

Al(III)二核三重螺旋錯体の Jahn-Teller 歪みを伴う発光機構の解明

(九大院理¹・九大院工², 理研³, 分子研⁴) ○江原 巧¹・宮田 潔志¹・小野 利和²・村中 厚哉³・米田 勇祐⁴・倉持 光⁴・恩田 健¹

Elucidation of Luminescence Mechanism with Jahn-Teller Distortion of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Al (III). (¹Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³RIKEN CSRS, ⁴Institute for Molecular Science) ○Takumi Ehara¹, Kiyoshi Miyata¹, Toshikazu Ono², Atsuya Muranaka³, Yusuke Yoneda⁴, Hikaru Kuramochi⁴, Ken Onda¹.

Dinuclear triple-stranded helicates using Al(III) ions (Fig. 1a) show a large Stokes-shifted emission and the unique optical function in which the emission wavelength varies depending on the methyl group modification of the methine moiety of the ligand. In this study, we studied the excited-state dynamics using transient absorption spectroscopy. (TD-)DFT calculations reveal that the optimized structure of S_0 belongs to the D_3 symmetry (Fig. 1b) and possesses a doubly degenerate S_1 electronic state and that the optimized structure of S_1 belongs to the C_2 symmetry (Fig. 1c) and possesses the non-degenerate S_1 electronic state. By transient absorption measurements of Al-H (Fig. 1d), a transient species which quickly changes with the time constant of 100 fs was observed, which was attributed to the structural changes due to Jahn-Teller distortion. It was also suggested that the modified substituent suppresses the structural changes in the excited state and affects the emission wavelength.

Keywords : Al(III) Complex, Jahn-Teller Distortion, Transient Absorption Spectroscopy

Al(III)二核三重螺旋錯体(Fig. 1a)は、大きくストークスシフトをした発光を示し、配位子のメチン部位のメチル基修飾などに応じて発光波長が大きく変化するという特異的な光機能を示す。そこで本研究では、光励起後のダイナミクスについて過渡吸収分光法を用いて観測した。(TD-)DFT 計算によって S_0 の最安定構造は D_3 対称性に属し(Fig. 1b)、二重に縮重した S_1 電子状態を有することがわかった。一方、 S_1 の最安定構造は C_2 対称性に属し(Fig. 1c)、電子状態の縮退が解かれていた。Al-H の過渡吸収測定によって、励起後 100 fs 程度の時定数で非常に速く変化する過渡種が観測された(Fig. 1d)。この変化は Jahn-Teller 歪みによる構造変化と結論した。また修飾した置換基が励起状態の構造変化を抑制し、発光波長に影響を与えていることも示唆された。

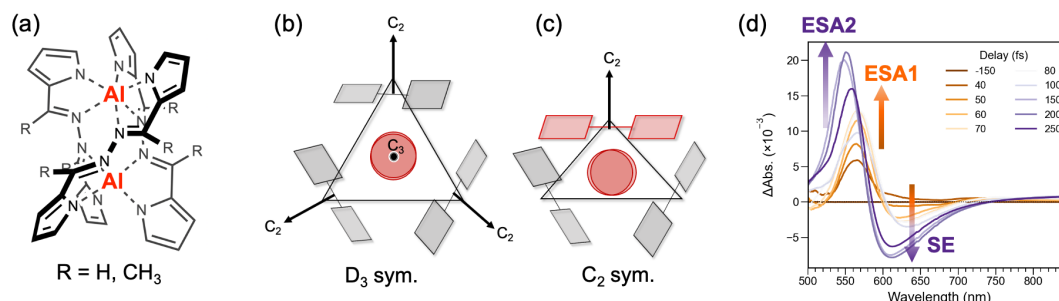


Fig. 1 (a) Structure of the Al complexes (Al-H corresponds to R=H case). (b,c) Schematic illustration of optimized structure in (b) S_0 and (c) S_1 . (d) Transient absorption spectra of Al-H.