

時間分解赤外分光法による鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の光励起ダイナミクスの解明

(東工大院理工¹、JST/さきがけ²) ○向田達彦¹、田中誠一¹、腰原伸也¹、恩田健^{1,2}

Excited-state dynamics of an Iron(II) Spin-Crossover Complex Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy (Tokyo Tech¹, JST-PRESTO²)

○Tatsuhiko Mukuta¹, Sei'ichi Tanaka¹, Shin-ya Koshihara¹, Ken Onda^{1,2}

【序論】2価の鉄錯体は、1重項の低スピン状態と5重項の高スピン状態を光によって相互変換できる(光誘起スピנקロスオーバー転移)ため、様々な光磁性材料への応用が期待されている。近年では、光触媒などに広く使われているルテニウム錯体などの希少金属の代替物質としても研究がなされている。2価の鉄錯体が示す光誘起スピנקロスオーバー転移のダイナミクスは、図1に示す[Fe(bpy)₃]²⁺ (bpy=2,2'-bipyridine)などを対象とし、種々の時間分解分光法によって研究がなされてきた。現在のところ、基底状態が低スピン状態である[Fe(bpy)₃]²⁺の MLCT(Metal-to-Ligand Charge Transfer)吸収帯を光励起すると、素早く項間交差が起こり、約 200 fs 程度で高スピン状態に至ると考えられている[1]。これらの研究は可視領域や X 線領域の時間分解分光によるものが多く、赤外領域の時間分解分光による研究例は少ない。そこで、[Fe(bpy)₃]²⁺を対象として時間分解赤外分光測定(TR-IR: Time-resolved infrared spectroscopy)を行い、配位子の構造の観点から光誘起スピנקロスオーバー転移のダイナミクスを解明することを目的として研究を行った。

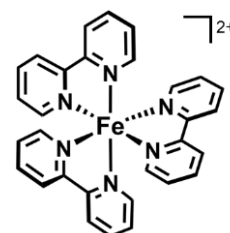


図 1: [Fe(bpy)₃]²⁺の構造

【実験】TR-IR 測定は、広帯域のフェムト秒パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った[2]。チタンサファイア再生増幅器の出力(時間幅 120 fs)を分割し、光パラメトリック増幅(OPA)および和周波発生(SFG)もしくは差周波発生(DFG)によって変換することにより、[Fe(bpy)₃]²⁺の MLCT 吸収帯の吸収極大に対応する波長 520 nm のポンプ光と、中赤外領域のプローブ光を得た。試料を透過したプローブ光は、分光器によって分散させた後に 64 チャンネル MCT アレイ検出器によって検出した。測定試料としては、Sigma-Aldrich 社製の[Fe(bpy)₃](PF₆)₂を 1 mM アセトニトリル溶液として使用した。DFT 計算は Gaussian 09 を用いて行った。交換相関汎関数としては B3LYP を使用した。鉄の基底関数としては LanL2DZ、炭素、窒素、水素の基底関数としては 6-31G(d)を使用した。

【結果と考察】図 2 (a)に[Fe(bpy)₃]²⁺の光励起 2 ps 後および 50 ps 後における TR-IR スペクトルを示す。図 2 (b)に DFT 計算によって求めた 5 重項状態の振動スペクトルを示す。TR-IR スペクトルと DFT 計算の結果は良く一致しているため、この結果を利用して TR-IR スペクトル上で観測されたピークの基準振動モードへの帰属を行った。

