

## 赤外分光法によるプロトン移動結合スピン転移鉄(II)錯体の 光誘起準安定状態と超高速ダイナミクスの解明

<sup>1</sup>青学大院理工, <sup>2</sup>九大先導研

○堀江 優佑<sup>1</sup>, 岡島 元<sup>1</sup>, 中西 匠<sup>2</sup>, 佐藤 治<sup>2</sup>, 坂本章<sup>1</sup>

### Infrared study on photo-induced metastable state and ultrafast dynamics of Fe(II) complexes exhibiting proton transfer coupled spin transition

○Yusuke Horie<sup>1</sup>, Hajime Okajima<sup>1</sup>, Takumi Nakanishi<sup>2</sup>, Osamu Sato<sup>2</sup> and Akira Sakamoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

<sup>2</sup> Institution for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

#### 【Abstract】

Metastable states generated by photo-excitation and their generation and decay dynamics are important for understanding functional expression mechanism of optical functional materials. Fe(II) complex  $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$  ( $[\text{Cl-As}]$ ) exhibits a synergetic proton transfer coupled with spin transition, as shown in Fig. 1. In this study, we examine the photo-induced metastable state of  $[\text{Cl-As}]$  and its ultrafast dynamics by infrared spectroscopy at 9 K with light-irradiation and picosecond time-resolved infrared spectroscopy, respectively. We found that the transition from low spin (LS) state to high spin (HS) state is induced by light-irradiation under cryogenic condition. The spin transition, which involves proton transfer, completes with a time constant of  $\sim 80$  ps after photo-excitation. The transient precursor species is considered to have the molecular structure similar to that of an LS state.

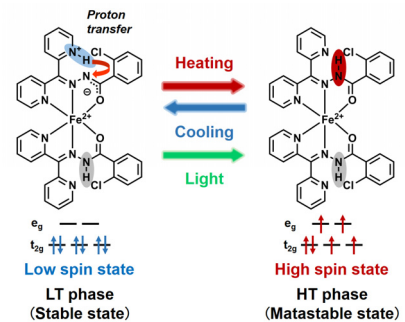
#### 【序】

光励起で生成する準安定状態やその生成・失活ダイナミクスは、光機能性材料の機能発現機構を理解する上で重要である。鉄二価錯体  $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$  (以下  $[\text{Cl-As}]$ , Fig. 1) はプロトン移動とスピン転移が協同的に発現する錯体であり、これまでに単結晶 X 線結晶構造解析や磁化率測定などから両者の相関が議論されてきた[1]が、その光励起ダイナミクスは未だ解明されていない。そこで本研究では  $[\text{Cl-As}]$  を対象に、赤外分光法を用いて(1)9 Kでの極低温光照射測定と(2)ピコ秒での超高速時間分解測定を行うことで、それぞれ、室温では不安定な光誘起準安定状態の捕捉と、その超高速ダイナミクスの追跡を行った。

#### 【実験】

##### (1) 極低温光照射赤外分光測定

サンプルには、乳鉢で軽くすり潰した  $[\text{Cl-As}]$  結晶を2枚の  $\text{CaF}_2$  板で挟み込んだものを使用した。このサンプルをヘリウム循環型クライオスタット (Nagase Techno-Engineering) を用いて 9 K に冷却し、FT-IR (Bruker; VERTEX 70) を用いて IR スペクトルを取得した。光照射には 532 nm 緑色レーザー (Spectra Physics; Millennia) を用い、照射光密度  $15 \text{ mW cm}^{-1}$  で 30 分間照射した。



**Fig. 1.** Thermally- and photo-induced intramolecular proton transfer coupled with spin transition of Fe(II) complex  $[\text{Fe}(\text{HL-OCl})_2](\text{AsF}_6)_2$  ( $[\text{Cl-As}]$ ).

## (2) 超高速時間分解赤外分光(TR-IR)測定

極低温光照射赤外分光測定で用いたサンプルを液体窒素冷却クライオスタット(Oxford Instruments; Optistat-DNV)で 190 K に冷却し, TR-IR スペクトルを取得した. 測定はフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システム[2]で行った. ポンプ光には波長 532 nm の可視光パルス(試料部で $<1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$ )を, プロブ光には中心波数  $1400 \text{ cm}^{-1}$  の赤外光パルスを用いた. ポンプ光に対してプロブ光の遅延を $-400 \text{ ps}$  から  $1000 \text{ ps}$  の範囲で 14 点とった. 各遅延での積算時間は  $20 \text{ min}$  とした.

