田中博士のサポートがなくては成し遂げることができませんでした。

石谷治教授、大島康裕教授、山中一郎教授には、お忙しい中本論文の審査をお引き受けいただき、深く感謝しています。

第3章で使用した試料は、首都大学東京の稲垣昭子准教授、東京大学の村田慧博士のグループに提供していただきました。第5章で使用した試料は、Curtin university の Massimiliano massi 博士のグループに提供していただきました。第6章で使用した試料は、東京工業大学の石谷治教授、山崎康臣博士、Jana Rohacova 博士に提供していただきました。皆様に最先端の試料を提供していただき、深く議論していただいたおかげで、本研究を遂行することができました。産業技術総合研究所の小池和英博士には、第5章で報告した研究に関して、詳しく議論していただきました。皆様に深く御礼申し上げます。

Rutherford Appleton Laboratory での測定は、大学院教育リーディングプログラム「環境エネルギー協創教育院」の海外インターンシップとして行ったものです。最先端の時間分解分光装置を有する Rutherford Appleton Laboratory に留学することで、貴重な経験を積むことができました。英語が堪能ではない私を暖かく迎え、指導してくださった Gregory Greetham 博士や Paul Donaldson 博士をはじめとする Central Laser Facility のスタッフの皆様、学生の皆様に深謝いたします。また、留学中に指導していただき、引き続き共同研究をさせていただいている Queen Mary University of London の Antonin Vlcek 教授に深く感謝します。

腰原・沖本研究室秘書の桜井さんには、事務作業などでお世話になりました。研究室生活を送る上で大変お世話になった、腰原・沖本研究室の研究員、学生、卒業生の皆様方に感謝いたします。最後に、長い学生生活を送ることを許し、暖かく見守ってくれた家族に深く感謝します。ありがとうございました。