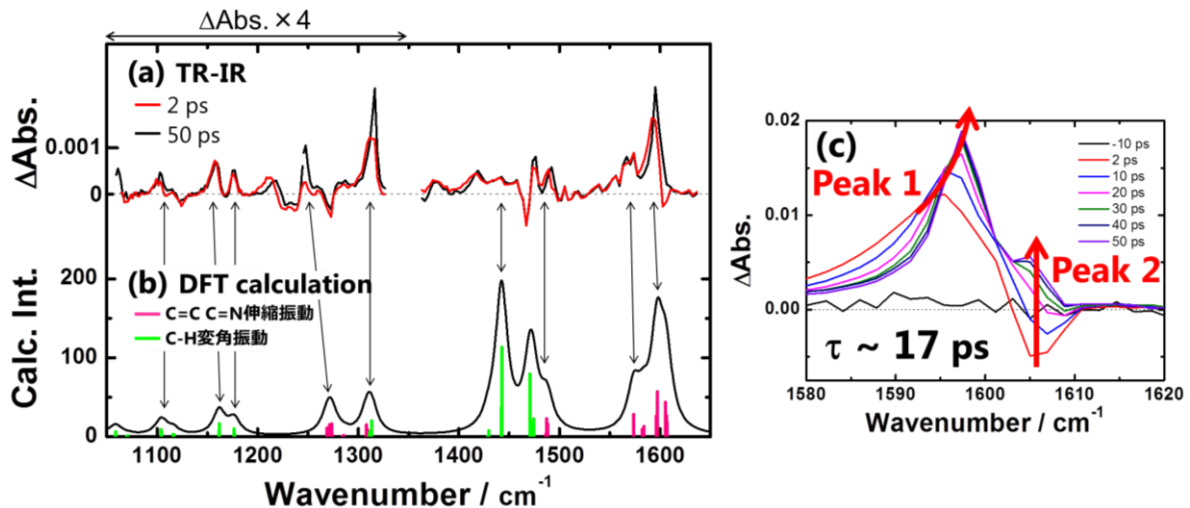


図 2: (a)光励起後 2 ps 後および 50 ps 後における $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトル (b)DFT 計算によって求めた 5 重項状態の振動スペクトル (c)1600 cm^{-1} 付近のピークの時間依存

続いて各ピークの詳細な時間分解測定を行った結果、図 2 (c)に示す 1600 cm^{-1} 付近の Peak1 が約 17 ps の時定数で高波数シフトし、それと同時に Peak2 が出現することが明らかになった。これらのピークは C=C および C=N 伸縮振動に帰属され、同様の基準振動モードに帰属される他のピークも高波数シフトを示した。我々の知るところ、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ について約 17 ps の時定数で起こるダイナミクスが報告された例はない。

我々のグループではこれまで $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を対象として研究を行っており、bpy 配位子の C=C および C=N 伸縮振動に帰属されるピークが配位子の電荷変化に敏感であることを見出している[3]。また、時間分解 X 線分光の結果等を踏まえると、ピコ秒の時間領域では 5 重項励起状態であると考えられる[4]。以上の事実を踏まえると、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起スピントスオーバー転移過程において、高スピン状態とは電荷分布が異なっていると推定される、5 重項の中間状態が関与していると考えられる(図 3)。

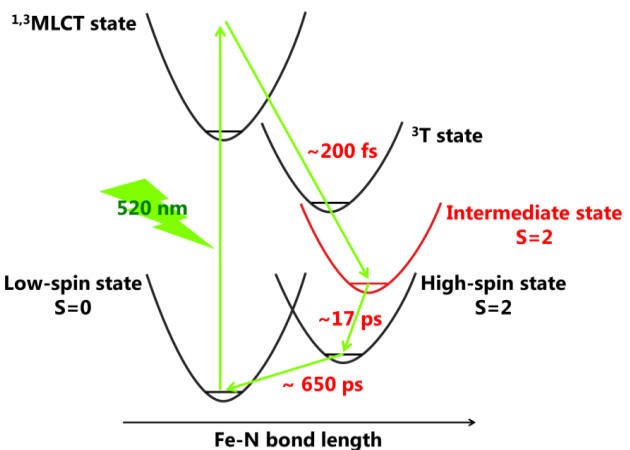


図 3: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光誘起スピントスオーバー転移

【参考文献】

- [1] Spin-Crossover Materials: Properties and Applications Eds. M. A. Halcrow, (John Wiley & Sons, West Sussex, 2013)
- [2] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2481
- [3] T. Mukuta, S. Tanaka, A. Inagaki, et al., in preparation.
- [4] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergman, et al., *Nature*, **2014**, 09, 345