### 【結果・考察】

#### (1) 極低温光照射赤外分光測定

冷却前(300 K), 光照射中(9 K), 光照射 1 時間後(9 K)の IR スペクトルから光照射前(9 K)のスペクトルを引いた差スペクトルをそれぞれ Fig. 2(a)~(c)に示す. 300 K と 9 K の温度差スペクトル(Fig. 2(a))には, 高スピン(HS)状態のピークが上向きに, 低スピン(LS)状態のピークが下向きに観測される. NH 伸縮振動領域( $3200 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ )では下向きに数本のバンドが観測されたため, スピン転移にプロトン移動が関与していることが示唆される. 9 K における光照射中と光照射前の差スペクトル(Fig. 2(b))が温度差スペクトル(Fig. 2(a))とよく一致したため, 光照射による LS 状態から HS 状態への転移を確認した. また, 光照射中と光照射 1 時間後の差スペクトル(それぞれ Fig. 2(b)と(c))にほとんど差が見られないため, 極低温(9 K)にすることで光照射後も準安定状態, つまり HS 状態の失活を抑制できたと考えられる.

#### (2) 超高速時間分解赤外分光(TR-IR)測定

TR-IR スペクトルを Fig. 3 上段に示す. 250 ps 以降のスペクトルが温度差スペクトル(Fig. 2(a))と良く一致したため, 高速に LS 状態から HS 状態へのスイッチングが光誘起されることを確認した. また  $1380, 1345, 1280 \text{ cm}^{-1}$  付近に等吸収点が存在するため, 光励起により特定の前駆体が 1 種類生じ, その後 HS 状態に転移すると考えられる. 次に全ての TR-IR スペクトルから  $1000 \text{ ps}$  でのスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 3 中段に示す. 上向きのピークは  $1000 \text{ ps}$  までに消失する前駆体由来のバンドであり, 下向きのピークは光励起によって最終的に生成する HS 状態由来のバンドである. 前駆体から HS 状態が生成するダイナミクスを調べるために,  $1354 \text{ cm}^{-1}$  の上向きの過渡吸収の時間変化に対して単一指数関数でフィッティングを行ったところ, 時定数は $\sim 80 \text{ ps}$ と求めた(Fig. 4). この結果より, 光励起後に時定数 $\sim 80 \text{ ps}$ で前駆体が失活し, プロトン移動とスピン転移が完了することが明らかとなった. また, 前駆体は LS 状態の定常吸収(Fig. 3 下段青線)の  $1483, 1389, 1351, 1284 \text{ cm}^{-1}$  と近い波数にピークを持つため, HS 状態よりも LS 状態に似た分子構造であることが示唆された.

### 【参考文献】

- [1] 中西, 佐藤, 第11回分子科学討論会, 1C15 (2017).
- [2] 青山, 岡島, 坂本, 2016年光化学討論会, 3P025 (2016).

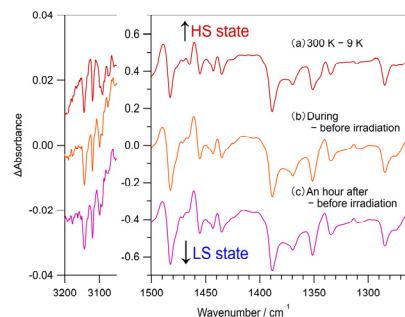


Fig. 2. (a): Temperature IR difference spectrum and (b), (c): photo-induced IR difference spectra at 9 K.

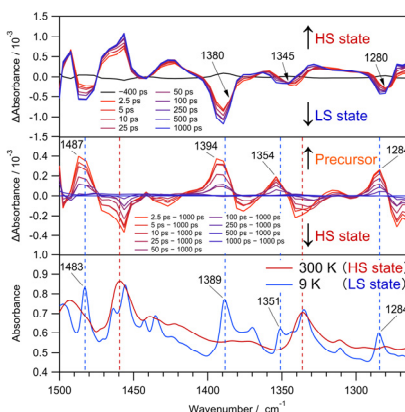


Fig. 3. [Top]: picosecond TR-IR spectra at 10 delay times, [middle]: picosecond TR-IR difference spectra between the TR-IR spectra (top) and that at 1000 ps, [bottom]: stationary IR spectra at 300 K (red) and 9 K (blue).

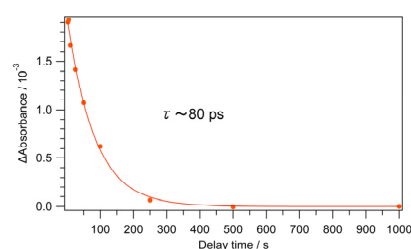


Fig. 4. Plot of the TR-IR difference absorption intensities at  $1354 \text{ cm}^{-1}$  against the delay time.